

И.М.Кольтгоф и Г.А.Лайтinen

ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
КОНЦЕНТРАЦИИ  
ВОДОРОДНЫХ  
ИОНОВ  
 $\infty$   
ЭЛЕКТРО-  
ТИТРОВАНИЕ

И\*Л

*Государственное издательство*

*иностранной*

*литературы*

\*

# *p*H AND ELECTRO TITRATIONS

THE COLORIMETRIC AND POTENTIOMETRIC DETERMINATION  
OF *p*H.

POTENTIOMETRY, CONDUCTOMETRY, AND VOLTAMMETRY  
(POLAROGRAPHY). OUTLINE OF ELECTROMETRIC TITRATIONS

by

*I. M. KOLTHOFF, Ph. D.*

*Professor and Head of Division of Analytical Chemistry  
in the University of Minnesota*

and

*H. A. LAITINEN, Ph. D.*

*Assistant Professor of Chemistry, University of Illinois*

SECOND EDITION



И. М. КОЛЬТГОФ,  
*проф. Университета штата Миннесота*  
Г. А. ЛАЙТИНЕН,  
*проф. Университета штата Иллинойс*

# **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ И ЭЛЕКТРОТИТРОВАНИЕ**

**Колориметрическое и потенциометрическое определение  $pH$   
Потенциометрия, кондуктометрия и вольтамметрия  
(полярография)  
Основы электрометрического титрования**

Перевод со второго американского издания  
*П. К. АГАСЯН и В. М. ПЕШКОВОЙ*  
под редакцией  
*профессора Е. С. ПРЖЕВАЛЬСКОГО*

1947  
*Государственное издательство*  
**ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**  
*Москва*



## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Небольшая книга Кольтгофа и Лайтинена составлена в качестве учебного пособия для студентов по специальным курсам физико-химических методов анализа (электрометрическое титрование, определение концентрации водородных ионов, вольтамметрия и др.)

Книга Кольтгофа и Лайтинена изложена на уровне современных достижений в области электрометрии и других разделов физико-химических методов анализа. Она содержит описание всех методов потенциометрических титрований, методов электрометрического и колориметрического определения  $pH$ , а также изложение принципов вольтамметрии (полярографии) и амперометрического титрования. В разделе колориметрии особенно подробно разобрано поведение индикаторов под влиянием различных факторов. В виде особого раздела изложена кондуктометрия, которой вообще в руководствах подобного рода отводится незаслуженно мало внимания. Здесь авторы подробно излагают разнообразные варианты титрований и дают полный список литературы. Глава о вольтамметрии и амперометрическом титровании изложена в объеме вполне достаточном для усвоения теории и практики этих методов.

Надо отметить, что в книге не отражены многочисленные опубликованные работы советских авторов по различным видам электрометрии.

Некоторая сжатость изложения является недостатком книги. Попытку авторов использовать в своей книге новую точку зрения на кислоты и основания, высказанную Лаури и Бренштедом (1923 г.), нельзя признать удачной, так как все дальнейшие рассуждения и выводы основаны авторами на старой классической теории.

15 октября 1947 г.

*Е. С. Пржевальский*

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ КО ВТОРОМУ АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание этой книги было опубликовано в 1931 г. под названием *„Колориметрическое и потенциометрическое определение рН. Основы электрометрического титрования“*. Оно состояло из следующих частей:

1) Кислотно-щелочные индикаторы и колориметрическое определение рН.

2) Потенциометрическое определение рН. Потенциометрическое титрование.

3) Кондуктометрическое титрование.

В настоящем издании эти части были основательно пересмотрены в соответствии с современными достижениями науки. Кроме того, оно дополнено четвертой частью под заглавием:

4) Вольтамметрия (полярография) и амперометрическое титрование.

В настоящем учебнике теория дана в сжатой форме, поэтому приходится неоднократно отсылать студентов к общим учебникам по физической химии и монографиям по специальным вопросам. Описание техники экспериментальных работ также сжато, но отвечает современным требованиям. В книге описывается только такое оборудование для экспериментальных работ, которое можно встретить обычно в большинстве химических лабораторий.

Помещенное в конце книги руководство для практического курса с исчерпывающей полнотой освещает основные принципы указанных предметов. Наш опыт показал, что некоторые простые работы, как приготовление индикаторов и буферных растворов, должны быть включены в текст, так как часто отмечалось поразительное незнание студентами и таких элементарных вещей.

Миннеаполис, Минн.  
Урбана, Илл.

И. М. Кольтгоф.  
Г. А. Лайтинен.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  $pH$   
КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ

## Глава I

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ;  
 $pH$  ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**1. Электролиты.** Электролиты, растворенные в воде, более или менее диссоциированы на ионы (теория Сванте Аррениуса), и диссоциированная часть одной грамм-молекулы называется степенью электролитической диссоциации. Различают *сильные* и *слабые* электролиты. Согласно современным взглядам на электролитическую диссоциацию, сильные электролиты в водных растворах полностью ионизированы, между тем как в растворах слабых электролитов присутствуют недиссоциированные молекулы. Различие между двумя группами не очень резкое, существуют многочисленные промежуточные случаи. Соляная кислота, например, рассматривается как сильный электролит, хотя в 1-н. растворе присутствуют недиссоциированные молекулы. Однако концентрация этих молекул по сравнению с концентрацией ионов так мала, что кислота на самом деле может быть рассматриваема как полностью ионизированная. Соли щелочных и щелочноземельных металлов, гидроокиси щелочных металлов, различные неорганические кислоты, как хлорная кислота, галогенные кислоты, азотная кислота относятся к сильным электролитам. Органические кислоты и основания являются слабыми электролитами, хотя при одинаковых условиях степени их диссоциации значительно отличаются (см. гл. 1, п. 5).

**2. Ионная концентрация и ионная активность.** Ионная концентрация раствора сильного электролита равняется его общей концентрации, так как электролит полностью ионизирован. Следовательно, в 0,1  $M$  растворе соляной кис-



лоты  $[H^+]$  равняется  $[Cl^-] = 0,1$  (символы в скобках представляют собой ионные концентрации); в  $0,1 M$  растворе хлористого бария  $[Ba^{++}] = 0,1$ ;  $[Cl^-] = 0,2$ . Если  $\alpha$  есть часть диссоциированной на ионы грамм-молекулы какого-либо слабого одновалентного электролита и  $c$  — его общая концентрация в молях на литр, тогда  $\alpha c$  представляет ионную концентрацию в растворе и  $(1 - \alpha)c$  — концентрацию недиссоциированных молекул.

При более точном обсуждении химического равновесия надо иметь в виду, что условия равновесия не определяются молярными концентрациями реагирующих компонентов, но соответствующими активными концентрациями или активностью [1].

В разбавленных растворах неэлектролитов активность можно рассматривать пропорциональной концентрации. Так как фактор пропорциональности неизвестен, активность условно принимается равной концентрации неэлектролита. Надо учесть, однако, что изменение состава растворителя вызовет изменение действительной активности растворенного компонента.

Нейтральные соли, как правило, понижают растворимость неэлектролита в воде; следовательно, коэффициент активности раствора соответственно повышается. С другой стороны, прибавление этилового спирта к раствору органической кислоты, как правило, повышает ее растворимость; соответственно коэффициент активности раствора понижается. При общих и частных выводах в данном тексте будет допускаться, что в разбавленных водных растворах неэлектролитов концентрация и активность идентичны.

В бесконечно разбавленных растворах электролитов активность ионов принимается равной соответствующей концентрации. Это никоим образом нельзя относить к конечным концентрациям, так как вследствие большого электрического заряда ионов они действуют друг на друга огромными силами (межионные силы); следовательно, в соседстве с каким-либо катионом будет находиться больше анионов, чем ионов одинакового заряда, тогда как в соседстве с анионом будет находиться больше катионов, чем анионов. Вследствие межионного эффекта в разбавленных раство-

рах коэффициент активности ионов понижается с повышением ионной концентрации.

Существует следующая зависимость между концентрацией  $c_i$  и активностью  $a_i$  какого-либо иона:

$$a_i = c_i f,$$

где  $f$  — так наз. *коэффициент активности*.

Дебай и Гюккель (1923) теоретически установили, что в очень разбавленных растворах коэффициент активности иона может быть вычислен при помощи уравнения:

$$-\lg f = Az_i^2 \sqrt{u},$$

где  $A$  — константа, являющаяся функцией от диэлектрической постоянной раствора. В водной среде при комнатной температуре эта константа примерно равна 0,5 (при 15° — 0,495; при 18° — 0,498; при 25° — 0,501);  $z_i$  — валентность иона, и так как этот фактор входит в соответствующее уравнение, понятно, что, например, активность двувалентного иона уменьшается больше в зависимости от ионной силы, чем активность одновалентного иона;  $u$  — так наз. *ионная сила* — термин, предложенный Г. Н. Льюисом. Величина ее зависит от концентрации и валентности ионов. Если  $c$  — ионная концентрация, то:

$$u = \frac{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2}{2} = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Для 0,01M KCl

$$u = \frac{0,01 z_K^2 + 0,01 z_{Cl}^2}{2} = 0,01;$$

для 0,01M BaCl<sub>2</sub>

$$u = \frac{0,02 z_{Cl}^2 + 0,01 z_{Ba}^2}{2} = 0,03;$$

для 0,01M AlCl<sub>3</sub>

$$u = \frac{0,03 z_{Cl}^2 + 0,01 z_{Al}^2}{2} = 0,06.$$

При ионной силе 0,01 вычисленное значение коэффициента активности одновалентного иона равно 0,89, двувалентного иона — 0,63 и трехвалентного иона — 0,36.

Если мы имеем дело с электролитами, у которых оба иона одновалентны, ионная сила равняется общей концентрации, и уравнение Дебая и Гюккеля может быть выражено:

$$-\lg f = 0,5 \sqrt{c}.$$

Это уравнение применимо только при сравнительно малых ионных силах (для одновалентных электролитов примерно до 0,01M концентрации); в более концентрированных растворах оно приобретает более сложный вид и может быть выражено в общей форме:

$$-\lg f = 0,5z_i^2 \frac{\sqrt{u}}{1 + 0,329 \cdot 10^{ab} \sqrt{u}} - Bu,$$

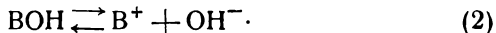
где  $b$  — величина более или менее постоянная, дающая примерное значение ионного размера (выраженного в сантиметрах), и  $B$  — другая константа, представляющая солевой эффект электролита. Но даже и это уравнение применимо в ограниченном интервале значений ионных сил. Эффект  $B$  выражается в том, что коэффициент активности достигает минимума с увеличением ионной силы; при дальнейшем увеличении ионной силы коэффициент активности снова возрастает.

Очень важная проблема коэффициента активности ионов не может быть исчерпывающим образом освещена в этом элементарном учебнике, поэтому по данному вопросу рекомендуем обращаться к специальным статьям в периодических изданиях [2].

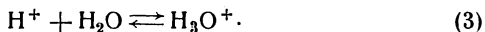
При рассмотрении общих реакций кислот, оснований, солей и свойств индикаторов вместо активностей мы будем принимать в расчет концентрацию. Однако, следует подчеркнуть, что при более точном изучении химических равновесий такого приближения нельзя допускать. В различных случаях, рассматриваемых ниже, активность снова будет применяться для интерпретации различных явлений, и поэтому в настоящей главе понятие об активности излагается, хотя и кратко.



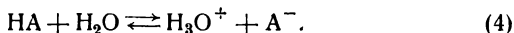
**3. Кислоты и основания.** Согласно классическому определению, кислота представляет собою вещество, которое в водных растворах диссоциирует на водородные ионы и анионы, а основание соответственно распадается на гидроксильные ионы и катионы:



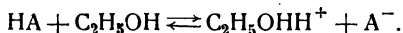
Примечания: 1) Согласно указанному определению, раствор какой-либо кислоты содержит свободные водородные ионы — водородные ядра или протоны. Однако эти элементарные положительные заряды не могут находиться в растворе как таковые, — они будут связываться с растворителем, т. е. с водой:



Таким образом, комбинируя уравнения (1) и (3), находим, что диссоциацию кислоты в воде можно представить следующим образом:

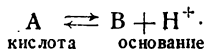


Аналогично мы можем написать диссоциацию в чистом спирте:



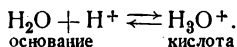
Поскольку мы занимаемся только водными растворами, безразлично, представляем ли мы диссоциацию кислоты согласно уравнению (1) или (4), если мы полагаем, что все водородные ионы находятся в гидратированной форме, в виде ионов гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). При сравнении кислотности различных веществ в разных растворителях надо принимать во внимание способность растворителя присоединяться к протонам.

2) Бренстед [3] указал, что классическое определение понятия кислот и оснований нерационально и что любое вещество, имеющее тенденцию отщеплять протоны, должно быть названо кислотой, между тем как вещество, имеющее способность, соединяясь с протонами, образовывать кислоту, должно быть названо основанием. Следовательно, кислота всегда образует с основанием конъюгированную систему:

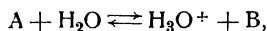


Было указано, что в растворе свободные протоны не могут существовать; следовательно, измеримую диссоциацию какой-либо кислоты в растворителе мы можем найти только тогда, когда растворитель может соединиться с протонами, другими словами —

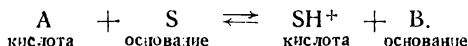
когда растворитель имеет щелочные свойства. Например, в воде кислота диссоциирована вследствие щелочных свойств  $\text{H}_2\text{O}$ :



Таким образом так наз. диссоциация какой-либо кислоты в воде (или в некоторых других полярных растворителях) представляет собой не простую ионизацию, а результат взаимодействия кислоты А с основанием — водой (или растворителем S):



или в общей форме:



Если растворитель не имеет щелочных свойств (бензол и углеводороды являются *апротонными, беспротонными* растворителями), растворенная кислота будет находиться полностью в недиссоциированной форме. В таких апротонных растворителях „диссоциация“ произойдет при прибавлении какого-либо основания, например, следов воды.

3) Согласно определению Бренстеда, кислоты и основания могут иметь различный тип заряда. Основание, соответствующее некоторой кислоте, всегда имеет заряд, который на единицу более отрицателен, чем заряд кислоты.

**Примеры:**

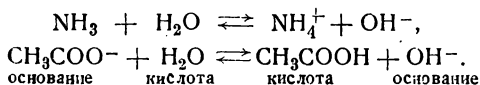
$\text{NH}_4^+$  (тип заряда кислоты = +1);  $\text{NH}_3$  (тип заряда соответствующего основания = 0)

$\text{CH}_3\text{COOH}$  (тип заряда кислоты = 0);  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (тип заряда соответствующего основания = -1)

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (тип заряда кислоты = -1);  $\text{HPO}_4^{2-}$  (тип заряда соответствующего основания = -2)

$\text{HPO}_4^{2-}$  (тип заряда кислоты = -2);  $\text{PO}_4^{3-}$  (тип заряда соответствующего основания = -3)

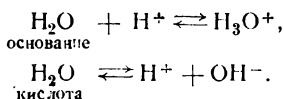
4) Основание „диссоциирует“ тогда, когда растворитель имеет кислотные свойства. Например:



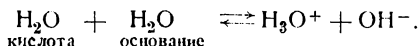
Если растворитель не имеет кислотных свойств, диссоциация растворенного основания не происходит.

5) Гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов рассматриваются как соли. Например, КОН является калиевой солью НОН; следовательно, КОН не является основанием, но  $\text{OH}^-$  есть основание (см. ацетат калия).

6) Из сказанного ясно, что вода имеет оба свойства — кислотное и щелочное; другими словами — она является амфотерным соединением:



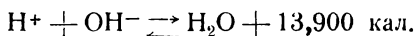
Суммируя эти два уравнения, мы находим, что „диссоциация“ воды представляется следующим уравнением:



Спирты и многие другие полярные растворители также имеют амфотерные свойства.

#### 4. Диссоциация воды, показатель водородного иона.

В водных растворах наиболее важной реакцией между кислотами и основаниями является реакция между водородным и гидроксильным ионами:



(в дальнейшем вместо  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  будем писать  $[\text{H}^+]$ ).

Эта реакция обратима, т. е. чистая вода диссоциирует, хотя очень слабо, на ионы гидроксоний и гидроксил. Так как система находится в равновесии, то, согласно закону действия масс, мы имеем:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K. \quad (5)$$

В разбавленных водных растворах концентрацию (или лучше активность) воды можно считать постоянной; следовательно, вместо уравнения (5) можно написать:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w. \quad (6)$$

$K_w$  — ионное произведение воды, которое постоянно при данной температуре. Ввиду большого теплового эффекта реакции между гидроксоний-ионом и гидроксил-ионом можно ожидать, что константа будет возрастать очень сильно



с увеличением температуры. На самом деле произведение активности водородного и гидроксильного ионов,  $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ , равняется  $10^{-14}$  при  $24^\circ$  и примерно —  $10^{-12}$  при  $100^\circ$ . Если мы представим отрицательный логарифм  $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$  символом  $pK_w$ , то последний может быть вычислен для температур от  $0$  до  $40^\circ$  при помощи уравнения [4]:

$$pK_w = 14,926 - 0,0420 t + 0,00016 t^2.$$

При  $25^\circ$   $K_w$  примерно равно  $10^{-14}$ . Это означает, что в чистой воде [см. уравнение (6)]

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

и  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}. \quad (7)$

Раствор, в котором  $[H^+]$  равна  $[OH^-]$ , принимается за *нейтральный*. Если  $[H^+]$  больше  $10^{-7}$  (при  $25^\circ$ ) и, следовательно,  $[OH^-] < 10^{-7}$ , реакция *кислая*; если  $[H^+]$  меньше  $10^{-7}$  (и  $[OH^-] > 10^{-7}$ ), реакция *щелочная*. Во всех случаях реакция может быть выражена количественно величиной концентрации ионов гидроксония, так как имеется простая зависимость между  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ . Из уравнения (6) следует, что

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]},$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}. \quad (8)$$

Было найдено более практичным для разных целей изображать концентрацию гидроксоний-ионов ее отрицательным десятичным логарифмом. Впервые это выражение было предложено С. П. Серенсеном (1909) и стало общепринятым. Он назвал это число *показателем водорода* или *показателем водородного иона* и обозначил его символом  $pH$ . Таким образом мы имеем:

$$pH = -\lg[H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]},$$

$$[H^+] = 10^{-pH}.$$

В 0,01-н. соляной кислоте  $[H^+] = 0,01 = 10^{-2}$  и  $pH = 2$ .

Показатель гидроксил-иона может быть выражен аналогичным образом, и из уравнения (6) мы получим следующее простое выражение:

$$pH + pOH = pK_w = 14,0 \quad (25^\circ).$$

В чистой воде

$$pH = pOH = 7,0 \quad (25^\circ).$$

Реакция жидкости может быть выражена при помощи  $pH$ . При  $25^\circ$  принимается, что:

$$\begin{array}{ll} pH = 7 = pOH & \text{нейтральная реакция;} \\ pH < 7 < pOH & \text{кислая реакция;} \\ pH > 7 > pOH & \text{щелочная реакция.} \end{array}$$

Применение отрицательного логарифма может вызвать некоторую путаницу. Надо хорошо себе уяснить, что уменьшение  $pH$  означает увеличение кислотности, а увеличение  $pH$  — понижение кислотности.

**5. Реакция растворов слабых кислот и слабых оснований.** Согласно классической теории, диссоциация слабых кислот может быть выражена следующим уравнением:



(или лучше:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ ).

Согласно закону действия масс:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a, \quad (9)$$

где  $K_a$  — константа диссоциации или ионизации кислоты и  $[HA]$  — концентрация недиссоциированной кислоты. В чистом водном растворе кислоты

$$[H^+] = [A^-].$$

Тогда в таком растворе

$$\frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = \frac{[A^-]^2}{c - [A^-]} = K_a, \quad (10)$$

где  $c$  — общая концентрация кислоты.

Решая уравнение (10) для  $[H^+]$ , находим:

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c}. \quad (11)$$

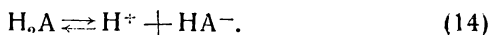
Если степень диссоциации кислоты мала (примерно менее 5%),  $[H^+]$  будет незначительной по сравнению с  $c$ . При таких условиях уравнение (10) может быть написано в *приближенной* форме:

$$\frac{[H^+]^2}{c} = K_a, \quad [H^+] = \sqrt{K_a c}, \quad (12)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg c = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} p_c, \quad (13)$$

где  $pK_a = -\lg K_a$  или *кислотный показатель* и  $p_c = -\lg c$ . Если пользоваться уравнением (12), то надо быть уверенным, что такое приближение допустимо; последнее можно установить, доказав, что  $\sqrt{K_a c}$  действительно равноценно с  $\sqrt{K_a(c - [H^+])}$ .

В двучосновных кислотах имеем две константы ионизации:



$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}. \quad (16)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}. \quad (17)$$

Для вычисления  $[H^+]$  в растворе свободной двучосновной кислоты обычно можно пользоваться уравнением (14) и пренебречь второй степенью диссоциации. Тогда задача сводится к формуле одноосновной кислоты [уравнения (11), (12) и (13)]. Такое приближение обычно допустимо тогда, когда  $K_1$  и  $K_2$  резко отличаются друг от друга и раствор кислоты не очень разбавлен.

Если эти условия не удовлетворяются, то вычисление становится более сложным. Дополнительно к уравнениям (14) — (17) мы можем написать:

$$[H_2A] = c - [HA^-] - [A=]. \quad (18)$$

Из закона электронейтральности растворов следует, что

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A=]. \quad (19)$$

Окончательно все эти уравнения дают кубическое уравнение

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 K_1 - [H^+](K_1 c - K_1 K_2) - 2 K_1 K_2 c = 0. \quad (20)$$

Это уравнение решается нелегко. Точный ответ проще найти путем ряда последовательных приближений. Как первое приближение мы напомним вместо уравнения (19), что в растворе двуосновной кислоты

$$[H^+]_{\text{прибл.}} = [HA^-]_{\text{прибл.}} \quad (21)$$

Из уравнения (17) следует, что  $[A=]_{\text{прибл.}} = K_2$ . Используя уравнение (21), мы пренебрегаем вторичной ионизацией кислоты. Из приближенного ответа мы сразу увидим, допустимо ли такое приближение. Предположим, например, мы вычислили, что  $[H^+]_{\text{прибл.}} = 10^{-3}$  и что  $K_2 = 10^{-6}$ . Тогда  $[A=]_{\text{прибл.}} = 10^{-6}$  и

$$[H^+]_{\text{прибл.}} = 10^{-3} = [HA^-] + 2 \times 10^{-6} = [HA^-].$$

С другой стороны, если  $[H^+]_{\text{прибл.}} = 10^{-4}$  и  $K_2 = 10^{-5}$ , то первое приближение не дает правильного ответа. В этом случае  $[A=]_{\text{прибл.}} = 10^{-5}$ , и мы видим из уравнения (19), что новое приближенное значение  $[H^+]$  равняется  $10^{-4} + 10^{-5} = 1,1 \times 10^{-4}$  и что  $[HA^-] = 10^{-4} - 10^{-5} = 0,9 \times 10^{-4}$  [Разность между  $[H^+]$  и  $[HA^-]$  равна  $2[A=]$  согласно уравнению (19)].

Подставляя эти исправленные значения  $[H^+] = 1,1 \times 10^{-4}$  и  $[HA^-] = 0,9 \times 10^{-4}$  в уравнение (17), мы находим, что приближенное значение  $[A=]_{\text{прибл.}} = 10^{-5}$  неверно. Согласно вышеприведенным значениям, мы находим, что  $[A=]_{\text{прибл.}} = 0,8 \times 10^{-5}$ . Тогда новые приближенные значения будут:  $[H^+] = 1,08 \times 10^{-4}$  и  $[HA^-] = 0,92 \times 10^{-4}$ . Эти значения почти идентичны с такими же, найденными из первого прибли-

жения, и могут быть признаны верными. Если есть какое-либо сомнение, то значение  $[A=]$ , соответствующее  $[H^+] = 1,08 \times 10^{-4}$  и  $[HA^-] = 0,92 \times 10^{-4}$ , может быть снова вычислено [уравнение (17)].

**Пример:** винная кислота.  $K_1 = \text{прибл. } 10^{-3}$ ;  
 $K_2 = \text{прибл. } 3 \times 10^{-5}$ ;  $c = 0,1$ .

Из уравнения (11) находим, что:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 9,5 \times 10^{-5}, \\ [A=] &= 3 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Второй степенью диссоциации можно пренебречь  $c = 0,001$ ; тогда из уравнения (11)

$$[H^+]_{\text{прибл.}} = 6,2 \times 10^{-4},$$

следовательно,

$$\begin{aligned} [A=]_{\text{прибл.}} &= 3 \times 10^{-5}, \\ [H^+]_{\text{исправл.}} &= 6,2 \times 10^{-4} + 0,3 \times 10^{-4} = 6,5 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

Рассуждения, которые были приведены для кислот, в полной мере можно распространять и на основания, с той лишь разницей, что для основания вычисляется  $[OH^-]$ . Соответствующую величину  $[H^+]$  можно вычислить из ионного произведения воды [уравнение (6)].

Нужно подчеркнуть большую разницу между кислотностью, найденной при помощи *титрования*, и *активной* или *действительной* кислотностью, зависящей от концентрации водородных ионов раствора. Например, 0,1-н. соляная кислота и 0,1-н. уксусная кислота имеют одинаковую титруемую кислотность, хотя у первой  $[H^+] = 10^{-1}$ , а у второй —  $1,35 \times 10^{-3}$ .

**6. Гидролиз солей.** В любом водном растворе всегда надо учесть амфотерные свойства воды, количественно выраженные величиной ее ионного произведения. Благодаря своим амфотерным свойствам вода может действовать как слабая кислота или слабое основание; это двойное свойство выступает на первый план при рассмотрении реакции солей в растворах. Соль сильной кислоты и сильного основания, подобно хлористому натрию или нитрату калия, не должна

изменять реакцию растворителя, так как анион кислоты не имеет тенденции соединяться с водородными ионами, а катион — связываться с гидроксильными ионами.

Однако соль сильного основания и слабой кислоты, как правило, ведет себя как сильный электролит и полностью ионизирована. Анион  $A^-$ , ввиду своего щелочного характера (см. определение Бренстеда, п. 3), может взаимодействовать с водой:



Согласно данному уравнению, образуются гидроксильные ионы и реакция воды изменяется в сторону щелочной. Катион  $B^+$  (подобно  $NH_4^+$ ) соли какого-либо слабого основания и сильной кислоты, вследствие своих кислотных свойств, реагирует с основанием воды:



Вследствие этого соли слабых оснований и сильных кислот показывают кислую реакцию в водной среде.

Из уравнения (22) ясно, что *количественная* сторона степени гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания должна быть определена величиною константы ионизации кислоты и ионным произведением воды. Соответственно гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты определяется константой ионизации основания и ионным произведением воды, и задача вычисления концентрации водородных ионов в таких гидролизованных растворах солей не представляет затруднения. Применяя закон действия масс к уравнению (23), мы находим:

$$\frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = K_{\text{гидр}}. \quad (24)$$

$K_{\text{гидр}}$  обозначает *константу гидролиза*. Мы знаем, что

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}.$$

Тогда мы находим [уравнение (24)].

$$\frac{[\text{ВОН}][\text{H}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{В}^+][\text{ОН}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = K_{\text{гидр.}} \quad (25)$$

Количества  $[\text{ВОН}]$  и  $[\text{H}^+]$ , образовавшиеся вследствие гидролиза [уравнение (23)], должны быть равными; следовательно, в растворе чистой соли в воде  $[\text{ВОН}]$  можно считать равной  $[\text{H}^+]$ . Если соль ведет себя, как сильный электролит, и концентрация ее в воде равна  $c$ , то  $[\text{В}^+] = c^*$ . Таким образом мы находим, что в водном растворе соли слабого основания и сильной кислоты

$$\frac{[\text{ВОН}][\text{H}^+]}{[\text{В}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c} = K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_b}$$

и

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c}{K_b}}. \quad (26a)$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} p_c \quad (25^\circ) \quad (26b)$$

Подобным же образом можно доказать, что в растворе соли слабой кислоты и сильного основания

$$\frac{[\text{НА}][\text{ОН}^-]}{[\text{А}^-]} = \frac{[\text{ОН}^-]^2}{c} = K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_a} \quad (27)$$

и

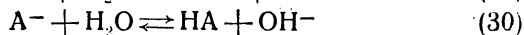
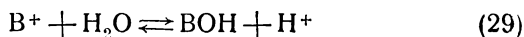
$$[\text{ОН}^-] = \sqrt{\frac{K_w c}{K_a}},$$

или

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}}, \quad (28a)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} p_c \quad (28b)$$

*Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания.* В этом случае вода реагирует как с катионом, так и с анионом:




---

\* В действительности  $[\text{В}^+] = c - [\text{H}^+] = c - [\text{ВОН}]$ , что приближенно равно  $c$ .



Снова мы имеем следующие выражения:

$$\frac{[\text{ВОН}][\text{H}^+]}{[\text{В}^+]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (25)$$

$$\frac{[\text{НА}][\text{ОН}^-]}{[\text{А}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (27)$$

В растворе соли слабой кислоты и слабого основания  $[\text{ВОН}]$  не равна  $[\text{H}^+]$ , так как водородные ионы, образовавшиеся вследствие гидролиза, реагируют с анионами  $\text{А}^-$ , давая  $\text{НА}$ . Если реакция раствора приблизительно нейтральна ( $\text{pH}$  в пределах 6—8),  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{ОН}^-]$  очень незначительны и количества  $\text{ВОН}$  и  $\text{НА}$ , образовавшиеся при гидролизе, примерно равны.

Перемножая уравнения (25) и (27), находим, что

$$\frac{[\text{ВОН}][\text{НА}]}{[\text{В}^+][\text{А}^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad (31)$$

Если соль — сильный электролит и имеет концентрацию  $c^*$ ,

$$[\text{В}^+] = [\text{А}^-] = c$$

и

$$\frac{[\text{ВОН}]^2}{c^2} = \frac{[\text{НА}]^2}{c^2} = \frac{K_w}{K_a K_b},$$

то

$$[\text{ВОН}] = [\text{НА}] = c \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}. \quad (32)$$

Из  $[\text{НА}]$  мы можем теперь вычислить  $[\text{H}^+]$ :

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}^+][\text{А}^-]}{[\text{НА}]} &= K_a, \\ [\text{H}^+] &= K_a \frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]} = K_a c \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}. \end{aligned} \quad (33)$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b \quad (25^\circ). \quad (34)$$

---

\* В действительности  $[\text{В}^+] = [\text{А}^-] = c - [\text{ВОН}] = c - [\text{НА}]$ , что приближенно равно  $c$ .

Уравнение (33) показывает, что в растворе соли слабого основания и слабой кислоты концентрация водородных ионов не зависит от концентрации соли.

*Реакция кислых солей.* Всякая кислая соль типа  $MHA$ , так же, как сильный электролит, полностью диссоциирована на ионы  $M^+$  и  $HA^-$ .

Ион  $HA^-$  ведет себя, как кислота:



Однако, так как  $HA^-$  является анионом слабой кислоты  $H_2A$ , часть ионов реагирует с водородными ионами:



По этой причине  $[H^+]$  не равняется  $[A^-]$  [уравнение (35)], а будет меньше, так как часть ионов водорода превратилась в  $H_2A$  [уравнение (36)].

Легко видеть, что:

$$[A^-] = [H^+] + [H_2A]. \quad (37)$$

Реакция, представленная уравнением (35), регулируется количественно второй константой ионизации кислоты  $H_2A$ , между тем как реакция уравнения (36) подчиняется первой константе ионизации кислоты  $H_2A$ .

$$[A^-] = \frac{[HA^-]}{[H^+]} K_2,$$

$$H_2A = \frac{[H^+][HA^-]}{K_1}.$$

Из этих двух уравнений и (37) мы находим, что

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-]}{K_1 + [HA^-]}} = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}}, \quad (38)$$

если  $c$  является концентрацией соли  $MHA$  в растворе. Уравнение (38) показывает, что концентрация соли мало влияет на концентрацию водородных ионов раствора. Это особенно верно, когда  $K_1$  мало по сравнению с  $c$ . В таком случае мы можем написать  $c$  вместо  $K_1 + c$ , и уравнение (38) приобретет следующую простую форму:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}. \quad (39)$$

Несколько слов можно сказать о влиянии *температуры* на степень гидролиза. Для растворов солей слабых кислот и сильных оснований, слабых оснований и сильных кислот, и слабых кислот и слабых оснований было доказано, что концентрация водородных ионов пропорциональна квадратному корню ионного произведения воды [уравнения (26), (28), (33)]. Также было указано (стр. 14), что  $K_w$  резко возрастает с увеличением температуры; следовательно, можно было ожидать, что гидролиз таких солей будет значительно возрасти с повышением температуры. Это заключение оправдывается тем, что константы ионизации большинства обычных слабых кислот и оснований очень мало изменяются с изменением температуры. Рассматривая соль, подобную хлористому аммонiu, мы находим, что отношение концентрации водородных ионов при температуре  $t_1$  к таковым при  $t_2$  равняется

$$\sqrt{\frac{K_w(t_1)}{K_w(t_2)}},$$

в котором  $K_w(t_1)$  представляет ионное произведение воды при температуре  $t_1$  и  $K_w(t_2)$  — при температуре  $t_2$ .

**7. Термодинамические константы (активности) и концентрационные константы.** В таблице на стр. 24—25 мы приводим величины константы ионизации некоторых кислот и оснований. Последняя колонка дает значения отрицательных логарифмов  $pK$  этих констант. Эти константы в действительности являются так наз. термодинамическими константами, зависящими от активности реагирующих веществ и продуктов реакции, а не от их концентраций. На основании этого константа ионизации какой-либо незаряженной кислоты HA будет:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a. \quad (9a)$$

Это уравнение можно еще написать в следующей форме:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} = K_a.$$

Назвав  $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_c$  концентрационной константой, мы находим, что она непостоянна и что с увеличением ионной силы

$$K_c = K_a \frac{f_{HA}}{f_{H^+} f_{A^-}}.$$

Аналогично для анионной кислоты (вторая константа ионизации двуосновной кислоты) мы можем найти:

$$K_{2a} = \frac{a_{H^+} a_{A^{2-}}}{a_{HA^-}} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{f_{H^+} f_{A^{2-}}}{f_{HA^-}} = K_{2c} \frac{f_{H^+} f_{A^{2-}}}{f_{HA^-}}$$

или

$$K_{2c} = K_{2a} \frac{f_{HA^-}}{f_{H^+} f_{A^{2-}}}.$$

Так как коэффициент активности ионов убывает с увеличением ионной силы от 0 до 0,1, то ясно, что  $K_c$  увеличится. Изменение коэффициента активности вместе с из-

**Термодинамическая константа ионизации и  $pK$  некоторых кислот и оснований при комнатной температуре**

Кислоты	Константа	$pK$
Уксусная . . . . .	$1,73 \times 10^{-5}$	4,76
Бензойная . . . . .	$6,66 \times 10^{-5}$	4,18
Борная . . . . .	$6,5 \times 10^{-10}$	9,19
Угольная, первая ступень ( $K_1$ ) . . . . .	$3,5 \times 10^{-7}$	6,46
Угольная, вторая ступень ( $K_2$ ) . . . . .	$4,5 \times 10^{-11}$	10,25
Лимонная, первая ступень ( $K_1$ ) . . . . .	$8,7 \times 10^{-4}$	3,06
Лимонная, вторая ступень ( $K_2$ ) . . . . .	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Лимонная, третья ступень ( $K_3$ ) . . . . .	$3,9 \times 10^{-7}$	6,41
Муравьиная . . . . .	$1,7 \times 10^{-4}$	3,77
Цианистоводородная . . . . .	$7 \times 10^{-10}$	9,14

## Продолжение

Кислоты	Константа	pK
Молочная . . . . .	$1,5 \times 10^{-4}$	3,82
Щавелевая, первая ступень ( $K_1$ ) . .	$6,5 \times 10^{-2}$	1,19
Щавелевая, вторая ступень ( $K_2$ ) . .	$5,1 \times 10^{-5}$	4,29
Фенол . . . . .	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
Фосфорная, первая ступень ( $K_1$ ) . .	$7 \times 10^{-3}$	2,16
Фосфорная, вторая ступень ( $K_2$ ) . .	$7,5 \times 10^{-8}$	7,13
Фосфорная, третья ступень ( $K_3$ ) . .	$5 \times 10^{-13}$	12,30
Фталевая, первая ступень ( $K_1$ ) . .	$1,3 \times 10^{-3}$	2,83
Фталевая, вторая ступень ( $K_2$ ) . .	$3,9 \times 10^{-6}$	5,41
Салициловая . . . . .	$1,06 \times 10^{-3}$	2,97
Янтарная, первая ступень ( $K_1$ ) . .	$6,5 \times 10^{-5}$	4,18
Янтарная, вторая ступень ( $K_2$ ) . .	$2,7 \times 10^{-6}$	5,57
Винная, первая ступень ( $K_1$ ) . .	$9,6 \times 10^{-4}$	3,01
Винная, вторая ступень ( $K_2$ ) . .	$2,8 \times 10^{-5}$	4,55
О с н о в а н и я:		
Аммиак . . . . .	$1,75 \times 10^{-6}$	4,76
Анилин . . . . .	$4 \times 10^{-10}$	9,40
Бруцин . . . . .	$9 \times 10^{-7}$	6,04
Этиламин . . . . .	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25
Диэтиламин . . . . .	$1,3 \times 10^{-3}$	2,90
Триэтиламин . . . . .	$6,4 \times 10^{-4}$	3,19
Метиламин . . . . .	$4,4 \times 10^{-4}$	3,36
Гидразин . . . . .	$3 \times 10^{-6}$	5,52
Гидроксиламин . . . . .	$1 \times 10^{-8}$	8,00
Пиридин . . . . .	$1,4 \times 10^{-9}$	8,85

менением ионной силы сильно зависит от валентности иона (см. уравнение Дебая и Гюккеля, стр. 10). Во всех *практических* расчетах мы можем пользоваться следующими приближенными значениями коэффициента активности ионов с разными зарядами при ионной силе до 0,1.

Ионная сила	0	0,005	0,01	0,05	0,1
Одновалентный ион	1	0,95	0,93	0,85	0,80
Двувалентный ион	1	0,80	0,74	0,56	0,46
Трехвалентный ион	1	0,62	0,52	0,28	0,20
Четырехвалентный ион	1	0,43	0,32	0,11	0,06

Таким образом для концентрационной константы ионизации какой-либо незаряженной кислоты или для первой концентрационной константы ионизации незаряженной многовалентной кислоты, при ионной силе 0,1, мы находим:

$$K_c = K_a \frac{1}{0,8^2} = 1,56 K_a.$$

Аналогично мы находим:

$$K_{2c} = K_{2a} \frac{0,80}{0,80 \times 0,40} = 2,17 K_{2a}.$$

Пример. Чему равняются  $[H^+]$ ,  $pH$ ,  $a_{H^+}$  и  $paH$  в 0,1  $M$  растворе бифталата калия?

Ответ. Ионная сила в 0,1  $M$  растворе бифталата калия равняется 0,1

$$[H^+] = \sqrt{K_{1c}K_{2c}} = \sqrt{K_{1a}K_{2a} \times 1,56 \times 2,17}.$$

Как показано в таблице на стр. 25,  $K_{1a} = 1,3 \times 10^{-3}$  ( $pK_{1a} = 2,89$ ) и  $K_{2a} = 3,9 \times 10^{-6}$  ( $pK_{2a} = 5,41$ ). Следовательно, при ионной силе 0,1

$$[H^+] = 1,32 \times 10^{-4},$$

$$pH = 3,88.$$

Если бы  $pH$  был вычислен из констант активностей без учета влияния ионной силы, мы нашли бы величину 4,15 вместо 3,88. Измерения при помощи водородного электрода дают значение  $pH$ , а не  $pH$  (см. часть II этой книги). В приведенном расчете  $c_{H^+}$  была найдена  $= 1,32 \times 10^{-4}$ . Используя приближенно значение  $f_{H^+} = 0,80$  (значение 0,86 более точно), мы находим, что  $a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f_{H^+} = 1,32 \times 10^{-4} \times 0,80 = 1,05 \times 10^{-4}$  и  $paH = 3,97$  (или вернее  $a_{H^+} = 1,32 \times 10^{-4} \times 0,86 = 1,14 \times 10^{-4}$  и  $paH = 3,95$ ). В действительности для  $paH$  найдено значение 3,96.

Этот пример показывает, что данные в таблице приближенные значения коэффициентов активности можно применять

для вычислений  $\alpha_{H^+}$  и  $[H^+]$  при величинах ионной силы до 0,1. При более высоких значениях ионной силы различия между индивидуальными ионами становятся настолько большими, что они не допускают применения среднего приближенного значения коэффициента активности.

**8. Реакция смеси слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли. Буферные растворы.** Диссоциация слабой кислоты на ее ионы зависит от величины константы ионизации:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad (9)$$

или

$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} K_a \quad (40)$$

Если общая концентрация кислоты равна  $c_a$  и соли —  $c_s$ , то концентрация недиссоциированной части кислоты  $[HA] = c_a - [H^+]$  и концентрация анионов  $[A^-] = c_s + [H^+]$ . Следовательно, вместо уравнения (40) можно написать:

$$[H^+] = \frac{c_a - [H^+]}{c_s + [H^+]} K_a \quad (41)$$

Из этого квадратного уравнения легко вычислить  $[H^+]$ . Как правило, уравнение (41) можно применять в более упрощенной, хотя несколько приближенной форме. В смеси слабой кислоты и ее соли диссоциация кислоты подавлена под влиянием одноименного иона, и поэтому в большинстве случаев найдено, что  $[H^+]$  настолько мала по сравнению с  $c_a$  и  $c_s$ , что ею можно пренебречь. Если это так, то уравнение (41) примет вид:

$$[H^+] = \frac{c_a}{c_s} K_a \quad (42)$$

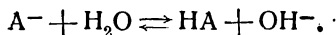
**Пример.** Константа ионизации уксусной кислоты равна  $1,8 \times 10^{-5}$ . Какова концентрация водородных ионов в смеси 0,05-н. раствора уксусной кислоты и 0,05-н. ацетата натрия?

$$c_a = c_s = 0,05.$$

$$[H^+] = \frac{0,05}{0,05} K_a = 1,8 \times 10^{-5}.$$



Ответ показывает, что применение приближенного уравнения допустимо, так как  $c_a \gg [H^+]$  и  $c_s \gg [H^+]$  в действительности равноценны  $c_a$  и  $c_s$ . Только в крайних случаях, когда кислота содержит несколько процентов своей соли, необходимо применять квадратное уравнение. С другой стороны, надо учесть гидролиз соли слабой кислоты при вычислении  $[H^+]$  в растворе соли слабой кислоты, содержащем только следы свободной кислоты:



Если же общая концентрация соли равна  $c_s$  и кислоты —  $c_a$ , мы находим, что

$$[A^-] = c_s - [OH^-] = c_s \text{ (приближенно)},$$

$$[HA] = c_a + [OH^-].$$

Из уравнения гидролиза мы знаем, что

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{\{c_a + [OH^-]\}[OH^-]}{c_s} = K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_a}. \quad (27)$$

Так как  $[OH^-]$  единственная неизвестная в уравнении, она может быть найдена и из ее величины вычислена  $[H^+]$ .

Смеси слабых кислот и их солей имеют огромное практическое значение. Они дают нам простые способы приготовления *устойчивых растворов с определенным pH*. Предположим, что необходимо приготовить раствор с концентрацией водородных ионов, равной  $1,8 \times 10^{-5}$ . Так как соляная кислота — сильная кислота, то задача была бы выполняема при разбавлении стандартной кислоты до 0,000018 нормальности. Любой человек, знакомый с химической работой, хорошо знает, как трудно доверять таким растворам. Двуокись углерода, содержащаяся в воде, следы щелочного металла, которые может выделять стеклянная посуда, или загрязнения из воздуха могут так сильно влиять на pH разбавленного раствора сильной кислоты, что даже порядок его величины может значительно отличаться от вычисленного. Даже при приготовлении с большой тщательностью такой раствор не устойчив.

Указанная задача приготовления устойчивого раствора с  $[H^+]$ , равной  $1,8 \times 10^{-5}$ , легко разрешается, если возъ-

мем смесь, содержащую эквивалентные количества уксусной кислоты и ацетата натрия. Если концентрация кислоты и ее соли порядка 0,1-н., небольшие количества кислотных и щелочных загрязнений едва влияют на рН раствора, и его можно сохранять в стеклянной посуде без изменения. Такие растворы, которые сопротивляются изменению концентрации водородных ионов, называются *буферными растворами* или *буферными смесями*. Аналогичным образом можно показать, что раствор слабого основания и его соли оказывает соответствующее *буферное действие*

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} K_b = \frac{c_b}{c_s} K_b$$

и

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w c_s}{K_b c_b} \quad (43)$$

Буферные растворы крайне важны в колориметрическом измерении концентрации водородных ионов (см. стр. 47), и поэтому их свойства обсуждаются более подробно. Из сказанного ясно, что растворы смесей слабых кислот и их солей или слабых оснований и их солей оказывают буферное действие. В предыдущем параграфе указано, что константа ионизации многих кислот и оснований очень мало изменяется с изменением температуры. Следовательно, рассматривая уравнение (42), можно ожидать, что величины рН смесей слабых кислот и их солей будут более или менее независимы от температуры. В действительности доказано, что концентрация водородных ионов большинства буферных смесей рассмотренного нами типа меняется очень незначительно с изменением температуры. С другой стороны, уравнение (43) указывает нам, что рН смеси слабого основания и его соли будет резко понижаться с повышением температуры, так как  $K_w$  очень чувствительна к изменению температуры. По этой причине используемые для практических целей буферные растворы, как правило, являются смесями слабой кислоты и ее соли.

Есть другой вопрос, имеющий практическое значение. Какова подходящая область рН, в пределах которой данная кислота и ее соль могут проявлять свое буферное дей-

ствие? Предположим, что константа ионизации кислоты равна  $10^{-5}$ . Тогда, согласно уравнению (42), смесь кислоты и ее соли при соотношении их концентраций 100:1 имеет

$$[H^+] = \frac{c_a}{c_s} K_a = 100 K_a = 10^{-3}; \text{ или } pH = 3.$$

В смеси 1 части кислоты и 100 частей соли:

$$[H^+] = \frac{1}{100} K_a = 10^{-7}; \text{ или } pH = 7.$$

Следовательно, можно заключить, что из системы кислота — соль могут быть приготовлены буферные растворы с  $pH$  между 3 и 7. Это заключение, однако, не совсем правильно. Характерным свойством буферного раствора является то, что он сопротивляется изменению концентрации водородных ионов и что присутствие малых количеств загрязнений не оказывает влияния на его  $pH$ . Рассмотрим теперь следующие три буферных раствора ( $K_a = 10^{-5}$ ):

I. 0,01-н. кислота, 0,0001-н. соль:

$$[H^+] = 10^{-3}; pH = 3;$$

II. 0,01-н. кислота, 0,01-н. соль;

$$[H^+] = 10^{-5}; pH = 5;$$

III. 0,0001-н. кислота, 0,01-н. соль:

$$[H^+] = 10^{-7}; pH = 7;$$

и предположим, что при хранении 100 *мл* этих смесей в стеклянных сосудах в раствор перешло количество щелочи, отвечающее 0,5 *мл* 0,01-н. Вследствие этого загрязнения  $pH$  буферных растворов будут изменяться:

$$I. [H^+] = \frac{99,5}{1,5} K_a = 6,6 \times 10^{-4}; pH = 3,18;$$

$$II. [H^+] = \frac{99,5}{100,5} K_a = 0,99 \times 10^{-5}; pH = 5,00;$$

$$III. [H^+] = \frac{0,5}{100,5} K_a = 5 \times 10^{-8}; pH = 7,30.$$

При одном и том же загрязнении  $pH$  буфера I изменился на 0,18, буфера II не изменился, буфера III изменился на 0,3. Следовательно, *интенсивность* буферного

действия трех растворов, которую можно было выразить как *буферную емкость* или *буферное действие* [7], совершенно разная. Максимальное буферное действие наблюдается в смеси при равных концентрациях кислоты и соли, и оно понижается с увеличением или уменьшением отношения кислоты к соли. Буферная интенсивность таким образом зависит как от общей концентрации, так и от соотношения между кислотой и солью, — с увеличением количества кислоты и соли буферная интенсивность повышается. На практике употребляются буферные растворы с общей концентрацией кислоты и соли порядка от 0,05 до 0,1-н. Эти смеси устойчивы примерно в пределах соотношений: 10 частей кислоты к 1 части соли и 1 часть кислоты к 10 частям соли, или в пределах

$$pH = pK_a \pm 1.$$

Эти границы, конечно, не точны и показывают примерную область pH устойчивого буферного раствора, которую можно получить от данной кислоты с известным  $pK_a$ . Если растворы употребляются немедленно после их приготовления, то приготовление их вполне возможно, если предел интервала pH выражается равенством:

$$pH = pK_a \pm 2.$$

Для приготовления устойчивых буферных растворов с pH от 3 до 5 должна быть использована кислота с константой ионизации  $10^{-4}$ ; с pH от 5 до 7 —  $K_a$  кислот должна быть примерно  $10^{-6}$  и т. п.

Из уравнения (42) можно было заключить, что концентрация водородных ионов в буферном растворе исключительно зависит от соотношения между концентрацией кислоты и соли (и от  $K_a$ ), а вовсе не от общей концентрации; другими словами, pH не должен изменяться при разбавлении водой такой буферной смеси. Это приблизительно, но не вполне правильно. Данное уравнение приближенное.

В разделе 7 этой главы мы видели, что

$$a_{H^+} = \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} K_a = \frac{c_a}{c_s} K_a \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \quad (44)$$

где  $K_a$  есть термодинамическая константа незаряженной кислоты или первая константа двуосновной кислоты. В буферной смеси какой-либо анионной кислоты и двухвалентного аниона мы имеем:

$$a_{H^+} = \frac{a_{HA^-}}{a_{A^{2-}}} K_2 = \frac{c_a}{c_s} K_2 \frac{f_{HA^-}}{f_{A^{2-}}} \quad (45)$$

Коэффициент активности  $f_{HA^-}$  нейтральной молекулы кислоты может быть принят равным единице, пока ионная сила не превышает 0,1. Коэффициент активности какого-либо иона  $[f_{A^{2-}}$  в уравнении (44)] повышается с понижением ионной силы. Следовательно, если мы разбавим буферный раствор незаряженной кислоты и ее соли,  $a_{H^+}$  будет понижаться. То же верно для смеси какой-либо анионной кислоты и двухвалентного аниона, так как коэффициент активности  $f_{A^{2-}}$  двухвалентного иона [уравнение (45)] увеличивается сильнее с разбавлением, чем у одновалентного аниона  $f_{HA^-}$ . Изменения вследствие разбавления хотя незначительны, но при точных работах должны быть учтены.

Если к буферному раствору вышеуказанного типа прибавляется нейтральная соль, например хлористый калий, то легко доказать, что  $a_{H^+}$  будет возрастать.

### ЗАДАЧИ

1. Какие ионы присутствуют в растворе хлорной кислоты в воде, в ледяной уксусной кислоте, в этиловом спирте?
2. Чему равны  $[H^+]$  и  $pH$  в растворах 0,005-н.  $HCl$  и в 0,005-н.  $NaOH$  при  $25^\circ$  и при  $100^\circ$ ?  $K_w$  при  $25^\circ = 10^{-14}$ , при  $100^\circ = 10^{-12}$ .
3. Чему равняются величины  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $pH$  и  $pOH$  в воде при  $25^\circ$  и соответственно при  $100^\circ$ ?
4. 0,1  $M$  раствор одноосновной кислоты имеет  $pH = 2,500$ . Подсчитайте константу ионизации.
5. Чему равняется  $pH$  в 1  $M$  и 0,01  $M$  растворах кислоты с константой ионизации  $K_a = 10^{-3}$ ? Подсчитайте то же при  $K_a = 10^{-5}$ .
6. Чему равняется  $pH$  в 0,1  $M$  растворе хлорида слабого основания при  $25^\circ$  и при  $100^\circ$ , если  $K_b = 10^{-5}$ ?
7. Чему равняется  $pH$  0,1  $M$  раствора калиевой соли слабой кислоты ( $K_a = 10^{-6}$ ) при  $25^\circ$  и при  $100^\circ$ ?
8. Чему равняется  $pH$  чистой воды в равновесии с воздухом,

если воздух содержит 0,03 объемных процента  $CO_2$  и коэффициент распределения  $CO_2$  между водой и воздухом равен 1? Первая константа ионизации угольной кислоты равна  $3,0 \times 10^{-7}$ .

9. Чему равняется  $pH$  раствора ацетата аммония, муравьинокислого аммония (таблицу констант ионизации смотри на стр. 24)?

10. Раствор соли слабой кислоты и слабого основания имеет  $pH = 6,5$ . Вычислите  $K_b$ , если  $K_a = 5 \times 10^{-4}$ .

11. Как должен меняться  $pH$  буфера ацетат — уксусная кислота между 25 и  $100^\circ$ , если  $K_a$  остается неизменной? Как должен меняться  $pH$  буфера аммиак — хлористый аммоний между 25 и  $100^\circ$ , если  $K_b$  остается неизменной?

12. Каково должно быть приблизительное значение константы ионизации какой-либо кислоты для приготовления буферного раствора с  $pH$  от 11 до 13?

13. Смесь, содержащая 0,04  $M$  одноосновной кислоты и 0,06  $M$  ее натриевой соли на литр, имеет  $paH = 5,05$ . Вычислите константу ионизации кислоты, допуская, что:

а) коэффициент активности кислоты = 1, аниона = 1;

б) коэффициент активности кислоты = 1, аниона = 0,8.

14. Чему равняется  $paH$  указанной смеси в присутствии 0,5  $M$   $KCl$  на литр, допуская, что в этих условиях коэффициент активности кислоты равен 1,2 и ее анионов — 0,6?

15.  $paH$  буферной системы типа  $HA + A^-$  равен 4,80 при ионной силе 0,05. Вычислите  $paH$  после десятикратного разбавления буфера, применяя предельное выражение Дебая и Гюккеля.

16. Вычислите  $pH$  смеси, 0,1  $M$  в отношении фенолата и 0,001  $M$  в отношении фенола. Можете ли вы применить приближенное уравнение в данном случае?  $K_a = 1 \times 10^{-10}$ ,  $K_w = 10^{-14}$ .

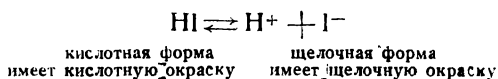
### Литература

1. G. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. McGraw-Hill Book Company. N. Y., 1923; F. N. MacDougall, Thermodynamic and Chemistry, 3 ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1939.
2. P. Debye and E. Hückel, Physik. Z., 24, 185 (1923), E. Hückel, Physik. Z., 26, 93 (1925), Ergeb. exakt. Naturw., 3, 199 (1924), V. K. LaMer, Trans. Am. Electrochem. Soc., 51, 507 (1927), W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, p. 489, F. H. MacDougall, Thermodynamics and Chemistry, 3 ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1939.
3. J. N. Brønsted, Chem. Rev., 5, 231 (1928).
4. N. Bjerrum, A. Unmack, Kgl. Dansk. Videnskab. Selskab, 9, 1 (1929).
5. D. D. van Slyke, J. Biol. Chem., 52, 525 (1922), I. M. Kolthoff, Acid-Base Indicators, Macmillan Company, N. Y., 1937, p. 24.

## Глава II

### КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

**1. Переход окраски кислотно-щелочных индикаторов и область перехода окраски.** Индикаторы ведут себя как слабые кислоты или слабые основания, диссоциированные и недиссоциированные формы которых имеют разную окраску и строение. Следовательно, индикатор можно сравнить со слабой кислотой или слабым основанием и количественно интерпретировать поведение индикатора на основе приведенного определения. Если недиссоциированная форма индикатора имеет кислотные свойства и обозначается HI, ее диссоциация выражается тем же самым уравнением, что и для всех слабых кислот:



Равновесие количественно подчиняется уравнению:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{HI}]} = K_I, \quad (1)$$

где  $K_I$  представляет константу ионизации индикатора. Ее отрицательный логарифм называют *константой индикатора*. Окраска индикатора в каком-либо растворе определяется соотношением  $[\text{I}^-]:[\text{HI}]$

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]} = \frac{K_I}{[\text{H}^+]}. \quad (2)$$

Следовательно, в растворе при любой концентрации водородных ионов присутствуют обе формы индикатора. Ошибочно говорить о *точке* перехода какого-либо индикатора, так как он не переходит внезапно при определенной  $[\text{H}^+]$  из одной формы в другую. Изменение окраски происходит постепенно, как это можно заключить из уравнения (2).

Если  $[H^+]$  имеет то же самое числовое значение, что и  $K_1$ , то индикатор на 50% превращен в свою щелочную форму. Если  $[H^+]$  в десять раз больше, чем  $K_1$ , около 90% индикатора находится в своей кислой форме и 10% — в щелочной. С увеличением  $[H^+]$  концентрация щелочной формы убывает настолько же. Глаза имеют ограниченную чувствительность к наблюдению окрасок. Только некоторое количество одной формы может быть обнаружено в присутствии другой формы, и таким образом заметный переход окраски лежит в определенных пределах концентрации водородных ионов. Когда обе границы воспринимаемого перехода окраски выражают в  $pH$ , тогда область между предельными значениями изменения окраски обычно называют *интервалом перехода окраски*. Четкий переход от кислой окраски к щелочной происходит между этими предельными значениями, которые могут быть экспериментально определены. Надо помнить, что данные об интервалах перехода окраски, приведенные в литературе, имеют только приближенный характер. Из сказанного ясно, что обе предельные величины зависят более или менее от субъективного суждения наблюдателя. Например, один автор может указать, что интервал перехода окраски метилового оранжевого лежит между  $pH$ , равным 2,9 и 4,2, тогда как другой указывает его в границах между 3,1 и 4,4. Хотя при  $pH=3,1$  большая часть индикатора находится в кислой форме, некоторые могут заметить разницу в окраске индикатора между значениями  $pH$  от 2,9 до 3,1. Спектрофотометрическими измерениями, однако, можно показать, что даже при  $pH=2,9$  примерно 8% индикатора все еще находится в своей щелочной форме. Величина интервала не одинакова для всех индикаторов, так как чувствительность, с которой глаз может уловить малую порцию кислой формы в присутствии щелочной формы или небольшое количество щелочной формы в присутствии избытка кислой формы, должна быть разной для разных индикаторов. Для индикаторов, которые изменяют свою окраску от бесцветной к окрашенной форме (одноцветные индикаторы), интервал перехода окраски сильно зависит от концентрации самого индикатора.



Допуская, что при определенных условиях 90% щелочной формы может быть обнаружено в присутствии кислотной формы, мы имеем:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{1}{10} = \frac{K_I}{[H^+]}$$

Индикатор начинает изменять свою окраску в сторону щелочной при

$$[H^+] = 10K_I,$$

или при

$$pH = pK_I - 1,$$

где  $pK_I$  — отрицательный логарифм  $K_I$ ; он называется *показателем* или *константой индикатора*. Допуская далее, что индикатор практически полностью превращен в свою щелочную форму, например, когда 91% его находится в этой форме, мы имеем:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = 10 = \frac{K_I}{[H^+]},$$

$$pH = pK_I + 1.$$

Следовательно, интервал перехода окраски такого индикатора лежит в пределе

$$pH = pK_I \pm 1.$$

На самом деле найдено, что для большинства индикаторов этот предел  $pH$  примерно равен 2.

Для щелочных индикаторов имеет место следующая зависимость:

$I_{OH} \rightleftharpoons$ щелочная форма имеет щелочную окраску	$I^+ + OH^-$ кислая форма имеет кислотную окраску
--	--

$$\frac{[I^+][OH^-]}{[I_{OH}]} = K_{I_{OH}}$$

$$\frac{[I_{OH}]}{[I^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{I_{OH}}} = \frac{K_w}{K_{I_{OH}}} \cdot \frac{1}{[H^+]} = \frac{k_I}{[H^+]}, \quad (3)$$

где  $K_{I_{OH}}$  представляет собой константу ионизации слабого щелочного индикатора. В выражение изменения окраски, как функции концентрации водородного иона, входит ионное произведение воды. Отношение  $K_w$  к  $K_{I_{OH}}$  при определен

ной температуре является константой  $K_1$ . Сравнивая выражения (2) и (3), мы находим, что они вполне идентичны, если мы их представим следующим образом:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{\text{конц. щелочной формы}}{\text{конц. кислой формы}}$$

и

$$\frac{[IOH]}{[I^+]} = \frac{\text{конц. щелочной формы}}{\text{конц. кислой формы}}.$$

**Примеры.** а) Дайте изменение соотношения между концентрацией щелочной формы и кислой формы при  $pH$ : 3,3; 3,6; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,4; 6,7; при  $pK_1 = 5$ .

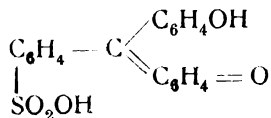
б) Та же самая задача, но дайте логарифмы вышеуказанных соотношений при приведенных величинах  $pH$ .

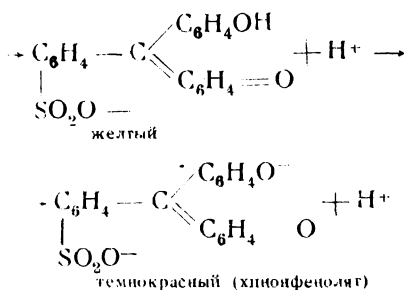
**2. Приготовление индикаторных растворов.** *Интервалы перехода окраски обычно употребляемых индикаторов и некоторые свойства этих индикаторов.* Среди природных и синтетических веществ было найдено огромное число соединений, имеющих индикаторные свойства [1]. В этой книге будет описано небольшое число индикаторов, с которыми можно выполнить основную колориметрическую работу; они главным образом принадлежат к обычным индикаторам, имеющимся в любой лаборатории. Однако при специальных исследовательских работах надо обратиться к более полным спискам, относящимся к данному предмету, так как по той или иной причине индикаторы, не упомянутые в таблице, приведенной ниже, в определенных случаях могут быть более полезными. Некоторые одноцветные индикаторы, которые могут быть использованы для определения  $pH$  без помощи буферных растворов, будут рассмотрены в следующей главе.

В запасных растворах необходимая концентрация индикатора лежит в пределах от 0,05 до 0,1%. Обычно прибавление от 0,1 до 0,2 мл такого раствора индикатора к 10 мл испытуемого раствора дает удовлетворительные результаты. Пять из упомянутых в таблице индикаторов ведут себя как слабые основания (тропеолин 00, метиловый

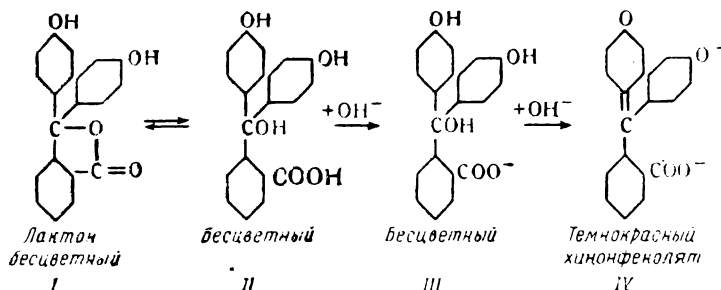
желтый, метиловый оранжевый, метиловый красный и нейтральный красный); остальные — как слабые кислоты. Сульфифталеины, предложенные, в основном Кларком и Лэбсом (1917) и позже примененные в большем числе другими авторами (особенно Барнеттом Когеном), являются индикаторами с очень резкими изменениями окраски — от желтой к интенсивно красной, синей, пурпурной. Бромфеноловый синий в своем интервале перехода окраски проявляет так наз. „дихроматизм“: цвет индикатора зависит от его концентрации и от глубины рассматриваемого слоя. Он оказывается синим в тонком слое раствора и пурпурным, если наблюдать через большую глубину. При колориметрическом определении  $pH$  этот дихроматизм индикатора очень сильно мешает. Исследуемый раствор часто содержит вещества, которые влияют на поглощение света этим индикатором (спирт, алкалоиды; в спиртовой среде — изменение окраски от желтого к синему). Далее индикатор не может быть использован в мутных растворах. Когда наблюдают через большую толщу раствора, то только небольшое количество света доходит со дна сосуда в глаз. Большая часть света, которая проникает через боковые стенки сосуда, отражается частицами мути и проходит через тонкий слой раствора, вследствие чего обнаруживается синий цвет. Сравнение цвета в данном случае с цветом индикатора в прозрачном буферном растворе едва возможно, так как надо брать тонкий слой жидкости. В виду этого надо считать весьма удачным предложение Гардена и Дрейка [2], recommending тетрабромфенолтетрабромсульфифталеин в качестве хорошего заменителя бромфенолового синего. Этот индикатор изменяет окраску от желтой к синей и имеет тот же самый интервал перехода окраски, как и бромфеноловый синий, не обнаруживая, однако, дихроматизма.

Изменение окраски сульфифталеинов можно представить следующим классическим структурным изменением (феноловый красный):



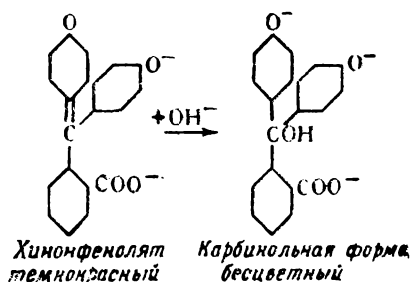


В таблице упомянуты два представителя фталеинов: фенолфталеин и тимолфталеин. Второй только слабо растворим в воде, что является одним из недостатков его применения для определения pH. Если 0,1 мл 0,1-проц. раствора прибавить к буферному раствору с pH = 10, то появляется приятный синий цвет. При стоянии этот цвет бледнеет довольно быстро, так как часть недиссоциированного индикатора оседает, и поэтому нарушается равновесие. Изменение окраски фталеинов может быть представлено следующей схемой (фенолфталеин):



Одновалентный ион фенолфталеина (III) бесцветный; двухвалентный хинонфенолят — ион темнокрасный. Щелочная форма фталеинов неустойчива: в щелочной среде она постепенно

переходит в трехвалентный бесцветный ион — производное карбинольной формы:



Следовательно, щелочные растворы фенолфталеина и других фталеинов бледнеют при длительном стоянии.

В помещенной ниже таблице приведены изменения окраски и области рН наиболее важных индикаторов.

Индикаторы	Молекулярный вес	0,05-н. для 100 мг (мл-литры)
Тимоловый синий . . . . .	466	4,3
Тетрабромфеноловый синий . . . . .	986	2,0
Бромфеноловый синий . . . . .	669	3,0
Бромкрезоловый синий . . . . .	698	2,9
Метиловый красный . . . . .	269	7,4
Хлорфеноловый красный . . . . .	423	4,7
Бромфеноловый красный . . . . .	512	3,9
Бромтимоловый синий . . . . .	624	3,2
Феноловый красный . . . . .	354	5,7
Крезоловый пурпуровый . . . . .	382	5,3

Как правило, в качестве растворителя может применяться вода, но метиловый желтый и фталеины должны быть растворены в 90-проц. спирте. Некоторые сульфотфалеины и метиловый

красный, должны быть предварительно нейтрализованы гидроксидом натрия, и только после этого они становятся растворимыми в воде. Первые ведут себя как двуосновные кислоты, и их индикаторные свойства определяются величиной второй константы ионизации. Для большинства случаев достаточно нейтрализовать сильно кислотную сульфоновую группу, но когда измеряют  $pH$  практически незабуференных растворов, то необходимо обратить большое внимание на правильное приготовление индикаторного раствора (см. стр. 66). Сто миллиграммов индикатора растирают в агатовой ступке с 0,05-н. раствором гидроксида натрия, взятым в количестве, указанном в таблице. После того, как индикатор полностью растворился, раствор разбавляют водой до 100 мл (0,1%) или до 200 мл (0,05%).

**3. Влияние концентрации индикатора, температуры и среды на интервал перехода окраски.** *Концентрация индикатора.* Мы раньше видели, что равновесие кислотного индикатора выражается:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_I}{[H^+]}. \quad (2)$$

Если кислотный индикатор бесцветен, а ион окрашен, то окраска раствора при определенном  $pH$  (буферный раствор) определяется:

$$[I^-] = \frac{K_I}{[H^+]} [HI] = K'_I [HI].$$

Общее количество окрашенной формы пропорционально количеству недиссоциированного индикатора. Следовательно, окраска соответствующего буферного раствора становится более интенсивной при прибавлении большего количества одноцветного индикатора.

**Опыт.** Прибавляйте к 10 мл 0,05 М раствора буры возрастающие количества 0,1-проц. фенолфталеина.

Наращение интенсивности окраски не может продолжаться бесконечно, так как большинство индикаторов слабо растворимо, и  $[HI]$  скоро приближается к насыщенному состоянию. Если величина насыщенности соответствует концентрации  $s$ ,

**Изменение окраски и интервал рН наиболее важных индикаторов**

Название		Растворитель	Кислотный цвет	Щелочной цвет	Интервал рН
научное	промышленное				
Натриевая соль дифениламиноазо- <i>p</i> -бензол-сульфоновой кислоты	Тропеолин ОО	Вода	Красный	Желтый	1,3—3,0
Тимолсульффтаlein	Тимоловый синий	Вода (+ NaOH)	Красный	Желтый	1,2—2,8
Диметиламиноазобензол	Метиловый желтый	90-проц. спирт	Красный	Желтый	2,9—4,0
Натриевая соль диметиламиноазобензол-сульфоновой кислоты	Метиловый оранжевый	Вода	Красный	Желтый	3,1—4,4
Тетрабромфенол-тетрабромсульффтаlein	Тетрабромфеноловый синий	Вода (+ NaOH)	Желтый	Синий	3,0—4,6
Тетрабромфенол-сульффтаlein	Бромфеноловый синий	Вода (+ NaOH)	Желтый	Сине-фиолет. Синий	3,0—4,6
Тетрабром- <i>m</i> -крезол-сульффтаlein	Бромкрезоловый зеленый	Вода (+ NaOH)	Желтый	Синий	3,8—5,4
Диметиламиноазобензол- <i>o</i> -карбоновая кислота	Метиловый красный	Вода (+ NaOH)	Красный	Желтый	4,2—6,3

## Продолжение

Название		Растворитель	Кислотный цвет	Щелочной цвет	Интервал pH
научное	промышленное				
Дихлорфенолсульфоталеин	Хлорфеноловый красный	Вода (+ NaOH)	Желтый	Красный	4,8—6,4
Дибромтимолсульфоталеин	Бромтимоловый синий	Вода (+ NaOH)	Желтый	Синий	6,0—7,6
Фенолсульфоталеин	Феноловый красный	Вода (+ NaOH)	Желтый	Красный	6,4—8,0
Диметилдиаминифеназинхлорид	Нейтральный красный	90-проц. спирт	Красный	Желто-оранж.	6,8—8,0
<i>m</i> -Крезолсульфоталеин	Крезоловый пурпур	Вода (+ NaOH)	Желтый	Пурпур.	7,4—9,0
Тимолсульфоталеин	Тимоловый синий	Вода (+ NaOH)	Желтый	Синий	8,0—9,6
Фенолфталеин	—	90-проц. спирт	Бесцв.	Красно-фиолет.	8,0—9,8
Тимолфталеин	—	90-проц. спирт	Бесцв.	Синий	9,3—10,5
Натриевая соль <i>p</i> -нитратилин-азосалициловой кислоты	Ализариновый желтый	Вода	Желтый	Фиолет.	10,1—12,0



максимум интенсивности окраски индикатора (одноцветного) при определенном  $pH$  определяется уравнением:

$$[I^-] = K'_I s.$$

Из сказанного следует, что интервал перехода окраски одноцветного индикатора сравнительно больше зависит от концентрации индикатора в растворе.

**Влияние температуры.** В главе I было упомянуто, что константы ионизации большинства обычных кислот и оснований с изменением температуры изменяются слабо. Если придерживаться того же утверждения для индикаторов, то можно вывести следующее заключение:

$$\text{Кислотные индикаторы: } \frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_I}{[H^+]}. \quad (2)$$

Так как  $K_I$  заметно не изменяется с изменением температуры, то равновесие не изменится при более высоких температурах, если сохранять  $[H^+]$  постоянной. Следовательно, интервал перехода окраски кислотного индикатора более или менее независим от температуры.

$$\text{Щелочные индикаторы: } \frac{[IOH]}{[I^+]} = \frac{K_w}{K_{IOH}} \cdot \frac{1}{[H^+]} = \frac{K_I}{[H^+]}. \quad (3)$$

$K_w$  значительно возрастает с увеличением температуры, между тем как  $K_{IOH}$  только слабо изменяется. Следовательно,  $K_w/K_{IOH}$  для щелочного индикатора быстро возрастает с увеличением температуры; щелочной индикатор делается менее чувствительным к концентрации водородных ионов при высокой температуре, и его интервал перехода окраски смещается в сторону более низких значений  $pH$ . Справедливость этого была доказана экспериментально. Метиловый оранжевый (щелочной индикатор) и бромфеноловый синий (кислотный индикатор) имеют один и тот же интервал перехода окраски при комнатной температуре (см. табл., стр. 42). В то время как пределы  $pH$  для бромфенол-синего в действительности одни и те же как при  $100^\circ$ , так и при  $25^\circ$ , пределы  $pH$  метилового оранжевого сдвигаются от 3,1-4,4 при комнатной температуре до 2,5-3,7 при  $100^\circ$ .

*Влияние среды.* Данные, приведенные в таблице на стр. 42—43, относятся к водным растворам. Если к водным растворам прибавляются органические растворители, как, например, этиловый спирт, метиловый спирт и ацетон, с более низкими диэлектрическими постоянными, чем вода, условия равновесия изменяются. Прибавление спирта к водному раствору понижает константу ионизации слабых кислот и оснований. Следовательно, кислотные индикаторы становятся более чувствительными к водородным ионам в присутствии органических растворителей, и их интервал перехода окраски будет смещен в сторону более высоких значений  $pH$  [см. уравнение (2)].

С другой стороны, в смеси воды и какого-либо органического растворителя щелочные индикаторы становятся менее чувствительными к концентрации водородных ионов, чем в чистой водной среде, так как константа ионизации основания понижается значительно больше, чем это происходит с  $K_w$ . Следовательно, интервал перехода окраски щелочных индикаторов в смесях воды и спирта будет сдвинут в сторону более низких значений  $pH$ .

Надо отметить, что равновесие в буферных смесях также изменяется при прибавлении спирта. Например, если спирт прибавлен к смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, концентрация водородных ионов падает, так как константа ионизации уксусной кислоты уменьшается. Если это изменение константы того же порядка, что и у кислотного индикатора, то индикатор не будет изменять свою окраску в буферном растворе при прибавлении спирта. С другой стороны, цвет щелочного индикатора будет изменяться в щелочную сторону. Это легко доказать, взяв буферную смесь, содержащую приблизительно 0,1-н. уксусную кислоту и 0,01-н. ацетат натрия. В таком растворе тетрабромфенол-тетрабромсульфоталеин дает промежуточную окраску, которая не изменяется при добавлении к раствору от 40 до 50% спирта; бромфеноловый синий менее пригоден для данного эксперимента, так как наблюдаемый оттенок изменяется при добавлении спирта вследствие изменения светового поглощения (см. дихроматизм, стр. 38). Если же к вышеуказанному буферному раствору прибавить метиловый

оранжевый, то также образуется промежуточная окраска, которая становится желтой при добавлении спирта.

В литературе часто приводятся результаты колориметрических определений  $pH$  в смесях воды и спирта, полученные сравнением окраски индикатора в такой смеси с окраской того же индикатора в водных буферных растворах. Найденные таким путем данные, не учитывающие влияния среды, не могут быть признаны правильными.

### Литература

1. W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, p. 76; I. M. Kolthoff, Acid-Base Indicators. The Macmillan Company, N. Y., 1937.
2. W. C. Harden, N. L. Drake, J. Am. Chem. Soc., **51**, 562 (1929).

### Глава III

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ $pH$

1. Принципы метода. Избранные серии буферных смесей. Если индикатор, прибавленный к различным растворам, приобретает одну и ту же промежуточную окраску, то предполагают, что растворы имеют один и тот же  $pH$  (см., однако, п. 5, стр. 64). Одна и та же окраска означает одно и то же соотношение между кислотной формой и щелочной ( $[H^+]:[I^-]$ ):

$$[H^+] = \frac{[HI]}{[I^-]} K_I.$$

На этом принципе основано колориметрическое определение  $pH$ . К раствору,  $pH$  которого определяется, прибавляют отмеренный объем подходящего индикатора, и окраску сравнивают с окраской того же индикатора в растворе с известным  $pH$ . Следовательно, этот метод является методом сравнения, точность которого в первую очередь зависит от правильности стандартных растворов сравнения.  $pH$  или, лучше,  $pH$  растворов сравнения определяют с помощью водородного электрода. Установление растворов сравнения потенциометрическим методом является задачей первостепенной важности, и на этом основан весь колориметрический процесс. Стандартными растворами сравнения являются *буферные смеси*, основная теория которых дана в гл. 1 (стр. 27). Впервые Серенсен ввел в практику полную серию буферных растворов,  $pH$  которых он определил при  $18^\circ$  с большой точностью. Позже различные авторы предложили смеси другого состава, из которых самыми употребительными оказались смеси Кларка и Лэбса.

В данной книге будут описаны только немногие серии буферных растворов. Более полный список можно найти.

в книге Кларка „*Определение водородных ионов*“ и в книге Кольтгофа „*Кислотно-щелочные индикаторы*“.

#### БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ ПО КЛАРКУ и ЛЭБСУ

Приготовление этих смесей очень просто. Исходные материалы легко получить в чистом виде, а одна и та же разница в значениях  $pH$  — интервалы в 0,2 — представляет практическое преимущество.

Стандартные растворы	области $pH$
0,2-н. $HCl$ и 0,2-н. $KCl$ . . . . .	1,0—2,4
0,1-н. $HCl$ и 0,1-н. бифталата калия . . . . .	2,2—4,0
0,1-н. $NaOH$ и 0,1-н. бифталата калия . . . . .	4,0—6,2
0,1-н. $NaOH$ и 0,1-н. однозамещенного фосфата калия . . . . .	6,2—8,0
0,1-н. $NaOH$ и 0,1 $M H_3BO_3$ и 0,1-н. $KCl$ . . . . .	8,0—10,0

Бифталатные смеси не пригодны для измерения  $pH$  при помощи метилового оранжевого как индикатора. Компоненты смеси, повидимому, оказывают специфическое влияние на этот индикатор, который дает слишком кислую окраску в этих буферных растворах. Поэтому найденные таким путем  $pH$  приблизительно на 0,2 выше действительного значения.

Поэтому смеси однозамещенного лимоннокислого калия с  $HCl$  и  $NaOH$  при определенных условиях являются весьма ценными [1]. Их состав будет указан.

Наконец, смеси 0,05  $M$  буры с 0,1-н.  $HCl$  и 0,1-н.  $NaOH$  также будут приведены в таблице. Впервые  $pH$  этих смесей были измерены Серенсеном (1909) при 18°. Позже Вольбум показал, что  $pH$  этих буферных растворов сравнительно сильно изменяются с изменением температуры. То же самое справедливо для боратных буферов Кларка и Лэбса.

*Чистота исходных веществ, употребляемых при изготовлении буферных растворов.* 0,1-н. соляная кислота и 0,1-н. гидроксид натрия (свободная от карбонатов) приготавливаются и устанавливаются сообразно обычным общемоаналитическим методам.

*Бифталат калия.*  $M=204,2$ . Продажный препарат марки „Х. Ч.“ достаточно чист. Он может быть перекристаллизован из воды и высушен при 110—120°. Его чистота должна быть проверена титрованием установленным раство-

ром гидроокиси натрия, с применением в качестве индикатора фенолфталеина или тимолового синего. Для приготовления буферных смесей употребляется 0,1 М раствор соли.

*Однозамещенный фосфат калия.*  $M = 136,2$ . Продажную соль (марки „Х. Ч.“) дважды перекристаллизовывают из воды и высушивают при  $110\text{--}120^\circ$ . Для приготовления буферных смесей пользуются 0,1 М стандартным раствором.

*Борная кислота.*  $M = 62,0$ . Исходный материал марки „Х. Ч.“ перекристаллизовывают из воды и высушивают на воздухе. Стандартный раствор представляет собой смесь 0,1 М борной кислоты и 0,1 М KCl.

*Хлористый калий.*  $M = 74,6$ . Исходный материал марки „Х. Ч.“ дважды перекристаллизовывают из воды и высушивают при  $120^\circ$ .

*Однозамещенный лимоннокислый калий*  $C_8H_7O_7K$ ;  $M = 230$ .

Приготовление соли: к 420 г кристаллической лимонной кислоты (содержащей одну молекулу кристаллизационной воды), растворенной в 150 мл теплой воды, прибавляют малыми порциями 138,2 г безводного карбоната калия (свежепрокаленного). После прекращения выделения двуокиси углерода раствор кипятят и фильтруют. Фильтрат взбалтывают и охлаждают примерно до  $15^\circ$ . Мелкие кристаллы отсасывают, промывают ледяной водой и перекристаллизовывают из воды, взятой в количестве, равном половине веса полученных кристаллов. После высушивания при  $80^\circ$  кристаллы получают в безводном виде. Они могут быть сохранены в таком состоянии, если принимать меры предосторожности против их расплывания. Чистоту препарата устанавливают титрованием гидроокисью натрия, употребляя фенолфталеин или тимоловый синий в качестве индикатора.

*Бура.*  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ;  $M = 381,2$ . Исходное вещество марки „Х. Ч.“ дважды перекристаллизовывают из воды и сушат в эксикаторе над смесью расплывшегося *хлористого натрия* и тростникового сахара до достижения постоянного веса. Стандартный раствор — 0,05 М.

Изменение температуры слабо отражается на  $pH$  буферных растворов, и для практических целей можно считать, что приведенные в таблицах данные относятся к температурам от 15 до 30°. Единственным исключением являются смеси борной кислоты и гидроокиси натрия,  $pH$  которых заметно уменьшается с возрастанием температуры (см. две последние таблицы). Это изменение вызывается сдвигом равновесия между борной кислотой и ее полимолекулярными комплексами.

При обсуждении основных свойств буферных растворов (стр. 29) было упомянуто, что характерным для них является их нечувствительность к разбавлению водой. Поэтому вовсе не нужно точно отмеривать буферные смеси при приготовлении; гораздо важнее соблюсти правильное соотношение кислотных и щелочных компонентов. В смесях однозамещенного фосфата и гидроокиси натрия, например, оба раствора должны быть точно отмерены. Фосфат отбирают пипеткой и переносят в сосуд, в котором будет храниться смесь; гидроокись натрия прибавляют из бюретки, а прибавлением необходимого объема воды (при помощи мензурки) объем смеси доводят до 10 мл. Насколько слабо влияет разбавление водой на величину  $pH$  фосфатной

### Буферные смеси Кларка и Лэбса<sup>1</sup>

#### С о с т а в

0,2-н. HCl и 0,2-н. KCl при 20°		$pH$
47,5 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		1,0
32,25 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		1,2
20,75 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		1,4
13,15 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		1,6
8,3 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		1,8
5,3 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		2,0
3,35 мл HCl + 25 мл KCl + разбавл. до 100 мл . . . . .		2,2

<sup>1</sup> Значения  $pH$ , приведенные в этих таблицах, вычислены по измеренным потенциалам с использованием стандартного уравнения Серенсена (1903). Соответствующие значения  $pH$  на 0,04 единицы выше, чем приведенные в таблице величины (см. стр. 121).

0,1 M бифталат калия + 0,1-н. HCl при 20°	pH
46,70 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	2,2
39,60 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	2,4
32,95 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	2,6
26,42 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	2,8
20,32 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	3,0
14,70 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	3,2
9,90 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	3,4
5,97 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	3,6
2,63 мл 0,1-н. HCl + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл . .	3,8

0,1 M бифталат калия + 0,1-н. NaOH при 20°	pH
0,40 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	4,0
3,70 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	4,2
7,50 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	4,4
12,15 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	4,6
17,70 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	4,8
23,85 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	5,0
29,95 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	5,2
35,45 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	5,4
39,85 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	5,6
43,00 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	5,8
45,45 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл бифталата + разбавл. до 100 мл .	6,0

0,1 M однозамещенный фосфат калия + 0,1-н. NaOH при 20° pH

5,70 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	6,0
8,60 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	6,2
12,60 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	6,4
17,80 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	6,6
23,45 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	6,8
29,63 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	7,0
35,00 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	7,2
39,50 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	7,4
42,80 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	7,6
45,20 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	7,8
46,80 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл фосфата + разбавл. до 100 мл . .	8,0



0,1 М $H_3BO_3$ в 0,1 М $KCl + 0,1$ -н. $NaOH$ при 20°	pH
2,61 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	7,8
3,97 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	8,0
5,90 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	8,2
8,50 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	8,4
12,00 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	8,6
16,30 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	8,8
21,30 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	9,0
26,70 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	9,2
32,00 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	9,4
36,85 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	9,6
40,80 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	9,8
43,90 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл борной кисл. + разбавл. до 100 мл	10,0

### Цитратные буферы Кольтгофа и Флишгувера

#### Состав

0,1 М однозамещенный лимоннокислый калий и 0,1-н.  $HCl$  при 18°  
(Прибавить небольшой кристалл тимола или несколько миллиграммов иодистой ртути для предупреждения развития плесени.)

	pH
49,7 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 2,2
43,4 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 2,4
36,8 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 2,6
30,2 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 2,8
23,6 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 3,0
17,2 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 3,2
10,7 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 3,4
4,2 мл 0,1-н. $HCl + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. . 3,6

0,1 М однозамещ. лимоннокислый калий и 0,1-н.  $NaOH$  при 18°

(Прибавить небольшой кристалл тимола или несколько миллиграммов иодистой ртути для предотвращения развития плесени)

	pH
2,0 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. 3,8
9,0 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. 4,0
16,3 мл 0,1-н. $NaOH + 50$ мл цитрата + разбавл. до 100 мл	. 4,2

23,7 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата + разбавл. до 100 мл	4,4
31,5 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата + разбавл. до 100 мл	4,6
39,2 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата + разбавл. до 100 мл	4,8
46,7 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата + разбавл. до 100 мл	5,0
54,2 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата . . . . .	5,2
61,0 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата . . . . .	5,4
68,0 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата . . . . .	5,6
74,4 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата . . . . .	5,8
81,2 мл 0,1-н. NaOH + 50 мл цитрата . . . . .	6,0

## Боратные смеси Серенсена

0,5 М бора + 0,1-н. HCl

Состав, мл		Серенсен, $pH$ при 18°	Вольбум, $pH$ при:		
бора	HCl		10°	40°	70°
5,25	4,75	7,62	7,64	7,55	7,47
5,5	4,5	7,94	7,96	7,86	7,76
5,75	4,25	8,14	8,17	8,06	7,95
6,0	4,0	8,29	8,32	8,19	8,08
6,5	3,5	8,51	8,54	8,40	8,26
7,0	3,0	8,68	8,72	8,56	8,40
7,5	2,5	8,80	8,84	8,67	8,50
8,0	2,0	8,91	8,96	8,77	8,59
8,5	1,5	9,01	9,06	8,86	8,67
9,0	1,0	9,09	9,14	8,94	8,74
9,5	0,5	9,17	9,22	9,01	8,80
10,0	0,0	9,24	9,30	9,08	8,86

0,05 М бора + 0,1-н. NaOH

10,0	0,0	9,24	9,30	9,08	8,86
9,0	1,0	9,36	9,42	9,18	8,94
8,0	2,0	9,50	9,57	9,30	9,02
7,0	3,0	9,68	9,76	9,44	9,12
6,0	4,0	9,79	10,06	9,67	9,28

смеси, показывают следующие данные [2]: буфер Кларка и Лэбса с  $pH=7,00$ , разбавленный дважды, дает  $pH=7,05$ ; разбавленный пятикратно —  $pH=7,13$ ; разбавленный десятикратно —  $pH=7,17$  и, наконец, разбавленный двадцатикратно —  $pH=7,18$ .

**2. Колориметрическое измерение при помощи буферных растворов.** Для определения  $pH$  неизвестного раствора в первую очередь должен быть найден подходящий индикатор. Могут быть использованы только индикаторы, дающие промежуточную окраску между крайне кислой и щелочной окрасками. Начинаящие часто забывают это элементарное правило и поэтому делают очень серьезные ошибки. Если приближенное значение  $pH$  исследуемого раствора неизвестно, порядок его величины должен быть приблизительно установлен для того, чтобы выбрать надлежащий индикатор. Несколько простых опытов, как правило, дадут требуемые данные. К небольшой части раствора прибавляют каплю фенолфталеина. Если индикатор остается бесцветным, это значит, что  $pH$  раствора меньше 8,0 (см. интервалы  $pH$  индикаторов, стр. 42). Другую пробу производят с метиловым оранжевым или бромфеноловым синим. Если один из этих индикаторов приобретает щелочную окраску, это значит, что  $pH$  больше 4,5; следовательно,  $pH$  неизвестного раствора лежит между 4,5 и 8,0. Еще несколько опытов с метиловым красным ( $pH$  в пределах 4,4 — 6,0), бромтимоловым синим (6,0 — 7,6) и феноловым красным (6,8—8,0) дадут приближенное значение  $pH$  и определяют индикатор, который должен быть применен для точного установления  $pH$  исследуемого раствора. Вместо испробования растворами индикаторов небольших количеств жидкости, как правило, можно пользоваться индикаторной бумагой (фенолфталеин или тимоловый синий, лакмус или конго красный и т. п.), применяя капельный метод. Универсальный индикатор также очень удобен для нахождения приближенного значения  $pH$ .

Когда приближенное значение  $pH$  установлено, отмеряют мензуркой 3 или 5 или 10 мл неизвестного раствора (это зависит от количества имеющейся в наличии жидкости) и переносят в пробирку из стекла „пирекс“ или какого-нибудь другого тугоплавкого стекла (размеры пробирки: диаметр—

1,5 см, длина — 15 см). Не рекомендуется брать легкоплавкое стекло, так как оно может выщелачиваться. Отмеренное количество раствора индикатора осторожно прибавляют в пробирку пипеткой емкостью в 1 мл с делениями в 0,01 мл. Как правило, 0,1 или 0,2 мл 0,05-проц. раствора индикатора вполне достаточно для 10 мл испытуемой жидкости. Затем то же самое производят с несколькими буферными растворами (от 4 до 6),  $pH$  которых меньше  $pH$  неизвестного раствора. Если употребляют одноцветные индикаторы, то особенно важно прибавлять к неизвестному раствору и к буферным растворам точно одинаковые количества индикатора и иметь пробирки строго одного и того же внутреннего диаметра.

Лучшим способом определения окраски является наблюдение ее на белом фоне при прохождении света через всю длину пробирки. Можно использовать подходящий колориметр, хотя это не обязательно при обычной работе. Растворы сравнения должны быть взяты в таком количестве, чтобы окраска неизвестного раствора лежала между двумя окрасками серии буферного раствора, а не вне ее. Если взятые буферные растворы отличаются друг от друга величиной  $pH$  порядка 0,2, то  $pH$  неизвестного раствора легко может быть установлен с точностью, равной примерно 0,1, а при некотором навыке — даже до 0,05. С буферными растворами,  $pH$  которых отличаются друг от друга на 0,1 или меньше, ошибка опыта может быть доведена до 0,01 — 0,02. Если возможно, следует выбрать такие индикаторы, величины показателей которых ( $-\lg K_1$ ) того же порядка, что и  $pH$  испытуемого раствора. В этих пределах окраска индикатора чрезвычайно чувствительна даже к небольшому изменению  $pH$ . Если  $pH$  раствора лежит ближе к концу интервала перехода окраски индикатора, окраска изменяется сравнительно с меньшей чувствительностью при небольшом изменении  $pH$ .

**3. Колориметрическое измерение без буферных растворов.** В гл. II было доказано, что зависимость между окраской какого-нибудь кислого индикатора и концентрацией водородных ионов раствора выражается следующим уравнением:

$$[H^+] = \frac{[HI]}{[I^-]} K_1 \quad (1)$$

или

$$pH = \lg \frac{[I^-]}{[HI]} + pK_I. \quad (2)$$

$K_I$  представляет собой константу для любого индикатора. Если удастся в испытуемом растворе приблизительно определить соотношение между кислой формой индикатора и щелочной, величина  $pH$  может быть вычислена согласно уравнению (2). Следовательно, на этом основании возможно установить  $pH$  раствора без применения буферных растворов. С экспериментальной точки зрения желательно различать приемы, основанные на применении одноцветных и двухцветных индикаторов.

а) *Двухцветные индикаторы.* Жиллеспи [3] предлагает следующие простые технические приемы. Он устанавливает

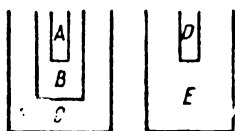


Рис. 1. Биколориметр Жиллеспи.

в компараторе (см. рис. 3, стр. 65) две пробирки, одна из которых содержит некоторое количество (предположим,  $a$  капель) данного индикатора, нацело превращенного в его кислую форму, а другая —  $10-a$  капель индикатора, полностью перешедшего в свою щелочную форму. Изменяя  $a$  от 1 до 9, получают парные пробирки, содержащие  $[HI]$  и  $[I^-]$ , соотношения которых изменяются в пределах от 1:9 до 9:1. Если одинаковые объемы двух растворов сравнения и испытуемого раствора, к которому прибавлены 10 капель того же индикатора, рассматриваются через их одинаковую толщину, простое сравнение окраски испытуемого раствора с окраской различных пар кислотных и щелочных растворов индикатора даст соотношение между кислотной и щелочной формами индикатора в испытуемом растворе. Вместо того чтобы работать с каплями, предпочтительно измерять количества индикатора (0,01—0,02-проц.) пипеткой объемом в 1 мл, градуированной на 0,01 мл. Для увеличения точности определения можно взамен пары опытных пробирок пользоваться биколориметром. Схема биколориметра дана на рис. 1.

$A$  и  $C$  неподвижны;  $B$  движется по градуированной шкале, по которой производят отсчет при помощи стрелки, нахо-

дящейся на  $B$ . Стрелка может двигаться примерно на 100 делений шкалы. Подкисленный индикаторный раствор соответствующей крепости помещается в  $B$ , щелочной раствор равной крепости — в  $C$ . Испытуемый раствор помещается в  $E$ , и к нему прибавляется достаточное количество индикатора, чтобы его концентрация была та же, что в  $B$  и  $C$ . Тогда  $B$  двигают до тех пор, пока окраски не совпадут; отсчитав показание шкалы, находят отношение кислотной окраски к щелочной. Если испытуемый раствор окрашен или мутный, то им заполняют маленькую пробирку  $A$ . В этом случае равное ему количество воды наливают в  $D$  (см. измерение  $pH$  в окрашенных растворах, стр. 64). Другой принцип, который оказался также применимым для конструкции биколориметра, заключается в том, что два клинообразных сосуда одинакового размера спаяны или сцементированы друг с другом. Один сосуд заполнен кислотным раствором индикатора, другой — щелочным раствором того же индикатора той же концентрации. Эти сосуды установлены в колориметре в таком положении, что они могут двигаться вверх и вниз; это дает возможность наблюдать через окуляр разные соотношения между кислотой и щелочной формами и одновременно замечать узкие, резко выделяющиеся сегменты раствора. На одной стороне этого простого прибора помещена шкала, по которой можно видеть отношение кислотной формы к щелочной при любом положении пары клиньев. Исследуемый раствор наливается в цилиндр с плоскими стенками или в какую-нибудь ячейку; к нему прибавляется достаточное количество индикатора для получения той же интенсивности окраски, какая наблюдается в приборе с двумя клинообразными сосудами. Окраски сравниваются на белом фоне. В литературе описаны другие методы, более или менее применимые в обычной работе, где изменение окраски различных индикаторов имитировано подходящими смесями растворов стойких неорганических окрашенных солей или окрашенными стеклянными пластинками. Подробностей можно найти в специальных книгах по определению  $pH$  (см. Кларк, Кольтгоф, Бриттон). Наконец, следует отметить, что отношение кислотной формы к щелочной можно определить с большой точностью при помощи спектрофото-

метрических измерений. Этот метод, очень ценный для специальных исследований, не разработан, однако, в достаточно упрощенной форме, чтобы оправдать его применение в обычной практической работе. Кроме того, всегда надо помнить, что хотя колориметрический метод может быть доведен до большого совершенства, все же он остается менее удовлетворительным, чем потенциометрический, ввиду неопределенности, присущей принципу самой процедуры (см. стр. 64).

Для приготовления индикатора, нацело превращенного в кислую форму, водные растворы бромкрезолового зеленого, хлорфенолового красного, метилового красного, бромтимолового синего, фенолового красного или крезолового красного требуемой концентрации могут быть подкислены уксусной кислотой таким образом, чтобы концентрация кислоты получилась примерно 0,1-н. Они будут полностью в щелочной форме, если прибавить столько карбоната натрия к водному раствору, чтобы концентрация соли получилась примерно от 0,01 до 0,02-н. Метиловый оранжевый и бромфеноловый синий в соляной кислоте, примерно 0,01-н. концентрации, полностью превращаются в кислую форму, между тем как в 0,01-н. растворе карбоната или бикарбоната натрия они находятся в щелочной форме. Тимоловый синий имеет два интервала перехода окраски: один — в кислой области, между  $pH = 1,2$  и  $2,8$ ; другой — в щелочной, между  $pH = 8,0$  и  $9,6$ , с переходом от желтого к синему. Для определения  $pH$  вблизи  $pH = 2$  кислую форму индикатора получают подкислением раствора таким количеством соляной кислоты, чтобы концентрация кислоты получилась примерно 0,25-н. Для каждого анализа нужно брать свежеприготовленный раствор. В 1-проц. примерно растворе однозамещенного фосфата калия индикатор нацело превращен в желтую форму. Можно считать, что при проведении измерения в области  $pH$  около 9 индикатор в однозамещенном фосфате калия превращен в кислую форму, между тем как индикатор находится полностью в щелочной форме (синий цвет) в растворе карбоната натрия примерно 0,05-н. концентрации.

В начале этого параграфа было упомянуто, что если известен  $pK_1$  и установлено соотношение между кислой и

щелочной формами индикатора в испытуемом растворе, pH может быть вычислен по уравнению:

$$pH = \lg \frac{[I^-]}{[HI]} + pK_I.$$

В следующей таблице приведены наиболее надежные значения  $pK_I$  [4]. Указанные константы относятся к температуре 20°; там, где это необходимо, отмечено влияние температуры на величину константы. Позже будет доказано (стр. 68), что константы индикаторов являются также функцией от концентрации электролитов в растворе. Даны также значения  $pK$  при разных ионных силах натриевых и калиевых солей. Если количество и качество соли в испытуемом растворе приблизительно известны, из таблицы можно выбрать надлежащий индикаторный показатель  $pK_I$ .

б) *Одноцветные индикаторы.* Экспериментальная работа может быть упрощена применением одноцветных индикаторов, одна форма которых бесцветна, а другая — окрашена. Этот способ разработан Михаэлисом и сотрудниками (1920) и с того времени усовершенствован другими исследователями. Например, если окраска 11 мл испытуемого раствора, содержащего 1 мл индикатора, совпадает с окраской 11 мл щелочного раствора, содержащего 0,5 мл того же раствора индикатора в его щелочной форме, то легко заключить, что в испытуемом растворе 50% индикатора перешло в щелочную форму и 50% присутствует в кислой форме; следовательно:

$$pH = \lg \frac{[I^-]}{[HI]} + pK_I = pK_I.$$

В общем, если мы определили концентрацию  $c$  щелочной формы, а общая концентрация индикатора в испытуемом растворе равна  $a$ , тогда

$$pH = \lg \frac{c}{a-c} + pK_I.$$

Определение можно производить в любом простом колориметре или даже в пробирках одинакового диаметра. В одну пробирку, содержащую необходимое количество



**Величины  $pK_1$  двухцветных индикаторов при 20°  
и при разных ионных силах**

Индикатор	$pK_1$ при ионной силе, равной нулю, и при разных температурах	$pK_1$ при ионной силе:			
		0,01	0,05	0,1	0,5
Тимоловый синий (кислая область) . . . . .	1,65 (15—30°)	—	1,65	1,65	1,65
Метиловый оранжевый <sup>1</sup> . . . . .	3,46—0,014 ( $t$ —20°)	3,46	3,46	3,46	3,46
Бромфеноловый синий . . . . .	4,10 (15—20°)	4,06	4,00	3,85	3,75 (KCl)
Бромкрезоловый зеленый . . . . .	4,90 (15—30°)	4,80	4,70	4,66	4,50 (KCl) 4,42 (NaCl)
Метиловый красный <sup>1</sup> . . . . .	5,00—0,006 ( $t$ —20°)	5,00	5,00	5,00	5,00
Хлорфеноловый красный . . . . .	6,25—0,005 ( $t$ —20°)	6,15	6,05	6,00	5,9 (KCl) 5,85 (NaCl)
Бромкрезоловый пурпуровый . . . . .	6,40—0,005 ( $t$ —20°)	6,28	6,21	6,12	5,9 (KCl) 5,8 (NaCl)
Бромтимоловый синий . . . . .	7,30 (15—30°)	7,19	7,13	7,10	6,9 (KCl) 6,8 (NaCl)
Феноловый красный . . . . .	8,00—0,007 ( $t$ —20°)	7,92	7,84	7,81	7,6 (KCl) 7,5 (NaCl)
Тимоловый синий <sup>1</sup> . . . . .	9,20 (15—30°)	9,01	8,95	8,90	

<sup>1</sup> Метиловый оранжевый, метиловый красный и тимоловый синий (кислая область) отличаются тем преимуществом, что их константы мало подвержены влиянию присутствующих электролитов вплоть до полной силы, равной 0,5.

испытуемого раствора (например, 10 мл), прибавляют пипеткой отмеренный объем (предпочтительно 1 мл) раствора подходящего индикатора. Во вторую пробирку, содержащую примерно 9 мл 0,1-н. раствора карбоната натрия, прибавляют такой объем индикаторного раствора (точно отмеренный пипеткой на 1 мл или микробюреткой с делениями на 0,01 мл), чтобы возникшая окраска приблизительно совпала с окраской в первой пробирке. Объем

жидкости во второй пробирке затем доводят до объема жидкости в первой пробирке. Производят еще другие испытания с большим или меньшим количеством индикатора до тех пор, пока не получится полное совпадение окрасок. Тогда взятое количество индикатора соответствует той части 1 *мл* индикатора, прибавленного к испытуемому раствору, которая перешла в щелочную форму. Если только незначительная часть индикатора (от 5 до 10%) перешла в щелочную форму, то точность испытания можно до некоторой степени повысить, подгоняя окраску испытуемого раствора к окраске раствора индикатора, в десять раз более разбавленного, чем стандартный раствор индикатора.

В следующей таблице даны значения  $pK_1$  для одноцветных индикаторов. Здесь указаны также влияния ионной силы и температуры. Можно готовить 0,04-проц. водные растворы динитрофенолов и *p*-нитрофенола; *m*-нитрофенол менее окрашен в щелочной среде: поэтому лучше из него готовить 0,1-проц. раствор. Нитрофенолы в кислой среде бесцветны, а в щелочной форме они желты. Могут быть приготовлены 0,02-проц. растворы метоксифенилкарбинолов в 60-проц. спирте. Они представляют собой слабые щелочи, катион которых красный, в щелочной же форме они бесцветны. Хинальдиновый красный оказался удобным при физиологических работах; 0,03-проц. раствор в 50-проц. спирте может долго сохраняться. В кислой среде индикатор бесцветен, а в щелочной имеет красный цвет. Пинахром (М) (таблица Шульца, № 611) представляет собой *p*-этоксихинальдин-*p*-этоксихинолин-этилцианин; он ведет себя как щелочь, которая бесцветна в кислой среде и дает красную окраску в щелочной среде. В воде очень слабо растворим, но растворяется в соляной кислоте, давая бесцветный раствор. Запасной раствор может быть приготовлен нейтрализацией основной группы соляной кислотой (молекулярный вес 518); 100 *мг* индикатора растворяют в 40 *мл* спирта, прибавляют 1,9 *мл* 0,1-н. раствора соляной кислоты и объем раствора доводят водой до 100 *мл*. Раствор имеет слабую фиолетовую окраску; его сохраняют в склянках из стекла „пирекс“. Пинахром не меняет своей окраски моментально; после прибавления

индикатора к испытуемому раствору надо подождать по крайней мере две минуты, прежде чем производить сравнение. Щелочные растворы индикатора (для сравнения) не могут сохраняться долго, так как они неустойчивы. Красное свободное основание очень мало растворимо в воде, и после непродолжительного стояния в растворе появляется осадок.

Для приготовления щелочного раствора для сравнения определенное количество индикатора тщательно смешивают с раствором карбоната натрия с концентрацией приблизительно 0,01-н.; взбалтывания пробирки надо избегать. Растворы для сравнения могут храниться в течение одного часа, но не больше.

Для измерения к 10 мл испытуемого раствора прибавляют 1 мл 0,01-проц. раствора индикатора (см. выше). Окраску сравнивают с окраской стандартных растворов, содержащих известные количества 0,002-проц. индикатора в 0,01-н. растворе карбоната [5].

Фенолфталеин также является одноцветным индикатором, одновалентный анион и недиссоциированная форма которого бесцветны, между тем как двувалентный анион интенсивно красного цвета. Простое вычисление  $pH$  из отношения концентрации окрашенной формы к неокрашенной здесь неприменимо, ввиду того, что первая и вторая степени диссоциации фенолфталеина перекрывают друг друга. Поэтому Михаэлис и Гнемант [6] дают эмпирическую таблицу для этого индикатора.

**4. Окрашенные растворы: компенсация за счет собственной окраски.** Если окраска испытуемого раствора очень интенсивна, колориметрический метод никогда не даст удовлетворительных результатов; и даже если раствор только слабо окрашен, неприменим прямой метод уравнивания окрасок путем прибавления индикатора к прозрачному стандартному буферному раствору. Тем не менее это препятствие можно преодолеть простым способом. Предположим, что буферный и окрашенный растворы имеют одинаковый  $pH$ . При прибавлении подходящего индикатора они не будут показывать одинаковую окраску, так как испытуемый раствор уже содержит некоторое окрашенное

**Значения  $pK_I$  одноцветных индикаторов при 20°  
и при разных ионных силах**

Индикатор	$pK_I$ при ионной силе, равной нулю $A=t-20$	$pK_I$ при ионной силе:			
		0,01	0,05	0,1	0,5
2, 4, 2', 4', 2''-пентаметокситрифенилкарбинол <sup>1</sup> . . . . .	1,86+0,008 A	—	1,86	1,86	
Хинальдиновый красный . . . . .	2,63—0,007 A	2,80	—	2,90	3,10
2, 4, 2', 4', 2'', 4''-гексаметокситрифенилкарбинол . . . . .	3,32+0,007 A	—	3,32	3,32	(KCl)
$\beta$ -Динитрофенол (1-окси-2,6-динитробензол) . . . . .	3,70—0,006 A	—	3,95	3,90	3,80 (KCl)
$\alpha$ -Динитрофенол (1-окси-2,3-динитробензол) . . . . .	4,10—0,006 A	—	3,95	3,90	3,80 (KCl)
$\gamma$ -Динитрофенол (1-окси-2,5-динитробензол) . . . . .	5,20—0,0045 A	—	5,12	5,10	5,00 (NaCl)
2, 4, 6, 2', 4', 2'', 4''-гептаметокситрифенилкарбинол . . . . .	—	—	5,90	5,90	7,64 (KCl)
Пинахром . . . . .	7,34—0,013 A	7,34	—	7,47	
<i>p</i> -Нитрофенол . . . . .	7,00—0,011 A	—	8,30	8,25	8,15 (NaCl)
<i>m</i> -Нитрофенол . . . . .	8,35—0,01 A	—	8,30	8,25	8,15 (NaCl)

<sup>1</sup> Свойства метокситрифенилкарбинолов см. Н. Lund, J. *Am. Chem. Soc.*, **49**, 1346 (1927); J. M. Kolthoff, J. *Am. Chem. Soc.*, **49**, 1218 (1927).

вещество. Если эффекты окраски аддитивны, затруднение, вызванное окраской испытуемого раствора, может быть устранено применением простого принципа *компаратора Вальполя* [7] и так наз. *блок-компаратора*.

*Компаратор Вальполя* (рис. 2). Внутренняя поверхность окрашена в черный цвет. Плоскостонные ячейки компаратора наполнены до одинаковой высоты разными жидкостями. Свет проходит через эти растворы либо от отражающей поверхности, либо от подходящего прямого осветителя, установленного снизу аппарата. Ячейка, содер-

жащая буферный раствор и индикатор, заменяется другими до тех пор, пока не будет достигнуто уравнивание окрасок.

**Блок-компаратор** (Гурвич, Мейер и Остенберг [8]). Этот простой прибор должен быть в распоряжении каждого экспериментатора в области

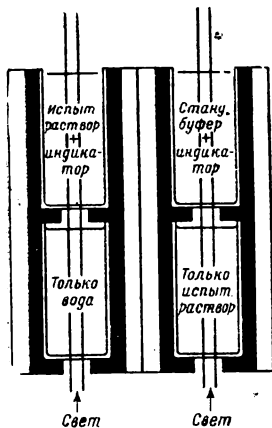


Рис. 2. Компаратор Вальполя.

позади них — пробирки, наполненные только окрашенным испытуемым раствором.

Если для окрашенных растворов применяют метод Жиллеса (см. стр. 56), то желательно иметь три ряда по три углубления (один за другим) для компенсации окраски.

Предложенный компаратор может также применяться для слабо мутных растворов, но тогда надо проводить наблюдение только сравнительно тонких слоев жидкости.

### 5. Источники ошибок в колориметрическом методе.

(а) **Слабозабуферные растворы.** Как мы уже видели, кислотно-щелочные индикаторы ведут себя, как вещества со слабыми кислотными или щелочными свойствами, и, следовательно, они имеют тенденцию изменять  $pH$ , когда их прибавляют к слабозабуферным или незабуферным растворам. Так как молярная концентрация индикаторов при колориметрических работах составляет  $10^{-5}$  —  $10^{-6}$ , то

в деревянном бруске сделаны три пары углублений, параллельных друг другу и достаточно широких, чтобы вставлять туда пробирки. Перпендикулярно этим углублениям проходят три канала меньшего диаметра, которые пересекают насквозь стенки каждой пары широких углублений; через эти каналы можно наблюдать пробирки. Стенки углублений и каналов окрашены в неотражающий черный цвет. Одна из центральной пары пробирок содержит испытуемый раствор плюс индикатор, а другая — чистую воду. В передние боковые углубления помещают пробирки с буферными растворами плюс индикатор,

*кислотная* или *щелочная* ошибка индикатора будет заметной только в растворах с крайне слабым буферным действием. На практике часто приходится иметь дело с такими растворами; например, при измерении  $pH$  чистой воды или растворов нейтральных солей в чистой воде,

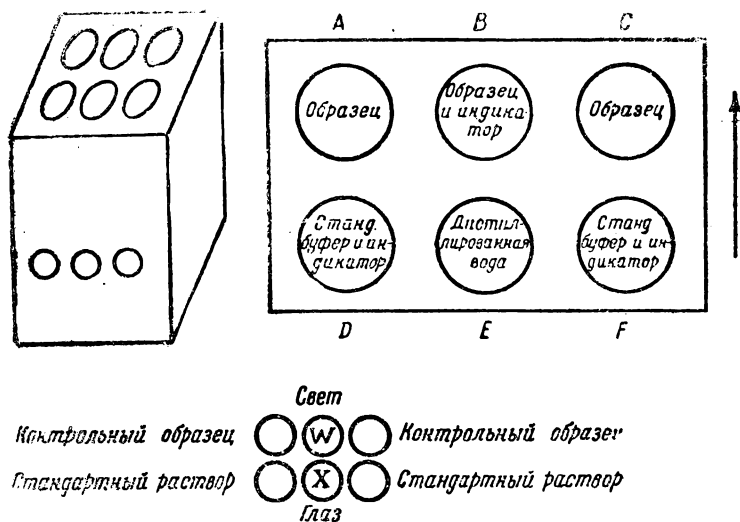


Рис. 3. Компаратор

крайне слабых кислот и оснований в воде и т. п. Предположим, что к 10 мл чистой воды ( $pH = 7,0$  при  $24^\circ$ ) прибавлено 0,1 мл 0,04-проц. раствора метилового красного. Этот краситель имеет индикаторную константу  $\sim 10^{-5}$ , и очень просто рассчитать, что прибавление вышеуказанных следов метилового красного изменит  $pH$  воды от 7,0 до 5,0. На самом деле можно доказать, что это именно так; авторы наблюдали окраску, соответствующую  $pH$  буферной смеси, равному 5,1.

Легко понять, что при измерении  $pH$  слабобуферных растворов надежные результаты можно получить только тогда, когда прибавленный индикаторный раствор

имеет тот же самый  $pH$ , что и испытуемый раствор. Фоу-сет и Экри [9] называют такие индикаторные растворы *регу-лированными* или *изогидрическими*.

Но тут возникает проблема: как можно выбрать изогидрический индикаторный раствор, если  $pH$  испытуемого раствора не известен? К счастью, этот вопрос можно разрешить эмпирическим путем. Теоретически [10] доказано и практически проверено, что  $pH$ , измеренный в незабуференном растворе, не зависит от общего количества прибавленного индикатора, *когда индикаторный раствор изогидричен*. Если прибавленный индикаторный раствор имеет более кислую реакцию, чем испытуемый, то с повышением концентрации индикатора получаются пониженные значения  $pH$ . С другой стороны, если индикаторный раствор более щелочной, то найденные значения  $pH$  увеличатся с повышением концентрации индикатора. Разумное применение этой простой закономерности дает нам возможность разрешить проблему измерения  $pH$  незабуференных растворов. Рассмотрим самую трудную проблему — измерение  $pH$  чистой, свободной от углекислоты воды. (Естественно, опыты надо производить при таких условиях, чтобы углекислота воздуха не имела доступа во время измерения.) В предварительных опытах было найдено, что  $pH$  чистой воды близок к 7 (6,5—7,5); следовательно, надо применить какой-нибудь индикатор, имеющий интервал перехода окраски в пределах этой области, например бромтимоловый синий. Для обычных работ готовят раствор этого индикатора, нейтрализуя сильную сульфоновую группу гидроокисью натрия (см. стр. 41). Однако сульфоталеин проявляет свои индикаторные свойства при нейтрализации одновалентного аниона  $HI^-$  (желтого цвета) до двувалентного аниона  $I^{2-}$  (синий). Раствор одновалентной соли имеет  $pH$  меньше 7,00, и, следовательно, если прибавлять все возрастающие количества этого раствора к чистой воде, должно наблюдаться падение  $pH$ . Это экспериментально подтверждается. Был приготовлен раствор бромтимолового синего, содержащий 0,1% индикатора, при отношении одновалентного аниона к двувалентному 96:4. При добавлении 0,1 мл этого индикаторного раствора к 15 мл чистой воды было найдено

$pH = 6,37$ ; с 0,3 *мл* раствора  $pH = 6,25$ ; с 0,5 *мл* — 5,95. С другой стороны, когда был применен индикаторный раствор той же крепости, но содержащий одновалентный и двувалентный анионы в отношении 4:96,  $pH$  был найден равным 7,68 после прибавления к 15 *мл* воды 0,1 *мл* индикатора; с 0,3 *мл* индикатора  $pH$  равнялся 7,80 и с 0,5 *мл* — 8,00. Эмпирически было установлено, что раствор индикатора, содержащий одновалентный и двувалентный анионы в отношении 65:35, является изогидричным чистой воде. С 0,1, 0,3 и 0,5 *мл* раствора индикатора  $pH$  соответственно был найден в пределах 6,78—6,76. (Вследствие разницы между содержанием электролитов в воде и в буферном растворе, применяемом для сравнения, найденные экспериментальным путем значения  $pH$  должны быть исправлены с точки зрения солевого эффекта, и тогда получится  $pH$  от 7,03 до 7,01 [см. ниже п. 6]).

Проблема измерения  $pH$  в незабуференных и слабозабуференных растворах может быть разрешена подобным же образом. В первую очередь определяется приближенное значение  $pH$  испытуемого раствора, чтобы можно было выбрать подходящий индикатор или индикаторы. Приготавливают два раствора индикатора: один, содержащий кислую форму (для сульфоталеинов — одновалентный анион), и другой, содержащий щелочную форму индикатора. Приготавливают также смесь, содержащую обе формы в равных порциях, и последовательно производят измерение при возрастающих количествах индикатора. Если  $pH$  повышается с возрастанием количества индикатора, смесь имеет слишком щелочную реакцию, поэтому приготавливают другую смесь, содержащую кислую и щелочную формы, например в отношении 75:25. Если же индикаторная смесь 1:1 оказалась слишком кислой, обе формы должны быть смешаны в отношении 25:75 и измерение повторено. Только изогидричная смесь даст результаты, которые не будут изменяться с изменением количества прибавленного индикатора.

Надо помнить, что эти индикаторные смеси неустойчивы при хранении; они должны быть свежо приготовлены каждый раз перед опытом.



б) *Солевой эффект*. В начале этой главы было установлено, что колориметрическое измерение  $pH$  основано на том факте, что если какой-либо индикатор в двух растворах дает одну и ту же окраску,  $pH$  этих двух жидкостей один и тот же. Строго говоря, это положение не совсем правильно потому, что во всех наших количественных выражениях равновесий мы пользовались величинами *концентрации* компонентов вместо *активностей*. В гл. I, п. 2, было упомянуто, что константа равновесия определяется активностью реагирующих компонентов, но не их концентрацией. Если мы выразим константу ионизации какой-нибудь кислоты, подобно индикаторной кислоте, то  $K_I$  в выражении

$$K_I = \frac{a_{H^+} \cdot a_{I^-}}{a_{HI}} \quad (3)$$

будет действительно постоянной ( $a$  выражает активность входящих компонентов); ее величина не зависит от присутствия солей.

С другой стороны,  $K_I$  в выражении

$$K_I = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]}$$

не является постоянной при содержании различных электролитов в растворе, так как коэффициент активности входящих компонентов изменяется с изменением ионной силы.

Потенциометрические измерения при помощи водородного или хингидронного электродов дают нам значение активности водородных ионов — величину  $a_{H^+}$ , и поэтому при колориметрическом определении желательно найти то же самое значение. Величины  $pH$  разных буферных растворов (см. стр. 50) определены с помощью водородного электрода, и, следовательно, они *в действительности являются значениями  $pH$* . При определенной активности водородных ионов равновесие в растворе какого-нибудь индикатора типа HI определяется следующим выражением [см. уравн. (3)]:

$$\frac{a_{HI}}{a_{I^-}} = \frac{a_{H^+}}{K_I} \quad (4)$$

Если  $f_0$  представляет собой коэффициент активности недиссоциированной индикаторной кислоты и  $f_1$  — то же самое для ионов, уравнение (4) может быть написано в следующей форме:

$$\frac{f_0[\text{HI}]}{f_1[\text{I}^-]} = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_I} \quad (5)$$

Окраска индикатора определяется соотношением концентраций, но не активностей  $[\text{HI}]$  и  $[\text{I}^-]$ :

$$\frac{[\text{HI}]}{[\text{I}^-]} = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_I} \cdot \frac{f_1}{f_0} \quad (6)$$

В гл. 1, п. 2, мы видели, что коэффициент активности какого-нибудь иона падает с увеличением ионной силы раствора, между тем как коэффициент активности недиссоциированных молекул, как правило, увеличивается. Последним эффектом, однако, мы пока будем пренебрегать.

Предположим, что к равным объемам двух растворов, которые имеют один и тот же  $\text{pH}$ , но разные ионные силы, прибавляют равные количества кислотного индикатора HI. Тогда обычно окраска индикатора в обоих растворах получается не одна и та же. Если отношение  $[\text{HI}]:[\text{I}^-]$  в растворе 1 с ионной силой  $\mu_1$  обозначим  $R_1$  и отношение этих же компонентов в растворе 2 с ионной силой  $\mu_2$  —  $R_2$ , то, исходя из выражения (6), находим:

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{f_1}{f_0}\right)_1 : \left(\frac{f_1}{f_0}\right)_2 \propto \frac{(f_1)_1}{(f_1)_2} \quad (7)$$

В выражении (7)  $(f_1)_1$  относится к коэффициенту активности  $\text{I}^-$  в растворе 1 и  $(f_1)_2$  — в растворе 2. Если раствор 1 имеет меньшую ионную силу, чем раствор 2, отношение  $(f_1)_1:(f_1)_2$  и, следовательно,  $R_1:R_2$  будет больше 1. Это означает, что индикатор имеет более кислую окраску в растворе 1, чем в растворе 2, хотя оба раствора имеют один и тот же  $\text{pH}$ . С щелочным индикатором, в противоположность кислотному, будет наблюдаться обратное явление.

Отсюда понятна неправильность утверждения, что два раствора, которые сообщают какому-нибудь кислотному

индикатору одну и ту же окраску, имеют один и тот же  $раН$ . Рассмотрим снова наши два раствора с ионными силами, равными  $u_1$  и  $u_2$ . Если кислотный индикатор имеет одну и ту же окраску в обоих растворах, то из уравнения (5) следует, что

$$\frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} = \left(\frac{f_0}{f_1}\right)_1 : \left(\frac{f_0}{f_1}\right)_2 = \frac{(f_1)_2}{(f_1)_1}$$

Если раствор 1 имеет меньшую ионную силу, то  $(a_{H^+})_1$  будет меньше  $(a_{H^+})_2$ , когда кислотный индикатор имеет одну и ту же окраску в обоих растворах, или  $раН$  раствора 1 будет больше, чем тот же самый показатель раствора 2. Иначе говоря, полученная экспериментально величина  $раН_1$  слишком мала.

При колориметрических измерениях  $рН$ , как правило, пользуются буферными растворами с ионной силой от 0,05 до 0,1. Если индикатор в испытуемом растворе имеет ту же самую окраску, что и в каком-нибудь буферном растворе, то их  $раН$  равны между собою только тогда, когда оба раствора имеют одну и ту же ионную силу. Если применяется кислотный индикатор и ионная сила испытуемого раствора меньше ионной силы буферного раствора, то найденный при колориметрическом измерении  $раН$  слишком мал, и должна быть введена поправка (она должна быть прибавлена) вследствие разности между ионными силами буферной смеси и испытуемого раствора. Эта поправка, названная *солевой поправкой*, в первую очередь зависит от ионной силы буферного раствора, взятого для сравнения. Поскольку ионная сила обычных буферных растворов порядка 0,1, в нижеследующей таблице мы приводим *солевые поправки*, относящиеся к данной ионной силе. Однако солевая поправка не зависит только от разницы ионных сил буферной смеси и испытуемого раствора, но также и от природы присутствующих ионов и индивидуальных свойств индикатора<sup>[11]</sup>. Теоретически солевая поправка для индикатора, кислая форма которого является одновалентным анионом, а щелочная форма двухвалентным анионом (сульфофталейны, фенолфталейн), должна быть больше, чем для индикатора, кислая форма которого представляет собою

незаряженную молекулу, а щелочная форма — одновалентный анион (мононитрофенолы). Для метилового оранжевого и метилового красного солевой ошибкой можно пренебречь ввиду гибридной природы диметиламиноазобензол-сульфоновой кислоты и диметиламиноазобензол-карбоновой кислоты. Следовательно, эти индикаторы имеют определенные преимущества при колориметрическом измерении pH. В помещенной ниже таблице приведены солевые поправки для различных индикаторов в растворах с разной ионной силой. Предполагается, что сравнение производят с буферными растворами с ионной силой 0,1.

Положительная поправка (+) означает, что эта величина должна быть прибавлена к экспериментально найденной величине; отрицательный знак (—) означает, что ее необходимо вычесть, если сравнение производится с буфером, ионная сила которого равна 0,1.

**Пример.** Колориметрически найдено, что буферный раствор уксусная кислота — ацетат натрия с содержанием ацетата, равным 0,005-н. имеет  $pH = 4,8$ ; при этом был применен бромкрезоловый зеленый в качестве индикатора и какой-нибудь обычный буферный раствор для сравнения. Тогда исправленный pH будет  $4,8 + 0,13 = 4,93$ . К другому разбавленному буферу, уксусная кислота — ацетат натрия, прибавлен 0,5-н. раствор хлористого натрия (что понижает его pH). Используя тот же индикатор, нашли  $pH = 4,80$ . Тогда исправленный pH будет  $4,8 - 0,16 = 4,64$ . Следует подчеркнуть, что при более высокой ионной силе (выше 0,1) природа присутствующего иона имеет относительно большее влияние на поправку, и, следовательно, результат колориметрического измерения будет менее надежным.

Наконец, несколько слов следует сказать о величинах  $pK_I$  индикаторов, приведенных в таблице на страницах 60 и 63. Там было указано, что  $pK_I$  является функцией ионной силы. В соответствии с уравнением (6)

$$\frac{[HI]}{[I^-]} = a_{H^+} \frac{f_1}{f_0} \frac{1}{K_I} \quad (\text{одноосновный кислотный индикатор}), \quad (6)$$

между тем как при вычислении pH в колориметрических измерениях мы *допускали*, что

$$\frac{[HI]}{[I^-]} = \frac{a_{H^+}}{K'_I}. \quad (8)$$

**Солевые поправки для индикаторов при разных ионных силах**  
(Ионная сила используемого для сравнения буферного раствора равна 0,1)

Ионная сила	Т. С.	М. О.	Б. Ф. С.	Б. К. З.	М. К.	Х. Ф. К.	Б. Г. С.	Ф. К.	Т. С.	Ф. Ф.	Т. Ф.
0,0025	—	— 0,04	+ 0,15	+ 0,21	0,00	—	+ 0,14	+ 0,14	—	—	—
0,005	—	— 0,04	+ 0,14	+ 0,18	0,00	+ 0,15	+ 0,12	+ 0,12	+ 0,16	+ 0,18	—
0,01	0,00	— 0,02	+ 0,14	+ 0,16	0,00	+ 0,13	+ 0,11	+ 0,11	+ 0,12	+ 0,12	+ 0,11
0,02	0,00	0,00	+ 0,13	+ 0,14	0,00	+ 0,12	+ 0,07	+ 0,07	+ 0,09	+ 0,10	+ 0,09
0,05	0,00	0,00	+ 0,10	+ 0,05	0,00	+ 0,05	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,05	+ 0,05	+ 0,05
0,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5 (KCl)	0,00	0,00	— 0,10	— 0,12	0,00	— 0,16	— 0,20	— 0,20	— 0,12	— 0,16	— 0,19
0,5 (NaCl)	0,00	0,00	— 0,18	— 0,16	0,00	— 0,19	— 0,23	— 0,29	— 0,19	— 0,21	—

Т. С. — тимоловый синий в его кислом интервале (рН 1,3 — 2,8);  
М. О. — метиловый оранжевый;  
Б. Ф. С. — бромфеноловый синий;

Б. К. З. — бромкрезоловый зеленый;  
М. К. — метиловый красный;  
Х. Ф. К. — хлорфеноловый красный;  
Б. Г. С. — бромтимоловый синий;

Ф. К. — феноловый красный;  
Ф. Ф. — фенолфталеин;  
Т. Ф. — тимолфталеин;

Однако  $K'_1$  в уравнении (8) непостоянна, так как  $f_1:f_0$  [уравн. (6)] изменяется с изменением ионной силы, и легко заметить, что для кислотных индикаторов  $K'_1$  [уравн. (8)] повышается с увеличением содержания электролитов в растворе. т. е.  $pK'_1$  уменьшается (см. также 7-й раздел гл. I).

в) *Белковый эффект*. Серенсен показал впервые, что присутствие белков делает колориметрическое определение  $pH$  затруднительным или вовсе невозможным. Эффект более или менее специфичен и зависит от качества присутствующего белка и применяемого индикатора. Как правило, положительно заряженный белок (кислая область от изоэлектрической точки) оказывает большее влияние, чем отрицательно заряженный белок (щелочная область от изоэлектрической точки). Положительно заряженные протеингидраты особенно влияют на диазо-индикаторы. С другой стороны, в растворах казеина и яичного белка с  $pH$  около 5 (вблизи изоэлектрической точки) метиловый красный дает надежные результаты [12].

Поэтому в присутствии белков рискованно вообще полагаться на данные, полученные колориметрическим методом, до тех пор, пока они не проверены потенциометрическим методом (водородный электрод).

г) *Другие факторы*. В коллоидных растворах (см. также вышеуказанный „белковый эффект“) равновесие индикатора может быть смещено вследствие специфической адсорбции либо кислой, либо щелочной формы индикатора. При таких условиях получаются абсолютно неверные значения для  $pH$  растворов. Например, если к мыльному раствору с  $pH$  около 11 (сильно щелочному в отношении фенолфталеина) прибавить нейтральный красный, появляется красноватая окраска вследствие адсорбции кислой формы индикатора коллоидными частицами жирной кислоты.

Также в присутствии тонкодисперсных частиц индикатор может приобретать окраску, не соответствующую  $pH$  раствора, вследствие поверхностной реакции. Удивительным примером может служить опыт с гидроокисью лантана: насыщенный раствор этого соединения в воде имеет  $pH=9,0$ . Если некоторое количество гидроокиси взбалтывать с водой

и прибавлять тимолфталейн, суспензия приобретает темно-синюю окраску, показывающую, что  $pH$  больше 10,5. Но это происходит потому, что индикатор, реагируя с гидроксильными ионами на поверхности гидроокиси, превращается в свою щелочную форму и остается адсорбированным, как таковой (синяя форма), на поверхности. Если дать суспензии осесть, то жидкость над осадком оказывается бесцветной.

Существует еще возможность изменения константы ионизации индикатора на поверхности раздела двух веществ. Реальность такого явления даже для поверхности раздела вода — воздух можно доказать следующим опытом: в растворе,  $pH$  которого равен приблизительно 2,6, тимоловый синий имеет желтовато-оранжевую окраску; при сильном встряхивании на воздухе окраска смеси приобретает красный цвет и образуется красная пена; при стоянии смесь приобретает свою первоначальную окраску. Индикатор имеет большую ионизационную константу на поверхности раздела воздух — вода, чем в водном растворе. При встряхивании с воздухом концентрация индикатора на поверхности раздела значительно возрастает, и эффект обнаруживается изменением окраски и образованием красной пены.

Вообще в присутствии тонкодисперсных веществ и в коллоидных растворах надо осторожно пользоваться результатами колориметрического метода. Крайне желательна проверка с водородным электродом. Больше того, рекомендуется колориметрическое определение повторить с индикатором, отличным по типу от первого. Например, если вначале употребляли какой-нибудь кислотный индикатор, то полезно повторять измерение с каким-либо щелочным индикатором.

Наконец, надо подчеркнуть, что данные констант индикаторов относятся исключительно к воде, употребляемой в качестве растворителя. Если к воде прибавлены органические растворители, например спирт или ацетон, то все константы равновесия изменяются. Если окраску индикатора в спирто-водной смеси сравнивают с окраской того же индикатора в водном буферном растворе, то одна и та же окраска вовсе не означает один и тот же  $pH$  (см. стр. 44) [13].

## ЗАДАЧИ НА ИНДИКАТОРЫ

1. Индикатор имеет индикаторную константу 5,00 ( $= -\lg K_1$ ). Чему равняется интервал перехода окраски, если 50% кислотной формы вызывают переход, наблюдаемый невооруженным глазом в присутствии 95% щелочной формы, и 100% щелочной формы — в присутствии 90% кислотной формы?

2. Бромфеноловый синий (кислотный индикатор) и метиловый оранжевый (щелочной индикатор) оба имеют переход окраски в  $10^{-4}$ -н. соляной кислоте. В какую сторону будут изменяться окраски индикаторов при нагревании, если константы ионизации индикаторов не будут изменяться? Подсчитайте, насколько изменится отношение кислотной формы индикаторов к щелочной при нагревании от 25 до 100° ( $K_w = 10^{-14}$  при 25° и  $10^{-12}$  при 100°), допуская, что это отношение при 25° равно 1:1?

3. В смеси воды и спирта константа ионизации бромфенолового синего в 10 раз меньше, чем в воде; при тех же условиях константа диссоциации метилового оранжевого в 10 раз больше. Определите чувствительность обоих индикаторов к водородным ионам, если кислотная форма обоих индикаторов в чистой воде едва заметна при  $[H^+] = 10^{-4}$ .

4. При добавлении 0,1 мл 0,1-проц. раствора фенолфталеина к 10 мл боратной буферной смеси было найдено, что 50% индикатора превращены в щелочную форму. Чему равна концентрация щелочной формы, если 0,2 и 0,5 мл индикаторного раствора добавлены соответственно к 10 мл буферных смесей?

5. Вычислите отношение кислотной и щелочной форм индикатора для кислотного индикатора с константой ионизации  $10^{-5}$  в буферных смесях с  $pH = 4,0, 4,5, 5,0, 5,3$  и  $6,0$ . В каких пределах  $pH$  вы будете применять этот индикатор при колориметрических определениях?

6. Значение  $pH$  одного раствора было определено при помощи бромкрезолового зеленого ( $pK_1 = 4,70$ ) в качестве индикатора без применения буферных растворов. Было найдено, что отношение желтой формы к синей равно 40:60. Чему равен  $pH$  раствора?

7. Для колориметрического определения  $pH$  без помощи буферных растворов при 25° ( $K_w = 10^{-14}$ ) был использован щелочной индикатор, красный в кислой и бесцветный в щелочной среде, с константой ионизации  $K_b$ , равной  $10^{-9}$  (не  $K_1$ ). К 10 мл испытуемого раствора прибавлен 1 мл 0,01-проц. раствора индикатора. При сравнении с растворами индикатора в 0,01-н. соляной кислоте найдено, что 0,4 мл из 1 мл прибавленного индикатора перешло в свою кислотную форму. Чему равна величина  $pH$  в растворе?

8. Вычислите изменение  $pH$  при нейтрализации следующих кислот (после прибавления 0%, 10%, 50%, 90%, 99%, 100% и 101% эквивалентного количества гидроокиси натрия), допуская,



что объем при нейтрализации не изменяется: 0,1-н. HCl, 0,01-н. HCl, 0,1-н. уксусной кислоты ( $K_a=1,8 \times 10^{-5}$ ), 0,1 M борной кислоты ( $K_a=10^{-9}$ ). Изобразите результаты графически, помещая значение  $pH$  на оси ординат и проценты нейтрализованной кислоты на оси абсцисс. На графике обозначьте стрелками области отчетливого перехода окраски метилового оранжевого (или бромфенолового синего), метилового красного (или бромкрезолового зеленого), фенолового красного и фенолфталеина (или тимолового синего). Какие индикаторы могут быть использованы для обнаружения количественной нейтрализации вышеуказанных кислот?

9. Вычислите отношение кислотной и щелочной форм индикатора при колориметрическом определении  $pH$  дистиллированной воды в равновесии с воздухом. Используйте метиловый красный и бромкрезоловый зеленый в качестве индикаторов;  $pK$  метилового красного равен 5,00; бромкрезолового зеленого — 4,90; воздух при нормальных условиях содержит 0,03 объемного процента углекислоты; коэффициент распределения двуокиси углерода между водой и воздухом равен 1; первая константа ионизации двуокиси углерода равна  $3 \times 10^{-7}$ .

10. К двум смесям фосфатного буфера с одинаковыми  $pH$  (или  $paH$ ), но имеющим: одна — ионную силу 0,01, а другая — 0,25, прибавлен бромтимоловый синий. Будет ли индикатор иметь одну и ту же окраску в обоих растворах? Если нет, какой из двух растворов будет показывать более щелочную окраску? Какой будет эффект, если взамен бромтимолового синего употребить щелочной индикатор ИОН?

### Литература

1. I. M. Kolthoff, J. J. Vleeschhouwer, *Biochem. Z.*, **179**, 410 (1922); **183**, 444 (1922).
2. I. M. Kolthoff, *Biochem. Z.*, **195**, 239 (1928).
3. L. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 742 (1920); *Soil Sci.*, **9**, 115 (1920).
4. I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1466 (1930).
5. I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1604 (1928).
6. L. Michaelis, A. Gyemant, *Biochem. Z.*, **109**, 165 (1920); I. M. Kolthoff, *Acid-Base Indicators*, p. 313.
7. Walpole, *Biochem. J.*, **24**, 40 (1910).
8. *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **13**, 24 (1915).
9. E. H. Fawcett, S. F. Acree, *J. Bact.*, **17**, 163 (1929); *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 78 (1930).
10. I. M. Kolthoff, T. Kameda, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 825 (1931).
11. *J. Phys. Chem.*, **32**, 1820 (1928).
12. W. M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, 3d ed., pp. 184, 185; I. M. Kolthoff, *Acid-Base Indicators*.
13. I. M. Kolthoff, *Acid-Base Indicators*.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ  $pH$ .  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

*Глава IV*

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ**

**1. Потенциал металлического электрода.** Согласно новейшим взглядам, металлы рассматриваются как состоящие главным образом из ионов металла и свободных электронов большой подвижности. Когда металл опускается в воду, ионы металла имеют тенденцию покидать металл и проникать в жидкую фазу, в которой они свободно растворяются. Однако, когда ион металла покидает твердую фазу, последняя заряжается отрицательно, а раствор становится положительно заряженным. Ввиду того, что возникает большая электростатическая сила, последняя препятствует дальнейшему переносу ионов металла, и достигается равновесное состояние, при котором около поверхности металла образуется слой положительно заряженных ионов. Это создает *двойной электрический слой* с избытком электронов, оставшихся в металле. Если мы опустим металл в раствор, уже содержащий некоторое количество ионов того же металла, эти последние будут сопротивляться проникновению ионов металла из твердой фазы в раствор. В общей форме мы можем говорить, что ионы металла растворимы в обеих фазах — металлической и жидкой, и, следовательно, они стремятся распределиться между двумя фазами. В основном это приводит к установлению двойного электрического слоя. Предположим, например, что серебро опускается в чистую воду, свободную от воздуха. Некоторое количество серебряных ионов покидает металл и переходит на поверхность раздела металл — жидкость, оста-

вляя металл заряженным отрицательно. Если раствор содержит какую-нибудь соль серебра, например, нитрат серебра, ионы серебра проникают из раствора в металл. Для того чтобы сохранить электронейтральность раствора, эквивалентное количество нитрат-ионов увлекается на поверхность раздела, создавая отрицательное поле двойного электрического слоя, между тем как металл становится положительно заряженным. Тенденция металла отправить свои ионы в раствор часто называется *электролитической упругостью раствора* — выражение, впервые введенное Нернстом.

Факт существования электрического двойного слоя на поверхности раздела между металлом и раствором означает, что имеется разность потенциалов между двумя фазами. Фаза, содержащая избыток положительного электричества, имеет более положительный потенциал, чем фаза с избытком отрицательного электричества. Таким образом в нашем примере потенциал серебра в растворе нитрата серебра положителен по отношению к раствору. Нас интересует главным образом относительное изменение этой разности потенциалов между металлом и раствором, как функция активности ионов металла.

Рассматривая распределение ионов металла между металлом и раствором, можно вывести термодинамическую зависимость между потенциалом металлического электрода и активностью ионов металла в растворе. Распределение незаряженных молекул между двумя фазами *A* и *B* можно трактовать с точки зрения парциальных молярных свободных энергий или *химических потенциалов*  $\mu_A$  и  $\mu_B$  неионизированного вещества, находящегося в растворе в обеих фазах. Для такой системы, не находящейся в равновесии, разность химических потенциалов растворенного вещества в двух фазах ( $\mu_A - \mu_B$ ) представляет свободную энергию на моль растворенного вещества, необходимую для переноса его от фазы *B* к фазе *A*. Когда система находится в равновесии,  $\mu_A = \mu_B$ .

При рассмотрении распределения между двумя фазами *заряженных* частиц, например ионов металла, следует также учесть электрическую работу, необходимую для переноса заряженных частиц из одной фазы в другую при

разных электрических потенциалах. Для ионов металла с валентностью  $n$  электрическая работа, необходимая на моль для переноса ионов металла из фазы  $B$  в фазу  $A$ , равна  $nF(\phi_A - \phi_B)$ , где  $\phi_A$  и  $\phi_B$  являются электрическими потенциалами двух фаз, а  $F$  — фарадеем (96 500 кулонов) электричества. В случае равновесия

$$\mu_A + nF\phi_A = \mu_B + nF\phi_B \quad (1)$$

Когда это имеет место, *электрохимические потенциалы* [1] растворенного вещества становятся равными в обеих фазах. Если фазу  $A$  представляет металл, а фазу  $B$  — раствор, разность потенциалов между металлом и раствором становится

$$\phi_A - \phi_B = \frac{\mu_B - \mu_A}{nF} \quad (2)$$

Активность ( $a_{M^{n+}}$ ) иона металла  $M^{n+}$  в растворе определяется (Г. Н. Льюис) уравнением:

$$\mu_B = K_B + RT \ln (a_{M^{n+}})_B \quad (3)$$

где  $K_B$  является константой при постоянной температуре. Выражая то же самое в концентрациях иона металла  $[M^{n+}]$ , мы получим:

$$\mu_B = K_B + RT \ln f [M^{n+}] \quad (4)$$

Для активности ионов металла в металлах получается подобное же выражение:

$$\mu_A = K_A + RT \ln (a_{M^{n+}})_A \quad (5)$$

Из уравнений (2, 3 и 5) получаем:

$$\phi_A - \phi_B = \frac{-K_A + K_B}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{M^{n+}})_B}{(a_{M^{n+}})_A} \quad (6)$$

В чистом металле активность ионов металла ( $a_{M^{n+}})_A$  постоянна при данной температуре и

$$\phi_A - \phi_B = \text{константа} + \frac{RT}{nF} \ln (a_{M^{n+}})_B \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, как разность потенциалов фазовой границы  $\phi_A - \phi_B$  между металлом и раствором изме-

няется с изменением активности ионов металла в растворе. Эту разность потенциалов для границы одной фазы невозможно измерить, и она остается термодинамически неопределенной, так как значения  $K_A$  и  $K_B$  неизвестны. Однако на практике нас интересует не абсолютная величина потенциала фазовой границы, а только изменения в разности потенциалов вследствие, например, изменения состава раствора. Разность потенциалов между двумя электродами можно с достоверностью определить, измеряя э.д.с. цепи, образованной двумя электродами, взятыми в качестве полуэлементов. При помощи электрода сравнения, имеющего постоянный потенциал, можно измерить изменения потенциала другого электрода. Разность потенциалов между двумя электродами называется *потенциалом* электрода, подлежащего исследованию, по отношению к постоянному электроду сравнения.

По международному соглашению потенциал нормального водородного электрода (см. стр. 83) произвольно принят равным нулю при всех температурах. На практике другие электроды с постоянным потенциалом более подходят в качестве электродов сравнения. Потенциал рабочего электрода, определенный один раз по отношению к нормальному водородному электроду, может служить в качестве электрода сравнения для измерения электродных потенциалов (см. стр. 100).

По сравнению с нормальным водородным электродом потенциал данного электрода обозначается  $\Pi_H$ , или иногда просто  $\Pi$ . Понятно, что уравнение (7) можно тогда написать:

$$\Pi = \text{константа}' + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}, \quad (8)$$

где  $a_{M^{n+}}$  представляет собою активность ионов металла в растворе. Для активности ионов металла, равной единице, потенциал электрода имеет определенную величину  $\Pi^\circ$ , которая называется *стандартным* или *нормальным* потенциалом электрода металл — ион металла. Выражение потенциала стандартного электрода будет

$$\Pi = \Pi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}, \quad (9)$$

или, выражая в концентрациях иона металла,

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln f[M^{n+}]. \quad (10)$$

Подставляя известные значения констант,

$$R = 8,315 \text{ вольт-кулонов или джоулей,}$$

$$F = 96\,500 \text{ кулонов}$$

и заменив натуральный логарифм десятичным, мы имеем:

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{8,315 \times 2,3026T}{96\,500 n} \lg a_{M^{n+}} \quad (11)$$

или

$$\Pi = \Pi^{\circ} + 1,984 \times 10^{-4} \frac{T}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (12)$$

При температуре  $25^{\circ}$   $T = 298$  и

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{0,05913}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (13)$$

При температуре  $30^{\circ}$   $T = 303$  и

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{0,06006}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (13a)$$

**2. Амальгамные электроды.** В изложенном рассуждении активность ионов металла в чистом металле была принята как постоянная при данной температуре. Рассмотрим, однако, амальгаму какого-нибудь металла менее благородного, чем ртуть, например цинка. Активность цинка в ртути может изменяться с изменением концентрации цинка, и уравнение (6) может быть написано по отношению к нормальному водородному электроду так:

$$\Pi = \Pi^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{M^{n+}})_{p-p}}{(a_{M^{n+}})_{амальг.}} = \Pi^{\circ''} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{M^{n+}})_{p-p}}{(a_M)_{амальг.}} \quad (14)$$

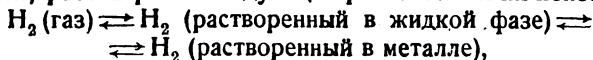
где  $\Pi^{\circ''}$  представляет собой нормальный потенциал электрода из цинковой амальгамы, величина которого определяется согласно принятому условию при активности цинка в амаль-

гаме, равной единице. Если концентрация цинка в амальгаме выражается в долях моля, активность цинка становится

$$a_{Zn} = \gamma_x X_{Zn},$$

где  $X_{Zn}$  представляет долю моля цинка, а  $\gamma_x$  — его коэффициент активности, отнесенный к доле моля.

**3. Водородный электрод.** Так как газообразный водород не является проводником электричества; он не может быть непосредственно использован в качестве металлического электрода. Однако подходящий электрод из благородного металла с большой поверхностью, например, платина, покрытая слоем тонкоизмельченной платины (платиновая чернь), действует как водородный электрод, когда она погружена в раствор, насыщенный газообразным водородом. Выражение потенциала водородного электрода можно вывести, рассматривая следующие равновесия и их константы:



Известно, что газообразный водород растворяется в некоторых металлах, например в палладии, и небольшая часть растворенного водорода диссоциирует на атомарный водород. И даже если в металле имеется неизмеримо малая концентрация атомарного водорода, вполне обосновано термодинамически дать общее выражение константы равновесия для трех вышеприведенных реакций:

$$K = \frac{a_H^2}{a_{H_2}(\text{газ})} \quad (15)$$

Активность газообразного водорода может быть принята равной его парциальному давлению в газообразной фазе, так как водород ведет себя, почти как идеальный газ. Тогда мы получим

$$K = \frac{a_H^2}{p_{H_2}} \quad (16)$$

Растворенный в металле атомарный водород ведет себя, как металл в жидкой амальгаме. Рассмотрение равновесия

распределения водородных ионов (протонов) в металле и ионов гидроксония в растворе приводит к уравнению:

$$\Pi = (\Pi^\circ)' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_H} \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) имеем:

$$\Pi = \Pi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (18)$$

Но согласно условию  $\Pi^\circ = 0$ ; следовательно, при активности водородного иона равной единице и при парциальном давлении равном единице электрод становится нормальным водородным электродом, потенциал которого принято считать равным нулю при любой температуре. Следовательно, уравнение (18) принимает следующий вид:

$$\Pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (19)$$

В практических работах с водородным электродом парциальное давление водорода обычно не бывает равным точно 760 мм ртутного столба. Если барометрическое давление равно  $B$  и  $p_w$  представляет давление паров воды, выраженное в миллиметрах ртутного столба при температуре опыта, то парциальное давление водородного электрода будет  $B - p_w$ . Согласно уравнению (19), потенциал водородного электрода при данных условиях будет

$$\Pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{B - p_w} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (20)$$

Первый член правой части уравнения (20) является величиной поправки, которая должна быть вычтена (алгебраически) из измеренного потенциала водородного электрода, чтобы привести результат к водородному давлению при одной атмосфере. Значения поправки при разных температурах и барометрических давлениях даны в следующей таблице.



**Поправки в милливольты для барометрического давления  $B$   
(мм ртутного столба) и давления водяных паров при  
различной температуре**

Температура (°C)	$B$	Давление водяных паров (мм)	Поправки (mV)
20	760	17,4	0,29
	750		0,46
	740		0,64
	730		0,81
25	760	23,5	0,40
	750		0,58
	740		0,76
	730		0,94
30	760	31,5	0,55
	750		0,73
	740		0,92
	730		1,10

С падением давления водорода потенциал водородного электрода делается менее отрицательным (или более положительным); следовательно, при пониженном давлении стремление водородных ионов перейти в раствор падает. Таким образом, если водородный электрод является отрицательным электродом элемента, применяемого для измерения, и парциальное давление водорода меньше 760 мм, поправка должна быть прибавлена (арифметически) к результату измерения, чтобы привести его к значению при нормальном давлении.

**Пример.** Потенциал водородного электрода, измеренного по отношению к какому-нибудь каломельному электроду сравнения при 25° и давлении 740 мм, равняется — 0,5434 V. Тогда исправленное значение будет — 0,5442 V.

**4. Каломельный электрод.** Каломельный электрод представляет собой слой ртути, покрытой твердой солью хлористой ртути в растворе, содержащем ионы хлора. Каломельный электрод в основном является электродом ртути — ионы ртути, в котором активность ионов закиси

ртути определяется растворимостью каломели в растворе хлорида. Согласно уравнению (9) потенциал электрода ртуть — ионы ртути будет

$$\Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}} = \Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{++}}.$$

Активность ионов заиси ртути определяется произведением активности  $S_a$ ; это выражение для хлористой ртути будет

$$a_{\text{Hg}_2^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = S_a.$$

Комбинируя вышеприведенные уравнения, получаем:

$$\Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}} = \Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{S_a}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

или

$$\Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}} = \Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln S_a - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Первые два члена правой части уравнения могут быть объединены в выражение  $\Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ}$  — нормальный потенциал каломельного электрода, представляющий собой, очевидно, потенциал каломельного электрода при активности хлор-ионов, равной единице. Тогда мы имеем:

$$\Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \Pi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

**5. Окислительные потенциалы.** Перенос электронов из одного вещества в другое является процессом окислительно-восстановительным, причем вещество, потерявшее электроны, окисляется, а вещество, приобретающее электроны, восстанавливается. Так, когда металл переходит в раствор с образованием ионов металла, он отдает электроны и окисляется. С другой стороны, когда при электролизе выделяется металл, то ионы металла соединяются с электронами и восстанавливаются:



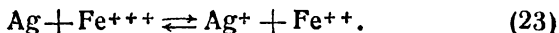
где  $e$  — моль электронов.

В общей форме этот процесс может быть выражен реакцией:



где Ox — вещество в окисленной форме и называется *окислителем*; Red — вещество в восстановленной форме и называется *восстановителем*. Окислитель и восстановитель, вместе взятые, составляют *окислительно-восстановительную систему*. Если какой-нибудь окислитель проявляет свою окислительную способность, он превращается в соответствующий восстановитель и наоборот; например, если такой металл, как серебро, восстанавливает какой-нибудь окислитель, скажем, ион трехвалентного железа, он превращается в свою окисленную форму, т. е. в ионы металла. Во всех окислительно-восстановительных реакциях мы имеем дело с *двумя* окислительно-восстановительными системами; электроны, отдаваемые восстановителем одной системы, реагируют с окислителем другой системы.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



Когда металлическое серебро погружено в раствор, содержащий смесь ферри- и ферро-солей, система достигает некоторого состояния химического равновесия. Выражение константы равновесия для этой реакции будет

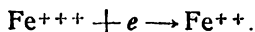
$$\left( \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Fe}^{++}}}{a_{\text{Fe}^{+++}}} \right)_{\text{равнов.}} = K. \quad (24)$$

Если систему оставить для установления равновесия, то прибавление к раствору какого-нибудь индифферентного устойчивого металла, например платины, не влияет на состояние равновесия. Интересно, однако, вычислить, чему будет равен в таком растворе потенциал куска благородного металла. Предположим, что платина и серебро во внешней цепи соединены куском медной проволоки. Если существует разность потенциалов между серебром и платиной, то по медной проволоке потечет ток. Если электроны движутся от серебра к платине, то следующие реакции произойдут

на поверхности раздела металл — раствор: на серебряном электроде серебро будет окисляться в ионы серебра:



а на платиновом электроде ферри-ионы будут восстанавливаться в ферро-ионы:



Суммарная реакция в растворе будет



что представляет собой исходную, окислительно-восстановительную реакцию, достигшую равновесного состояния. Так как обратно направленный электрический ток в медной проволоке заставит систему выйти из состояния химического равновесия, то очевидно, что при таких условиях никакого тока не будет; следовательно, *серебряный и платиновый электроды находятся при одном и том же потенциале.*

Потенциал серебряного электрода дается уравнением (9), которое приобретает в смеси, достигшей равновесия, следующий вид:

$$\Pi_{\text{Ag}} = \Pi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Ag}^+})_{\text{равнов.}} \quad (25)$$

Комбинируя уравнения (24) и (25), получаем, что потенциал платинового электрода (в растворе ферри-ферро-ионов) в равновесной смеси будет

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}} = \Pi_{\text{Ag}, \text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K + \\ + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} \right)_{\text{равнов.}} \end{aligned} \quad (26)$$

Первые два члена правой части уравнения являются константами при данной температуре и могут быть объединены в одну общую константу  $\Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^{\circ}$ . Тогда уравнение (26) превращается в

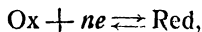
$$\Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}} = \Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} \right)_{\text{равнов.}} \quad (27)$$

Уравнение (27) применимо для целого ряда равновесных состояний при различных соотношениях активностей ферро- и ферри-ионов. Ясно, что в основном потенциал электрода из благородного металла в растворе, содержащем смесь ферро- и ферри-ионов, определяется следующим уравнением:

$$\Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}} = \Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}}, \quad (28)$$

где  $\Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^{\circ}$  представляет нормальный потенциал электрода в растворе, содержащем ферро- и ферри-ионы при равных активностях.

В общей форме выражение потенциала какого-нибудь электрода, на котором имеет место обратимая реакция



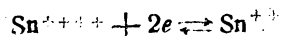
приобретает следующий вид:

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (29)$$

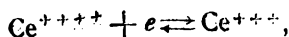
Из уравнения (29) видно, что окислительно-восстановительный потенциал определяется *соотношением* активностей окислителя и восстановителя, а не общей активностью каждого из них. Тогда приближенно имеем:

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

допуская, что коэффициенты активностей окислителя и восстановителя равны. Отсюда следует, что *интенсивность* окисляющего и восстанавливающего действия какой-нибудь окислительно-восстановительной системы определяется в первую очередь величиной  $\Pi^{\circ}$ , кроме того — соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм. С другой стороны, *емкость* окислительного и восстановительного действия системы определяется общей концентрацией обеих форм, точно так же как *буферная емкость* какого-нибудь буферного раствора зависит от концентрации кислоты и ее соли. Рассматривая электродные реакции:



и



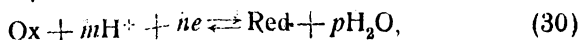
соответственно получаем выражения электродных потенциалов:

$$\Pi_{\text{Sn}^{++}, \text{Sn}^{++++}} = \Pi_{\text{Sn}^{++}, \text{Sn}^{++++}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{++++}}}{a_{\text{Sn}^{++}}}$$

и

$$\Pi_{\text{Ce}^{++}, \text{Ce}^{++++}} = \Pi_{\text{Ce}^{++}, \text{Ce}^{++++}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{++++}}}{a_{\text{Ce}^{++}}}.$$

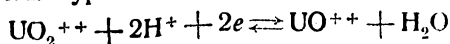
Во многих окислительно-восстановительных системах водородные ионы принимают участие в электродной реакции. В общей форме, если мы представим себе обратимую электродную реакцию



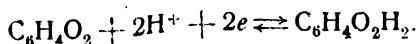
выражение электродного потенциала получает такой вид:

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^m}{a_{\text{Red}}}. \quad (31)$$

Нормальным потенциалом  $\Pi^{\circ}$  является тот потенциал электрода, при котором окислитель и восстановитель обладают *равными* активностями, а активность ионов водорода равна *единице*. Примерами такого типа обратимых окислительно-восстановительных систем являются системы: уранил — четрехвалентный уран и хинон — гидрохинон:



и



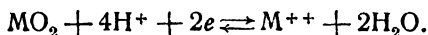
Выражениями окислительных потенциалов этих систем являются соответственно

$$\Pi_{\text{UO}^{++}, \text{UO}_2^{++}} = \Pi_{\text{UO}^{++}, \text{UO}_2^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{UO}_2^{++}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^2}{a_{\text{UO}^{++}}}$$

и

$$\Pi_{\text{ХН}_2, \text{X}} = \Pi_{\text{ХН}_2, \text{X}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{хинон}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^2}{a_{\text{гидрохинон}}}.$$

Во многих окислительно-восстановительных системах водородные ионы участвуют в реакции и влияют на потенциал системы, хотя электродные реакции не строго обратимы. Например, окислительное действие нерастворимых высших окислов можно представить уравнением:

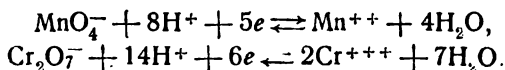


Если бы электродная реакция была обратима, окислительный потенциал выражался бы уравнением:

$$\Pi_{\text{M}^{++}, \text{MO}_2} = \Pi_{\text{M}^{++}, \text{MO}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{M}^{++}}},$$

так как активность слабо растворимого окисла  $\text{MO}_2$  постоянна. В действительности это уравнение строго не выдерживается вследствие необратимого характера электродной реакции, но окислительный потенциал резко меняется с изменением  $p\text{H}$  раствора, приблизительно согласно вышеприведенному уравнению.

При восстановлении большинства анионов, содержащих кислород, водородные ионы участвуют в реакции:



Соответствующие выражения окислительных потенциалов, согласно обратимым электродным реакциям, будут:

$$\Pi_{\text{Mn}^{++}, \text{MnO}_4^-} = \Pi_{\text{Mn}^{++}, \text{MnO}_4^-}^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^8 \cdot a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{++}}}$$

и

$$\Pi_{\text{Cr}^{+++}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{--}} = \Pi_{\text{Cr}^{+++}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{--}}^\circ + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{14} \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}}}{a_{\text{Cr}^{+++}}^2}.$$

Эти уравнения также строго не соблюдаются, если иметь в виду необратимый характер электродных реакций. Между окисленной и восстановленной формами образуются нестойкие промежуточные компоненты, поэтому потенциал будет определяться их активностью взамен активности полностью

восстановленной формы. Например, в растворе бихромата трехвалентные ионы хрома, очевидно, не оказывают влияния на потенциал. С другой стороны, водородные ионы, как показывает уравнение, оказывают огромное влияние на окислительный потенциал. Хорошо известно, что окислительная сила раствора перманганата сильно возрастает с увеличением кислотности среды. В крайне слабнокислой среде ( $pH$  около 5—6) он окисляет иодиды до свободного иода, но не действует на бромиды и хлориды. При  $pH$ , равном приблизительно 3 (уксуснокислая среда), он окисляет бромиды, не действуя на хлориды. Последние окисляются перманганатом только при более высокой концентрации водородных ионов.

В нижеприведенной таблице даны нормальные потенциалы некоторых электродов металл — ион металла и других окислительно-восстановительных систем по отношению к нормальному водородному электроду [2].

**Таблица окислительных потенциалов  
(по отношению к водородному электроду) систем,  
представляющих интерес в аналитической химии**

Реакция	$\Pi_H$ (вольты)
$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$	— 0,76
$S = + Hg \rightleftharpoons HgS + 2e$	— 0,70
$Cr \rightleftharpoons Cr^{++} + 2e$	— 0,6
$2CN^- + Au \rightleftharpoons Au(CN)_2^- + e$	— 0,60
$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e$	— 0,43
$Eu^{++} \rightleftharpoons Eu^{+++} + e$	— 0,43
$Cr^{++} \rightleftharpoons Cr^{+++} + e$	— 0,41
$Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$	— 0,40
$Nb^{III} \rightleftharpoons Nb^V + 2e$	— 0,37 (3M $H_2SO_4$ )
$H_2Se \rightleftharpoons Se + 2H^+ + 2e$	— 0,36
$2Cu + 2OH^- \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O + 2e$	— 0,35
$Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e$	— 0,34
$Ag + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + e$	— 0,29
$Co \rightleftharpoons Co^{++} + 2e$	— 0,28



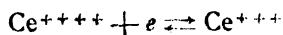
Продолжение

Реакция	$\Pi_H$ (вольты)
$Ni \rightleftharpoons Ni^{++} + 2e$	-0,25
$V^{++} \rightleftharpoons V^{+++} + e$	-0,2
$Cu + I^- \rightleftharpoons CuI + e$	-0,19
$Ag + I^- \rightleftharpoons AgI + e$	-0,15
$Sn \rightleftharpoons Sn^{++} + 2e$	-0,14
$Pb \rightleftharpoons Pb^{++} + 2e$	-0,13
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0,00
$Ti^{+++} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{+} + 2H^+ + e$	+0,10
$2S_2O_8^{=} \rightleftharpoons S_4O_6^{=} + 2e$	+0,1
$Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2e$	+0,15
$Re + 4H_2O \rightarrow ReO_4^- + 8H^+ + 7e$	+0,15
$Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + e$	+0,17
$2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e$	+0,27
$V^{+++} + H_2O \rightleftharpoons VO^{++} + 2H^+ + e$	+0,31
$2Ag + 2OH^- \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O + 2e$	+0,35
$Fe(CN)_6^{=} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{=} + e$	+0,36
$4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e$	+0,41
$UO^{++} + H_2O \rightleftharpoons UO_2^{++} + 2H^+ + 2e$	+0,42
$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e$	+0,52
$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$	+0,53
$MnO_4^{=} \rightleftharpoons MnO_4^- + e$	+0,54
$2SbO^+ + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e$	+0,64
$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e$	+0,68
$Mo(CN)_6^{=} \rightleftharpoons Mo(CN)_6^{=} + e$	+0,73
$Se + 3H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e$	+0,74
$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e$	+0,77
$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{++} + 2e$	+0,80
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0,80
$Os + 4H_2O \rightleftharpoons OsO_4(TB.) + 8H^+ + 8e$	+0,85
$Hg \rightleftharpoons Hg^{++} + 2e$	+0,85
$3OH^- \rightleftharpoons HO_2^- + H_2O + 2e$	+0,87
$Hg_2^{++} \rightleftharpoons 2Hg^{++} + 2e$	+0,91
$NO + 2H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4H^+ + 3e$	+0,99

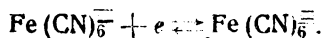
## Продолжение

Реакция	$\Pi_H$ (вольты)
$VO^{++} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4 + 2H^+ + e$	+ 1,00
$TeO_2(тв.) + 4H_2O \rightleftharpoons H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e$	+ 1,02
$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e$	+ 1,09
$\frac{1}{2}I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + 6H^+ + 5e$	+ 1,20
$Pt \rightleftharpoons Pt^{++} + 2e$	+ 1,2
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e$	+ 1,23
$Mn^{++} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e$	+ 1,24
$Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{+++} + 2e$	+ 1,25
$Au^+ \rightleftharpoons Au^{+++} + 2e$	+ 1,29
$PdCl_4^- + 2Cl^- \rightleftharpoons PdCl_6^{2-} + 2e$	+ 1,29
$2Cr^{+++} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$	+ 1,36
$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$	+ 1,36
$Cl^- + 3H_2O \rightleftharpoons ClO_3^- + 6H^+ + 6e$	+ 1,44
$Pb^{++} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e$	+ 1,46
$Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++} + e$	+ 1,51
$IO_3^- + H_2O \rightleftharpoons IO_4^- + 2H^+ + 2e$	+ 1,51
$Mn^{++} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	+ 1,52
$\frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O \rightleftharpoons BrO_3^- + 6H^+ + 5e$	+ 1,52
$MnO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 4H^+ + 3e$	+ 1,59
$Ce^{+++} \rightleftharpoons Ce^{++++} + e$	+ 1,60
$Pb^{++} \rightleftharpoons Pb^{++++} + 2e$	+ 1,69
$Co^{++} \rightleftharpoons Co^{+++} + e$	+ 1,84
$Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{++} + e$	+ 1,98

Надо подчеркнуть, что мы часто имеем дело с такими окислительно-восстановительными системами, окислительная и восстановительная формы которых являются ионами высокой валентности. Тогда ионная сила раствора имеет заметное влияние на окислительный потенциал. Рассмотрим следующие две системы:



и



Окислительный потенциал системы церия дает уравнение:

$$P_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = P^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}] f_4}{[\text{Ce}^{3+}] f_3},$$

в котором  $f_4$  и  $f_3$  представляют собой коэффициенты активности четырехвалентного и трехвалентного ионов церия. С увеличением ионной силы активность четырехвалентных ионов падает значительно больше, чем активность трехвалентных ионов, и, следовательно, окислительный потенциал системы четырехвалентный церий — трехвалентный церий уменьшается с повышением ионной силы. Легко доказать, что для окислительного потенциала системы ферри — ферродиакиды правильно обратное положение. Понятно, что в таком случае величины  $P^{\circ}$  имеют практически ограниченное значение, так как окислительный потенциал системы, в которой отношение окислителя к восстановителю остается постоянным, может значительно меняться с изменением ионной силы. Окисления или восстановления обычно проводят в растворах с большими сравнительно ионными силами, в которых коэффициенты активности не могут быть вычислены с достаточной степенью точности. В этих случаях лучше иметь в своем распоряжении величины окислительных потенциалов в средах разных электролитов с различной ионной силой.

Для данного вещества, например для 1-н. серной кислоты, выражение окислительного потенциала становится:

$$P = P^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

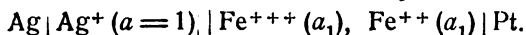
где  $P^{\circ}$  представляет собою *формальный окислительный потенциал*, в данных условиях равный окислительному потенциалу системы при концентрации окислителя, равной концентрации восстановителя. Эти формальные окислительные потенциалы имеют практически более важное значение, чем нормальные потенциалы, которые относятся к активностям.

Из выражения формального окислительного потенциала ясно, что окислительный потенциал какой-нибудь системы может сильно изменяться, когда прибавлено какое-нибудь

вещество, которое либо с окислителем, либо с восстановителем образует комплексное соединение, или образует комплексы различной устойчивости с обоими компонентами — с окислителем и с восстановителем. Например, фториды образуют прочный комплекс с ферри-ионами, и это сильно понижает окислительный потенциал ферри—ферро-системы.

**6. Электродвижущая сила (э. д. с.) гальванических цепей.** В вышеприведенных рассуждениях мы ограничились рассмотрением только потенциалов отдельных электродов. Иногда, однако, желательно термодинамическое вычисление э. д. с. гальванических элементов, содержащих несколько поверхностей разделов металл — раствор, или элементов с жидкими соединениями (поверхность раздела двух жидкостей в контакте друг с другом). Для таких элементов необходим более общий термодинамический вывод.

Рассмотрим, например, элемент, составленный из нормального серебряного электрода и нормального ферри—ферро-электрода; этот элемент может быть выражен так:

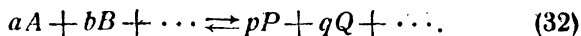


Одинарные вертикальные линии показывают фазовую границу, где возникает разность потенциалов; двойные вертикальные линии показывают, что диффузионный потенциал между двумя растворами устранен (см. стр. 98) или, что данная величина э. д. с. элемента не включает диффузионного потенциала. Э. д. с. элемента определяется разностью между электродными потенциалами, а именно:

$$E = \Pi_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^{\circ} - \Pi_{\text{Ag}}^{\circ}.$$

Если значения электродных потенциалов известны, легко вычислить *величину* э. д. с. элемента и нет необходимости устанавливать *знак* э. д. с., так как мы знаем, что электрод, имеющий более положительный потенциал по сравнению с нормальным водородным электродом, является положительным электродом элемента. Однако для термодинамического выражения удобно определенным образом условиться относительно знака э. д. с. элемента, для того чтобы иметь возможность устанавливать связь между изменением свободной энергии реакции элемента и его э. д. с.

Предположим вообще, что прохождение  $n$  фарадеев электричества через цепь вызывает обратимую реакцию:



Выражение цепи принято писать в таком порядке, чтобы реакция (32) протекала слева направо, когда  $n$  фарадеев положительного электричества текут через элемент слева направо. Объединяя изменение свободной энергии  $\Delta F$  с реакцией элемента в написанном направлении, получим:

$$\Delta F = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (33)$$

где  $K$  представляет константу равновесия реакции.

Когда в гальваническом элементе реакция протекает обратимо, уменьшение свободной энергии равно электрической работе, произведенной цепью, т. е.

$$\Delta F = -nFE, \quad (34)$$

где  $nF$  количество кулонов электричества, участвовавшего в реакции  $a$  молей вещества  $A$  и т. д., как представлено в уравнении (32), а  $E$  — э. д. с. цепи. Если реакция элемента протекает самопроизвольно слева направо, свободная энергия системы уменьшается, и  $\Delta F$  имеет отрицательный знак. По уравнению (34), э. д. с. цепи должна иметь положительный знак, если реакция элемента происходит самопроизвольно слева направо, когда элемент замкнут „накоротко“. Согласно принятому правилу, при указанном направлении тока в цепи  $E$  считается положительным, если *внутри элемента положительное электричество течет слева направо, когда элемент замкнут накоротко.*

С точки зрения наблюдателя, находящегося вне цепи, положительное электричество течет от положительного электрода к отрицательному вне накоротко замкнутого элемента, следовательно, э. д. с. цепи берется с положительным знаком, *если электрод, имеющий более положительный потенциал, является электродом правосторонним в цепи.*

Для того чтобы применять то же самое правило для э. д. с. цепи при расчетах потенциалов двух электродов,

необходимо вычесть потенциал левостороннего электрода из потенциала правостороннего электрода в цепи согласно уравнению. Следовательно,

$$E = \Pi_n - \Pi_r. \quad (35)$$

Объединив уравнения (33) и (34), мы получим:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots}, \quad (36)$$

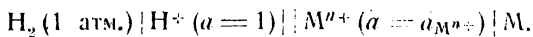
что представляет собою общее выражение для э. д. с. обратимой цепи. Э. д. с. цепи, в которой все вещества, участвующие в реакции, обладают активностью, равной единице, представляется величиной  $E^\circ$  и называется стандартной или нормальной э. д. с. цепи. Из уравнения (36) ясно, что

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K, \quad (37)$$

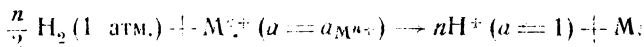
следовательно, уравнение (36) может быть написано:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots}. \quad (38)$$

Рассмотрим применение уравнения (38) для элемента, составленного из нормального водородного электрода и какого-нибудь обратимого электрода металл—ионы металла,



Реакция в элементе, соответствующая прохождению  $n$  фарадеев положительного электричества слева направо внутри элемента, будет



Согласно уравнению (38), э. д. с. цепи будет

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{n+}}},$$

так как газообразный водород, ионы водорода и металл обладают активностью, равной единице. Из уравнения (35) следует, что

$$E^{\circ} = \Pi_{\text{М, М}^{n+}}^{\circ} - \Pi_{\text{Н}_2, \text{Н}^{+}}^{\circ}$$

Но согласно условию,  $\Pi_{\text{Н}_2, \text{Н}^{+}}^{\circ} = 0$ . Следовательно,

$$E = \Pi_{\text{М, М}^{n+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{М}^{n+}}}$$

или

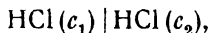
$$E = \Pi_{\text{М, М}^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{М}^{n+}}. \quad (39)$$

Из сравнения уравнений (9) и (39), ясно, что потенциал какого-нибудь электрода металл—ионы металла и вообще потенциал какого-либо обратимого электрода равен э. д. с. элемента, составленного из нормального водородного электрода, представленного в качестве левостороннего электрода, и данного электрода в качестве правостороннего электрода.

**7. Диффузионный потенциал.** До сих пор мы допускали, что э. д. с. элемента, составленного из двух полуэлементов, зависит только от разности потенциалов обоих электродов. Это, однако, правильно только приблизительно, так как образуется некоторая разность потенциалов на месте соединения, когда два раствора разного состава приводятся в соприкосновение. Основная причина разности потенциалов приписывается, согласно Нернсту, неравной скорости диффузии ионов через поверхность раздела двух растворов. Скорость, с которой ионы движутся при градиенте потенциала, равном 1 вольту на сантиметр, выражается так наз. ионной подвижностью. Водородные и гидроксильные ионы отличаются значительно большей подвижностью по сравнению с другими ионами (см. таблицу на странице 160). Предположим, что мы приводим в соприкосновение раствор соляной кислоты концентрации  $c_1$  с таким же раствором, но концентрации  $c_2$ , причем  $c_1$  больше  $c_2$ . Тогда вследствие своей большой подвижности водородные ионы имеют тенденцию диффундировать быстрее от  $c_1$  к  $c_2$ . Разбавленный раствор становится заряженным положительно по срав-

нению с концентрированным раствором; в результате скорость диффузии хлор-ионов повышается, а скорость диффузии водородных ионов падает до тех пор, пока обе скорости диффузии не становятся равными. Скоро наступает стационарное состояние, при котором ионы водорода и ионы хлора движутся с равной скоростью через разбавленный раствор в виде двойного электрического слоя ионов водорода и хлора. Разность потенциалов между двумя растворами при стационарном состоянии называется потенциалом *жидкого соединения* или *диффузионным* потенциалом.

В простых системах диффузионный потенциал может быть вычислен термодинамически. Рассмотрим жидкое соединение



о котором упомянуто выше. Прохождение 1 фарадея положительного электричества слева направо через диффузионный слой имеет своим результатом перенос  $t_{\text{H}^+}$  молей водородных ионов слева направо и перенос  $t_{\text{Cl}^-}$  молей хлор-ионов справа налево. Для процесса в диффузионном слое имеем следующее уравнение:



Константа равновесия реакции, очевидно, равна единице; следовательно,  $E^\circ = 0$ , и э. д. с. в месте диффузии будет

$$E_I = -\frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\text{H}^+})_2}{(a_{\text{H}^+})_1} \right]^{t_{\text{H}^+}} \cdot \left[ \frac{(a_{\text{Cl}^-})_1}{(a_{\text{Cl}^-})_2} \right]^{t_{\text{Cl}^-}}$$

или

$$E_I = \frac{RT}{F} \left[ t_{\text{H}^+} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_1}{(a_{\text{H}^+})_2} - t_{\text{Cl}^-} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})_1}{(a_{\text{Cl}^-})_2} \right].$$

Если допускать, что в каждом растворе водородные ионы и ионы хлора имеют равный коэффициент активности

$$(a_{\text{H}^+})_1 = (a_{\text{Cl}^-})_1 = f_1 c_1,$$

$$(a_{\text{H}^+})_2 = (a_{\text{Cl}^-})_2 = f_2 c_2,$$

тогда

$$E_I = (t_{\text{H}^+} - t_{\text{Cl}^-}) \frac{RT}{F} \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}.$$



Здесь э.д.с. диффузионного слоя имеет положительный знак, если  $c_1$  больше  $c_2$ . Согласно правилам знака, данным ранее, это означает, что правосторонний раствор ( $c_2$ ) заряжен положительно по сравнению с левосторонним раствором.

Вышеприведенное уравнение действительно для любых двух соприкасающихся растворов с одним и тем же электролитом, имеющим оба иона одновалентными. Ясно, что если числа переносов катиона и аниона равны между собою (равная ионная подвижность), диффузионный потенциал будет равен нулю. Это почти соответствует действительности в случае хлористого калия, у которого подвижности обоих ионов приблизительно одинаковы. С целью устранения диффузионных потенциалов часто применяют насыщенный раствор хлористого калия в качестве электролитного контакта между жидкостями двух полуэлементов. Очень высокая концентрация хлористого калия на двух концах солевого мостика способствует уменьшению диффузионного потенциала на каждом конце мостика, так как ионы калия и хлора являются главными проводниками тока. Сверх того, солевой мостик создает два противоположно направленные и противодействующие друг другу диффузионные течения и делает общий диффузионный потенциал ничтожным. Поскольку мы не работаем с сильно кислыми или сильно щелочными растворами (рН примерно от 3 до 11), диффузионный потенциал будет ничтожно малым, если он частично устраняется насыщенным соевым мостиком. Однако надо помнить, что диффузионный потенциал никогда полностью не устраняется применением насыщенного солевого мостика, и при работах, требующих большой точности, предпочтительно иметь дело с диффузией такого простого характера, чтобы можно было ее принимать в расчет при вычислении э.д.с. цепи.

**8. Применение электродов сравнения (стандартные полуэлементы).** При рассмотрении водородного электрода (п. 3, стр. 82) было упомянуто, что потенциал водородного электрода дается уравнением

$$E = E_H = 0,0591 \lg a_{H^+} \quad (25^\circ),$$

где  $a_{H^+}$  представляет активность водородных ионов испытуемого раствора. Следовательно,

$$pH = \frac{-P_H}{0,059} \quad (25^\circ). \quad (40)$$

Все же нормальный водородный электрод непрактичен в качестве рабочего электрода. Его кислотность так высока, что диффузионный потенциал на границе между сильно кислым раствором и жидкостью с более высоким  $pH$ , конечно, не устраняется насыщенным соевым мостиком. Поэтому в качестве рабочего электрода сравнения применяются некоторые другие стандартные полуэлементы. Обычно пользуются различными видами каломельного электрода (о них см. страницу 84). Чтобы избежать путаницы в вопросе о знаке, удобно пользоваться диаграммой, данной на рис. 4. На этом рисунке нормальный водородный электрод равен нулю или он отрицательный по отношению к каломельному электроду и равен  $P_0$ . Экспериментально был измерен потенциал неизвестного  $P_c$  по отношению к каломельному электроду, он оказался отрицательным. Легко показать, что  $P_H$  равен числовой разности между  $P_c$  и  $P_0$ , т. е.  $|P_H| = |P_c| - |P_0|$ . Ввиду того, что  $P_H$  отрицателен, когда  $a_{H^+}$  меньше 1, мы можем взамен уравнения (40) написать

$$pH = \frac{|P_c| - |P_0|}{0,059}. \quad (41)$$

Величина  $P_0$  определена для различных стандартных полуэлементов при разных температурах. Влияние температуры конечно, определяется не только из температурного коэффициента стандартного полуэлемента, но также и из темпе-

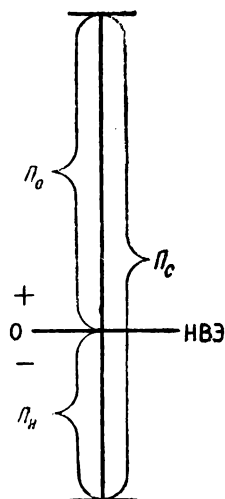


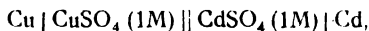
Рис. 4.

ратурного коэффициента нормального водородного электрода. Данные приведены на странице 121.

### ЗАДАЧИ

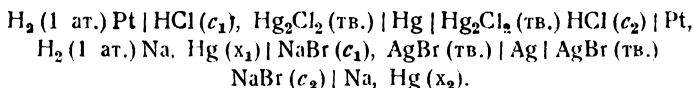
1. Дайте определение нормального водородного электрода, нормального серебряного электрода, нормального ферри-ферро электрода.

2. Чему равна э.д.с. цепи:

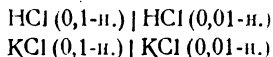


допуская, что активности ионов те же, что и их концентрация?

3. Выведите термодинамические выражения для э.д.с. цепей:

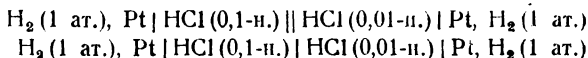


4. Вычислите разность потенциалов в диффузионных слоях при 25°.



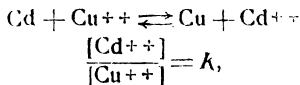
Числа переноса катионов, образуемых HCl и KCl, соответственно равны 0,83 и 0,49.

5. Вычислите э.д.с. при 25°:



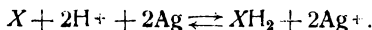
Коэффициенты активностей обоих ионов в 0,1-н. HCl и 0,01-HCl равняются соответственно 0,80 и 0,90.  $t_{\text{H}^+} = 0,83$  в обоих растворах.

6. Чему равняется константа равновесия  $K$  в реакции:



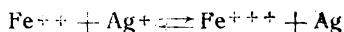
если металлические медь и кадмий присутствуют в твердом состоянии? Нормальный потенциал меди равен плюс 0,3448 V; кадмия — минус 0,40 V.

7. Вычислите константу равновесия реакции:

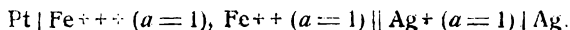


Нормальный потенциал хингидронного электрода равен 0,6990 V; серебра — 0,7995 V.

## 8. Константа равновесия реакции

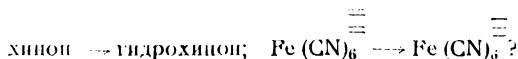
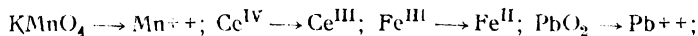


равна 7,03. Вычислите э.д.с. цепи



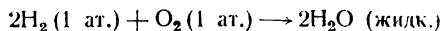
9. Смесь ферроцианида калия и феррицианида калия разбавлена в 100 раз. На сколько будет меняться окислительный потенциал: а) если соотношение коэффициентов активностей ионов ферро-феррицианида остается неизменным; б) если соотношение возрастает в 30 раз?

10. Дайте количественное выражение окислительному потенциалу следующих систем и укажите, каково влияние концентрации водородных ионов:



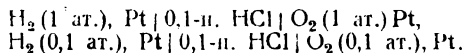
11. Фтористый водород образует устойчивый комплекс с ферри-ионами. Каково влияние HF на окислительный потенциал смеси ферро — ферри-ионов?

## 12. Изменение свободной энергии реакции



равно — 113,000 кал.

Вычислите э.д.с. следующих элементов, допуская, что оба электрода, водородный и кислородный, обратимы:



Каков будет эффект, если 0,1-н. HCl заменить 0,1-н. NaOH?

## Литература

1. F. H. Mac Dougall, Thermodynamics and Chemistry, 3-ed., John Wiley & Sons. N.-Y., 1939.
2. W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, N.-Y., 1938.

## Глава V

### ТЕХНИКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

**1. Принцип компенсационного метода определения электродвижущей силы цепи.** Так как не существует надежного и простого способа измерения потенциала отдельного электрода, то всегда его измеряют по отношению к другому стандартному электроду (стандартный полуэлемент). При соединении обоих электродов создается цепь или элемент, э.д.с. которого можно измерить. Если концы цепи присоединить к чувствительному вольтметру, то нельзя ожидать точных результатов, так как через систему потечет ток от элемента. Этот ток вызовет химические реакции на обоих электродах и, вследствие возникающей поляризации, э.д.с. цепи будет меняться во время измерения. Поэтому обычно применяемым методом является метод Поггендорфа — Дю Буа Реймонда, в котором измеряемая э.д.с. компенсируется известной электродвижущей силой, направленной обратно. Когда неизвестная э.д.с. компенсирована, в цепи отсутствует ток, что можно установить каким-нибудь нулевым инструментом, подобным гальванометру.

В принципе метод показан схематически на рис. 5.  $S$  — батарея, имеющая э.д.с., большую, чем подлежащая определению э.д.с. неизвестного элемента  $X$ .  $AB$  — измерительная проволока со строго выдержанным одинаковым диаметром по всей своей длине, присоединенная к концам батареи при помощи толстых медных проволок  $SA$  и  $SB$  с ничтожным сопротивлением. Таким образом имеется равномерное падение потенциала от  $A$  до  $B$ . Контакт  $C$ , который скользит по длине проволоки  $AB$ , так присоединен к неизвестному элементу  $X$ , что положительный полюс батареи соответствует положительному полюсу элемента  $X$ . Отрицательный полюс элемента  $X$  присоединен к  $B$ , т. е.

к отрицательному полюсу батареи. В цепи  $CXGB$  имеются две разных электродвижущих силы с противоположными направлениями,  $E_{C-B}$  между  $C$  и  $B$  и э.д.с. элемента  $X$ , который является источником тока.  $C$  двигают по длине  $AB$  до тех пор, пока нуль-инструмент  $G$  не покажет отсутствие тока в цепи  $CXGB$ . Так как в итоге электродвижущие

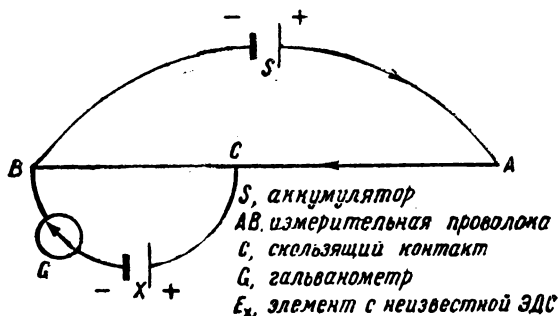


Рис. 5. Схема потенциометра.

силы равны нулю, э.д.с. элемента  $X$  равна  $E_{C-B}$ . Ввиду того, что  $SA$  и  $SB$  имеют незначительное сопротивление,  $E_{A-B}$  равна электродвижущей силе батареи  $E_{\text{бат.}}$ . Тогда

$$E_{C-B} = \frac{CB}{AB} \cdot E_{\text{бат.}}$$

$CB/AB$  представляет отношение сопротивлений  $BC$  и  $AB$ . Когда мы работаем с измерительной проволокой с одинаковым сечением по всей ее длине, как это бывает при измерении электропроводности, то это соотношение равно соотношению длины  $CB$  к длине  $AB$ . Если общая длина  $AB$  равна 1000 мм (или другим единицам длины), то  $E_X$  представляющая э.д.с. элемента  $X$ , равна

$$E_X = \frac{CB}{1000} E_{\text{бат.}}, \quad (1)$$

где  $CB$  представляет собою длину, выраженную в тех же единицах измерения.

**2. Основное оборудование для потенциометрических измерений. Аккумуляторные батареи.** Аккумуляторные батареи являются очень удобными и надежными источниками тока для потенциометрии. Когда они разряжаются до электродвижущей силы ниже 1,9 вольт, их надо снова зарядить. Следует запомнить, что свежезаряженный аккумулятор немного изменяет свою э.д.с. в течение пер-

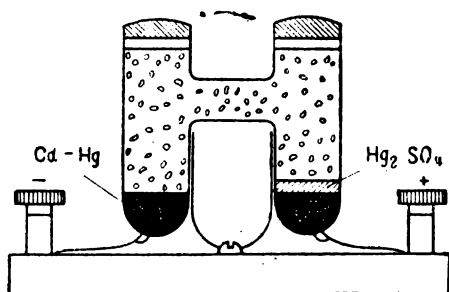


Рис. 6. Стандартный элемент Вестона.

вых нескольких минут при разрядке. Поэтому рекомендуется перед тем, как использовать аккумулятор в системе потенциометра, включить его на 10 минут через реостат на сопротивление 1000—5000  $\Omega$ . Так как батарея во время измерения разряжается, то целесообразно определить  $E_{\text{бат.}}$  в начале и в конце опыта; э.д.с. не должна изменяться больше, чем на 0,1 мВ. То же самое относится к сухим элементам, если пользоваться ими взамен аккумулятора.

**Стандартные элементы.** Для вычисления  $E_X$  (уравнение 1, п. 1) необходимо знать  $E_{\text{бат.}}$ . Это определение производится исключением  $X$  из цепи и заменой его стандартным элементом с известной э.д.с. Обычно для этой цели применяют элемент Вестона. Конструкция этого элемента показана на рис. 6. „Нормальный“ элемент Вестона содержит избыток сульфата кадмия в форме кристаллов; таким образом он насыщен при всех температурах, при которых элемент применяется. В „ненасыщенном“ элементе, который

также часто применяется, концентрация сульфата кадмия соответствует концентрации этой соли в насыщенном растворе при 4°. Положительным полюсом элемента является чистая ртуть (очищенная азотной кислотой и дважды возогнанная в вакууме), которая покрывается слоем пасты из сульфата закиси ртути, тщательно перемешанного с ртутью. Эту смесь можно изготовить электролитически. Отрицательный полюс состоит из амальгамы, содержащей 12,5% кадмия по весу. Амальгаму получают нагреванием ртути на паровой бане и растиранием с чистым кадмием. Ее также можно приготовить электролитически [1].

Температурный коэффициент „насыщенного“ элемента Вестона крайне незначителен.

$$\text{Э.д.с.} = 1,01830 + 0,00004 (20 - t^{\circ}).$$

между 15° и 25°.

**Нулевые инструменты.** Как правило, в качестве нулевого инструмента применяют гальванометр; он является инструментом, показывающим присутствие тока, и обычно состоит из проволоочной спирали, находящейся в магнитном поле сильного постоянного магнита. Эта спираль включается в цепь, в которой должно быть обнаружено присутствие или отсутствие тока. Ток, протекающий через витки подвешенной спирали, создает магнитное поле, которое во взаимодействии с полем постоянного магнита стремится повернуть спираль так, чтобы она охватила максимальное число силовых линий. В зависимости от вида выполняемой работы, применяются гальванометры с разными сопротивлениями. Чувствительность обычно выражается величинами сопротивления, при которых единица вольтажа вызовет определенное отклонение. Это и есть мегомная чувствительность; она выражается числом мегомов (миллион ом) сопротивления, которое должно быть установлено в цепи гальванометра так, чтобы оно вызвало отклонение на 1 мм при наложении э.д.с., равной 1 вольту. Для большинства потенциометрических титрований, выполняемых классическим методом, маленькие, портативные гальванометры фирмы „Лидс и Нортруп“ могут вполне служить для этой цели



(рис. 7). Их чувствительность равна примерно 1 мегому. Для более точных работ авторы предпочитают так наз. портативные ламповые гальванометры со шкалой (рис. 8), которые в 20—50 раз более чувствительны, чем гальванометр типа, указанного на рис. 7, и весьма рекомендуются для точных измерений в обычных цепях.

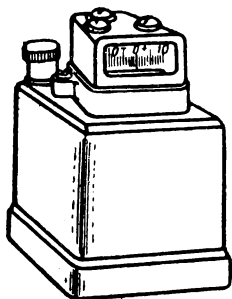


Рис. 7.

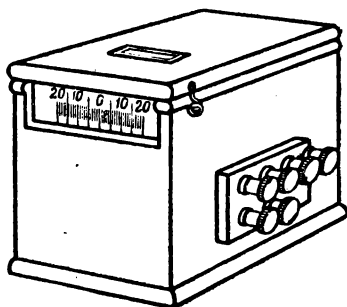


Рис. 8.

Капиллярный электрометр<sup>[2]</sup>, который является инструментом, показывающим вольтаж, менее удобен, чем гальванометры, и в настоящее время сравнительно редко применяется для рассматриваемых нами работ.

Если сопротивление измеряемой цепи слишком большое (как, например, у стеклянного электрода, см. стр. 136), гальванометры обычного типа недостаточно чувствительны, чтобы служить в качестве нулевого инструмента. Тогда надо прибегнуть к *бинантному* или *квадрантному* электрометру.

**3. Потенциометрическая схема.** При обсуждении принципов потенциометрического метода (п. 1, стр. 104) мы видели, что *AB* представляет собою измерительную проволоку, подобную той, которая применяется в работах по кондуктометрии. Она оказывает очень ценную помощь в потенциометрическом титровании, и начинающим рекомен-

дуются как можно лучше ознакомиться с принципом этого прибора. Поместив изменяющееся сопротивление (реостаты) между одним из концов реохордного мостика и аккумулятором и включив стандартную цепь, легко установить  $E_{\text{бат.}}$  на 2 вольта.

Тогда, согласно уравнению (1), мы получим:

$$E_X = \frac{CB}{1000} \cdot E_{\text{бат.}} = \frac{CB}{1000} \cdot 2 \text{ вольта,}$$

где  $CB$  является длиной, отсчитанной на измерительной проволоке. Вместо применения проволоки, натянутой на линейке, удобнее иметь ее намотанной на цилиндр из эбонита или другого изоляционного материала. В продаже имеются различные формы мостиков с намотанной измерительной проволокой.

В настоящее время для потенциометрических работ применяются главным образом так наз. *потенциометры*. С

методической точки зрения они имеют тот недостаток, что, прямо показывая величины Э.д.с., не вызывают, например, у студентов необходимости разобраться в принципе метода. С другой стороны, удобство этих приборов так велико, что они находят себе применение. Существует целый ряд более точных приборов, но если иметь в виду, что величина диффузионного потенциала в системе не известна, то отсчеты более точные, чем 0,1 мВ, часто не имеют никакого актуального значения. Принцип потенциометра показан на рис. 9.

$AB$  представляет собой серию из 22 катушек, каждая с сопротивлением в 100 ом, с которыми последовательно соединена натянутая измерительная проволока  $BC$  с сопро-

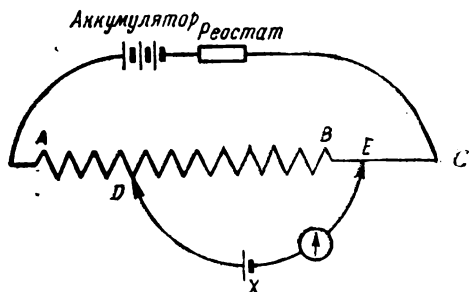


Рис. 9. Принцип потенциометра.

тивлением в 100 ом. Одна точка контакта  $D$  установлена так, что она может создать контакт между любыми двумя 100-омными катушками, а вторая точка контакта  $E$  может создать контакт в любой точке измерительной проволоки. Шкала натянутой проволоки разделена на 1000 равных частей. Концы общего сопротивления в 2300 ом подведены к двум клеммам. Вторая пара клемм ведет к скользящему контакту. Если изменением положения  $D$  и  $E$ , э.д.с. системы  $X(E_X)$  точно компенсируется, то мы имеем:

$$E_X = \frac{DE}{AC} E_{\text{бат.}}$$

$DE$  — сопротивление  $DE$  и  $AC$  — сопротивление  $AC$ . В нашем рисунке  $AC$  равно 2300 ом;  $DE$  непосредственно отсчитывается на приборе. Если э.д.с. аккумулятора так урегулирована при помощи какого-нибудь сопротивления, что она равна 2,300 вольт, то мы получим:

$$E_X = \frac{DE}{AC} E_{\text{бат.}} = \frac{DE}{2300} \cdot 2,300 = DE \text{ mV.}$$

Следовательно, при таких условиях потенциометр показывает непосредственно э.д.с. неизвестной системы, после того как она скомпенсирована. Для того чтобы регулировать  $E_{\text{бат.}}$  точно на 2,300 вольт, нормальный элемент включается в цепь на место элемента  $X$  при помощи двойного переключателя. При 20° э.д.с. нормального насыщенного элемента Вестона равна 1,0183 вольт. Переключатели потенциометра устанавливаются так, чтобы число ом сопротивления соответствовало напряжению стандартного элемента ( $DE = 1018,3$ ); с другой стороны, сопротивление реостата регулируют так, чтобы гальванометр показывал отсутствие тока в цепи. Тогда

$$1,0183 = \frac{1018,3}{2300} E_{\text{бат.}}$$

$$E_{\text{бат.}} = 2,300 \text{ вольт.}$$

Схема учебного потенциометра дана на рис. 10. Переменное сопротивление реостата представляет собой магазин сопро-

тивления. Он может быть заменен двумя грубыми реостатами, один из которых имеет сопротивление от 1 000 до 2 000 ом, другой — от 10 до 20 ом (рис. 11).

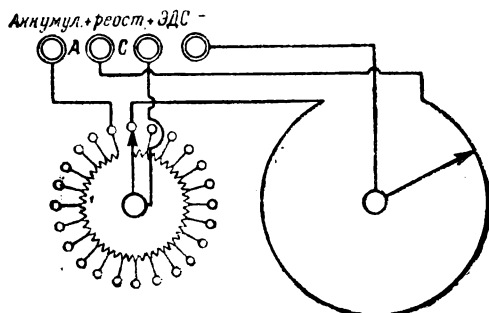


Рис. 11.

Для проведения измерения контакты потенциометра устанавливают так, чтобы сопротивление соответствовало напряжению стандартного элемента. Этого достигают грубо,

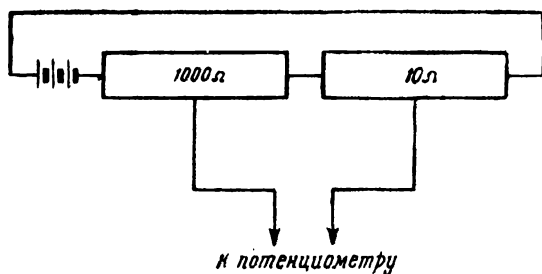


Рис. 10. Учебный потенциометр Лидса и Нортрупа.

регулируя первым реостатом с большим сопротивлением, и более точно — реостатом с меньшим сопротивлением. Когда система компенсирована, э.д.с. между А и С (рис. 10) равняется 2,300 вольт. Чтобы измерить потенциал неизвестного элемента, поступают следующим образом: переставляют двойной переключатель так, чтобы измеряемая э.д.с.

включалась в цепь, и затем манипулируют двумя руками потенциометра до тех пор, пока через гальванометр не перестанет течь ток. Теперь непосредственно отсчитывают неизвестную э.д.с. ( $E_X$ ). При точных работах целесообразно регулировать  $E_{\text{бат.}}$  после каждого измерения. Два сухих элемента или два аккумулятора могут служить в качестве батареи.

В работах, где не требуется очень большой точности, например, при потенциометрическом титровании, э. д. с.

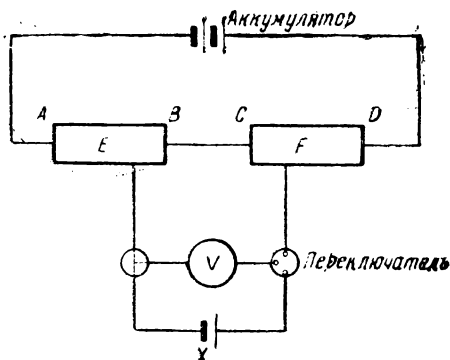


Рис. 12.

неизвестного элемента может быть отсчитана непосредственно на милливольтметре следующим способом (рис. 12):  $AB$  изображает обыкновенный грубый реостат, примерно от 1000—2000 ом;  $CD$  — другой такой же, но с сопротивлением от 10 до 20 ом. Изменением  $E$  и  $F$  система устанавливается так, чтобы гальванометр показывал отсутствие тока. Тогда  $X$  выключается из цепи и при помощи двойного переключателя в цепь вводится милливольтметр  $V$ . Таким образом можно непосредственно отсчитать на  $V$  э. д. с. измеряемого элемента  $X$  без каких-либо стандартных элементов.

Предложены еще и другие системы потенциометров с различными незначительными видоизменениями, они, однако, не отличаются особыми преимуществами по сравнению с рассмотренными выше.

**4. Метод электронных ламп.** В первом параграфе этой главы было указано, что при изменении э. д. с. элемента следует принимать все возможные предосторожности, чтобы избежать течения тока от испытуемого элемента в большем количестве, чем это необходимо для устранения поляризационных явлений. Чтобы наблюдать отклонение стрелки гальванометра, необходимо нажать ключ на некоторое короткое, однако достаточное для такого наблюдения, время. При помощи электронных ламп возможно проводить наблюдения без необходимости брать заметное количество тока от цепи, хотя элемент остается в ней постоянно включенным. Это преимущество электронных ламп, обнаруживаемое при непрерывном проведении потенциометрических измерений, особенно сказывается при потенциометрическом титровании. Более того, электронные лампы имеют и другое существенное преимущество, именно — в тех случаях, когда сопротивление цепи настолько велико, что обычного типа гальванометры уже недостаточно чувствительны.

Гуд [3] впервые применил электронные лампы в потенциометрическом титровании. С тех пор их применение значительно усовершенствовано в связи с развитием техники электронных ламп. Гармен и Дроц [4], Виллард и Гагер [5] сконструировали электронно-ламповые вольтметры с непосредственным отсчетом, питающиеся источником тока в 110 вольт. В таких цепях э. д. с. отсчитывается непосредственно на калиброванном микроамперметре или гальванометре, находящемся в цепи. Смит и Сулливан [6] устранили необходимость применения микроамперметра и гальванометра введением оптического индикатора, как это обычно применяется в современных радиоприемниках. Наблюдая изменение угла тени на оптическом индикаторе, визуально определяют э. д. с. цепи во время потенциометрического титрования. Несколько более упрощенную цепь, основанную на том же самом принципе, сконструировал недавно Серфасс [7].

При отсутствии батареи удобно пользоваться током из осветительной сети, но при этом иногда возникают осложнения вследствие необходимости компенсировать колебания в напряжении. Гармен и Дроц [8] сконструировали простой

электронно-ламповый вольтметр с прямым отсчетом, питающийся слабыми токами от батареек. Он выпущен в продажу фирмой „Лейтц“ под названием „Электро-титратор“.

Схема цепи приведена на рис. 13. Она состоит из пентодной электронной лампы типа 1A7G, включенной в цепь с мостиком Уитстона. Плечами мостика являются: 1) катод-анодное сопротивление, 2) анодное сопротивление нагрузки  $R_3$ , 3) сопротивление катод-сетки 2 и 4) сопротивление нагрузки  $R_2$ . Микроамперметр  $M$  указывает на компенсацию мостика.  $R_4$  контролирует чувствительность микроамперметра, а следовательно, и чувствительность вольтметра в целом. Сетка 4 регулирует поток электронов пропорционально току между сеткой 2 и анодом. Отрицательный потенциал, наложенный на сетке 4, повышает анодный ток и одновременно уменьшает ток в сетке 2. Степень декомпенсации мостика, благодаря этому, всегда удваивается. При использовании прибора в качестве вольтметра ключ  $S_1$  сдвигается вправо (рис. 13), и  $R_1$  регулируется до тех пор, пока микроамперметр не показывает нуль при отсутствии внешней э. д. с. Тогда  $S_1$  сдвигают влево, чтобы измерить э. д. с. неизвестного элемента, присоединенного к отрицательному концу, идущему к сетке 4. Показание микроамперметра прямо пропорционально неизвестной э. д. с. и может быть калибровано при помощи подходящего элемента с известной э. д. с. Изменяя сопротивление  $R_4$ , можно варьировать чувствительность микроамперметра в широких пределах.

Этот прибор, кроме того, можно применять в качестве титрометра при потенциометрическом титровании. Для этой цели электрод, у которого отрицательный потенциал возрастает (по сравнению с другим электродом в титрационной цепи), присоединяют к точке 1. Микроамперметр регулируют так, чтобы он показал нуль в начале титрования, что достигается движением ключа  $S_1$  влево и регулированием  $R_1$ . Чувствительность микроамперметра регулируют так, чтобы отклонение его стрелки в момент оттитровывания происходило на всю шкалу.

**5. Электроды сравнения.** В качестве электродов сравнения служат главным образом каломельные электроды.

Каломельный электрод представляет собою электрод, в котором над ртутью и каломелью находится раствор хлористого калия определенной концентрации. На дно электродного сосуда помещают слой чистой ртути, сверху ее покрывают слоем пасты из ртути и каломели и сосуд

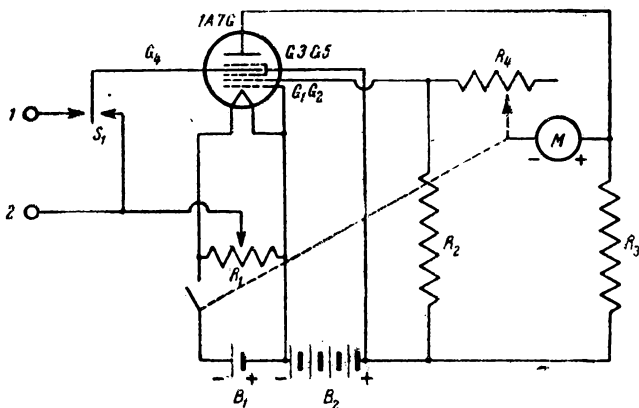


Рис. 13. Схема цепи с электронными лампами по Гартману и Дорцу

$R_1$  — переменное сопротивление на 1000 ом  
 $R_2$  — сопротивление на 2000 ом, 0,5 ватта  
 $R_3$  — сопротивление на 2500 ом, 0,5 ватта или полупеременное сопротивление в 50,0 ом

$R_4$  — переменное сопротивление на 50  $\Omega$  ом, связанное с переключателем  $S_2$   
 $S_1$  — переключатель  
 $M$  — микроамперметр от 0—50 микроампер  
 $B_1$  — 1,5-вольтовый сухой элемент  
 $B_2$  — 45-вольтовая батарея  
 1, 2 — неизвестная э.д.с

наполняют раствором хлористого калия. Ртуть и каломель, тщательно перемешивают растиранием в ступке так, чтобы ртуть находилась в очень тонко дисперсном состоянии и смесь приобрела чёрный или серовато-чёрный цвет. Смесь несколько раз промывают раствором хлористого калия, которым будет наполнен полуэлемент. Указанную смесь из ртути и каломели можно приготовить также электролитически, как указывали Липсcombe и Гуллет<sup>[9]</sup> или Ирвинг<sup>[10]</sup>. Раствор хлористого калия, которым заполняют электродный



сосуд, предварительно должен быть насыщен каломелью, что достигается взбалтыванием раствора хлорида в течение некоторого времени с каломелью или с пастой из каломели и ртути.

В литературе описаны разные формы каломельных электродов; некоторые из них приведены на рис. 14.

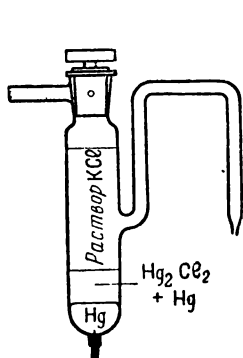


Рис. 14(I). Каломельный электрод.

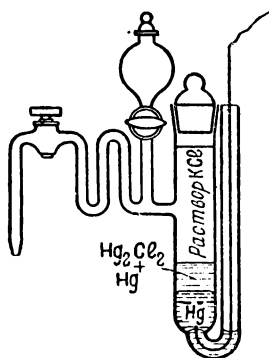


Рис. 14(II).

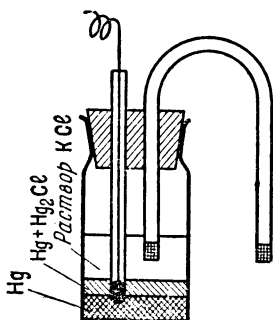


Рис. 14(III). Каломельный электрод.

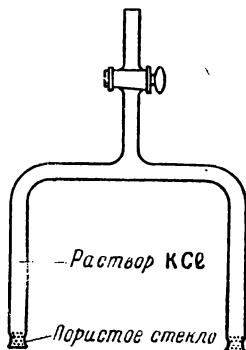


Рис. 14(IV).

Форма III представляет собою широкогорлую склянку, которая хорошо приспособлена для потенциометрического титрования.

Через одно из двух отверстий пробки проходит сифон, который создает электролитический контакт с титруемым раствором. Сифон представляет собою U-образную трубку, заполненную гелем агар, насыщенного хлористым калием. Этот гель готовят осторожным нагреванием 30 г хлористого калия, 3 г агара и 100 мл воды до тех пор, пока все не растворится и не получится прозрачный раствор. После того, как все пузырьки воздуха будут удалены из геля, сифоны могут быть заполнены всасыванием этого солевого раствора агара. По охлаждении раствор застывает, превращаясь в гель. Сифоны могут сохраняться в течение долгого времени; когда они не находятся в употреблении, их концы опущены в насыщенный раствор хлористого калия. Если сифоны хранить на воздухе, гель высыхает, и маленькие пузырьки воздуха проникают внутрь и создают высокое сопротивление. Такие сифоны должны быть забракованы. На время, когда каломельный электрод не находится в употреблении, отверстие, через которое проходит сифон, закрывают маленькой резиновой пробкой во избежание испарения раствора из сосуда.

Рис. 14 (IV) изображает солевой мостик с концами из пористого стекла, как это описано Лайтиным [11]. Такого рода солевые мостики особенно удобны для потенциометрического титрования при высоких температурах.

Применяются разные каломельные электроды. Обычно их различают по концентрации раствора хлористого калия, которым они заполнены. Если мы говорим о 0,1-н. каломельном электроде, то подразумеваем, что сосуд заполнен 0,1-н. раствором хлористого калия. Применяют один из следующих четырех каломельных электродов: 0,1-н., 1-н., 3,5-н. и насыщенный каломельный электрод. Потенциалы этих электродов изменяются с изменением температуры.

Абсолютный температурный коэффициент (не по отношению к нормальному водородному электроду) следующий:— 0,00079

для 0,1-н.; — 0,00061 для 1-н.; — 0,00046 для 3,5-н. и — 0,00020 для насыщенного каломельного электрода.

Надо помнить, что когда каломельный электрод переносят из среды с высокой температурой в среду с более низкой температурой, то он очень медленно приобретает свой постоянный потенциал. Следовательно, при работах, требующих исключительной точности, рекомендуется держать каломельный электрод в термостате, а не подвергать его влиянию температурных изменений. Это одна из причин, объясняющая, почему авторы предпочитают при точных работах пользоваться хингидронным электродом в качестве стандартного полуэлемента. По предложению Стиг Вайбеля [12], такой электрод легко приготовить следующим образом: пробирку из стекла „пирекс“ наполняют смесью 0,01-н. соляной кислоты и 0,09-н. хлористого калия в воде (стандартная кислая смесь) и взбалтывают этот раствор в течение одной минуты с 50—100 мг хингидрона. Пробирку закрывают пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых вставляют сифон для солевого мостика, а через другое — стеклянную трубку, к которой припаяна платиновая пластинка или проволока. Перед тем как опускать электрод в раствор, платину прокалывают до темно-красного цвета.

Так как потенциал такого электрода постоянен в течение только одного или двух дней, рекомендуется ежедневно возобновлять смесь хингидрон — кислота и прокалывать платину.

При измерениях концентрации ионов серебра, ртути и галогенидов нельзя пользоваться насыщенным солевым мостиком, так как ионы хлора будут диффундировать в раствор, подлежащий измерению. Применяют специальные приспособления для предотвращения диффузии соли в раствор. При потенциометрическом титровании с серебряным или ртутным электродом, где диффузионный потенциал не имеет особенно существенного значения, можно употреблять солевые мостики из нитрата калия, сульфата калия, или нитрата аммония (в виде их геля в 3-проц. агаре).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ostwald-Luther, *Physiko-Chemische Messungen*, 5 ed, 1930; W. M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, 3 ed, p. 342.
2. Kolthoff, Furman, *Potentiometric Titrations*, 1931.
3. K. H. Goode, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 26 (1922); **47**, 2483 (1925).
4. R. L. Garman, M. E. Droz, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 341 (1935).
5. H. H. Willard, O. B. Hager, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 144 (1936).
6. G. F. Smith, V. R. Sullivan, *Electron Beam Sectorimeter*, G. Frederick Smith Chemical Company, 1936.
7. E. J. Serfass, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 536 (1940).
8. R. L. Garman, M. E. Droz, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 398 (1939).
9. G. T. Lipscomb, G. A. Hulett, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 22 (1916).
10. W. W. Erving, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 301 (1925).
11. H. A. Laitinen, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 393 (1941).
12. S. Veibel, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2203 (1923).

## Глава VI

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ ВОДОРОДНОГО ИОНА [1]

**1. Водородный электрод.** Когда какой-нибудь благородный металл, покрытый для увеличения поверхности хорошо пристающим слоем благородного металла, насыщают водородом, он действует подобно электроду из металлического водорода. В литературе описаны сосуды разной формы для водородных электродов. Форма, изображенная на рис. 15 (I), хорошо приспособлена для измерений в токе водорода; как правило, постоянный потенциал устанавливается в течение двух-трех минут. Форма (II) на рис. 15 представляет собою небольшую модификацию электрода, предложенного Гильдебрандом и в основном применяющегося для потенциометрического титрования. Авторы предпочитают тип сосуда (III), так как во время титрования раствор в нем защищен от кислорода воздуха (см. ниже).

В измерениях  $p\text{aH}$  ( $= -\lg a_{\text{H}^+}$ ) потенциал электрода, после того как он достигает своего постоянного значения, определяется в отношении какого-нибудь электрода сравнения. Такие измерения не дают точную величину потенциала, так как они всегда включают в себе диффузионный потенциал (см. стр. 98). Можно создать цепи без диффузионного потенциала для измерения  $p\text{aH}$ , но с практической стороны они не удобны [2]. С другой стороны, можно получить только *приближенные* значения  $p\text{aH}$  при измерениях потенциалов в цепях, где возникает диффузионный потенциал. Ошибка зависит от  $p\text{H}$  неизвестного раствора, от его состава и от природы применяемого электрода сравнения и солевого мостика. Обычно ошибка бывает небольшой, когда работают с буферными растворами при  $p\text{H}$  приблизительно от 3 до 11 и с электролитическим ключом, наполненным раствором KCl. Более подробное изложение этого вопроса можно найти в превосход-

ной статье Гамера [3]. Стандартные значения, приведенные ниже в таблице, относятся к измерениям с буферными растворами с  $pH$  от 3 до 11. Если измеряется  $paH$  стандартной кислой смеси (0,01-н. соляной кислоты и 0,09-н. хлор-

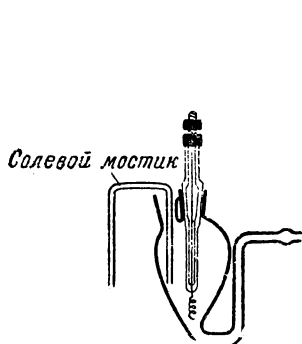


Рис. 15(I). Водородный электрод для измерений в токе водорода.

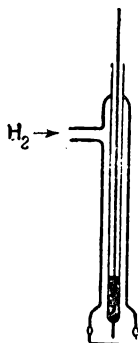


Рис. 15(II). Колосколообразный электрод по Гильдебранду.

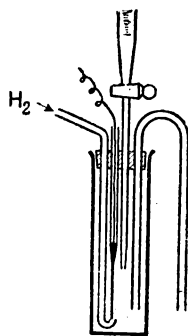


Рис. 15(III). Водородный электрод для потенциометрических титрований.

ристого калия), лучше применять следующие значения для стандартных потенциалов электродов сравнения: 0,3386 для 0,1-н. К. Э. (взамен 0,3365); 0,2848 для 1-н. К. Э. (взамен 0,2828) и 0,2457 для насыщенного К. Э. (взамен 0,2438.)

Стандартные уравнения для расчета  $paH$  при измерениях с водородным электродом.

$$0,1\text{-н. К. Э. } paH = \frac{P_{0,1\text{-н.}} - 0,3365 + 0,00006(t - 25)}{0,0591 + 0,0002(t - 25)}$$

$$1\text{-н. К. Э. } paH = \frac{P_{1\text{-н.}} - 0,2828 + 0,00024(t - 25)}{0,0591 + 0,0002(t - 25)}$$

$$\text{Нас. К. Э. } paH = \frac{P_{\text{нас.}} - 0,2438 + 0,00065(t - 25)}{0,0591 + 0,0002(t - 25)}$$

$$\begin{aligned} \text{Хингидр. электр. (в } 0,01\text{-н. HCl + } 0,09\text{-н. KCl) } paH = \\ = 2,08 + \frac{P_{\text{хин.}} - 0,6992 + 0,00074(t - 25)}{0,0591 + 0,0002(t - 25)} \end{aligned}$$

В приведенной таблице  $P_{0,1-n}$  означает потенциал, измеренный в отношении 0,1-н. каломального электрода (0,1-н. К. Э.) и приведенный к давлению водорода 760 мм (см. стр. 83) и т. д. Точное значение  $p_{aH}$  стандартной кислой смеси (0,01-н. HCl и 0,09-н. KCl) неизвестно; наиболее вероятная его величина равняется  $2,08 \pm 0,01$ , по данным Кольтгофа и Хичкока, а по данным Гуггенгейма —  $2,10$  при  $25^\circ$  [4].

*Покрывание электрода.* Одним из важных моментов приготовления водородного электрода является хорошее покрытие металла так называемой „чернью“. Как правило, применяют платиновые электроды, хотя могут быть использованы и другие благородные металлы, например иридий, палладий или золото. Электрод тщательно промывают промывной смесью (10% бихромата калия в серной кислоте) и хорошенько ополаскивают водой. Затем его электролитически покрывают слоем того же благородного металла; это можно производить при помощи электролиза в растворе 1—3-проц. платинохлористо-водородной кислоты, применяя в качестве анода платиновую фольгу или цилиндр [5]. Авторы на собственном опыте пришли к выводу, что тонкий слой платины, едва затемняющий блеск полированной поверхности нижележащего металла, предпочтительнее толстого слоя покрытия. С тонким слоем черни равновесие достигается значительно быстрее, чем с толстым слоем платины. Это особенно важно, если измерения будут проводиться в присутствии органических веществ, например бензоатов или фталатов. В таких случаях электрод, покрытый толстым слоем платиновой черни, очень медленно достигает своего постоянного потенциала. При измерениях слабо забуференных или вовсе незабуференных растворов необходим крайне тонкий слой черни, так как платинированная платина в водородной атмосфере адсорбирует из раствора катионы, тем самым делая раствор более кислым [6]. Электрод после электролиза тщательно промывают водой и подвергают катодной поляризации примерно в 0,5-н. серной кислоте. Выделяющийся на электроде водород восстанавливает хлор, поглощенный из раствора, употребляемого для платинирования. После энергичного выделения

газа, примерно в течение 10 минут, ток прекращают, и электрод немедленно промывают вначале холодной, а потом, теплой водой. Когда электрод не в работе, его сохраняют под водой. После того как электрод в течение некоторого времени находился в употреблении, он несколько замедленно доходит до своего постоянного потенциала; в таком случае его необходимо очистить и снова покрыть чернью.

Водородные электролизеры. Очень часто употребляются электролизеры для водорода; они особенно пригодны, когда через короткие промежутки требуются небольшие количества водорода высокой чистоты. Источником водорода являются также имеющиеся в продаже баллоны. Перед тем как газ поступит в электродный сосуд, он должен быть очищен промыванием различными растворами. Как правило, следующая установка дает хорошие результаты; газ проходит последовательно через промывалки с 0,2-н. раствором перманганата калия, щелочным раствором пирогаллола (1—2 г пирогаллола примерно в 35 мл 4-н. раствора гидроксида натрия), сильно разбавленным раствором серной кислоты (примерно, 0,1-н. кислота для нейтрализации щелочи, которая может быть механически увлечена), через две промывалки с водой, затем через раствор в термостате, *раН* которого должен быть определен, и, наконец, газ поступает в сосуд для водородного электрода. Однако при такой очистке кислород полностью не удаляется, но этот способ промывания газа дает превосходные результаты в большинстве случаев измерения, когда *раН* меньше 11 [7]. Раствор сульфата закиси хрома в разбавленной серной кислоте примерно в 50 раз сильнее поглощает кислород, чем щелочной раствор пирогаллола. Если измеряют сильно щелочные растворы или жидкости с крайне слабым буферным действием, необходимо полное удаление следов кислорода в водороде. Это достигается пропусканием водорода через платинированный асбест, нагретый до 500°, или над медной или никелевой проволокой или сеткой, также нагретыми до 500°, взамен промывной жидкости из щелочного пирогаллола (который дает следы окиси углерода). После этого газ промывают, пропуская его через разбавленный раствор щелочи для



удаления следов двуокиси углерода, которая может присутствовать в газообразном водороде.

*Стандартные растворы для проверки приборов.* При повседневном измерении концентрации водородных ионов желательно часто проверять систему. Для этой цели рекомендуются следующие растворы [8] раствор 0,01-н. соляной кислоты и 0,09-н. хлористого калия (стандартная кислая смесь),  $pH=2,08$  ( $25^\circ$ ); 0,1 М раствор однозамещенного цитрата калия,  $pH=3,72$  ( $25^\circ$ ); 0,05 М раствор однозамещенного фталата калия,  $pH=4,01$  ( $25^\circ$ ); 0,05 М раствор буры,  $pH=9,18$  ( $25^\circ$ ; при  $18^\circ pH=9,23$ ).

*Факторы, мешающие применению водородного электрода.* Кислород имеет тенденцию вызывать у электрода положительный заряд, и при таких условиях даже следы его могут быть вредными. Если приготовленный при помощи вышеописанного способа водород практически свободен от кислорода, то следы оставшегося кислорода не мешают измерению хорошо забуференных или кислых растворов. Платиновая чернь действует как катализатор для такой комбинации, как водород и кислород. При измерениях незабуференных или сильно щелочных растворов надо, насколько возможно полно, удалить кислород.

Разные вещества могут отравлять водородный электрод. Общеизвестными примерами являются следы мышьяковистого ангидрида или мышьяка и сероводорода.

Величину  $pH$  протеиновых растворов можно точно измерить при помощи водородного электрода. Платинированный электрод вскоре покрывается плёнкой протейна, что делает его не устойчивым. Если это произошло, необходимо очистить электрод и покрыть заново. Для измерения  $pH$  протеиновых растворов Шульц [9] рекомендует применять иридиевый электрод, электролитически покрытый благородным металлом. После электролитического покрытия и катодной поляризации электрод погружают в раствор коллодия в ледяной уксусной кислоте, а затем в воду. После промывания водою, разбавленным раствором гидроокиси натрия и дистиллированной водою электрод, покрытый коллодием, готов к употреблению. Равновесный потенциал достигается в течение трех часов.

Органические вещества могут мешать, так как на платинированном электроде они подвергаются гидрогенизации. Это особенно относится к ароматическим соединениям. С

многочисленными алкалоидами и красящими веществами авторы не могли получить надежные результаты. Даже в присутствии бензойной кислоты или бензоатов требуется много времени для того, чтобы электрод достиг равновесия. В таких случаях рекомендуется очень тонкий слой платиновой черни. Алифатические соединения без двойных или тройных связей, как правило, не мешают, если они не обладают специфическим окислительным (над-кислоты) или восстановительным действием.

Окислители в основном восстанавливаются водородным электродом (окисное железо, бихромат, перманганат и в особых условиях также нитрат-ионы); следовательно, надежные результаты невозможны в присутствии таких веществ. То же самое относится и к солям металлов, которые стоят ниже или чуть выше водорода в ряду напряжения; соли меди, серебра, висмута, ртути и т. д. восстанавливаются водородным электродом, который в таких случаях будет вести себя, как электрод из соответствующего металла.

Наконец, водородный электрод нельзя употреблять в присутствии сильно восстанавливающих веществ, подобных хлористым олову и хрому<sup>[2]</sup> или сульфитам, так как он будет показывать восстановительный потенциал присутствующих восстановителей.

Из этого обзора мы видим, что применение водородного электрода сравнительно ограничено, и потому наличие других электродов, пригодных для потенциометрического измерения  $pH$ , представляет большое достижение.

**2. Хингидронный электрод.** Хингидронный электрод, предложенный Бильманом и Лундом<sup>[10]</sup> для практических целей, очень прост и удобен для измерения  $pH$  в нейтральных и кислых растворах.

Хингидронный электрод представляет собою окислительно-восстановительный электрод. Хингидрон состоит из эквимолекулярных частей гидрохинона и бензохинона. На стр. 89 мы видели, что окислительный потенциал такой системы дается следующим выражением:

$$P = \text{константа} + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{хинон}}}{a_{\text{гидрохинон}}} - 0,0591 pH \quad (25^\circ)$$

Если солевая концентрация раствора небольшая, коэффициент активности хинона может быть принят равным таковому гидрохинона. Так как хингидрон содержит эквимолекулярные количества хинона и гидрохинона в растворе, то  $a_{\text{хинон}}$  равна  $a_{\text{гидрохинон}}$  и вышеприведенное выражение принимает следующий вид:

$$P = P^{\circ} - 0,0591 \, p\text{aH}. \quad (25^{\circ})$$

Таким образом потенциал хингидронного электрода изменяется пропорционально  $p\text{aH}$  раствора точно так же, как это происходит с водородным электродом. Следовательно, э. д. с. элемента, составленного из водородного и хингидронного электродов в одном и том же растворе, является постоянной и не зависит от  $p\text{aH}$  раствора. Эта постоянная равна  $P^{\circ}$ . При ионной силе раствора, равной нулю,  $P^{\circ}$  равен 0,6994 вольт при  $25^{\circ}$ . В стандартной кислой смеси (0,01-н.  $\text{HCl}$  и 0,09-н.  $\text{KCl}$ )  $P^{\circ}$  равен 0,6992. При небольших ионных силах  $P^{\circ}$  меняется от температуры следующим образом

$$P^{\circ} = 0,6992 + 0,00074 (25^{\circ} - t^{\circ}) \quad (\text{между } 0 \text{ и } 38^{\circ}).$$

В зависимости от применяемого электрода сравнения  $p\text{aH}$  вычисляется при помощи одного из следующих уравнений.

Стандартные уравнения для вычисления  $p\text{H}$ , измеренного при помощи хингидронного электрода (буферные растворы)

$$0,1\text{-н. К. Э. } p\text{aH} = \frac{0,3625 - 0,00068 (t - 25) - P_{0,1\text{-н.}}}{0,0591 + 0,0002 (t - 25)}$$

$$1\text{-н. К. Э. } p\text{aH} = \frac{0,4162 - 0,00050 (t - 25) - P_{1\text{-н.}}}{0,0591 + 0,0002 (t - 25)}$$

$$\text{Нас. К. Э. } p\text{aH} = \frac{0,4552 - 0,00009 (t - 25) - P_{\text{нас.}}}{0,0591 + 0,0002 (t - 25)}$$

Хингидр. электр. (в 0,01-н.  $\text{HCl}$  + 0,09-н.  $\text{KCl}$ )

$$p\text{aH} = 2,08 + \frac{P_{\text{хинг.}}}{0,0591 + 0,0002 (t - 25)}$$

Напомним, что температурный коэффициент цепи водородный электрод — насыщенный каломельный электрод больше, чем у любого из других каломельных электродов. Обратное верно для цепи хингидронный электрод — каломельный электрод. Температурный коэффициент насыщенного каломельного электрода настолько мал, что им можно почти пренебречь. На самом деле, если хингидронный электрод (в стандартной кислой смеси) употребляется в качестве электрода сравнения при измерениях с хингидронным электродом, то никакой температурной поправки не требуется.

*Приготовление хингидрона (по Бильману).* Хингидрон можно приготовить следующим образом: 100 г железо-аммиачных квасцов растворяют в 300 мл воды при 65° и вливают в раствор 25 г гидрохинона в 300 мл воды. Хингидрон выпадает в виде тонких иголок; после охлаждения льдом его отделяют отсасыванием. Выход — 15 г. Его можно перекристаллизовать из 50-проц. водного раствора уксусной кислоты, после чего следует промыть для освобождения от кислоты; однако, продукт, приготовленный по методу Бильмана, вполне пригоден для многих целей без дальнейшей очистки. Все же по нашим опытам мы наблюдали, что небольшие следы кислоты могут появляться на поверхности кристаллов после хранения их в течение некоторого времени. Эти следы не могут оказать существенного влияния при измерениях буферных систем, но если раствор имеет крайне слабое буферное действие, могут быть большие ошибки. В таких случаях рекомендуем промывать хингидрон вначале водой, и перед его употреблением — раствором, подлежащим измерению. Кроме того, вполне устойчивый хингидрон в чистом виде может быть приготовлен смешением в эквивалентных отношениях растворов чистых препаратов гидрохинона и хинона.

**Электроды и электродные сосуды.** Обращение с хингидронным электродом очень просто. Обычно в качестве электрода употребляют блестящий кусок чистой свежепрокаленной платиновой проволоки, пластинки или сетки; применяются также золотые электроды. Перед тем как погрузить в раствор, электрод прокалывают на пламени. Согласно Моргану, Ламмерту и Кемпбеллу<sup>[11]</sup>, для хингидронного

электрода наибольшим источником ошибок является впайка электрода в мягкое стекло. Если стекло электрода имеет трещину, то могут произойти большие отклонения — порядка 100 mV. Поэтому лучше не прокалывать электрод на пламени, а очищать его в специальном растворе для очистки электродов, а потом промывать водой. Указанная опасность исключается также в том случае, когда соединение элек-

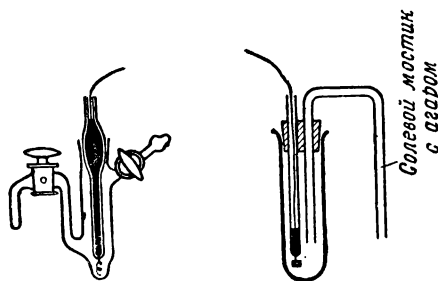


Рис. 16. Хингидронный электрод.

трода с цепью производится не при помощи ртутного контакта, а припайванием электрода к тонкой платиновой проволоке. Испытуемый раствор вначале насыщают 50—100 мг хингидрона (для 20 мл раствора), взбалтывают примерно в течение одной минуты и избытку хингидрона дают осесть на дно сосуда. Некоторые удобные формы электродных сосудов показаны на рис. 16.

При потенциометрическом титровании некоторое количество хингидрона прибавляют к кислому раствору, опускают блестящий платиновый электрод внутрь сосуда, раствор взбалтывают и приступают к титрованию. Хингидронный электрод часто можно употреблять там, где водородный электрод не дает хороших результатов, например — в присутствии металлов, находящихся в ряду напряжения ниже водорода, или в присутствии многих ароматических соединений (алкалоиды). Однако в этих случаях надо быть осторожными в оценке результатов измерения. Оба вещества, хинон и гидрохинон, легко реагируют со многими другими

веществами. Таким образом, равновесие в электроде может быть нарушено. Например, авторы не убеждены, что хингидронный электрод даст вполне надежные результаты в присутствии таких соединений, как анилин, толуидин, фенолы и аминокислоты. Если возможно, желательно сравнить результаты с полученными с водородным электродом.

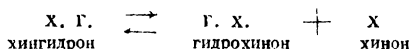
Так как хингидронный электрод очень удобен, то его употребляют для самых разнообразных практических целей; например, для определения кислотности почвы, молочных продуктов, пищевых продуктов (сыр, лимонады, фруктовые соки, сахарные растворы) [12].

*Пределы применения и источники ошибки.* Хингидронный электрод может быть использован только до определенного  $pH$ , так как гидрохинон является очень слабой кислотой и в щелочной среде он соединяется с гидроксильными ионами. Поэтому обычно можно ожидать хороших результатов только тогда, когда  $pH$  меньше примерно 8,0, хотя точный верхний предел его применимости дать невозможно. Если измерения проводятся немедленно после насыщения хингидроном, правильные результаты в хорошо забуференных растворах можно получить до  $pH = 9,0$ . Однако в щелочных растворах надо учесть другой фактор, который играет особенно существенную роль в потенциометрическом титровании. В щелочной среде гидрохинон легко окисляется кислородом воздуха в бурые продукты, причем некоторые из них имеют явно выраженный кислый характер и могут нейтрализовать часть щелочи. Этого окисления можно избежать, работая в инертной атмосфере азота или водорода, что, однако, нарушает простоту метода. Следовательно, при потенциометрическом титровании целесообразно всегда начинать с кислых растворов и прибавлять щелочь к хорошо размешиваемой жидкости. При таких условиях можно избежать окисления гидрохинона в месте падения капли щелочи.

Другим источником затруднений с хингидронным электродом является так наз. солевая ошибка. Всегда подразумевается (стр. 126), что при употреблении хингидрона концентрация хинона равна концентрации гидрохинона. Практически мы можем считать, что активность обоих компонентов в растворе одна и та же. Это верно до тех пор, пока мы

работаем в чистой водной среде в качестве растворителя. Соли же изменяют растворимость обоих компонентов и соответственно их активность. Поэтому соотношение двух активностей в солевом растворе не может быть таким, как в чистой воде. Это изменение соотношения активностей является причиной так наз. солевой ошибки в хингидронном электроде.

Серенсен и Линдерстрем-Ланг (1921—1924) предложили следующий метод применения хингидронного электрода без солевой ошибки. Хингидрон в растворе частично диссоциирует на свои компоненты:



Для этого процесса справедлива термодинамическая зависимость:

$$\frac{a_{\text{г. х.}} \cdot a_{\text{х.}}}{a_{\text{х. г.}}} = K.$$

В растворах, насыщенных хингидроном,  $a_{\text{х. г.}}$  постоянна. Если система насыщена не только в отношении х. г., а также либо в отношении г. х., либо х., активность третьего компонента также остается постоянной. Такой электрод не будет давать солевую ошибку. Естественно, нормальный потенциал системы будет другой, если мы будем работать с системами, насыщенными гидрохиноном или хиноном. В то время как нормальный потенциал обычного хингидронного электрода при 18° равен 0,6990 вольт, он достигает 0,7546 вольт в хинон-хингидронном электроде (насыщенном хиноном и хингидроном) и 0,6191 вольт в гидрохинон-хингидронном электроде (насыщенном гидрохиноном и хингидроном). Этот последний электрод имеет еще другое преимущество, заключающееся в том, что его можно применять при несколько более высоком  $pH$ , чем позволяет обычный хингидронный электрод. Так как раствор насыщен в отношении гидрохинона, слабая ионизация гидрохинона не будет влиять на соотношение между гидрохиноном и хиноном. Солевую ошибку обычного хингидронного электрода легко определить измерением э. д. с. следующей цепи: хингидронный элек-

трод — раствор, содержащий соли, — водородный электрод. Э. д. с. такой цепи (при ионной силе нуль) равняется 0,6994 вольт при 25°. В присутствии солей разница э. д. с. между этим значением и измеренным дает величину солевой ошибки.

Разными авторами<sup>[13]</sup> даны цифровые величины солевой ошибки в различных растворах. Кольтгоф и Бош нашли сравнительно большую солевую ошибку в растворах бензоата натрия.

Когда присутствуют другие окислительно-восстановительные системы, имеющие окислительный потенциал, отличающийся от потенциала испытуемого раствора, то они мешают точным измерениям. Так, например, ионы закисного железа будут восстанавливать часть хинона. Невозможно проводить надежные измерения в присутствии бихромата, перманганата, ионов двувалентного олова, сульфита, тиосульфата и т. п. Если окисляющий или восстанавливающий агент так слабо действует, что соотношение между гидрохиноном и хиноном заметно не нарушается до момента достижения равновесия в системе, то он не будет мешать измерению. Это верно, например, для измерений в присутствии азотной или хлорной кислот.

Надо отметить еще, что хингидронный электрод может давать ошибки в гетерогенных системах. Унмак<sup>[14]</sup> показал, что хингидронный электрод дает заметные отклонения в эмульсиях жиров, вследствие того, что коэффициент распределения хинона между водою и жиром отличается от коэффициента распределения гидрохинона. В результате этого неравного распределения концентрация (активность) гидрохинона в водном слое становится больше, чем концентрация хинона, поэтому получаются повышенные значения рН.

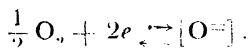
Даже в растворах с суспензиями твердых веществ (например, почвы) возможно получить с хингидронным электродом результаты, отклоняющиеся от действительных, если либо гидрохинон, либо хинон, либо оба вещества адсорбируются не в эквимолекулярных количествах.

Наконец, надо указать, что борная кислота имеет свойство образовывать комплексные соединения сравнительно большей кислотности с дигидроксibenзолами, подобными

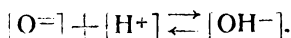


гидрохинону. Следовательно, нельзя ожидать надежных результатов в присутствии борной кислоты или боратов.

**3. Кислородный и воздушный электроды.** Когда какой-нибудь электрод, например платина, насыщается кислородом, то он имеет тенденцию посылать в раствор кислородные ионы, подобно тому, как водородный электрод образует водородные ионы:



Но кислородные ионы принимают в свою электронную оболочку протоны согласно уравнению:



Тогда

$$[\text{O}^-] = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} K',$$

так как

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

мы получим

$$[\text{O}^-] = \frac{K_w K'}{[\text{H}^+]^2}.$$

Потенциал кислородного электрода дается следующим уравнением:

$$\Pi = (\Pi^\circ)' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}^-]} \quad (\text{см. стр. 88})$$

$$\Pi = \Pi^\circ' + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{[\text{O}^-]} = \Pi^\circ + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{K_w K'}.$$

$$\Pi = \Pi^\circ + 0,0591 \lg [\text{H}^+].$$

Следовательно, теоретически кислородный электрод меняет свой потенциал с изменением величины  $pH$  раствора точно так же, как водородный электрод. К сожалению, однако, на практике такая система не дает результатов, совпадающих с теоретическими, ввиду того, что кислородный электрод не вполне обратим, — вероятно, на повер-

ности электрода образуется тонкий слой окиси благородного металла.

Явления, происходящие на кислородном электроде, точно неизвестны [15]. С практической точки зрения надо подчеркнуть, что *кислородный электрод не может служить для точных определений рН*. В тех случаях, где водородный или хингидронный электроды не могут применяться, надо употреблять стеклянный электрод (стр. 136).

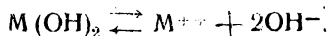
Кислородный электрод можно применять для приближенных измерений рН, если он калиброван в растворах такого же состава, как и неизвестный, при равных условиях. Кислородный электрод показывает определенное изменение потенциала во времени и не достигает постоянного значения. По этой причине он не очень пригоден даже для основных потенциометрических титрований, хотя может быть полезным в определенных условиях. Для практических целей более удобно работать с *воздушным* электродом. Он представляет собою просто блестящий платиновый электрод, погруженный в раствор, насыщенный воздухом. Кислородный электрод очень удобен для определений кислотности растворов, содержащих сильно окисляющие вещества, как, например, перманганат или бихромат. Потенциалы этих окисляющих веществ зависят от рН, и роль кислорода как потенциалобразующего компонента является подчиненной.

*Электроды высших окислов.* Общая теория этих электродов рассматривалась ранее (стр. 90). Электродные реакции не полностью обратимы, и, следовательно, электроды высших окислов непригодны для точного определения рН.

**4. Электроды металл—окись металла.** В гл. IV [стр. 81, уравнение (10)] мы видели, что потенциал металлического электрода дается уравнением:

$$\Pi = \Pi^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \lg [M^{n+}].$$

Предположим, что металл образует слаборастворимую окись или гидроокись, растворимость которых в испытуемом растворе незначительна.



Если раствор насыщен в отношении гидроокиси,

$$[M^{++}][OH^-]^2 = S_{M(OH)_2}$$

$$[M^{++}] = \frac{S_{M(OH)_2}}{[OH^-]^2} = \frac{S_{M(OH)_2}}{K_w^2} [H^+]^2 = K' [H^+]^2.$$

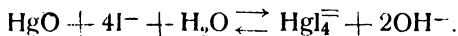
Подставляя это выражение в вышеприведенное уравнение, мы получим:

$$P = P^0 + \frac{0,0591}{2} \lg [M^{++}] = P^0 + \frac{0,0591}{2} \lg K' [H^+]^2 =$$

$$= P^0 + 0,0591 \lg [H^+].$$

Следовательно, электроды металл — окись металла меняют свой потенциал с изменением  $pH$  раствора точно так же, как и водородный электрод. Практическое применение электродов металл — окись металла ограничено, так как растворимость гидроокиси должна быть незначительна и гидроокись не должна реагировать с другими компонентами раствора (окись ртути образует комплексы с разными анионами; окись сурьмы образует комплексы с тартратами и гидроксильными группами других органических кислот).

Электрод *ртуть — окись ртути* может употребляться для измерения  $pH$  в сильно щелочных растворах ( $pH > 9,0$ ), однако его применение несколько ограничено в виду того, что он реагирует с галогенидами и многими другими анионами, образуя с ними комплексы.



Электрод *серебро — окись серебра* также может употребляться для измерения  $pH$  сильно щелочных растворов, но его применение опять-таки сильно ограничено.

Более перспективным является электрод *сурьма — окись сурьмы*; проведена большая работа, чтобы усовершенствовать этот электрод для замены водородного электрода [16]. Робертс и Фенвик [17] провели наиболее полное изучение этого электрода. Они употребляют порошок сурьмы, полученный электролизом фторида сурьмы, и погружают в него платиновую проволоку, покрытую тонким слоем сурьмы.

Большое значение имеет то обстоятельство, что необходимо применять устойчивую модификацию окиси сурьмы (кубическая форма). Ее получают нагреванием осажденной окиси сурьмы (орторомбической) в эвакуированной трубке из пирекса в течение 24 часов при 470°. Если отсутствует воздух и равновесие достигается с щелочной стороны, электрод сурьма—окись сурьмы в действительности ведет себя, как водородный электрод:

$$P = P^{\circ} + 0,0591 \lg [H^{+}] \quad (25^{\circ}),$$

где  $P^{\circ}$  равняется 0,1445 вольт по сравнению с нормальным водородным электродом.

Однако, этот метод имеет некоторые недостатки для практических целей; процедура несколько утомительна, и требуется длительное время, чтобы электрод достиг своего постоянного потенциала. Поэтому различные авторы пытались найти более простое разрешение вопроса. Они брали сурьмяные электроды либо в виде блестящей сурьмяной палочки, полученной сплавлением, либо в виде куска платиновой проволоки, электролитически покрытой сурьмой. Мы не могли получить вполне удовлетворительных результатов ни с одним из этих двух электродов. Потенциал не меняется точно линейно с изменением  $pH$  раствора. Вероятно это объясняется тем, что ни в одном опыте не была получена такая форма сурьмы, которая была бы устойчива при комнатной температуре. Этот вопрос будет рассмотрен позже; изучение его может быть весьма полезным, если иметь в виду применение простого сурьмяного электрода в качестве замены водородного электрода<sup>[18]</sup>. При помощи электродов, отлитых в форму, подобно эбонитовой палочке с гладкой поверхностью, Перли получил воспроизводимость результатов в пределах 0,15  $pH$ .

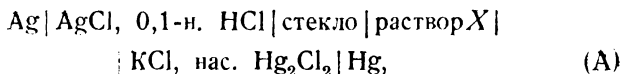
Для потенциометрических титрований можно получить достаточно хороший электрод из расплавленной в вакууме, спектроскопически проверенной чистой сурьмы, вылитой затем в цилиндрическую форму. Сплав охлаждают очень медленно в вакууме. Полученную таким образом палочку припаивают к медной проволоке, которая сообщается с цепью. Палочку опускают в раствор, в который прибавляют

некоторое количество окиси сурьмы (устойчивой модификации). Раствор перемешивают, после чего можно начать титрование. Если желательны более точные данные для  $pH$ , электроды проверяются при помощи буферных растворов с известным  $pH$ . Проводимые измерения должны быть выполнены при тех же условиях, ибо такие факторы, как отсутствие или присутствие воздуха, размешивание раствора или вращение электрода, более или менее отражаются на потенциале.

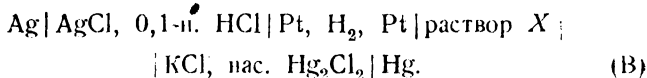
В присутствии сильно окисляющих веществ, как перманганат и бихромат, трехвалентная сурьма окисляется до пентавалентной, и потенциал сильно изменяется.

Органические вещества, которые образуют с окисью сурьмы комплексные соединения, мешают измерениям с помощью сурьмяного электрода.

**5. Стекланный электрод.** Габер и Клеменсевич<sup>[19]</sup> показали, что э. д. с. цепи, составленной следующим образом:



в которой тонкая стенка стекла разделяет раствор  $X$  с неизвестным  $pH$  от 0,1-н. раствора соляной кислоты, изменяется в соответствии с активностью водородных ионов раствора  $X$  таким же образом, как э. д. с. аналогичной цепи, в которой стекло заменено системой из двух водородных электродов, а именно:



Проведены многочисленные исследования для выяснения поведения стекланный электрода в качестве электрода для измерения  $pH$ <sup>[20]</sup>. Между значениями  $pH$  от 0 до 9 стекланный электрод дает такую же строго теоретическую зависимость, как и водородный электрод, но он дает отклонения в очень кислых или щелочных средах. Пределы точной применимости зависят от состава стекла.

Хотя точный механизм действия стекланный электрода несколько неясен, но его функционирование в качестве  $pH$

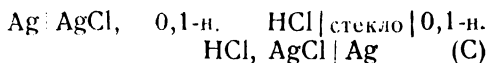
электрода может быть коротко объяснено следующим образом. Вышеуказанные цепи (А) и (В) термодинамически идентичны, если водородные ионы обратимо переносятся из одного раствора к другому, так как происходит перенос равных количеств водородных ионов в обеих цепях между двумя растворами, имеющими разные активности водородных ионов. Существенной разницей между цепями (А) и (В) является то, что в (В) водородные ионы в начале восстановлены до газообразного водорода, а потом снова окислены до водородных ионов с другой активностью, между тем как в (А) не происходит никакого восстановления или окисления на поверхности раздела раствор — стекло, а имеет место только обратимый перенос водородных ионов. Следовательно, вполне резонно ожидать, что присутствие окислительных и восстановительных веществ не будет влиять на измерения  $pH$  при помощи стеклянного электрода. Конечно, водородный электрод также может действовать как окислительно-восстановительный электрод, если иметь в виду металлический электрод.

Отклонение в результатах, полученных в сильно кислых растворах ( $pH < 0$ ), Дол<sup>[21]</sup> объяснял переносом гидроксоний-ионов  $H_3O^+$  через стекло. Так как в сильно кислых растворах вода находится в состоянии более низкой активности, чем в нейтральных или слабокислых растворах, то перенос молекул воды сопровождается изменением свободной энергии, которая отражается на измеряемой э. д. с. Этот эффект, конечно, происходит при всех значениях  $pH$ , но он неизмеримо мал, за исключением сильнокислых сред.

Еще не разработана точная математическая теория, объясняющая ошибки, получаемые в сильнощелочных средах. Качественно, однако, эти отклонения объясняются миграцией через стекло других катионов в таких растворах, где концентрация водородных ионов очень мала по сравнению с концентрацией других катионов. Анионы в основном не в состоянии мигрировать через стекло. Таким образом, „щелочная ошибка“ в первую очередь катионное явление, и оно тем больше, чем катион меньше, например, натрий и литий. Большие ионы, подобные калию и кальцию, имеют значительно меньшее влияние. Состав стекла имеет существенное

значение для величины щелочной ошибки. Доказано [22], что есть определенная связь между степенью растворимости специального стекла в щелочной среде и щелочной ошибкой. Фирма „Бекман“ недавно выпустила стеклянный электрод, который при надлежащей осторожности можно применять для измерения значения  $pH$  почти до 13,5 с незначительной поправкой [23]. Щелочная ошибка возрастает быстро главным образом с увеличением температуры.

Другим источником ошибки является „асимметрический потенциал“ поверхностей стекла. Если обе поверхности стекла действуют одинаково, то э. д. с. такой цепи

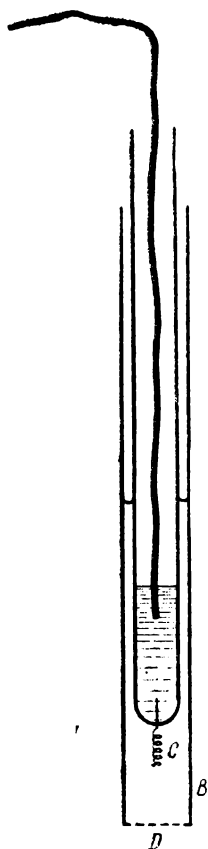


должна быть равна нулю. Обычно такая цепь имеет очень малую э. д. с. порядка от 1 до 2 милливольт. В большинстве случаев асимметрический потенциал элиминируется благодаря калибровке стеклянного электрода перед каждым измерением в растворе с точно установленным  $pH$ .

Мак Иннес и Дол [24] употребляют стеклянный электрод, форма которого показана на рис. 17. Тонкая пластинка стекла  $D$  припаявается к концу трубки  $B$  из обыкновенного стекла. Трубка затем заполняется частично раствором электролита (0,1-н. соляной кислоты). В этот электролит опускается электрод серебро — хлористое серебро  $C$  [25]. Верхняя часть трубки как извне, так и внутри

Рис. 17. Стеклянный электрод Мак-Иннеса.

покрывается тонким слоем парафина. Тонкая пластинка  $D$  определяет функцию электрода в стеклянном электроде. Она



имеет толщину примерно 0,001 мм вследствие интерференции света отражает цветами радуги. Пластинку можно припаять к концу стеклянной трубки следующим образом. На конце трубки из подходящего стекла выдувают шарик до тех пор, пока отдельные части пластинки не показывают отражение цветов радуги. Далее конец трубки В, к которой припаяется пластинка, нагревают до слабокрасного каления (точно необходимую температуру находят опытным путем). Затем нагретым концом трубки прикасаются к тонкому шарiku, и если условия были правильно выбраны, то стеклянная пластинка прилипает к трубке. Потенциал стеклянного электрода можно измерить по отношению к любому стандартному полую-элементу.

В продаже имеется несколько типов приборов для измерения рН с электронными лампами и стеклянным электродом. Шкала измерения градуирована по раствору с известным рН, например, по 0,05 М раствору бифталата калия.

Преимущества стеклянного электрода следующие: 1) наблюдаемые э. д. с. не подвержены влиянию присутствующих окислительных или восстановительных веществ, или капиллярно активных веществ, как протеины; 2) нет необходимости насыщать водородом неизвестный раствор или прибавлять туда хингидрон; 3) стеклянный электрод можно применять в окрашенных, мутных или коллоидных растворах; 4) получаются точные результаты в незабуференных растворах, так как ток, проходящий через цепь, крайне незначителен; 5) равновесие устанавливается очень быстро; 6) измерение рН можно проводить в очень небольших количествах жидкости.

Недостатками стеклянного электрода являются его хрупкость и высокое сопротивление, что вызывает необходимость применения специальных электронных ламп для обнаружения тока в цепи или квадратных электрометров взамен гальванометров, употребляемых в обычной потенциометрической цепи. Надо помнить также ограниченность его применения в крайне кислых и щелочных средах.



## ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, 3 ed., 1928, p. 281.
2. W. J. Hamer, S. F. Acree, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **23**, 647 (1939).
3. W. J. Hamer, *Trans. Electrochem. Soc.*, **72**, 45 (1937); D. A. MacInnes, D. Belcher, T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1094 (1938).
4. L. M. Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, **49**, 401 (1930); D. I. Hitchcock, A. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1812, 1937, A. Guggenheim, T. D. Schindler, *J. Phys. Chem.*, **38**, 533 (1939).
5. A. E. Lorch, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **6**, 164 (1934).
6. I. M. Kolthoff, T. Kameda, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**-2888 (1929); A. Unmack, *Den. Kongel Veterinaer og Land, bohojskole Kopenhagen, Aarsskrift*, 1933, p. 19—44.
7. H. W. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2591 (1936).
8. D. I. Hitchcock, A. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1812 (1937).
9. G. Schulz, Thesis, Marburg, Germany, 1931.
10. E. Biilman, *Ann. chim.*, (9) **15**, 109 (1921); Biilmann, H. Lund, *Ann. chim.*, **16**, 321 (1921); **19**, 137 (1923).
11. J. L. R. Morgan, O. M. Lammert, M. A. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 454 (1931).
12. W. M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, 3 ed., p. 416; Kolthoff, Furman, *Potentiometric Titrations* 2 ed., 1931.
13. F. Hovorka, W. C. Dearing, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 446 (1935); A. von Kiss and A. Urmanczy, *Z. physik. Chem. A* **169**, 31 (1934).
14. A. Unmack, *Royal Veterinary and Agricultural College, Copenhagen, Yearbook*, 1934, p. 175.
15. T. P. Hoar, *Proc. Royal Soc. A* **142**, 628 (1933); W. T. Richards, *J. Phys. Chem.*, **32**, 990 (1928).
16. Kolthoff, Furman, *Potentiometric Titrations*, 2 ed (1931).
17. E. J. Roberts, F. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2143 (1928).
18. G. A. Perley, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 11, **316**, 319 (1939).
19. F. Haber, Z. Klemensiewicz, *Z. physik. Chem.*, **67**, 385 (1909).

20. M. Dole, Principles of Experimental and Theoretical Electrochemistry, McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1935, p. 427; W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 3 ed, p. 420; H. T. S. Britton, Hydrogen Ions, p. 88; Koltz-hoff, Furman, Potentiometric Titrations, 2 ed, 1931.
21. M. Dole, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2120, 3095 (1932).
22. D. Hubbard, E. H. Hamilton, A. N. Finn. J. Research Natl. Bur. Standards, **22**, 339 (1939).
23. National Technical Laboratories, Pamphlet 34, Pasadena, Calif., 1940.
24. D. A. MacInnes, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., **52**, 29 (1930).
25. MacInnes, Beattie, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1117 (1920).

## Глава VII

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**1. Теория потенциометрического титрования. Эквивалентный потенциал.** В предыдущих главах было установлено, что потенциал металлического электрода является линейной функцией показателя концентрации иона металла в растворе. Следовательно, изменение потенциала во время титрования является указанием на изменение концентрации иона металла. Как правило, в теоретической конечной точке титрования резко изменяется концентрация иона, что обнаруживается соответствующим скачком потенциала электрода. Поэтому электрод может рассматриваться как более или менее специфический индикатор для соответствующих ионов металла в растворе и называется индикаторным электродом.

Соответственно в окислительно-восстановительных реакциях потенциал платины (блестящей) является индикатором для соотношения окислителя к восстановителю в растворе.

Рассмотрим, чему будет равняться потенциал электрода в точке эквивалентности, представляющей собой теоретическую конечную точку титрования.

**Реакции нейтрализации.** В кислотно-щелочных реакциях  $pH$  точки эквивалентности определяется природой образующейся соли. Если титруется сильная кислота сильным основанием, реакция в конечной точке определяется ионным произведением воды. При комнатной температуре ( $24^\circ$ )  $pH$  раствора будет 7; и

$$pH = pK_a + 0,0591 \lg [H^+] \leftarrow pK_a - 0,0591 \times 7.$$

При титровании слабого основания сильной кислотой в точке эквивалентности

$$pH = 7 - \frac{1}{2}p_b + \frac{1}{2}p_c \text{ [уравнение (26в), стр. 20].}$$

Если основание сильное, а кислота слабая, то

$$pH = 7 + \frac{1}{2}p_a - \frac{1}{2}p_c \text{ [уравнение (28в), стр. 20].}$$

Различные случаи были разобраны в гл. I, и поэтому не требуется подробное их обсуждение.

**Реакции осаждения.** Ионная концентрация в точке эквивалентности определяется произведением растворимости  $S$  малорастворимого вещества, образовавшегося во время титрования. Если соль имеет состав  $BA$ ,

$$[B^+][A^-] = S,$$

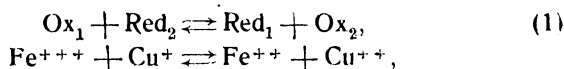
тогда в точке эквивалентности

$$[B^+] = [A^-] = \sqrt{S}.$$

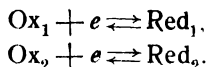
Получается простая зависимость для любого состава осадка.

$$\begin{aligned} \Pi &= \Pi^0 + 0,0591 \lg [B^+] = \Pi^0 + 0,0591 \lg \sqrt{S} = \\ &= \Pi^0 + \frac{0,0591}{2} \lg S \text{ (в точке эквивалентности).} \end{aligned}$$

**Реакции окисления и восстановления.** Титруется окислитель  $Ox_1$  восстановителем  $Red_2$ ; реакцию можно представить следующим уравнением;



которое состоит из частных реакций



Если в растворе присутствуют обе системы и электрод находится в равновесии с раствором, то:

$$\Pi = \Pi_1^0 + 0,0591 \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \Pi_2^0 + 0,0591 \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}, \quad (2)$$

где  $\Pi_1^0$  обозначает нормальный потенциал системы (1), а  $\Pi_2^0$  — ту же величину для системы (2).

Константа равновесия для уравнения (1) будет:

$$\frac{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]} = K.$$

Из уравнений (1) и (2) видно, что

$$\lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]} = \lg K = \frac{\Pi_2^0 - \Pi_1^0}{0.0591}. \quad (3)$$

Таким образом имеется простая зависимость между нормальным потенциалом двух систем и их константой равновесия. В точке эквивалентности количество прибавленного  $\text{Red}_2$  эквивалентно первоначальной концентрации  $\text{Ox}_1$ , и согласно уравнению (1) легко заметить, что концентрация  $\text{Ox}_1$ , оставшаяся в растворе, равна концентрации  $\text{Red}_2$ , которая не участвовала в реакции. Соответственно и концентрации продуктов реакции  $\text{Red}_1$  и  $\text{Ox}_2$  в точке эквивалентности равны между собою; следовательно,

$$\begin{aligned} [\text{Ox}_1] &= [\text{Red}_2], \\ [\text{Red}_1] &= [\text{Ox}_2]. \end{aligned}$$

Из этой зависимости и уравнения (3) следует, что в точке эквивалентности

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} = \sqrt{K}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (2):

$$\Pi = \Pi_1^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$\Pi = \Pi_2^0 - 0,0591 \lg \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}$$

$$2\Pi = \Pi_1^0 + \Pi_2^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} = \Pi_1^0 + \Pi_2^0$$

(в точке эквивалентности) или

$$\Pi_{\text{т.э.}} = \frac{\Pi_1^0 + \Pi_2^0}{2}.$$

В более сложных системах, где участвуют в реакциях больше чем один электрон, эта зависимость в точке эквивалентности можно вывести подобным же образом.

**2. Кривые титрования. Реакции нейтрализации.** Изменение  $pH$  раствора и потенциал электрода во время титрования можно представить одним и тем же графическим изображением, если единица  $pH$  на оси соответствует изменению на 59,1 милливольт (при 25°). Кривая, полученная путем откладывания изменения потенциала (или  $pH$ ) против миллилитров прибавленного реагента, называется *кривой титрования*.

Из всего сказанного в гл. 1 и в этой главе легко составить кривые титрования для различных систем. Ради простоты мы допустим, что объем раствора не изменяется во время титрования. При таких условиях были вычислены  $pH$  и потенциалы в процессе титрования 0,01-н. соляной кислоты сильным основанием. Первая колонка в следующей таблице дает эквивалентное количество прибавленного ос-

**Титрование 0,01-н.  $HCl$  гидроокисью натрия.  $K_w = 10^{-14}$**

Нейтрализующую (проц.)	$[H^+]$	$pH$	$\Pi_{H_2}$	$\Delta\Pi/\Delta C$
0	$10^{-2}$	2	$\Pi^\circ - 2 \times 0,059$	6,5
90	$10^{-3}$	3	$\Pi^\circ - 3 \times 0,059$	
99	$10^{-4}$	4	$\Pi^\circ - 4 \times 0,059$	65
99,9	$10^{-5}$	5	$\Pi^\circ - 5 \times 0,059$	
т. экв. 100	$10^{-7}$	7	$\Pi^\circ - 7 \times 0,059$	1180
100,1	$10^{-9}$	9	$\Pi^\circ - 9 \times 0,059$	1180
101	$10^{-10}$	10	$\Pi^\circ - 10 \times 0,059$	
110	$10^{-11}$	11	$\Pi^\circ - 11 \times 0,059$	65

нования, выраженное в процентах; вторая колонка — концентрацию водородных ионов; третья —  $pH$ ; четвертая — потенциал электрода и пятая —  $\Delta\Pi/\Delta C$ . Частное предста-

вляет собою приращение потенциала от данного объема прибавленного реагента. Как видно из таблицы,  $\Delta\text{П}/\Delta\text{С}$  достигает максимума в точке эквивалентности; это означает, что вторая производная в этой точке равна нулю.

На рис. 18 показана кривая титрования. Следующая таблица дает данные кривой титрования 0,1-н. уксусной кислоты гидроокисью натрия.

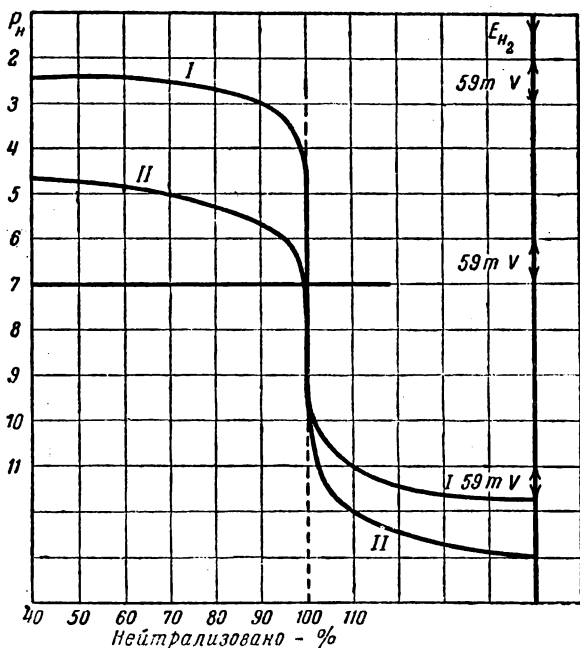


Рис. 18. I — 0, 01-н.  $\text{HCl} + \text{NaOH}$ ; II — 0,1-н. уксусная кислота +  $\text{NaOH}$ .

**Реакции осаждения.** Исходя из состава раствора и произведения растворимости образовавшегося труднорастворимого вещества, легко вычислить данные для построения

кривой титрования. Как было показано на стр. 143, в точке эквивалентности

$$[B^+] = [A^-] = \sqrt{S}.$$

При известном избытке  $a$  одного из двух ионов вблизи точки эквивалентности нельзя пренебречь растворимостью ВА. Предположим, что она равна  $x$ , тогда мы имеем

$$(a + x)x = S,$$

откуда можно вычислить  $x$ .

В следующей таблице приведен простой пример, где указаны данные для построения кривой титрования 0,01-н.

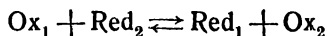
Титрование 0,1-н. уксусной кислоты гидроксидом натрия  
 $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Нейтрали- зовано (проц.)	$[H^+]$	pH	$p_{H_2}$	$\Delta p_{H_2}$
0	$1,35 \times 10^{-3}$	2,87	$P^o - 2,87 \times 0,059 = P^o - 0,170$	
9	$1,6 \times 10^{-4}$	3,80	$P^o - 3,80 \times 0,059 = P^o - 0,224$	
50	$1,8 \times 10^{-6}$	4,75	$P^o - 4,75 \times 0,059 = P^o - 0,280$	
90	$2,0 \times 10^{-6}$	5,70	$P^o - 5,70 \times 0,059 = P^o - 0,336$	
99	$1,8 \times 10^{-7}$	6,75	$P^o - 6,75 \times 0,059 = P^o - 0,398$	
99,8	$3,6 \times 10^{-8}$	7,45	$P^o - 7,45 \times 0,059 = P^o - 0,440$	52
99,9	$1,8 \times 10^{-8}$	7,75	$P^o - 7,75 \times 0,059 = P^o - 0,457$	170
т. экв. 100	$1,35 \times 10^{-9}$	8,87	$P^o - 8,87 \times 0,059 = P^o - 0,523$	560
100,1	$10^{-10}$	10	$P^o - 10 \times 0,059 = P^o - 0,590$	670
100,2	$5 \times 10^{-11}$	10,3	$P^o - 10,3 \times 0,059 = P^o - 0,610$	203
101	$10^{-11}$	11	$P^o - 11 \times 0,059 = P^o - 0,649$	49

нитрата серебра хлоридом. Произведение растворимости хлорида серебра примерно равно  $10^{-10}$ .



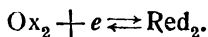
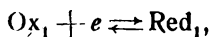
**Реакции окисления-восстановления.** В следующей таблице приведены данные для построения кривой титрования указанной ниже реакции:



Титрование 0,01-н. нитрата серебра хлоридом  
 $S_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$

Реактив (проц.)	[Ag <sup>+</sup> ]	P <sub>Ag</sub>	П <sub>Ag</sub>	ΔП/ΔC
0	10 <sup>-2</sup>	2,0	П° — 2 × 0,59	1
90	10 <sup>-3</sup>	3,0	П° — 3 × 0,59	
99	10 <sup>-4</sup>	4,0	П° — 4 × 0,59	7
99,9	1,6 × 10 <sup>-5</sup>	4,80	П° — 4,8 × 0,059	52
т. экв. 100	10 <sup>-5</sup>	5,00	П° — 5,00 × 0,059	118
100,1	6,4 × 10 <sup>-6</sup>	5,20	П° — 5,20 × 0,059	118
101	10 <sup>-6</sup>	6,0	П° — 6,0 × 0,059	52
110	10 <sup>-7</sup>	7,0	П° — 7,0 × 0,059	7

с частными реакциями:



Первая колонка снова дает процент прибавленного реагента, вторая — отношение  $[\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]$  до достижения точки эквивалентности, а после этой точки — отношение  $[\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]$ ; третья колонка дает значение потенциала во время титрования.

**3. Нахождение точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.** Если потенциал „индикаторного электрода“ измеряется по отношению к какому-нибудь стандартному электроду сравнения, изменение э.д.с. цепи равно изменению потенциала индикаторного электрода во

время титрования. Максимальное изменение потенциала соответствует точке эквивалентности, или, если кривая титрования не симметрична с обеих сторон от этой точки, состоянию, по крайней мере, очень близкому к ней. Это означает, что точка эквивалентности находится в точке, где  $\Delta\text{П}/\Delta\text{С}$  достигает максимума, или где вторая производная равна нулю. Нет необходимости наносить все данные

**Титрование окислителя  $\text{Ox}_1$  восстановителем  $\text{Red}_2$**

Прибавленный реагент $[\text{Red}_2]$ (проц.)	Отношение $[\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]$	$\text{П}$
9	10	$\text{П}^\circ + 1 \times 0,059$
50	1	$\text{П}^\circ$
91	0,1	$\text{П}^\circ - 1 \times 0,059$
99	0,01	$\text{П}^\circ - 2 \times 0,059$
99,8	0,002	$\text{П}^\circ - 2,7 \times 0,059$
99,9	0,001	$\text{П}^\circ - 3 \times 0,059$
т. экв. 100	$\frac{\text{П}_2^\circ - \text{П}_1^\circ}{0,0591}$ Соотношение $[\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]$	$\frac{\text{П}_1^\circ + \text{П}_2^\circ}{2}$
100,1	1000	$\text{П}_2^\circ + 3 \times 0,059$
100,2	500	$\text{П}_2^\circ + 2,7 \times 0,059$
101	100	$\text{П}_2^\circ + 2 \times 0,059$

на график, так как максимум можно обнаружить непосредственно из данных таблицы. Вблизи точки эквивалентности реагент прибавляют по каплям, и результаты записывают после того, как потенциал устанавливается после каждого прибавления капли. Затем вычисляют изменение  $\Delta\text{П}/\Delta\text{С}$  для каждой прибавленной капли реагента и находят максимум или минимум второй производной. Этот метод дает результаты с большой точностью в пределах одной капли. Объем

капли, конечно, должен быть известен или предварительно определен. Если, например, мы нашли следующие значения для  $\Delta\P, \Delta C$ :

Прибавленные капли	$\frac{\Delta\P}{\Delta C}$	Прибавленные капли	Вторая производная
0		200	
1 $\searrow$ 0,5		400 $\searrow$ 1	-200
2 $\searrow$ 1,5		900 $\searrow$ 2	-500
3 $\searrow$ 2,5		800 $\searrow$ 3	+100
4 $\searrow$ 3,5		600 $\searrow$ 4	+200
5 $\searrow$ 4,5			

то максимум находится между 2,5 и 3,5 каплями и вторая производная равная нулю после прибавления  $2\frac{5}{6}$  капли.

В литературе описаны разные модификации классического способа потенциометрического титрования. Подробное рассмотрение этих методов дали Кольгоф и Фурман [1]; некоторые из них кратко рассматриваются ниже.

*Титрование до потенциала эквивалентности.* Если потенциал индикаторного электрода измеряется по отношению к электроду сравнения, потенциал которого равен потенциалу индикаторного электрода в точке эквивалентности, то э.д.с. цепи в этой точке будет равна нулю. Пиакофф [2] впервые применил этот метод, несколько видоизмененный Тредвеллом [3]. При применении этого метода внезапное изменение полярности указывает на конечную точку титрования (рис. 19). В данном случае не требуется потенциометра: простой гальванометр или капиллярный электрометр могут служить в качестве индикаторного инструмента. Отклонение гальванометра в течение всего титрования постепенно уменьшается, достигает нуля в точке эквивалентности и после того, как эта точка перейдена, меняет направление. По опытам авторов этот метод имеет особенное преимущество при титрованиях с хингидронным электродом. Последний употребляется также в качестве электрода сравнения и поме-

щается в буферный раствор с тем же  $pH$ , какой будет иметь испытуемый раствор в точке эквивалентности. Основным недостатком применения системы Пинкгофа заключается в том, что для каждого титруемого раствора необходимо приготовить особый электрод сравнения. Поэтому Эрих Мюллер<sup>[4]</sup> видоизменил этот метод. Он употребляет каломельный электрод в качестве электрода сравнения, но включает в цепь такую э.д.с., которая точно равна э.д.с. системы:

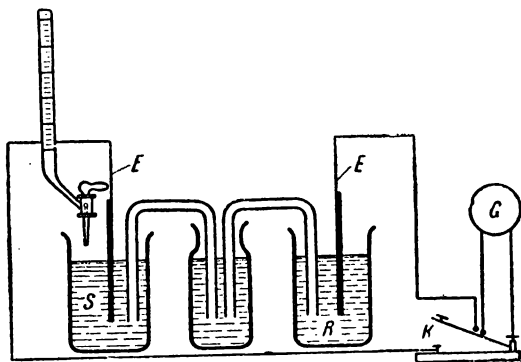


Рис. 19. Система Пинкгофа.

$S$  — испытуемый раствор  
 $E$  — индикаторный электрод  
 $R$  — электрод сравнения

$G$  — гальванометр  
 $K$  — ключ-прерыватель

индикаторный электрод — электрод сравнения в точке эквивалентности. Реагент прибавляется до тех пор, пока нуль-инструмент не покажет отсутствие отклонения или не изменит направления своего отклонения. Величину потенциала эквивалентности находят эмпирически; потенциал, при котором  $\Delta P/\Delta C$  достигает максимума, соответствует потенциалу конечной точки.

Метод Пинкгофа и его модификации имеют следующие преимущества: титрование завершается очень быстро, и результаты могут быть получены в течение нескольких минут, что, однако, бывает часто в ущерб точности титрования. Обыкновенно обнаруживается, что как раз вблизи точки эквивалентности потенциал не устанавливается немедленно

после прибавления реагента. Если отсчеты делаются сейчас же после прибавления реагента, то нет уверенности, что достигнута точка эквивалентности, когда нуль-инструмент показывает отсутствие отклонения. Имеются еще некоторые недостатки. Система Пинкгофа (и Мюллера) компенсируется только в точке эквивалентности; следовательно, при отсчетах во время титрования возможна поляризация. Наконец, потенциал эквивалентности зависит от состояния и состава раствора; температура и электролиты влияют на его величину. Влияние электролитов особенно проявляется в окислительно-восстановительных реакциях, где водородные ионы часто сильно влияют на нормальный потенциал системы. Поэтому метод Пинкгофа и его модификации не могут быть рекомендованы для работ, требующих большой точности, хотя и они могут иметь некоторые преимущества для различных практических целей и при массовых анализах.

*Биметаллические системы.* Благородные металлы, как платина или золото, действуют как индикаторы на активность электронов окислительно-восстановительных систем в растворе. Если теперь мы найдем для электрода такой материал, который не реагирует на изменение активности электронов в растворе, то он будет идеальным электродом для потенциометрических титрований. Если индикаторный и „инертный“ электроды погрузить в один и тот же раствор, то изменение э.д.с. такого элемента будет точно такое же, как и изменение потенциала индикаторного электрода во время титрования. Такая система, которая исключает употребление стандартного полуэлемента, называется *биметаллической электродной системой*.

Каменский<sup>[5]</sup> утверждал, что электрод из карбида кремния (карборунд) ведет себя практически, как инертный электрод. Опыты в нашей лаборатории, однако, показали, что электрод из карбида кремния ведет себя, как окислительно-восстановительный электрод.

Большинство до сих пор изученных электродов не ведут себя идеально так, как мы это описали выше. Когда некоторые металлы, как сплав из вольфрама и платины, находятся в „хорошо забуференных“ смесях окислителя и восстановителя, они достигают того же самого потенциала,

как и платиновый или золотой электрод. Однако, если они опущены в чистый раствор окислителя или восстановителя, то показывают заметную разницу в потенциале по сравнению с платиной; эта разница сильно зависит от предварительной обработки металла. Если пара электродов, например, платина и палладий, опущены в раствор ионов двувалентного железа, то возникает некоторая разность потенциалов. Во время титрования каким-нибудь окислителем эта разница быстро убывает до нуля и остается неизменной до точки эквивалентности. Большое изменение в разности потенциалов является предупреждением, что внезапный и характерный скачок потенциала в конечной точке титрования скоро наступит. После перехода конечной точки разность потенциалов снова быстро стремится к нулю. Разница в поведении двух электродов объясняется тем, что один (платина) очень быстро достигает состояния равновесия в растворах чистых окислителей или восстановителей, между тем как другой очень медленно приходит в равновесие; когда окислительно-восстановительная система не забуферена. Однако, после длительного стояния оба электрода достигают одного и того же состояния равновесия, и разность потенциалов между обоими будет равна нулю. Биметаллическую систему можно создать искусственно, употребляя два одинаковых электрода (например, платину), которые слегка поляризованы. Гостеттер и Робертс [6] наблюдали впервые, что палладиевая проволока почти не показывает изменения потенциала во время титрования ионов двувалентного железа бихроматом. Позже биметаллическую систему систематически изучили Уиллард и Фенвик [7], которые нашли для нее важное применение [8]. Очень остроумное применение поляризованных электродов предложили Фульк и Боуден [9] в их так наз. методе определения конечной точки по полному прекращению тока.

*Дифференциальное титрование.* Принцип его следующий: предположим, что два одинаковых индикаторных электрода помещены в титруемый раствор, причем один из электродов может быть защищен от основной массы раствора при помощи одетого на него колпачка, который может двигаться вверх и вниз. Если оба электрода находятся в растворе, то они достигают одного и того же потенциала, и

э.д.с. будет равна нулю. Прибавим некоторое количество реагента, причем один из электродов в это время защищен колпачком. Тогда оба электрода находятся в контакте с растворами разного состава, и благодаря этому между ними возникает э.д.с. Однако она будет очень малой до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности; тогда происходит резкое изменение потенциала на незащищенном электроде. Практически дифференциальное титрование может быть применено согласно изложенному принципу. После каждого прибавления реагента снимают показания э.д.с., поднимают колпачок и делают состав раствора однородным путем перемешивания; вследствие этого э.д.с. системы падает до нуля. Тогда колпачок снова опускают на один электрод, изолируя его от основной массы раствора, опять прибавляют реагент и т. д. В точке эквивалентности наблюдается максимальная разница в э.д.с. Впервые этот метод в менее практичной форме был предложен Коксом [10]. Он был развит Мак-Иннесом и его сотрудниками [11] на основе указанного принципа. Изображение электрода в колпачком Мак-Иннеса дано на рис. 20. Мак-Иннес и его сотрудники показали, что дифференциальный метод титрования может дать большую точность (порядка 0,002%).

Удобная форма дифференциальной системы дана Эррихом Мюллером (рис. 21). Ничтожные количества раствора проникают в капиллярную трубку, в которую вмонтирован один из электродов.

**4. Специальные отщелеления.** Любая реакция, которая может быть выполнена обычным титрованием, может быть применена для потенциометрических целей, если при этом мы *располагаем подходящим индикаторным электродом*. Поэтому в литературе описано большое число методов потенциометрического титрования, обзор которых дан Кольтгофом и Фурманом [12]. Электроды, пригодные для измерения рН, могут быть использованы во всех случаях определения кислотности или щелочности (см. стр. 120). В отношении определения титрованием ионов металлов мы ограничены в выборе. Металлы, стоящие в ряду напряжения выше водорода, легко окисляются и поляризуются, и поэтому не пригодны при потенциометрическом титровании.

Их можно применять для измерения концентрации ионов металла, если принять особые меры предосторожности против их окисления и поляризации. В основном только благородные металлы, как серебро и ртуть, пригодны для потенциометрических титрований. Они также служат в качестве индикаторных электродов для анионов, если послед-

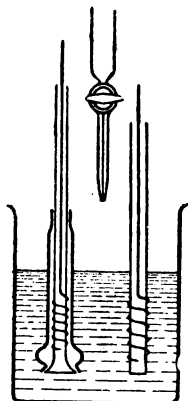


Рис. 20. Прибор Мак-Иннеса и Джонса.

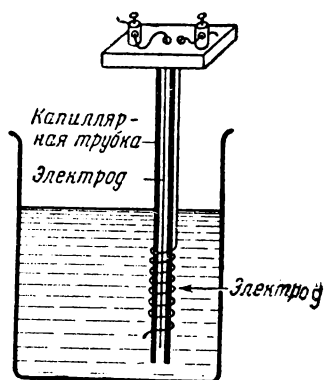


Рис. 21. Прибор Мюллера.

ние образуют слабо растворимые или устойчивые комплексные соединения с металлом.

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S,$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{S}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{S}{[\text{Cl}^-]}.$$

Потенциал серебряного электрода определяется уравнением:

$$\Pi = \Pi^\circ + 0,0591 \lg [\text{Ag}^+].$$



В суспензии хлористого серебра с избытком хлорида щелочного металла

$$[\text{Ag}^+] = \frac{S}{[\text{Cl}^-]},$$

$$\begin{aligned} \Pi &= \Pi^\circ + 0,0591 \lg [\text{Ag}^+] = \Pi^\circ + 0,0591 \lg \frac{S}{[\text{Cl}^-]} = \\ &= \Pi^\circ - 0,0591 [\text{Cl}^-]. \end{aligned}$$

При таких условиях, следовательно, серебряный электрод ведет себя, как хлор-ион электрод.

В окислительно-восстановительных реакциях блестящая платиновая сетка или проволока будет, как правило, служить в качестве индикаторного электрода. Очень часто электрод медленно достигает своего постоянного потенциала, особенно вблизи точки эквивалентности. В таких случаях часто рекомендуется проводить титрование при высокой температуре. Потенциометрический метод имеет особенное преимущество тогда, когда в растворе присутствуют два или более окислительных вещества. Если одна система имеет окислительно-восстановительный потенциал, отличающийся по своей величине от второго, то система с большим нормальным потенциалом будет восстанавливаться первой. После полного ее восстановления наблюдается скачок потенциала, а второй изгиб получается после восстановления второй системы.

Другим общим преимуществом потенциометрического титрования являются отсутствие визуальной ошибки в нахождении конечной точки титрования и возможность достичь большой степени точности. Потенциометрические методы приобретают большое значение особенно при титровании окрашенных систем или таких, для которых мы не располагаем подходящими визуальными индикаторами.

#### ЗАДАЧИ ПО ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

1. При 25° водородный электрод имеет э. д. с., равную 0,6000 V по отношению к некоторому стандартному полужэлементу. Нормальный водородный электрод по отношению к этому стандартному полужэлементу имеет при той же температуре э. д. с., равную 0,3000. Чему равен  $p_{\text{H}_2}$  раствора, если барометрическое давление во время измерения равно 740 мм и парциальное давление водяных паров раствора—24 мм ртутного столба?

2. При  $25^\circ$  разность потенциалов между водородным (водородное давление  $= 1$  атм.) и хингидронным электродами, опущенными в один и тот же раствор, равна  $0,6990$  В. Если хингидронный электрод представить себе как водородный электрод с низким водородным давлением (укажите, как), то чему тогда будет равно это давление?

3. Покажите, что потенциал электрода сурьма — окись сурьмы представляет простую функцию  $pH$  раствора.

4. Потенциал нормального каломельного электрода (по отношению к нормальному водородному электроду, равен  $0,2847$  В. Потенциал  $0,1$ -н. каломельного электрода  $= 0,33,6$  В. Чему равна э. д. с. цепи, составленной из  $1$ -н. и  $0,1$ -н. каломельных электродов? Что можно было бы ожидать, если бы активность ионов хлорида в обоих растворах была та же, что и соответствующие концентрации хлористого калия?

5. Необходимо измерить  $pH$  следующих растворов:  $0,1$  М борной кислоты;  $0,1$  М уксусной кислоты;  $0,1$  М сульфата меди;  $0,01$  М хлорида свинца;  $0,1$  М хлорида трехвалентного железа;  $0,1$  М хлорида морфия;  $0,1$  М сульфида натрия;  $0,1$  М сульфата закиси железа;  $0,1$  М сульфата цинка;  $0,1$  М иода в иодистом калии. Определите, какой из следующих электродов можно применить: водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный, и дайте обоснование вашему выбору.

6. Вычислите изменение потенциала водородного электрода при титровании  $0,1$  М молочной кислоты гидроокисью натрия, допуская, что объем раствора во время титрования не изменяется. Вычислите цифровые данные после прибавления  $0\%$ ,  $9\%$ ,  $50\%$ ,  $91\%$ ,  $99\%$ ,  $99,8\%$ ,  $99,9\%$ ,  $100\%$ ,  $100,1\%$ ,  $100,2\%$ ,  $101\%$  эквивалентного количества гидроокиси натрия. Чему равно  $\Delta E/\Delta C$  в точке эквивалентности и вблизи ее?  $K_a = 1,5 \times 10^{-4}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ ;  $t = 25^\circ$ .

7. Решите ту же задачу для титрования  $0,1$  М и  $0,001$  М соляной кислоты.

8. После прибавления  $90$  мл  $0,1$ -н. хлорида натрия к  $100$  мл  $0,1$ -н. нитрата серебра потенциал серебряного электрода по отношению к некоторому стандартному полужагменту равен  $0,4000$  В (Ag электрод положителен). После присавления  $110$  мл он равен  $0,0814$  В ( $25^\circ$ ). Вычислите произведение растворимости хлористого серебра, допуская, что активности и концентрация ионов равны.

9.  $0,1$ -н. нитрат серебра титруется бромидом калия. Допустим, что объем раствора не меняется во время титрования. Чему равен потенциал серебряного электрода после прибавления  $0\%$ ,  $90\%$ ,  $99\%$ ,  $99,8\%$ ,  $99,9\%$ ,  $100,1\%$ ,  $100,2\%$ ,  $101\%$  эквивалентного количества бромида? Произведение растворимости бромида серебра равно  $5 \times 10^{-13}$ .

10. Раствор цериевой соли цериевой кислоты титруется раствором сульфата двухвалентного железа. Чему равняется окислительный потенциал после прибавления 50%, 50%, 91%, 95%, 99,8%, 99,9%, 100%, 100,1%, 100,2%, 101%, 110% эквивалентного количества раствора сульфата двухвалентного железа?

$$P^{\circ}_{\text{Ce}^{IV}, \text{Ce}^{III}} = +1,6 \text{ V.} \quad P^{\circ}_{\text{Fe}^{III}, \text{Fe}^{II}} = +0,76 \text{ V.}$$

### Литература

1. I. M. Kolthoff, N. H. Furman, Potentiometric Titrations, 2 ed, 1931.
2. J. Pinkhof, Dissertation, Amsterdam (1919).
3. Treadwell, L. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 680 (1919).
4. Erich Müller, *Die elektrometrische Massanalyse*, Dresden, 3 ed.
5. Kamienski, *Z. physik. Chem.*, **145**, 48 (1929).
6. Hostetter, Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1337 (1919).
7. H. H. Willard, F. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2504, 2516 (1922); **45**, 84, 623, 645, 715, 928, 933 (1923); van Name, Fenwick, **47**, 9, 19 (1925).
8. Furman, Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 277 (1928).
9. Foulk, Bawden, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2045 (1926).
10. D. C. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2138 (1925).
11. MacInnes, Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2831 (1926); MacInnes, *Z. physik. Chem.*, **130**, 217 (1927); MacInnes, Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1119 (1929). MacInnes, I. A. Cowperthwaite, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 555 (1931).
12. Kolthoff, Furman, Potentiometric Titrations, 2 ed, 1931.

## КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

### Глава VIII

## КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**1. Принципы кондуктометрического титрования.** Электрометрическое титрование включает в себя три раздела: потенциометрию, кондуктометрию и амперометрию. Последняя рассматривается в четвертой части этой монографии. Теоретические основы указанных трех разделов совершенно различны. В теориях потенциометрического и обычного титрования имеется много общего, если учесть, что изменение потенциала применяемого электрода является линейной функцией изменения логарифма концентрации иона, или логарифма соотношения концентраций окислителя и восстановителя в титруемой системе. Большой скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует резкому изменению окраски применяемого индикатора, а титрование до определенного потенциала сравнимо с обычным титрованием, при котором реагент прибавляется до тех пор, пока индикатор не приобретет определенной окраски. Следовательно, электрод в потенциометрическом титровании может быть сравнен со специфическим индикатором для титруемого иона или титруемой окислительно-восстановительной системы.

С другой стороны, при кондуктометрических измерениях в электропроводности раствора участвуют все присутствующие ионы. Если какой-нибудь электролит прибавлять к раствору другого электролита без заметного изменения объема, то электропроводность раствора возрастает при условии, что электролиты не реагируют между собой. Если ион какого-нибудь электролита соединяется с ионом другого электролита, образуя слабодиссоциирующее или

слаборастворимое вещество, или если он изменяет общую ионную концентрацию вследствие окислительного или восстановительного процесса, то электропроводность раствора перед тем, как будет достигнута точка эквивалентности, может изменяться по-разному: 1) уменьшаться; 2) оставаться неизменной; 3) возрастать.

Проводимость электрического тока разными ионами различна. Обычно она выражается подвижностью иона  $\lambda$ . Эквивалентная электропроводность  $\Lambda$  электролита АВ равна сумме подвижностей обоих ионов:

$$\Lambda_{BA} = \lambda_B + \lambda_A.$$

Эквивалентной электропроводностью  $\Lambda$  является выраженная в обратных омах электропроводность раствора, содержащего один грамм-эквивалент растворенного вещества, помещенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см; следовательно, она равна удельной электропроводности, деленной на концентрацию, выраженную в эквивалентах на миллилитр раствора.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000.$$

$\kappa$  — удельная электропроводность раствора,  $C$  — концентрация, выраженная в эквивалентах на литр. Другими словами, эквивалентная электропроводность представляет удельную электропроводность, которую будет иметь раствор, если в одном миллилитре его концентрация электролита окажется равной одному грамм-эквиваленту. В виду межионного эффекта эквивалентная электропроводность или подвижность ионов падает с возрастанием содержания электролита в растворе. При бесконечном разбавлении эта величина достигает своего максимума. В разбавленных растворах существует следующая зависимость между эквивалентной электропроводностью  $\Lambda_C$  при концентрации  $C$  и электропроводностью при бесконечном разбавлении  $\Lambda_\infty$ :

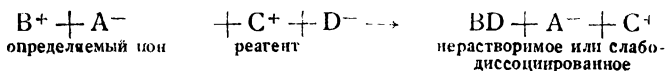
$$\Lambda_C = \Lambda_\infty - A\sqrt{C}$$

$A$  — константа, различная для разных электролитов. Подвижность ионов резко возрастает с повышением температуры,

так как скорость миграции ионов увеличивается. Возрастание подвижности для большинства ионов равно  $2 - 2,5\%$  при повышении температуры на  $1^\circ$ ; только для водородных ионов это возрастание равно  $1,5\%$ , а для гидроксильных ионов —  $1,8\%$ .

В следующей таблице приведены величины подвижности некоторых ионов при  $25^\circ$  и при бесконечном разбавлении. Данные взяты из заслуживающих доверия опытов, опубликованных в литературе [1].

Рассмотрим, как будет изменяться электропроводность раствора сильного электролита ВА при добавлении реагента CD, допуская, что катион  $B^+$  реагирует с анионом реагента  $D^-$ . Если продукт реакции представляет собою мало диссоциированное или нерастворимое вещество, то реакцию можно выразить следующим уравнением:



Следовательно, при реакции между  $B^+$  и  $D^-$  ионы В замещаются во время титрования ионами С.

**Подвижность некоторых ионов при  $25^\circ$   
и бесконечном разбавлении**

Li+ . . . . .	39	$\frac{1}{3}\text{Fe}^{++}$ . . . . .	68,4
Na+ . . . . .	50,5	$\text{OH}^-$ . . . . .	196
Ag+ . . . . .	62	$\text{Cl}^-$ . . . . .	76
K+ . . . . .	74	$\text{NO}_3^-$ . . . . .	72
$\text{NH}_4^+$ . . . . .	74	$\text{HCO}_3^-$ . . . . .	47
H+ . . . . .	350	$\text{IO}_3^-$ . . . . .	41
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{++}$ . . . . .	64	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ . . . . .	40
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$ . . . . .	60	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{=}$ . . . . .	83
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{++}$ . . . . .	53	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ . . . . .	70
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{++}$ . . . . .	73	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{=}$ . . . . .	81
Tl+ . . . . .	75	$\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ . . . . .	97
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{++}$ . . . . .	52	$\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ . . . . .	101
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{++}$ . . . . .	54		

1-й случай. Подвижность ионов В ( $\lambda_B$ ) больше, чем подвижность ионов С; электропроводность раствора ВА уменьшится с прибавлением реагента CD. Этот случай имеет

место обычно при титровании сильных кислот сильными основаниями или наоборот. Водородные и гидроксильные ионы отличаются своей значительно большей подвижностью по сравнению с другими ионами (см. таблицу подвижности ионов).

2-й с л у ч а й.  $\lambda_B$  и  $\lambda_C$  равны. При добавлении CD электропроводность остается неизменной до достижения точки эквивалентности. Такие случаи встречаются чаще всего в реакциях осаждения. При титровании нитрата серебра хлористым барием ионы бария занимают место ионов серебра, и так как оба иона имеют почти одну и ту же подвижность, электропроводность не изменяется в течение всего титрования. Если вместо хлористого бария в качестве реагента взять хлористый натрий, электропроводность несколько падает, так как  $\lambda_{Ag}$  больше  $\lambda_{Na}$ . С другой стороны, при применении в качестве реагента хлористого калия электропроводность несколько возрастает, так как  $\lambda_{Ag}$  меньше  $\lambda_K$ .

3-й с л у ч а й. Электропроводность возрастает с самого начала титрования, если титруется слабо диссоциированное вещество, а продуктом реакции является сильный электролит. С таким случаем мы встречаемся при нейтрализации слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой. Наконец, когда реагент является сильным электролитом, электропроводность возрастает после достижения точки эквивалентности.

При кондуктометрическом титровании электропроводность измеряется после каждой порции прибавленного реагента. Полученные данные наносят на график и вычерчивают кривую, которая состоит из двух прямых, пересекающихся в точке эквивалентности. Следовательно, эту точку находят графически. В отличие от методов обычного или потенциометрического титрования, измерения вблизи точки эквивалентности не имеют существенного значения. На самом деле величины, найденные вблизи точки эквивалентности, часто не образуют двух прямых линий в виду того, что продукты реакции, вследствие их диссоциации или растворимости, увеличивают электропроводность раствора, между тем как необходимо использовать такие данные, в которых влияние продуктов реакции на электропроводность оказы-

вается незначительно. Кроме того, если электропроводность продуктов реакции в точке эквивалентности значительна, данную реакцию можно взять за основу для кондуктометрического титрования при условии, что электропроводность продукта реакции АВ практически полностью подавляется присутствием избытка ионов А или В. Вблизи точки эквивалентности точки измерения часто не лежат на одной из двух прямых, а найденная электропроводность больше, чем это соответствует точкам на прямой (титрование очень слабых кислот или щелочей; гидролиз; реакции осаждения). (См. рис. 31 и 32.)

Отмеченное нами явление, что заметный гидролиз, растворимость или диссоциация продуктов реакции не очень сильно отражаются на точности метода, делает *возможным применение кондуктометрического титрования там, где методами обычного или потенциометрического титрования не удастся получить результатов*. Это будет видно из нескольких примеров, приведенных в дальнейшем.

С другой стороны, следует подчеркнуть, что кондуктометрический метод может применяться гораздо менее часто, чем методы обычного или потенциометрического или амперометрического титрования в виду того, что большая концентрация посторонних электролитов, которые не участвуют в реакции, сильно влияет на точность. Точность, главным образом, определяется относительным изменением электропроводности во время реакции и после прибавления избытка реагента, а это изменение уменьшается в присутствии посторонних электролитов. Конечно, отсюда нельзя сделать заключения, что применение кондуктометрического метода невозможно в присутствии посторонних электролитов. Если во время измерения электропроводности употребляют точные методы и титрование проводят в термостате, то кондуктометрию можно применить в присутствии сравнительно больших количеств индифферентных электролитов, однако в ущерб простоте метода.

**2. Выполнение кондуктометрического титрования.** С подробностями измерения электропроводности и со значением константы сосуда читатель может ознакомиться в учебниках по электрохимии.



Обычное кондуктометрическое титрование можно провести в сравнительно короткий промежуток времени (в течение десяти минут или несколько больше).

Можно употреблять сосуды для титрования, показанные на рис. 22 и 23. Рис. 22 представляет собою более или

менее классическую модель сосуда Дютуа. Два платинированные платиновые электрода установлены в вертикальном положении во избежание отложения на электродах осадков при реакциях осаждения. Электроды припаяны к платиновым проволокам, в свою очередь впаянным в стекло, и они со-

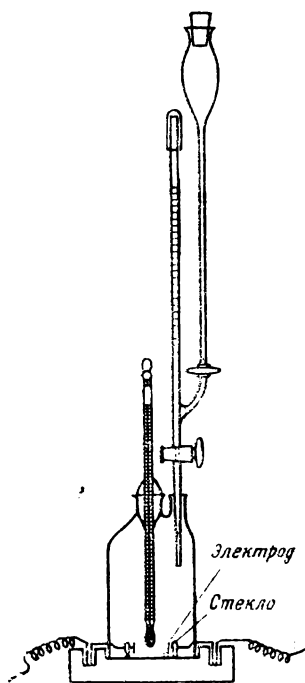


Рис. 22. Сосуд для титрования.

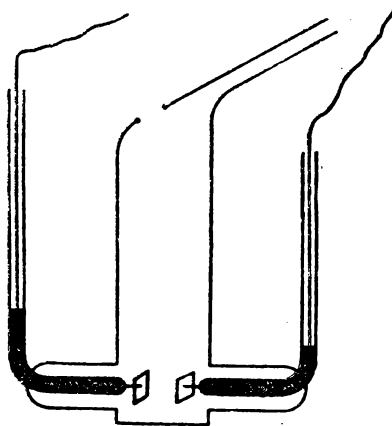


Рис. 23. Сосуд для титрования.

здают электролитический контакт через ртутные резервуары, находящиеся вне сосуда. Весь сосудик установлен на деревянной или парафиновой подставке. Порции реагента прибавляются последовательно из микробюретки, которая сообщается с резервуаром, содержащим некоторый запас

стандартного раствора. Рекомендуется употреблять реагент, концентрация которого, по крайней мере, в десять или двадцать раз больше концентрации титруемого раствора. Сосуд на рис. 22 снабжен также термометром с делениями на 0,1 градуса. Изменение температуры во время титрования очень сильно отражается на результатах, так как электропроводность сильно возрастает с повышением температуры (для большинства солей примерно 2—2,5% на 1°). Если тепловой эффект реакции очень большой, то могут возникнуть искажения в кривых электропроводности. Как правило, однако, тепловой эффект во время титрования очень мал. После прибавления реагента содержимое сосуда хорошо взбалтывают для обеспечения гомогенности смеси. Во время взбалтывания надо быть осторожным, чтобы не допустить нагревания раствора, поэтому не следует держать весь сосуд в руках. Стеклянная ручка, прикрепленная к сосудику (рис. 23), служит для этой цели. Если работу проводят с растворами, имеющими совершенно различные электропроводности, то надо располагать многими титрационными сосудиками, приспособленными для соответствующей цели и имеющими каждый свою константу. Точность определения положения конечной точки при кондуктометрическом титровании, как правило, не больше 0,5—1%. При точных работах титрование надо проводить в термостате.

Нет необходимости знать абсолютные величины удельной электропроводности раствора во время титрования. На график можно наносить обратное значение сопротивления, так как оно пропорционально электропроводности. Более достоверные результаты получатся, если учесть также влияние разбавления. Обратные величины сопротивления умножают на  $(V + v)/V$ , где  $V$  — первоначальный объем, а  $v$  — объем прибавленного реагента.

Электропроводность можно измерить по классическому методу мостика Уитстона, применяя телефонную трубку для определения минимума. Хотя этот метод вполне удовлетворителен, однако он имеет тот практический недостаток, что требуется отдельная звуконепроницаемая комната. Это требование может мешать более широкому применению кондуктометрического титрования. В настоящее время телефон-

ную трубку с успехом можно заменить другими приборами или приспособлениями, так что минимум звука можно обнаружить визуально.

В первую очередь можно упомянуть о гальванометрах переменного тока — Лидса и Нортрупа или любого другого типа. Для кондуктометрического титрования особенно рекомендуется прибор, снабженный гальванометром и приспособлениями для использования переменного тока из сети с напряжением 110 V и с 60 периодами. Он не подходит для очень точных измерений, и, кроме того, во время титрования могут возникнуть некоторые затруднения вследствие поляризации электродов и нагревания раствора в сосудике. Если удастся преодолеть эти затруднения, то гальванометр переменного тока окажется самым простым прибором для нахождения точки компенсации на мостике Уитстона.

Из числа разных типов описанных в литературе кондуктометров с непосредственным отсчетом можно упомянуть следующие. Яндер и Шорштейн [2] употребляют гальванометр для переменного тока с мостиком Уитстона; Санд и Гриффин [3] употребляют сухой выпрямитель с гальванометром для постоянного тока в цепи с мостиком. Тредвелл [4] и Каллан и Горробин [5] используют электронные лампы для применения переменного тока в цепи и для отсчета относительного сопротивления цепи. Недостатком таких электронно-ламповых систем является необходимость употребления калибровочных кривых для определения сопротивления цепи.

Гармен [6] дает систему электронных ламп, включающую самобалансирующий мостик, генератор колебаний и детектор, которые показывают сопротивление цепи при помощи микроамперметра постоянного тока. Схема цепи дана на рис. 24.

Из верхнего сектора триодной лампы 6A6 (рис. 24), употребляемой в качестве генератора, получается переменное напряжение, которое налагается на мостик через конденсаторы  $C_3$  и  $C_4$ . Такая схема цепи сконструирована с целью устранить необходимость калибровочных кривых при кондуктометрическом титровании, так как здесь отсчеты кондуктометра являются линейной функцией сопротивления цепи электропроводности. Полученное напряжение мостика

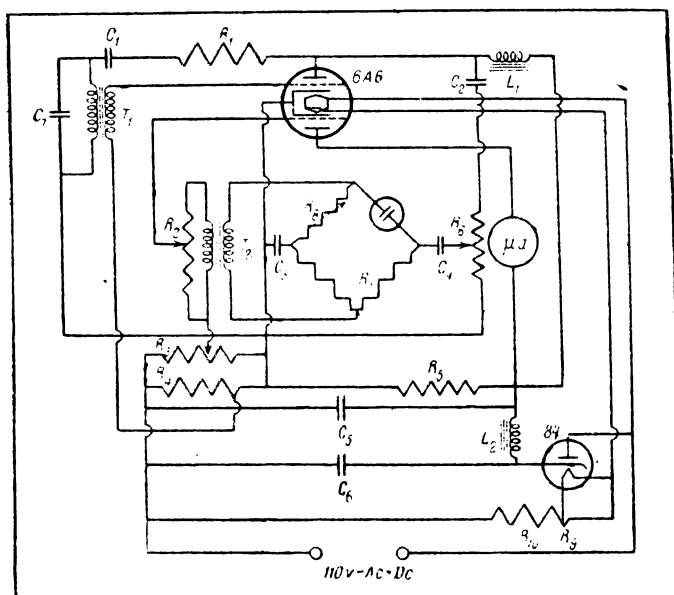


Рис. 24. Схема цепи с электронными лампами для кондуктометрического титрования по Гармену.

- $R_1$  — сопротивление на 5—7 мегом, 1 ватт  
 $R_2$  — переменное сопротивление на 1 мегом  
 $R_3$  — переменное сопротивление на 50 000 ом  
 $R_4$  — делитель напряжения на 1000 ом, 25 ватт  
 $R_5$  — делитель напряжения на 20 000 ом, 25 ватт  
 $R_6$  — переменное сопротивление на 1500 ом  
 $R_7$  — основной потенциометр в цепи высокой частоты на 1000 ом  
 $R_8$  — основной потенциометр в цепи высокой частоты на 100 ом  
 $R_9$  — сопротивление на 15 ом, 100 ватт  
 $R_{10}$  — сопротивление на 140 ом, 100 ватт

- $C_1$  — слюдяной конденсатор на 0,01 микрофарад  
 $C_2, C_3, C_4$  — бумажные конденсаторы на 0,5 микрофарады, 200 вольт  
 $C_5$  — электролитический конденсатор на 8 микрофарады  
 $C_6$  — электролитический конденсатор на 4 микрофарады  
 $T_1$  — низкочастотный трансформатор с небольшим коэффициентом трансформации  
 $T_2$  — трансформатор в цепи угольного микрофона  
 $L_1$  — дроссель на 30 генри  
 $L_2$  — дроссель на 30 генри, 200 ом  
 мА — микроамперметр от 0 до 500 микроампер

Электропроводности является параболической функцией сопротивления одного из его плеч (цепь электропроводности). Напряжение мостика налагается на первичный повышающий трансформатор  $T_2$ . Повышенное напряжение налагается на сетку нижней части триодной лампы 6А6. Цепь тока регулируют так, чтобы анодный ток электронной лампы стал параболической функцией потенциала сетки; таким образом анодный ток становится линейной функцией сопротивления цепи электропроводности. Линейная зависимость между анодным током электронной лампы и сопротивлением существует только в определенных пределах, от 100 до 500 микроампер анодного тока. Следовательно, практически мостик всегда находится в состоянии некоторого неравновесия для того, чтобы привести анодный ток электронной лампы к точному пределу. В схему включены выпрямитель и система фильтров для того, чтобы дать возможность работать от сети в 110 вольт как переменного, так и постоянного тока.

**3. Применение кондуктометрического титрования для реакций нейтрализации.** В этом разделе дается сжатый обзор применения кондуктометрического титрования для реакций нейтрализации. Более подробные сведения читатель может найти в монографиях, посвященных этому вопросу [7].

*Сильные кислоты и сильные основания.* В последующих графических изображениях ординаты представляют электропроводность, а абсциссы — объем прибавленного реагента. При титровании сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) в точке эквивалентности получается резкий изгиб (рис. 25). Теоретически минимум не соответствует точно точке эквивалентности, где  $pH$  равен 7, а лежит в щелочной области, так как подвижность водородных ионов значительно больше, чем подвижность гидроксильных ионов. При помощи простого дифференциального уравнения можно вычислить минимум, соответствующий концентрации гидроксильных ионов, равной  $1,4 \times 10^{-7}$ . Разница между этой величиной и точкой нейтральности настолько мала, что экспериментально определить ее невозможно.

Интересно отметить, что форма кривой электропроводности практически не зависит от разбавления. Крайне разба-

вленные растворы сильных кислот или сильных оснований, порядка 0,0001-н., могут быть оттитрованы с той же точностью, как и более концентрированные растворы, если принять меры предосторожности для устранения влияния двуокиси углерода.

В целом применение кондуктометрического титрования имеет практическое значение только тогда, когда раствор настолько сильно окрашен, что индикаторный метод не может дать удовлетворительных результатов.

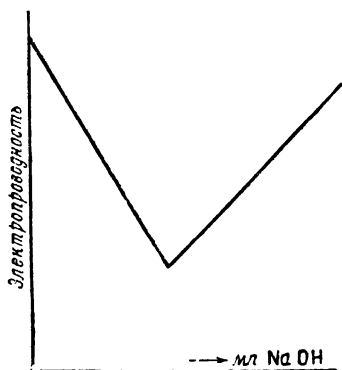


Рис. 25. Сильная кислота и сильное основание.

*Сравнительно слабые кислоты и основания.* Форма кривой нейтрализации зависит от концентрации и константы ионизации кислоты или основания. В результате нейтрализации диссоциированной части кислоты электропроводность будет падать, а вследствие образования ее соли, которая ведет себя, как сильный электролит, электропроводность возрастает.

Практически кривая нейтрализации получается суммированием данных «кривой понижения кислотности» и «кривой солевой линии». Чем больше ионизирована кислота, тем больше кривая нейтрализации приближается к форме кривой сильных кислот, и чем слабее ионизирована кислота, тем больше она ведет себя, как крайне слабая кислота; последний случай будет рассматриваться далее.

На рис. 26 приведены кривые нейтрализации при титровании 0,1-н., 0,001-н. и 0,0001-н. растворов уксусной кислоты. Из сказанного следует, что часто в кривых нейтрализации не получается резкого минимума. Место нахождения его можно вычислить из константы ионизации, концентрации раствора и подвижности присутствующих в системе ионов. Сам по себе минимум не имеет аналитиче-

ского значения, хотя он может дать нам представление о величине константы ионизации кислоты, что очень важно, когда мы имеем дело с раствором неизвестной кислоты. Если кислота сравнительно сильно ионизирована, линия нейтрализации имеет форму кривой до точки эквивалентности, и трудно найти с достаточной степенью точности точку пересечения кривой нейтрализации с линией гидроокиси натрия. Последняя является той прямой, которую находят после прибавления некоторого избытка основания.

Это имеет место, например, при нейтрализации 0,01-н. салициловой кислоты (см. рис. 27). Анализ кривой показывает, что точка эквивалентности находится в точке пересечения солевой линии с линией гидроокиси натрия.

Точку эквивалентности можно определить экспериментально. Предположим, что 100 мл 0,01-н. раствора салициловой кислоты титруют 0,5-н. раствором гидроокиси натрия, причем так, что линию гидроокиси натрия можно начертить. Для получения солевой линии производят вторичное определение, причем разбавленную кислоту заменяют 100 мл воды и прибавляют последовательно порции 0,5-н. раствора салицилата натрия точно такой же концентрации, какую имеет прибавленный раствор гидроокиси натрия. Из этих данных можно построить солевую линию и найти точку эквивалентности с точностью, по крайней мере, до 1%.

Практически этот метод едва ли имеет какое-либо значение. Ригеллато и Дэвис<sup>[8]</sup> рекомендуют прибавлять известное количество соли аммония к раствору кислоты. Первую конечную точку после нейтрализации кислоты точно найти невозможно, но вторую определяющую конечную точку в

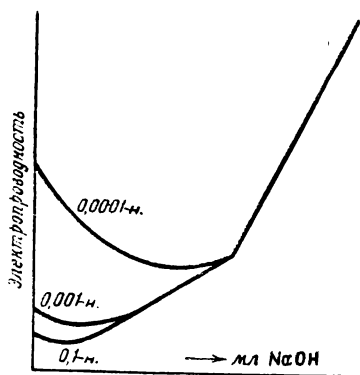


Рис. 26. Уксусная кислота с гидроокисью натрия.

реакции замещения при титровании (см. стр. 175) соли аммония можно установить точно. Так как общее количество прибавленной соли аммония известно, то легко найти количество сильного основания, израсходованного для нейтрализации кислоты. Проще, однако, подавить диссоциацию кислоты

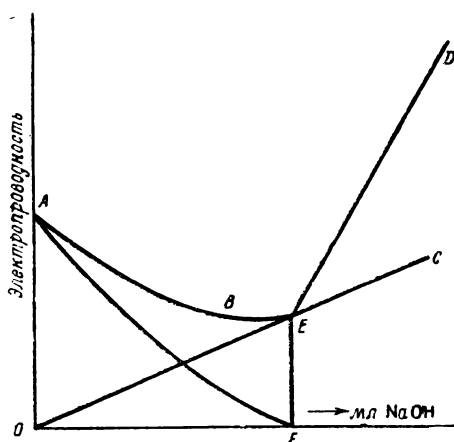


Рис. 27. Нейтрализация 0,01-н. салициловой кислоты с гидроксидом натрия.

ABE — кривая нейтрализации  
ED — линия гидроокиси натрия

OEC — солевая линия  
AF — кривая подавления кислоты

прибавлением достаточного количества этанола. Последний подавляет ионизацию кислоты, и в присутствии достаточного количества спирта часть кривой нейтрализации перед конечной точкой становится прямой. Этот способ рекомендуют авторы в том случае, когда кривая нейтрализации в воде сохраняется в форме кривой до конечной точки. В основном кривая нейтрализации в воде имеет форму прямой до конечной точки, если константа ионизации меньше  $5 \times 10^{-4}$  — при титровании растворов 0,1-н. концентрации, меньше  $5 \times 10^{-5}$  — при титровании 0,01-н. растворов и, наконец, меньше  $5 \times 10^{-6}$  — при титровании 0,001-н. растворов. При отсутствии этих условий рекомендуется прибавлять спирт.



*Очень слабые кислоты и основания.* Первоначальная электропроводность очень мала, но в течение нейтрализации электропроводность повышается согласно солевой линии. Вследствие гидролиза образовавшейся соли, экспериментальные данные вблизи точки эквивалентности выше, чем данные, соответствующие точкам солевой линии и линии гидроокиси натрия; следовательно, при составлении обеих линий надо учесть только те точки, которые отстоят от точки эквивалентности на таком расстоянии, где гидролиз проявляется еще незначительно; тогда эти точки могут быть объединены в общую прямую линию. Если кислота крайне слабая (например, перекись водорода), гидролиз настолько велик, что титрование не может дать приемлемых результатов. Для титрования 0,1-н. растворов константа ионизации должна быть больше, примерно  $10^{-10}$ , для 0,01-н. растворов — больше  $10^{-9}$ , для 0,001-н. растворов — больше  $10^{-8}$ . Эти величины не имеют точного значения, а показывают только порядок величин констант ионизации, при котором еще можно получить пригодные результаты.

Из сказанного очевидно, что кондуктометрическое титрование может применяться там, где потенциометрическое титрование или обычные методы титрования не могут дать удовлетворительных результатов.

На рис. 28 показаны кривые нейтрализации 0,1-н. и 0,01-н. растворов борной кислоты гидроокисью натрия. Можно привести еще примеры различных определений. Оксibenзолы, подобно фенолу и резорцину, можно титровать очень изящно. Систематическое изучение показало, что резорцин и гидрохинон ведут себя, как двуосновные кислоты, с другой стороны, пирокатехин ведет себя, как одноосновная кислота. Трехвалентные фенолы, пирогаллол и флороглюцин ведут себя, как двуосновные кислоты. Кондуктометрический метод был применен для титрования нитрофенолов, фенолфталеина и других слабых кислот, соли которых окрашены. Фенолфталеин в 50-проц. спирте ведет себя, как двуосновная кислота, обнаруживая изгиб после нейтрализации карбоксильной и фенольной групп. Кондуктометрический метод особенно ценен и незаменим для химиков-органиков в том случае, когда хотят знать ко-

личественно кислотный или щелочной характер окрашенного вещества. Его также можно рекомендовать для определения эквивалентного веса аминокислот [9] и полипептидов и для установления степени диссоциации кислоты или основания про-

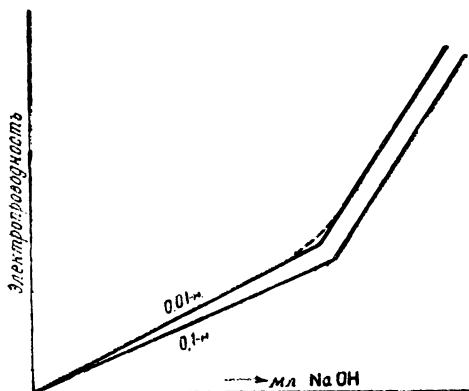


Рис. 28. Нейтрализация борной кислоты гидроокисью натрия.

теинов. Этот метод может найти практическое применение для определения ванилина в ванильном сахаре. Ароматические вещества экстрагируются спиртом и титруются подобно сильным основаниям.

Все сказанное об очень слабых кислотах относится также к очень слабым основаниям. Анилин, гексаметилентетрамин и пиридин могут быть оттитрованы с достаточной точностью соляной кислотой.

*Нейтрализация слабых кислот слабыми основаниями.* Хотя в аналитических работах всегда пользуются сильной кислотой или сильным основанием как реагентом, нейтрализация слабой кислоты слабым основанием имеет практическое значение, например в том случае, когда необходимо приготовить чистую соль аммония какой-нибудь слабой кислоты или когда какая-либо слабая кислота должна быть оттитрована в присутствии соли аммония или соли какого-нибудь другого слабого основания.

Рис. 29 показывает кривые титрования 0,01-н. уксусной кислоты аммиаком. Кривая нейтрализации до точки эквивалентности имеет почти ту же самую форму, что и при титровании гидроокисью натрия, так как оба, как натрий,

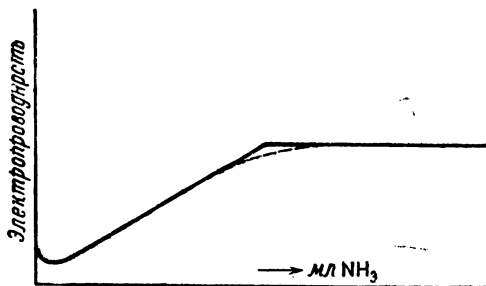


Рис. 29. Нейтрализация 0,01-н. уксусной кислоты аммиаком.

так и аммоний-ацетаты являются сильными электролитами. После достижения точки эквивалентности избыток аммиака сохраняет электропроводность раствора практически неизменной, так как диссоциация слабого основания подавлена присутствием аммонийных солей. Вследствие гидролиза полученные при измерении величины вблизи точки эквивалентности несколько понижены сравнительно со значениями соответствующих точек на прямой линии. Если кислота или основание, подлежащие титрованию, очень слабы (например, борная кислота с аммиаком), то вследствие сильного гидролиза прямые линии не получаются.

*Смеси сильной и слабой кислот.* Здесь также с успехом может быть применен кондуктометрический метод, тогда как обычный или потенциометрический методы титрования не дадут удовлетворительных результатов. Данный случай является комбинацией двух способов, ранее нами рассмотренных. Сначала нейтрализуется сильная кислота, и электропроводность падает, следуя прямой линии. Вблизи первой точки эквивалентности будет нейтразоваться слабая кислота, и электропроводность скоро возрастает согласно солевой ли-

нии слабой кислоты. На рис. 30 показано изменение электропроводности во время нейтрализации смеси 10 мл 0,01-н. соляной кислоты, 10 мл 0,01-н. уксусной кислоты и 10 мл воды 1-н. гидроксидом натрия. Этот случай имеет практическое значение, например, для определения следов минеральных кислот в уксусе. Если, скажем, на расстоянии 50% или менее от первой точки эквивалентности не происходит практически полного подавления диссоциации второй кислоты, то авторы рекомендуют проводить титрование в присутствии соответствующего количества этанола. Кондуктометрическое титрование может применяться при определении чистоты сульфоталленов. Сульфоновая группа ведет себя, как сильная кислота, и нейтрализуется первой; электропроводность после первого изгиба повышается, а после нейтрализации фенольной группы происходит второй изгиб. Иодная кислота ведет себя, как двуосновная кислота. Первая константа ионизации очень большая, и изгиб по-

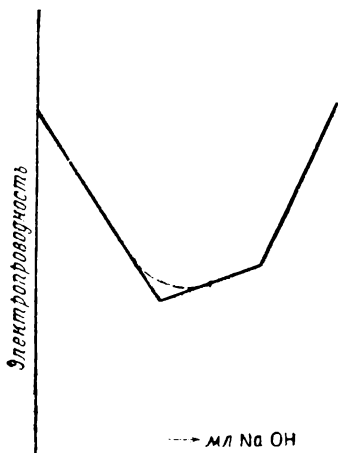


Рис. 30. Смесь 0,01-н. соляной и 0,01-н. уксусной кислоты.

проводности в первой точке эквивалентности. Вторая константа ионизации мала, и, следовательно, второй изгиб получается во второй точке эквивалентности <sup>[10]</sup>.

Применение кондуктометрического метода для титрования смеси двух слабых кислот с резко различными константами ионизации (подобно уксусной и борной кислотам) имеет практически малое значение, так как резкий изгиб никогда не получится после нейтрализации более сильной кислоты. Острота изгиба обусловлена разницей подвижности анионов двух кислот, а так как эта разница всегда незначительна, угол между двумя солевыми линиями будет очень тупым.

Следовательно, как правило, найти с большой точностью первую точку эквивалентности невозможно.

**Титрование методом замещения.** Когда титруется соль слабой кислоты сильной кислотой, анион слабой кислоты замещается анионом сильной кислоты, причем образуется слабая кислота в своей недиссоциированной форме.

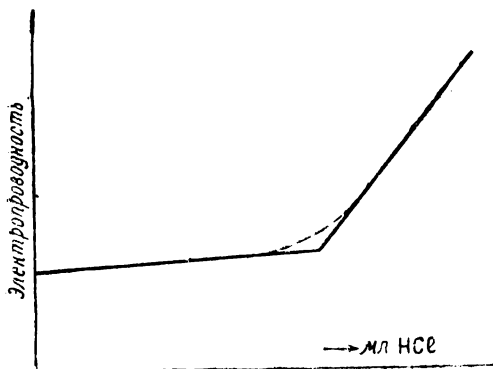


Рис. 31. Титрование 0,01-н. ацетата натрия соляной кислотой.

Подобным образом прибавление сильного основания вызывает замещение им слабого основания в соли слабого основания.

Можно привести многочисленные случаи применения этих реакций замещения для кондуктометрического титрования, особенно там, где индикаторный или потенциометрический методы не дают удовлетворительных результатов.

Например, если соляная кислота прибавлена к раствору ацетата натрия, ацетат-ион замещается ионом хлора. Электропроводность слабо возрастает вследствие того, что  $\lambda_{\text{Cl}^-}$  несколько больше, чем  $\lambda_{\text{ацетат}^-}$ . После того как все ацетатные ионы перейдут в уксусную кислоту, продолжающееся прибавление соляной кислоты вызывает резкое повышение электропроводности. Рис. 31 показывает линии электропроводности при титровании 0,01-н. ацетата натрия 1-н. раствором соляной кислоты. Вследствие диссоциации уксусной

кислоты экспериментальные данные вблизи точки эквивалентности несколько выше, чем соответствующие значения на прямых линиях. Если константа ионизации образующейся кислоты меньше примерно  $5 \times 10^{-5}$ , то 0,01-н. раствор ее соли может быть оттитрован с достаточной точностью. Для 0,1-н. растворов константа может быть даже достаточно большой — вплоть до  $5 \times 10^{-4}$ . Этиловый спирт понижает ионизацию слабых кислот, и поэтому в присутствии достаточного количества спирта даже соли более сильных кислот, чем указанные выше, могут быть оттитрованы.

Этот метод дает простой способ оценки солей слабых кислот, подобно ацетатам, бензоатам, сукцинатам. Его можно также применять для определения аммония в аммонийных солях титрованием гидроокисью натрия. Этим путем быстро может быть определено содержание аммония в удобрениях.

В этом обзоре нами было рассмотрено в сжатой форме основное применение кондуктометрического метода титрования для кислотно-щелочных реакций. Более подробно с вопросами, касающимися комбинаций различных систем и специальных веществ (двуокись углерода, фосфорная кислота, алкалоиды, фенолы, соли тяжелых металлов и т. п.), читатель может ознакомиться в монографиях, посвященных данному вопросу.

Из всего сказанного можно заключить, что кондуктометрическое титрование должно найти самое широкое признание. Оно часто дает нам сведения, которые иначе могут быть получены только в результате очень сложной работы.

**4. Применение кондуктометрического титрования в методах осаждения и комплексообразования.** Любая реакция может служить основанием кондуктометрического титрования, если продуктом реакции является слаборастворимое вещество или прочный комплекс. Пригодность и точность их зависят главным образом от следующих факторов:

- а) ошибок в определении значения электропроводности,
- б) растворимости осадка или устойчивости комплекса,
- в) скорости образования осадка,
- г) постоянства состава (чистоты) осадка.

а) Одна и та же ошибка в определении может отразиться на точности титрования различным образом. Это за-

висит от остроты угла между линией осаждения (линия, соединяющая данные электропроводности во время осаждения) и линией реагента (линия, получающаяся при помощи данных с избытком реагента). Чем острее угол, тем точнее результаты. Если угол очень тупой, небольшая ошибка в данных электропроводности может вызвать большое отклонение. Следовательно, надо стараться всегда выбрать такие экспериментальные условия, чтобы угол получался как можно острее. Необходимо помнить следующие правила:

1) Чем меньше подвижность иона, заменяющего реагирующий ион, тем точнее будут результаты. Если соль серебра титруется хлоридом лития, электропроводность падает во время выпадения осадка и повышается после точки эквивалентности. Если в качестве реагента была использована соляная кислота, электропроводность повышается с самого начала титрования и угол между линиями осаждения и реагента будет очень тупой. Поэтому в основном рекомендуется катионы титровать солями лития, а анионы - ацетатами.

2) Чем больше подвижность аниона, реагирующего с определяемыми катионами (или наоборот), тем острее угол. Например, более выгодно титровать соли серебра хлоридом натрия, чем нитропруссидом натрия, так как подвижность иона хлора больше, чем подвижность иона нитропрussa.

3) Титрование слабоионизированной соли не даст хороших результатов, так как электропроводность сравнительно быстро возрастает с самого начала определения.

4). Как было уже упомянуто в начале этой главы, точность кондуктометрического титрования всегда страдает от присутствия электролитов, которые не принимают участия в реакции.

б) Вследствие растворимости осадка, экспериментальные данные вблизи точки эквивалентности отклоняются от прямой линии, как это показано на рис. 32. *AEDFC* представляет экспериментальную кривую. Если бы растворимость осадка была ничтожно мала, электропроводность в точке эквивалентности равнялась бы *BG* вместо *DG*. Избытком осаждаемого иона или избытком реагента растворимость подавляется, и, если растворимость не очень велика, обычно

возможно начертить линию осадения и реагента, соединив точки на  $AE$  и  $FC$ .

Можно доказать, что 0,1-н. растворы все еще могут быть оттитрованы, если растворимость образовавшегося осадка меньше чем 0,005-н. (одновалентные электролиты);

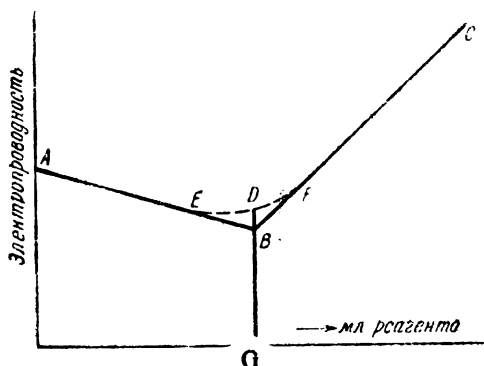


Рис. 32. Кривая осадения.

для 0,01-н. растворов растворимость осадка должна быть меньше примерно 0,0005-н.

в) Образование микрокристаллических осадков обычно связано со временем. После прибавления небольшого количества реагента электропроводность не сразу приобретает постоянное значение; необходимо выждать некоторое время. Внесение в раствор затравки в виде кристаллика того же осадка влияет благоприятно, хотя при титровании очень разбавленных растворов даже этим нельзя преодолеть указанное затруднение. Все же значительно лучше прибавлять достаточное количество спирта, доводя его концентрацию примерно до 30—40%. В таком случае скорость образования осадка становится гораздо большей; кроме того, достигается другое преимущество, заключающееся в том, что растворимость большинства слаборастворимых веществ значительно уменьшается в присутствии спирта. Конечно, надо помнить, что при прибавлении спирта к раствору температура возрастает; следовательно, перед тем как начать титрование, смесь нужно охладить до комнатной температуры.



2) Если осадок имеет сильно адсорбционные свойства, метод не дает удовлетворительных результатов. Так, например, титрование тяжелых металлов сульфидом натрия или ферроцианидом нельзя рекомендовать в виду непостоянства состава осадка. Если образуется микрокристаллический осадок, например сульфата бария или оксалата кальция, то играет роль явление окклюзии. Наконец, следует добавить, что при некоторых условиях поверхностная электропроводность твердого осадка может повлиять на результаты.

Так как в существующей литературе до сих пор нет полного перечня тех реакций осаждения или комплексообразования, которые служат основанием для кондуктометрического титрования, то мы даем в конце главы список этих реакций, составленный на основании современных данных. Для краткости различные титрования, которые могут быть проведены с определенным реагентом, расположены отдельными группами.

*Нитрат серебра в качестве реагента:* хлориды [11, 12], бромиды [11], иодиды [11], цианиды [11], тиоцианаты [11], хроматы [11], селениты [13], цианаты [14, 16], селеноцианиды [15], молибдаты [17], вольфраматы [17].

*Перхлорат эликси ртути в качестве реагента:* хлориды [18], бромиды [18], иодиды [18], цианиды [18], тиоцианаты [18], селеноцианиды [19], формиаты [19], ацетаты [18] и их гомологи [18].

*Нитрат свинца в качестве реагента:* иодиды [20], ферроцианиды [20], феррицианиды [20], сульфаты [20, 21], сульфиты [20], тиосульфаты [20], пирофосфаты [20], молибдаты [22, 23], вольфраматы [22], селениты [24], селенаты [25], оксалаты [20], тартраты [20], сукцинаты [20], бензоаты [20].

*Ацетат бария (или хлорид бария) в качестве реагента:* сульфаты [26, 27, 28], хроматы [26], карбонаты [26], пирофосфаты [26], оксалаты [26], тартраты [26], цитраты [26], селенаты [25].

*Сульфат таллия в качестве реагента:* иодиды [29].

*Ацетат уранила (или нитрат уранила) в качестве реагента:* фосфаты [27, 30, 31, 32, 33], арсенаты [32].

*Сульфат лития в качестве реагента:* барий [29, 34], стронций [29, 34], кальций [29, 34], свинец [29, 34].

*Оксалат лития в качестве реагента:* кальций [29, 82, 33, 85], барий [35], стронций [35], серебро [35], свинец [35], медь [35], кадмий [35], никель [35], кобальт [35], марганец [35], двухвалентное железо [35], магний [35].

*Хромат натрия (или лития) в качестве реагента:* барий [29, 36], стронций [29, 36], свинец [27, 36], серебро [36], одновалентный таллий [22].

*Сульфид натрия в качестве реагента:* цинк [37], медь [37], висмут [37], серебро [37], кадмий [37], одновалентное железо [37].

*Сероводород в качестве реагента:* свинец [38], кадмий [38], медь [38], серебро [39], висмут [38].

*Ферроцианид калия в качестве реагента:* цинк [39], свинец [39].

*Ферроцианид кальция в качестве реагента:* калий [40] [в 36-проц. растворе спирта; осаждается в виде  $K_2CaFe(CN)_6$ ].

*Феррицианид калия в качестве реагента:* кобальт [39], никель [39], кадмий [39], медь [39].

*Галогениды лития в качестве реагента:* серебро [27, 84, 86].

*Оксихлорат висмута в качестве реагента:* фосфаты [41].

*Хлорат натрия в качестве реагента:* калий [42] при 0° (не точно).

### ЗАДАЧИ

1. Титруется 0,001-н. соляная кислота гидроокисью натрия. Вычислите электропроводность раствора после прибавления 0/0, 200/0, 400/0, 600/0, 800/0, 1000/0, 1200/0, 1400/0, 1800/0 эквивалентного количества основания, допуская, что объем не изменяется во время титрования;  $\lambda_H = 350$ ;  $\lambda_{OH} = 196$ ;  $\lambda_{Na} = 51$ ;  $\lambda_{Cl} = 76$ . Начертите кривую на основании вычисленных данных.

2. 0,1-н. уксусная кислота титруется гидроокисью натрия. Вычислите данные кривой нейтрализации (см. задачу 1) и выразите результаты графически. Константа ионизации уксусной кислоты равна  $1,8 \times 10^{-5}$ ;  $\lambda_H = 350$ ;  $\lambda_{OH} = 196$ ;  $\lambda_{Na} = 51$ ;  $\lambda_{ацетата} = 40$ .

3. Задача та же, но вместо 0,1-н. уксусной кислоты взять 0,0001-н. раствор уксусной кислоты.

4. 0,01-н. раствор хлористого аммония титруется гидроокисью натрия. Вычислите электропроводность раствора после прибавления 00/0, 200/0, 400/0, 600/0, 800/0, 1000/0, 1200/0, 1400/0, 1600/0, 1800/0 эквивалентного количества основания, допуская, что объем не изменяется во время титрования. Выразите результаты графически.

Константа ионизации аммиака равна  $1,8 \times 10^{-5}$ ;  $\lambda_{\text{NH}_4} = 74$ ;  $\lambda_{\text{Cl}} = 76$ ;  $\lambda_{\text{Na}} = 51$ ;  $\lambda_{\text{OH}} = 196$ .

5. 0,1-н. раствор нитрата серебра титруется хлоридом лития. Вычислите эквивалентную проводимость раствора после прибавления 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%, 120%, 140%, 160%, 180% эквивалентного количества хлорида, допуская, что объем раствора не изменяется во время титрования. Выразите результаты графически. Произведение растворимости хлорида серебра равно  $10^{-10}$ ,  $\lambda_{\text{Ag}} = 62$ ;  $\lambda_{\text{NO}_3} = 72$ ;  $\lambda_{\text{Li}} = 39$ ;  $\lambda_{\text{Cl}} = 76$ .

6. Та же задача, но расчеты произведите для 0,001-н. раствора нитрата серебра. (Учесть растворимость хлористого серебра.)

### Литература

1. Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 ed. J. Springer, Berlin.
2. G. Jander, H. Schorstein, Z. angew. Chem., **45**, 701 (1932).
3. H. T. S. Britton, Conductometric Analysis, London, Chapman & Hall, 1934.
4. W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta, **8**, 89 (1925).
5. T. Callan, S. Horrobin, J. Soc. Chem. Ind., **47**, 329 (1928).
6. R. L. Garman, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 146 (1936).
7. I. M. Kolthoff, Kondu tometrische Titrationsen, Dresden, 1923, Verlag Steinkopff; H. T. S. Britton, Conductometric Analysis, D. Van. Nostrand Company, N.-Y., 1934; G. Jander O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstiteration, 2 ed, F. Enke, Stuttgart, 1934.
8. F. C. Righellato, C. W. Davies, Trans. Faraday Soc., **29**, 429 (1933).
9. E. M. P. Widmark, E. L. Larsson, Biochem. Z., **140**, 284 (1923).
10. N. Rae, J. Chem. Soc. 1931, 876.
11. I. M. Kolthoff, Z. anal. Chem., **64**, 229 (1923).
12. G. Jander, H. Immig, Z. Electrochem., **43**, 207 (1937).
13. R. Ripan, R. R. Tilici, Z. anal. Chem., **117**, 47 (1939).
14. O. Pfundt, Angew. Chem., **46**, 218 (1933).
15. R. R. Tilici, Z. anal. Chem., **99**, 110 (1934); **100**, 405 (1935).
16. R. R. Tilici, Z. anal. Chem., **99**, 415 (1934).
17. C. Candia, I. G. Murgulescu, Bull. so. Chim. Roma a, Chem. Abs. **30**, 7062 (1936).
18. I. M. Kolthoff, Z. anal. Chem. **64**, 332 (1923).
19. R. R. Tilici, Z. anal. Chem., **107**, 111, (1936).
20. I. M. Kolthoff, Z. anal. Chem., **64**, 369 (1923).
21. E. Müller, H. Kogert, Z. anorg. allgem. Chem., **188**, 60 (1950).

22. F. Rother, G. Jander, *Angew. Chem.*, **43**, 930 (1930).
23. J. Bye, *Bull. Soc. Chim.*, **6**, 1/4 (1939).
24. R. R. Tilici, *Z. anal. Chem.*, **114**, 409 (1938).
25. R. R. Tilici, *Z. anal. Chem.*, **102**, 28 (1935).
26. I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, **61**, 433 (1922).
27. P. Dutoit, *Bull. soc. Chim.*, **7**, 1 (1910); *J. chim. phys.* **8**, 2 (1910).
28. I. M. Kolthoff, T. Kameda, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 129 (1931).
29. P. B. Mojoiu, Thesis, Lausanne, 1909.
30. L. Deshusses, J. Deshusses, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 681 (1924).
31. A. Chretien, J. Kraft, *Bull. soc. chim.* (5), **5**, 1399 (1933).
32. F. H. Van Suchtelen, A. Itano, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1793 (1914).
33. G. A. Freak, *J. Chem. Soc.*, **115**, 55 (1919).
34. I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, **62**, 1 (1922).
35. I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, **62**, 161 (1922).
36. I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, **62**, 97 (1922).
37. G. Hengeveld, Thesis, Lausanne, 1911.
38. H. Imming, G. Jander, *Z. Electrochem.*, **43**, 207, 214 (1937).
39. I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.* **62**, 209 (1922).
40. J. H. Boulad J. Soc. Chem. Ind., **52**, 27 0 (1922).
41. J. Harms, G. Jander, *Angew. Chem.*, **49**, 106 (1936).
42. G. Jander, O. Pfundt, *Z. anal. Chem.*, **71**, 417 (1927).

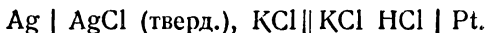
## ВОЛЬТАММЕТРИЯ (ПОЛЯРОГРАФИЯ) И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

### Глава IX

#### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ВОЛЬТАММЕТРИИ<sup>1)</sup>

**1. Общая характеристика кривых сила тока — напряжение.** Вольтамметрия является частью электрометрии и имеет целью получение и интерпретацию кривых сила тока — напряжение<sup>1)</sup>, характеризующих процесс электролиза<sup>[2]</sup>. Эти кривые  $I — E$  пригодны для обнаружения и количественного определения многих неорганических и органических соединений, которые могут быть восстановлены или окислены при использовании соответствующих электродов. Чтобы уяснить сущность этого процесса, рассмотрим простой пример электролиза. Предположим, что электролитический элемент состоит из двух полуэлементов, один из которых серебро — хлористое серебро (последнее должно иметь большую поверхность) находится в растворе хлористого калия, а второй электрод из маленькой платиновой проволоки погружен в раствор хлористого калия и хлористого таллия. Этот раствор не должен содержать кислорода.

Представим следующий элемент:



Потенциал электрода серебро — хлористое серебро значительно более положителен, чем потенциал электрода из металлического таллия, погруженного в раствор хлористого таллия. Потенциал платинового электрода в растворе хло-

<sup>1)</sup> В дальнейшем тексте кривые сила тока — напряжение будут обозначаться: кривые  $I — E$ .

ристого таллия, освобожденном от кислорода, имеет неопределенную величину и непостоянен, но он более отрицателен, чем потенциал серебряного электрода. Если элемент, о котором сказано выше, будет замкнут накоротко, практически тока не будет, так как для того, чтобы ток воз-

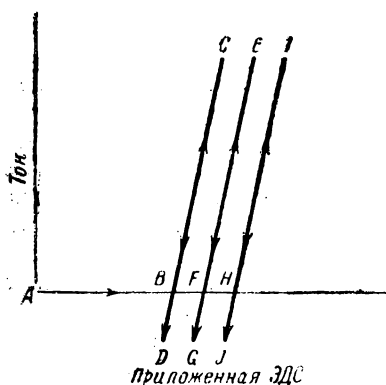


Рис. 33. Кривая сила тока — напряжение при электролизе без поляризации.

аметного тока. Говорят, что платиновый электрод *поляризован*, так как его потенциал может изменяться произвольно (в определенных пределах) в отсутствии тока. В действительности будет протекать малый остаточный ток, но этим можно пренебречь при настоящем обсуждении; объяснение этого явления будет сделано позже (рис. 33).

Посмотрим, что произойдет, если э. д. с. будет приложена к цепи в таком направлении, что платиновый электрод будет отрицательным по отношению к электроду серебро — хлористое серебро. Допустим, что раствор хлористого таллия хорошо перемешан. При энергичном перемешивании концентрация раствора сохраняется повсюду неизменной и предотвращается изменение концентрации у поверхности электрода (концентрационная поляризация); кроме того, мы допускаем, что отсутствуют какие-либо другие виды поляризации. Кривая  $I—E$ , полученная в иде-

ник, металлический таллий должен перейти в раствор или на платиновом электроде должен протекать какой-либо другой окислительный процесс. Такой процесс не может протекать в подобной цепи на индифферентном электроде. Действительно, в замкнутой накоротко цепи платиновый электрод просто будет принимать потенциал электрода серебро — хлористое серебро без возникновения какого-либо

альном случае, показана линиями  $ABC$  на рис. 33. От  $A$  к  $B$  практически тока нет. Потенциал электрода серебро — хлористое серебро в растворе хлористого калия устанавливается и остается постоянным: даже в том случае, если проходит слабый ток. Это *деполяризованный электрод*. При увеличении э. д. с. от  $A$  к  $B$  (рис. 33) платиновый электрод, будучи полностью поляризованным, приобретает соответственно увеличенный отрицательный потенциал. В точке  $B$  потенциал платинового электрода становится равным потенциалу электрода из металлического таллия в растворе хлористого таллия. В этой точке прирост приложенной э. д. с. вызывает ток, который ведет к отложению ионов таллия на платиновой поверхности. Иными словами, маленький электрод становится *деполяризованным* при отложении ионов таллия. С увеличением э. д. с. ток увеличивается линейно согласно закону Ома, и наклон линии обратно пропорционален сопротивлению электролитической ячейки. Если э. д. с. снова уменьшают, сила тока будет изменяться по линии  $CB$ , пока не достигнет точки  $B$ , которая представляет обычный нулевой потенциал электрода, покрытого таллием, в данном растворе ионов таллия, по отношению к электроду серебро — хлористое серебро. Дальнейшее уменьшение э. д. с. ведет к тому, что возникает ток обратного направления ( $BD$ ), вызывающий растворение таллия на электроде.

Теперь предположим, что опыт повторен с применением раствора хлористого таллия, концентрация которого в 10 раз меньше.

Нулевой потенциал таллиевго электрода будет более отрицателен на 59 милливольт ( $BF$ ) (гл. IV). Однако кривые  $I—E$  имеют тот же вид (предполагаем, что концентрация хлористого калия достаточно высока и сопротивление в цепи остается без изменения).

Дальнейшее десятикратное уменьшение концентрации хлористого таллия сдвигает нулевой потенциал в точку  $H$  на 59 милливольт в отрицательную сторону от точки  $F$ . Допустим, что этот опыт повторен с определенной концентрацией хлористого таллия, но что раствор плохо перемешан, или даже совсем не перемешан. Если, внезапно наложить э. д. с., соответствующую току  $C$  в предыдущем

изложении, ток в первый момент будет течь, но благодаря тому, что раствор не полностью перемешан, концентрация хлористого таллия вблизи поверхности электрода начнет падать (концентрационная поляризация). Предположим, что концентрация хлористого таллия вблизи электрода уменьшится до одной десятой концентрации во всем объеме раствора. Ток уменьшится от точки *C* до точки *K* (рис. 34),

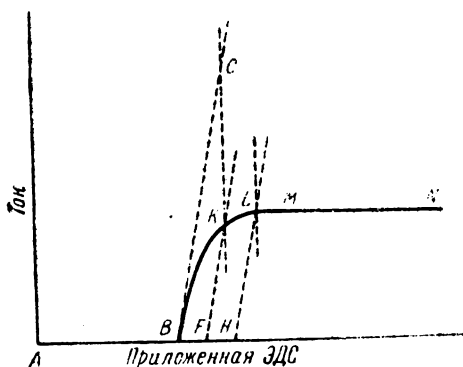


Рис. 34. Кривая сила тока — напряжение при электролизе с концентрационной поляризацией.

в которой электрод, покрытый таллием, находится в равновесии с концентрацией ионов таллия у поверхности электрода. Ток теперь достигает устойчивой величины, определяемой скоростью диффузии таллия из общей массы раствора к поверхности электрода; другими словами, число ионов таллия, диффундирующих из общей массы раствора к электроду, равно числу ионов, отлагающихся при достижении устойчивого состояния (рис. 34). Соответственно, точка *L* отвечает концентрации ионов таллия у поверхности электрода, которая составляет 0,01 концентрации во всем объеме раствора. Так как потенциал малого электрода становится все более и более отрицательным, концентрация ионов таллия у поверхности электрода непрерывно уменьшается, пока в точке *M* концентрация их у поверхности электрода не станет ничтожно малой по сравнению с концентрацией,



которая имеется во всем объеме раствора. Дальнейшее увеличение приложенной э. д. с. от  $M$  до  $N$  не может больше заметно уменьшать концентрацию ионов таллия у поверхности электрода. Тогда говорят, что микроэлектрод находится фактически в состоянии полной концентрационной поляризации. Ток не может больше увеличиваться, потому что он определяется скоростью диффузии ионов таллия из общей массы раствора в область практически нулевой концентрации.

Поэтому  $MN$  называется областью *диффузионного тока*. Так как скорость диффузии пропорциональна разности концентраций двух областей, между которыми происходит диффузия, то *диффузионный ток пропорционален концентрации хлористого таллия во всем объеме раствора*. Эта пропорциональность является основой количественных определений при помощи кривых  $I—E$ .

Хотя неподвижный электрод из платиновой проволоки прост в принципе, он имеет некоторые недостатки при его практическом использовании, что и приводит к применению других типов микроэлектродов в вольтамметрии. Прежде всего, как было уже сказано выше, ток не становится постоянным сразу после наложения потенциала на микроэлектрод. Необходимо ждать несколько минут, пока получится устойчивый ток при каждом наложении э. д. с.

Перенапряжение водорода на платине и у большинства металлов, которые могут отлагаться на платине, небольшое, вследствие чего выделение водорода служит препятствием для многих восстановительных процессов, которые имели бы место в других случаях. При вращающемся платиновом электроде, с постоянной скоростью вращения, быстро устанавливается постоянный ток, но часто встречается нежелательное явление поляризации вследствие огромного увеличения плотности тока [3].

Платиновые электроды имеют преимущество, которое не следует забывать. Это преимущество состоит в том, что только выделение кислорода ограничивает их применение в области положительных потенциалов, по крайней мере если отсутствуют другие электровосстановители, как ионы иода, брома, ферроцианиды; в таком случае в присутствии

менее благородных металлов происходит анодное растворение металлического электрода при менее положительном потенциале, чем тот, при котором происходит выделение кислорода.

При применении ртутного электрода преимуществом является очень высокое перенапряжение водорода на этом металле. Это дает возможность выделить щелочные металлы, как калий и натрий, в виде разбавленных амальгам без выделения водорода. Тем не менее неподвижная капля ртути не может быть использована в практической работе как микроэлектрод, потому что диффузия у такого электрода легко нарушается, и результаты поэтому не воспроизводимы. Хорошо определяемые условия диффузии и воспроизводимые токи могут быть получены при употреблении *капельного ртутного электрода*, который был использован Гейровским в Праге в 1922 г. [4] и работы с которым получили большое развитие в его лаборатории. Первоначально Гейровский работал на собранной им, по его схеме, установке и ввел термин *полярметрия* (поляризованные электроды) для вольтамметрии с капельным электродом. Позднее, когда Гейровский и Шиката (1925) сконструировали саморегистрирующий прибор для получения кривых  $I—E$ , был введен термин *полярография*. Самый прибор был назван *полярोगрафом*, а получаемые кривые  $I—E$  — *полярограммами*. Изгибы в кривых  $I—E$  были названы волнами Гейровского. Из уважения к автору этих работ Гейровскому мы будем часто употреблять эти термины в вольтамметрии с ртутным капельным электродом в качестве *индикаторного* электрода. Мы полагаем, что при индикаторном электроде характерные кривые  $I—E$  определяются исключительно явлением электролиза, протекающим на этом электроде.

Ртутный капельный электрод состоит из стеклянного капилляра, из которого ртуть медленно вытекает, образуя небольшие капли (см. стр. 213). На этом электроде ток не устойчив, но он колеблется регулярно в соответствии с образованием каждой капли. Берется среднее значение для тока за время существования капли. Когда изменяется потенциал капельного ртутного электрода, происходит такое изменение концентрации вблизи электрода, какое было опи-

сано при платиновом микроэлектроде. Когда концентрация восстанавливаемого вещества достигает ничтожно малой величины у поверхности капли, область диффузионного тока будет представлена кривой  $I—E$ . Диффузионный ток также пропорционален концентрации диффундирующего вещества.

На рис. 35 показаны две полярографические волны на кривой  $I—E$ . Если в растворе имеются два или более ве-

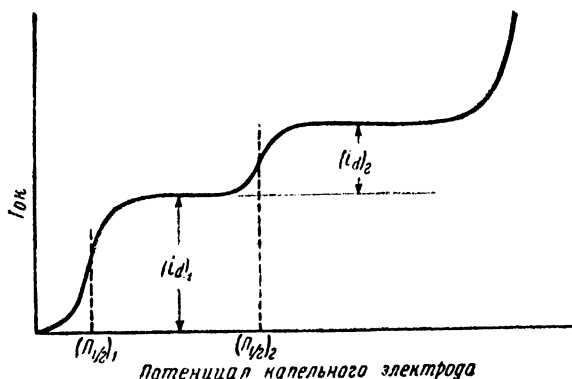


Рис. 35. Кривая сила тока — напряжение двух восстанавливаемых веществ.

щества, которые восстанавливаются при потенциалах, достаточно отличающихся один от другого, то мы наблюдаем для каждого вещества поднимающиеся ступени или „полярографические волны“. Ниже будет показано, что „потенциал полуволны“ характеризует каждое вещество и каждая волна измеряет концентрации соответствующего ей вещества. Таким образом при благоприятных условиях качественный и количественный анализ раствора, содержащего несколько веществ, может быть выполнен при одном измерении. В дальнейшем кривые  $I—E$ , полученные с капельным электродом, будут рассмотрены более детально.

**2. Остаточный ток.** Если кривая  $I—E$  определена для раствора, не содержащего веществ, восстанавливающихся

или окисляющихся на электроде, то при всех потенциалах, которые можно исследовать, наблюдается прохождение слабого тока. Для ртутного капельного электрода этот остаточный ток известен как ток заряжения или *конденсаторный ток*. Это происходит от того, что, поскольку растет каждая электрически заряженная капля, необходимо постепенно увеличивать заряд капли соответственно наложенному потенциалу. С увеличением поверхности капли электроны должны течь во внешней цепи в направлении ртутного резервуара или от него, в зависимости от того, является ли поверхность ртути положительной или отрицательной стороной двойного слоя. При определенном потенциале, так наз. *электрокапиллярном* нуле, ртуть не заряжена, и поэтому ток заряжения равен нулю. При потенциале, равном 0,52 вольта по отношению к н. к. э. (н. к. э. — насыщенный каломельный электрод), называемом также изоэлектрической точкой ртути, поверхностное натяжение на поверхности раздела ртуть—раствор имеет свою максимальную величину. Если ртуть имеет избыток положительных или отрицательных зарядов, общая работа, необходимая для увеличения поверхности раздела, уменьшается вследствие электростатического отталкивания между зарядами у поверхности ртути, и поверхностное натяжение соответственно уменьшается. Если ртуть вытекает через капилляр при постоянном давлении, то период капания  $t$  (время, необходимое для образования одной капли ртути) приблизительно прямо пропорционален поверхностному натяжению капли. Кривая, показывающая зависимость поверхностного натяжения от изменения потенциала, называется *электрокапиллярной кривой* ртути; максимальную точку называют *электрокапиллярным максимумом*. На рис. 36 дана кривая, у которой период капания представлен как функция потенциала ртутного капиллярного электрода. Электрокапиллярные ионы и незаряженные вещества уменьшают поверхностное натяжение ртути и перемещают максимум в сторону более положительного или отрицательного потенциала. В вышеуказанном графике показан также остаточный ток, полученный в 0,1-н. растворе хлористого калия, освобожденном от воздуха.

Предположим, что мы имеем элемент, состоящий из насыщенного каломельного электрода, соединенного солевым мостиком с разбавленным, свободным от воздуха, раствором хлористого калия, в котором помещен капельный ртутный электрод. Если элемент замкнут, ртуть в резервуаре капельного электрода достигает потенциала насыщенного каломельного электрода, который заряжен положительно по отношению к электрокапиллярному нулю. Так как каждая капля ртути образуется и вытекает из резервуара положительно заряженной, то электроны должны течь из резервуара к насыщенному каломельному электроду. В этом направлении будет возникать ток, как если бы у капельного электрода протекал окислительный (анодный) процесс. По международному соглашению принято, что ток в этом направлении имеет отрицательный знак, между тем как ток, соответствующий восстановительному (катодному) процессу у капельного электрода, имеет положительный знак. Как выше было указано, ток заряжения должен проходить через нуль капиллярного максимума и изменить знак заряда, когда потенциал становится более отрицательным. Действительно, наблюдается, как правило, что ток получается равным нулю при потенциале более положительном, чем  $-0,52$  вольта, потому что в растворе содержатся следы восстанавливающегося вещества (кислород).

С неподвижным (или вращающимся) микроэлектродом ток заряжения равен нулю, потому что поверхность электрода не изменяется. Действительно, в случае таких электродов получается меньший остаточный ток, чем с капельным электродом, и малый остаточный ток зависит от следов присутствующих восстанавливающихся или окисляющихся веществ.

Во всех измерениях диффузионных токов необходимо остаточный ток вычитать из кажущегося диффузионного тока для того, чтобы найти истинный.

**3. Факторы, определяющие диффузионный ток.**  
**Уравнение Ильковича.** Выше было упомянуто, что диффузионный ток определяется скоростью диффузии веществ переносимых электродной реакцией из общего раствора в область вблизи микроэлектрода, где их концентрация ничтожно мала. На основании теории диффузии Илькович [5]

вывел следующее уравнение для диффузионного тока с ртутным капельным электродом:

$$i_d = 0,63nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}. \quad (1)$$

В этом уравнении числовой множитель 0,63 теоретически вытекает из геометрической характеристики капельного электрода,  $nF$  — число кулонов на моль вещества, участвующего в электродной реакции,  $C$  — молярная концентрация и  $D$  — диффузионный коэффициент диффундирующего вещества,  $m$  — масса ртути, вытекающая из капилляра в секунду, и  $t$  — период капания. В уравнении  $i_d$  выражен в амперах,  $C$  — в молях на миллилитр,  $D$  — в квадратных сантиметрах в секунду,  $m$  — в граммах в секунду и  $t$  — в секундах.

Было найдено, что измеренный диффузионный ток различных веществ согласуется с вычисленным по уравнению Ильковича [6]. Различные алгебраические факторы в уравнении Ильковича могут быть разделены на две группы: величина  $nFCD^{1/2}$  определяется свойствами раствора, величина  $m^{2/3}t^{1/6}$  определяется характеристиками капилляра.

Существенна вторая величина, потому что она основывается на зависимости, посредством которой можно сравнивать диффузионные токи, измеренные с различными капиллярами. Чтобы произвести такое сравнение, необходимо только определить массу ртути, вытекающую в секунду через каждый капилляр, и период капания в области диффузионного тока. Маас [7] экспериментально подтвердил для различных капилляров пропорциональность между фактором  $m^{2/3}t^{1/6}$  и диффузионным током. Было найдено, что пропорциональность выявляется, если период капания больше четырех секунд. Поэтому рекомендуется при измерениях с капельным электродом выбирать электроды с периодом капания, по крайней мере, в четыре секунды, хотя нами найдена удовлетворительная зависимость при периоде капания в три секунды. Еще одно важное приложение величины  $m^{2/3}t^{1/6}$  заключается в возможности сравнивать диффузионные токи, получаемые с тем же капилляром по всей области различных потенциалов кривой  $I-E$ . Было уже упомянуто, что поверхностное натяжение ртути и, следовательно, период капания капилляра меняются согласно

электрокапиллярной кривой, когда изменяется потенциал капельного электрода. Масса ртути, вытекающая в секунду, практически не зависит от электродного потенциала, если сохраняется постоянная высота ртути в капельном электроде. Следовательно, величины  $m^{2/3}t^{1/6}$  должны проходить через

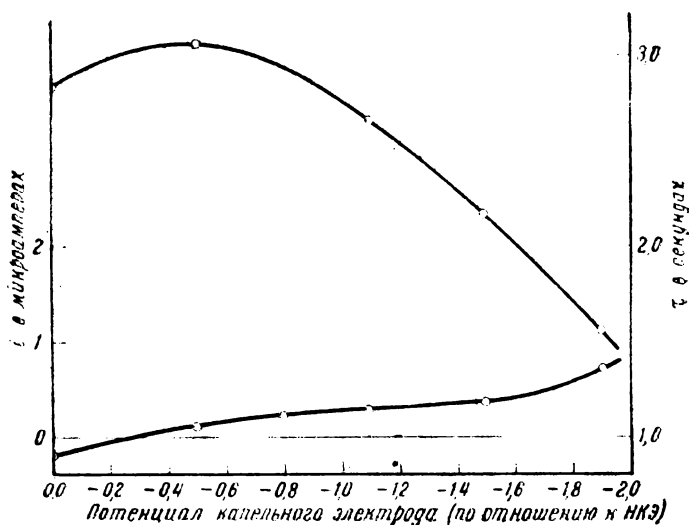


Рис. 36.

максимум вблизи электрокапиллярного максимума и уменьшаться по мере того, как потенциал электрода становится более отрицательным. Эта зависимость количественно может быть видна из следующей таблицы [8], которая также включает данные для остаточного тока и величины периода капания, отложенные на рис. 36.

Из цифр последней колонки таблицы (стр. 195) видно, что значение  $m^{2/3}t^{1/6}$  практически постоянно по всей области потенциалов от 0 до —0,8 вольта (по отношению к н. к. э.) и становится на  $10^0/0$  ниже при потенциале —1,9 вольта. Поэтому измеренный диффузионный ток (с внесением поправки на остаточный ток) для определенных растворов, например,

**Зависимость между потенциалом ртутного капельного электрода и остаточным током  $m$  и  $t$**

Ртутный капельный электрод в вольтах (по отношению к н. к. э.)	$i$ (микроамперы)	$m$ (мг. сек. <sup>-1</sup> )	$t$ (секунды)	$\frac{m^{2/3} t^{1/6}}{i^{2/3} \text{сек.}^{-1/3}}$
0,0	— 0,18	2,651	2,75	2,27
— 0,5	+ 0,10	2,621	3,08	2,29
— 0,8	0,21	2,626	2,88	2,28
— 1,1	0,29	2,625	2,66	2,24
— 1,5	0,38	2,672	2,18	2,18
— 1,9	0,70	2,681	1,56	2,08

меди, на 10% ниже при потенциале —1,9 вольта, чем при потенциале —0,5 вольта.

При анализе смеси двух компонентов встречается важное отступление в изменении величины  $m^{2/3}t^{1/6}$  в зависимости от потенциала. Например, предположим, что мы имеем дело со смесью меди и марганца в таких концентрациях, что равный диффузионный ток получается для обоих веществ при одном и том же значении  $m^{2/3}t^{1/6}$ . Диффузионный ток меди в такой смеси будет измеряться при потенциале, близком к электрокапиллярному максимуму, скажем, при —0,5 вольта (по отношению к н. к. э.). Марганец дает волну при гораздо более отрицательном потенциале и диффузионный ток его будет измеряться, например, при потенциале —1,9 вольта. Если величина  $m^{2/3}t^{1/6}$  не изменяется, мы будем измерять диффузионный ток, соответствующий меди и марганцу при —1,9 вольта, и он будет как раз вдвое больше того, который соответствует одной меди при потенциале —0,5 вольта. Однако в действительности, если медь дает диффузионный ток в 10 микроампер при —0,5 вольта, диффузионный ток при —1,9 вольта должен быть только 9 микроампер, и для марганца он также будет равен 9 микроампер. Если не учитывать изменение величины  $m^{2/3}t^{1/6}$ , мы приходим к ошибочному заключению, что отношение между диффузионными токами меди и марганца было 8:10 вместо 1:1.



Несомненно, что эта поправка становится более значительной с увеличением отношения концентрации меди к концентрации марганца.

Обращаясь теперь к величине  $nFCD^{1/2}$ , которая зависит от свойств раствора, мы видим, что для данного вещества, применяя данный капилляр, уравнение (1) примет вид:

$$i_a = KC. \quad (2)$$

Диффузионный ток пропорционален концентрации. Следует отметить, что в величины измеренного диффузионного тока необходимо вносить исправления на остаточный ток, для того чтобы получить величину истинного диффузионного тока  $i_a$  и пропорциональность по отношению к концентрации. Чтобы вычислить диффузионный ток с помощью уравнения Ильковича, необходимо знать диффузионный коэффициент  $D$  для вещества, подвергающегося электродной реакции. Для простых ионов в разбавленных растворах (в 0,1-н. растворе индифферентного электролита) диффузионный коэффициент может быть вычислен из уравнения [9]:

$$D_i = \frac{RT\lambda_i^0}{Z_i F^2}, \quad (3)$$

в котором  $\lambda_i^0$  — эквивалентная ионная электропроводность при бесконечном разбавлении и  $Z_i$  — валентность иона. При температуре 25° уравнение (3) имеет следующий вид:

$$D_i = 2,67 \cdot 10^{-7} \frac{\lambda_i^0}{Z_i} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}. \quad (3a)$$

В следующей таблице даны диффузионные коэффициенты различных ионов при 25°, вычисленные по данным уравнения (3a). Величины даны для простых гидратированных ионов. Следует подчеркнуть, что если данный гидратированный ион переходит в комплексный ион, его диффузионный коэффициент будет изменяться. Так, медь в аммиачной среде диффундирует как комплексный ион и имеет диффузионный коэффициент, отличный от того, который имеется для иона меди в отсутствии аммиака.

Можно ожидать, что будет резко сказываться влияние температуры на диффузионный ток, так как эквивалентная электропроводность изменяется для большинства ионов от 2 до 2,5% на градус. Кроме того, с возрастанием температуры уменьшается вязкость ртути и соответственно возрастает масса ртути, вытекающей через капилляр в секунду. Действительно, диффузионный ток большинства ионов металлов увеличивается приблизительно на 2% на градус при повышении температуры [10]. С неподвижным платиновым микроэлектродом температурный коэффициент диффузионного тока увеличивается больше — около 4% на градус. Для того чтобы измерить диффузионные токи с точностью  $\pm 1\%$ , температура должна контролироваться по меньшей мере с точностью  $\pm 0,5^\circ$  при работе с ртутным капельным электродом и  $\pm 0,25^\circ$  — с неподвижным микроэлектродом.

Диффузионные коэффициенты отдельных ионов

Ион	$\lambda^\circ \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ эквив. $^{-1}$	$D$ $\text{см}^2/\text{сек.}^{-1}$
$\text{H}^+$	360	$9,34 \times 10^5$
$\text{Na}^+$	50,5	1,35
$\text{K}^+$	74	1,98
$\text{Li}^+$	75	2,00
$\text{Pb}^{++}$	73	0,98
$\text{Cd}^{++}$	54	0,72
$\text{Zn}^{++}$	54	0,72
$\text{Cu}^{++}$	54	0,72
$\text{Ni}^{++}$	52	0,69
$\text{OH}^-$	196	5,23
$\text{Cl}^-$	76	2,03
$\text{IO}_3^-$	41	1,09
$\text{BrO}_3^-$	54	1,44
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$	100	0,89

**4. Предельные токи в отсутствии индифферентного электролита.** В разделах выше рассматривался только электролиз растворов с относительно большой концентра-

цией индифферентного электролита, т. е. электролиз солей, ионы которых восстанавливаются при значительно более отрицательном потенциале, чем обычные вещества, дающие диффузионный ток.

Предположим, что мы рассматриваем электролиз 0,001 М раствора хлористого таллия в 0,1-н. растворе хлористого калия. Благодаря большому избытку хлористого калия ток через раствор протекает практически полностью вследствие силы диффузии, и подача ионов таллия ограничивается скоростью их диффузии. Поэтому горизонтальная область тока называется областью диффузионного тока. Если, однако, 0,001 М раствор хлористого таллия подвержен электролизу без добавления какой-либо соли, ток протекает всецело за счет ионов таллия и хлора, и поэтому число переноса обоих ионов равно 0,5. За счет каждого вида иона протекает половина тока. Ионы таллия притягиваются к катоду силой электричества, так же как и силой диффузии. Поэтому и предельный ток определяется скоростью возмещения ионов таллия миграцией, так же как и диффузией, так что

$$i_l = i_d + i_m, \quad (4)$$

где  $i_l$  — предельный ток без добавления электролита,  $i_d$  — диффузионный ток и  $i_m$  — миграционный ток. Миграционный ток представляется как произведение числа переноса восстановленных ионов на весь предельный ток, а именно

$$i_m = t_l i_l. \quad (5)$$

Комбинируя (4) и (5) уравнения, имеем:

$$\frac{i_l}{i_d} = \frac{1}{1 - t_l}. \quad (6)$$

Таким образом предельный ток хлористого таллия без добавления соли вдвое больше диффузионного тока, получаемого с той же концентрацией хлористого таллия при избытке индифферентной соли. Теоретически соотношение между предельным и диффузионным током становится больше, если соли имеют высокозаряженные ионы или ионы их отличаются разной подвижностью. Следует указать, что при восстановлении анионов — таких, как иодат-ион, диффузион-

ный ток больше, чем предельный ток, потому что имеет место электрическая миграция восстанавливаемых ионов в направлении от катода, где происходит восстановление.

Предельный ток без добавления соли имеет малое практическое значение, но он будет постоянно возникать, и чтобы получить истинный диффузионный ток ионизированного вещества, следует брать большой избыток (приблизительно в 100 раз) индифферентного электролита.

**5. Вещества, пригодные для полярографического определения.** Большое число веществ, как неорганических, так и органических, склонно восстанавливаться на капельном ртутном электроде, а небольшое число — окисляться, давая характерные полярографические волны. Здесь только кратко упомянуты типичные вещества, которые могут быть определены полярографически. Для более подробного ознакомления с этим вопросом отсылаем читателя к монографии Кольтофа и Лингейна.

*А. Катодные волны.* 1. Неорганические катионы. Большое число ионов металлов, в виде простых гидратированных ионов или комплексных ионов, восстанавливаются на ртутном капельном электроде, образуя разбавленные амальгамы. Щелочноземельные и щелочные металлы дают катодные волны при очень отрицательных потенциалах. Для того чтобы получить истинные диффузионные токи этих металлов, необходимо употреблять в качестве индифферентного электролита такие соли, как галоидные соли или гидроокиси тетра-алкил-замещенных аммония, которые не восстанавливаются до выделения водорода из воды. Чтобы определить два металла в смеси, когда ионы металла дают волны, возникающие при том же потенциале, часто используют комплексобразование. Например, смесь ионов таллия и свинца в растворе хлористого калия дает единую волну, так как потенциалы полуволны ионов свинца и полуволны ионов таллия почти идентичны. В присутствии цианистого калия или щелочи, дающих комплексы только со свинцом, потенциал полуволны свинца становится более отрицательным, а для ионов таллия остается неизменным. Кривая  $I-E$  в растворе цианида или щелочи имеет две волны, которые легко различаются.

2. Неорганические анионы. Анионы, содержащие кислород, — иодат, бромат, нитрит, теллурид, селенит, — восстанавливаются на ртутном капельном электроде. На положение волн очень большое влияние оказывает  $pH$  среды, потому что ионы водорода участвуют в электродной реак-

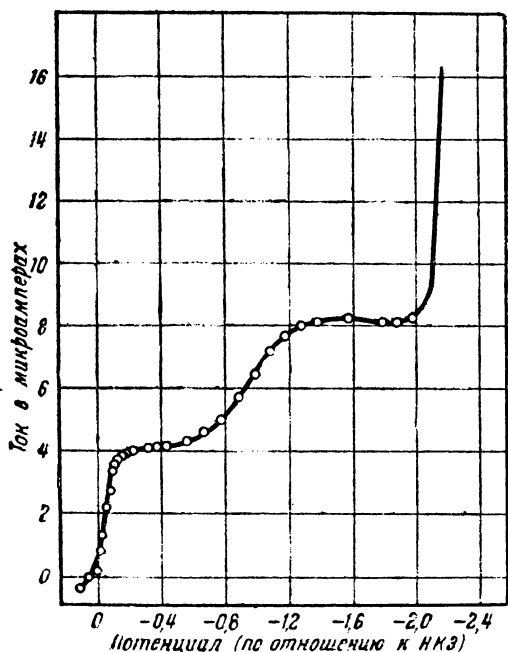


Рис. 37. Кривая сила тока — напряжение в 0,1-н. КСl с малым количеством метилового красного для подавления максимума

ции. Это восстановление по природе необратимо, но в хорошо забуференных растворах диффузионные токи воспроизводятся и пропорциональны концентрации восстанавливаемого аниона. Точное расположение этих волн часто зависит от концентрации и валентности индифферентных ионов, присутствующих в растворе. Нитрат-ионы вос-

становливаются в присутствии ионов лантана (3), образуя положительно заряженные ионы типа  $\text{La}(\text{NO}_3)^{++}$  или  $\text{La}(\text{NO}_3)^+$ , которые дают возможность ионам нитрата восстанавливаться на отрицательно заряженном электроде. Наличие сульфата служит препятствием восстановлению нитрата.

3. Незаряженные вещества. Восстановление кислорода важно как метод определения кислорода, например в технических газах, в воде природных источников или при изучении дыхания в биологических процессах, и также потому, что кислород воздуха служит препятствием для многих полярографических определений и должен быть удален из раствора при электролизе. Кривая  $I-E$  насыщенного воздухом 0,1-н. раствора хлористого калия, содержащего следы метилового красного для подавления максимума на кривой (п.6, стр. 204), показана на рис. 37. Кривая имеет две волны: первая соответствует восстановлению кислорода до перекиси водорода, вторая — восстановлению кислорода до гидроксил-ионов. Другие незаряженные вещества, которые восстанавливаются, — это двуокись серы, окись азота, дициан и перекись водорода. Последняя дает восстановительную волну, которая соответствует второй восстановительной волне кислорода.

4. Органические вещества. Большое число органических соединений восстанавливается на капельном ртутном электроде и дает хорошо определяемые волны. Среди них имеются альдегиды и кетоны, хиноны, нитросоединения, азо- и диазо-соединения и ненасыщенные соединения с сопряженными двойными связями.

В. Анодные волны. С ртутным капельным электродом получают два общих типа анодных волн. В первом случае может происходить действительное окисление растворенных веществ. Так, гидрохинон может быть окислен в хинон и аналогично хинон восстановлен в гидрохинон. Область определяемого диффузионного тока наблюдается, как только потенциал делается достаточно положительным. Уже было сказано, что обычная область применения капельного ртутного электрода ограничена в направлении положительных потенциалов потенциалом, при котором происхо-

дит анодное растворение ртути. В растворе нитрата калия анодное растворение происходит при потенциале около  $+0,35$  вольта (по отношению к н. к. э.). Поэтому платиновый микроэлектрод выгоден как индифферентный анод, так как его область применения достигает потенциала, при котором начинается выделение кислорода, именно — около  $+1,0$  вольта. Таким образом анодные волны, вызываемые окислением ферро-ионов и ферроцианид-ионов, могут быть получены с платиновым микроэлектродом. Второй обычный тип анодной волны получен с капельным ртутным электродом вследствие деполяризации капельного электрода и образования нерастворимых комплексных солей ртути. При таком окислении капельный электрод является первично действующим, как электрод ртуть — ион закиси ртути, где концентрация ионов ртути (1) у поверхности электрода определяется потенциалом, приложенным к электроду в соответствии с уравнением Нернста.

$$\Pi = \Pi_{\text{Hg, Hg}_2^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Hg}_2^{2+}}^{\circ} \quad (7)$$

В отсутствии каких-либо деполяризующих веществ ионы закиси ртути, образованные благодаря анодному растворению, диффундируют в общий раствор и течет достаточный ток, чтобы поддерживать концентрацию ионов одновалентной ртути у поверхности электрода, согласно уравнению (7). Предположим, однако, что раствор содержит малую концентрацию —  $0,001 \text{ M}$  — хлор-ионов. Когда у поверхности электрода достигнута достаточно высокая концентрация ионов одновалентной ртути, превышающая произведение растворимости каломеля, каломель осаждается на поверхности электрода, и для того чтобы поддерживать концентрацию ионов ртути на величине требуемой уравнением (7), должен течь больший ток. Концентрация хлор-ионов у поверхности электрода уменьшается вследствие образования каломели до величины, удовлетворяющей произведению растворимости осадка. Так как потенциал капельного электрода становится более положительным, концентрация хлоридов у поверхности электрода приближается к нулю, и ток определяется скоростью диффузии

хлор-ионов из общего раствора. Таким образом область практически постоянного диффузионного тока получается до тех пор, пока достигается потенциал, при котором течет заметный ток вследствие растворения ртути в среде, не содержащей хлор-ионов. То же явление наблюдается с любым веществом, образующим устойчивый комплекс ртути или нерастворимую соль ртути. Конечно, по мере уменьшения растворимости или увеличения устойчивости образованного комплекса соли ртути волна получается при более отрицательном потенциале. Использование анодных волн применяется для количественного определения ионов галоидов, сульфитов, тиосульфатов, сульфидов, цианидов, гидроокисей, роданидов и также органических соединений, содержащих группу сульфгидрила, подобно цистину. Иногда встречаются затруднения вследствие образования пленки нерастворимой соли на поверхности капельного электрода. Такая пленка прекращает доступ ионов одновалентной ртути, в результате чего получается неправильная волна, которая не определяется скоростью диффузии и не пропорциональна концентрации. Например, нитрид в очень разбавленном растворе ( $10^{-3}$  М) дает плавную анодную волну, но при высоких концентрациях получается очень неправильная волна.

*С. Каталитические волны водорода.* Многие вещества на капельном ртутном электроде каталитически разлагаются с выделением водорода при пониженном перенапряжении водорода. Эти вещества вызывают появление так наз. каталитических волн при более положительных потенциалах, чем нормальный потенциал водорода.

Такие каталитические волны бывают значительно больше вызванных простым восстановлением катализатора при той же концентрации. Примерами веществ, дающих каталитические волны, являются платиновые металлы, именно, платина, рутений и палладий, перренат-ионы и различные производные хинолина.

Некоторые органические соединения, такие, как протеины, цистеин и цистин, вызывают каталитическую волну в присутствии малых концентраций ионов кобальта или никеля в буферном растворе аммиака или хлористый аммоний.



Протеины и соединения сульфгидрила отличаются тем, что протеины дают каталитическую волну с ионами закиси и окиси кобальта, а соединения сульфгидрила дают волну только в присутствии закиси кобальта, но не в присутствии ионов окиси кобальта. Такие каталитические волны имеют большое значение, особенно с биологической точки зрения.

#### 6. Максимум на кривых сила тока — напряжение.

Кривые  $I-E$ , получаемые с капельным ртутным электро-

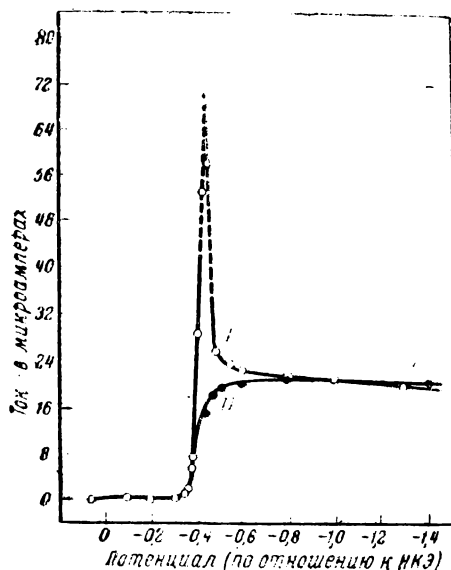


Рис. 38. Подавление положительного максимума свинца анионами метилового красного в нейтральном растворе.

дом, часто бывают искажены максимумами, если не принимать меры предосторожности против их возникновения. Эти максимумы разнообразны, они бывают в форме острых пиков или круглых выпуклостей, которые уменьшают нормальный диффузионный ток (рис. 38).

Высота и вид максимумов в общем различны и зависят от концентрации и величины заряда индифферентного электролита, имеющегося в растворе, концентрации восстанавливаемого вещества и периода капания капилляра. С неподвижным платиновым микроэлектродом такие максимумы не наблюдаются, если устойчивое состояние тока достигается в каждой точке кривой.

Очевидно, на образование максимума на кривой  $I — E$  влияет дополнительное количество восстанавливаемого вещества, которое достигает электрода, превышая то количество, которое дается одной диффузией.

Фрумкин (1934) и позднее Антвейлер<sup>[12]</sup> нашли, что максимум сопровождается эффектом движения в растворе, вблизи капельного электрода. Антвейлер приписывает это электроосмотическому процессу, происходящему в жидкой пленке вблизи электрода. Верхняя часть ртутной капли подвержена защитному эффекту стеклянного капилляра; этот защитный эффект вызывает ток меньшей плотности у вершины, чем у основания капли, и соответственно касательный градиент потенциала имеет место на поверхности капли. Градиент потенциала также перпендикулярен к поверхности капли ( $\zeta$  — потенциал). Под влиянием этих двух градиентов потенциала происходит электроосмос. Если тот или другой градиент потенциала равен нулю, движение не происходит и соответственно максимум элиминируется. Хотя эта теория недостаточна для объяснения большого ряда наблюдений полярографических максимумов, ее основа, а именно — влияние эффекта движения (размешивания) несомненно правильна и позволяет сделать много полезных предсказаний. С аналитической точки зрения максимумы — явление неприятное, и они должны быть устранены, чтобы правильно измерить диффузионные токи.

Гейровский делает различие между „положительными“ и „отрицательными“ максимумами соответственно тому, на положительной или отрицательной стороне электрокапиллярной кривой находится максимум (см. рис. 36). Он устанавливает, как общее правило, что положительный максимум может быть уничтожен добавлением следов поверхностно активных анионов, а отрицательный максимум может быть

устранен поверхностно активными катионами. Так, положительный максимум уничтожается следами метилового красного в нейтральной среде (анион), но не в кислой (катион). С другой стороны, отрицательный максимум никеля не подавляется метиловым красным в нейтральной среде, но подавляется в кислой среде. Правило Гейровского, однако, не всегда справедливо. Например, положительные красители часто так же эффективны, как и отрицательные в подавлении положительного кислородного максимума. С практической точки зрения употребление поверхностно активных неэлектролитов, как желатина или тилоза, в очень разбавленном (0,01%) растворе часто рекомендовано, так как их эффективность может быть установлена в большем числе случаев, чем эффективность поверхностно активных электролитов.

**7. Анализ полярографических волн. Потенциал полуволны.** Часто можно получить полезные сведения относительно механизма электродных процессов, сравнивая действительную форму подъемов полярографических волн с таковыми же, вычисленными теоретически. Для того чтобы иллюстрировать это, выведем уравнение полярографической волны для процесса восстановления.



Если электродный процесс обратим, потенциал любой точки волны дается приближенно уравнением:

$$\Pi = \Pi^\circ_{\text{Ox, Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^\circ_{\text{Ox}}}{C^\circ_{\text{Red}}}. \quad (9)$$

Уравнение написано в выражениях концентраций (а не активностей)  $C^\circ_{\text{Ox}}$  и  $C^\circ_{\text{Red}}$  окислителя и восстановителя у поверхности электрода. Ток в любой точке определяется скоростью диффузии окислителя к электродной поверхности, и поэтому он пропорционален разности в концентрациях между слоем раствора у электродной поверхности и во всем объеме раствора

$$i = K (C^\circ_{\text{Ox}} - C^\circ_{\text{Ox}}) \quad (10)$$

где  $C$  — концентрация окислителя во всем объеме раствора. Когда достигается область диффузионного тока,  $C_{Ox}^0$  становится ничтожно малой по сравнению с  $C_{Ox}$  и

$$i_a = KC_{Ox}. \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) мы имеем:

$$C^0_{Ox} = \frac{i_a - i}{K}. \quad (12)$$

Если мы предположим, что восстановителя нет в первоначальном растворе, его концентрация у поверхности электрода будет в любой точке пропорциональна току и

$$C^0_{Red} = ki. \quad (13)$$

Из уравнений (9), (12), (13) мы имеем:

$$\Pi = \Pi^0_{Ox, Red} - \frac{RT}{nF} \ln kK + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_a - i}{i}. \quad (14)$$

Когда ток достигает половины значения своего диффузионного тока,  $\frac{i_a}{2}$  получается равным  $i_a - i$ , и последний член уравнения (13) становится равным 0. Потенциал этой точки назван *потенциалом полуволны* и обозначается  $\Pi_{1/2}$ . Из уравнения (13) очевидно, что потенциал полуволны в этом случае не зависит от концентрации окислителя в растворе. Так как потенциал полуволны не зависит от концентрации, то это относительно более удобная точка на полярографической волне, дающая потенциал, при котором протекает данный электродный процесс. Он используется для идентификации неизвестных веществ, дающих полярографические волны. В следующей диаграмме даны потенциалы полуволны различных неорганических веществ. Если уравнение (14) выразить через потенциал полуволны, оно примет следующий вид:

$$\Pi = \Pi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_a - i}{i} \quad (15)$$

или

$$\Pi = \Pi_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{i_a - i}{i} \quad (25^\circ) \quad (15a)$$



ратимой реакции. Такой график позволяет провести математический анализ полярографической волны, и любое отклонение от линейности или различие между действительным и теоретическим наклоном указывают, что электродная реакция не протекает *обратимо* согласно уравнению (8). Надо отметить, что величиной  $iR$  падения напряжения в электролитической ячейке пренебрегали в вышеуказанных выводах, но, собственно говоря, это должно быть принято во внимание. Практически возможно сохранить значение  $iR$  ничтожно малым, потому что полярографические токи редко превышают 50 микроампер и обычно бывают много меньше. В точной работе рекомендуется, однако, определять классическим методом среднее сопротивление раствора в течение образования капли и вводить поправку для  $iR$  в ячейке. Уравнение (15) приложимо к любому обратимому восстановительному процессу типа, указанного уравнением (8), в котором продукт восстановления растворим в жидкой фазе. Восстановленный ион металла как продукт восстановления находится в амальгаме, и концентрация его пропорциональна току, поэтому приложимо уравнение (15). Рекомендуем предложить изучающим вывести следующие уравнения полярографических волн (предположим обратимые случаи): а)  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ , где  $C_{Ox}$  и  $C_{Red}$  являются концентрациями окислителя и восстановителя в общем объеме раствора; б) восстановление ионов металла до нерастворимого металла; в) анодная волна ионов хлора в виде каломели (см. задачи).

### Литература

1. (a) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, Polarographic Analysis, Voltammetry, Amperometric Titrations. The Interscience Company, N.-Y. (1941).  
(b) J. Heyrovsky, Polarographie, in W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, 2 and 3, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1936, 1939; Я. Гейровский, Полярографический метод. Русский перевод (1937 г.).  
(c) H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen Julius Springer, Berlin, (1937).  
(d) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Chem. Rev., 24, I (1939).

- (e) J. Heyrovsky, I. Klumpar, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **10**, № 2 and 3 (1938).
2. I. M. Kolthoff, H. A. Laitinen, Science, **92**, 152 (1940).
3. H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3344 (1939).
4. J. Heyrovsky, Chem. Listy, **16**, 256 (1922); Phil. Mag. **45**, 303 (1923).
5. D. Ilkovic, Collection Czechoslov. Chem. commun., **6**, 498 (1934); J. Chim. phys., **35**, 129 (1933).
6. D. Ilkovic, loc. cit.; J. J. Lingane, I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 825 (1939).
7. J. Maas, Collection Czechoslov. Chem. Commun., **10**, 42 (1938).
8. См. 1 (d).
9. J. J. Lingane, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **61**, 825 (1939).
10. V. Nejedly, Collection Czechoslov. Chem. Commun., **4**, 319 (1929).
11. N. J. Antweiler, Z. Elektrochem., **43**, 596 (1937); **44**, 719, 883 (1938); M. V. Stackelberg, ibid., **45**, 463 (1939).

## АППАРАТУРА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ВОЛЬТАММЕТРИИ

**1. Электрическая аппаратура.** Простая схема, применяемая при определении кривых  $I—E$  и амперометрических

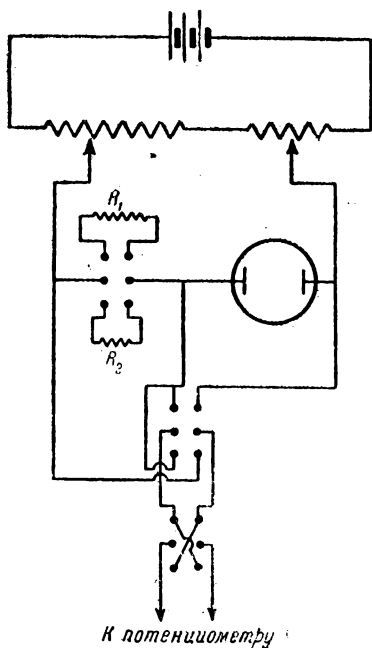


Рис. 39. Схема установки для определения кривых сила тока — напряжение.

титрованиях, пригодная для учебных целей, показана на рис. 39. Надаваемая э. д. с. регулируется двумя „потенциометрами“ типа радиореостатов, соединенных последовательно. Один из двух реостатов  $R_1$  и  $R_2$  известного сопротивления порядка 10 000 и 1000 ом соответственно, соединяется последовательно с электролитической ячейкой. Измеряя падение напряжения  $E_R$  в известном сопротивлении, величину тока можно вычислить на основании закона Ома. Реостаты могут быть заменены по желанию одним стандартным декадным магазином сопротивления (1 до 9999 ом). В большинстве случаев определения кривых  $I—E$  пользуются магазином сопроти-

влений на 10 000 ом. При амперометрическом титровании тока соответственно сильнее, поэтому более удобен магазин



сопротивлений на 1000 ом. При измерениях с капельным ртутным электродом ток и соответственно падение напряжения колеблются в процессе образования капли ртути. Для того чтобы измерить средний ток, цепь замыкают ключом и при помощи потенциометра достигают такого момента, когда гальванометр отклоняется в обе стороны на равное число делений от нулевой точки. Более пригоден нулевой гальванометр типа, указанного на стр. 108. При измерении сильных токов наблюдаются чрезмерные колебания стрелки гальванометра. Эти колебания можно устранить включением большого сопротивления (50 000 — 100 000 ом) последовательно в цепи с ключом. Удобно употреблять два ключа одновременно, один для последовательного включения сопротивлений для грубой настройки и второй, не связанный с сопротивлениями, — для тонкой настройки. Колебание тока может быть уменьшено без изменения чувствительности гальванометра введением одного или больше конденсаторов соответствующей емкости. Ток можно также измерить непосредственно, используя гальванометр, регистрирующий ток и включенный последовательно с электролитической ячейкой. Этот тип гальванометра может быть снабжен чувствительным регулятором (шунт Эиртона) и может быть калиброван непосредственно по стандартному магазину сопротивлений, включенному с ним последовательно. Может быть также использован микроамперметр для измерений токов с платиновыми микроэлектродами, так как с таким микроэлектродом не наблюдаются периодические колебания тока. Для амперометрического титрования с вращающимися микроэлектродами практически удобен микроамперметр (гл. XI).

Полярограф Гейровского — саморегистрирующий прибор для фотографической записи кривых  $I-E$ . Существенной частью его является вращающийся барабан с намотанной проволокой со скользящим контактом, соединенный шестеренной передачей с цилиндром, вокруг которого закреплена фотографическая бумага. При вращении потенциометрического барабана непрерывно увеличивается прилагаемая к электролитической ячейке э. д. с. Падение напряжения по всей длине проволоки устанавливается на любой требуемой величине (обычно от 2 до 4 вольт) при помощи переменного сопротивления (см. измерение э.д.с. потенциометром, стр. 108).

Каждый виток проволоки соответствует 100 или 200 милливольтам приложенной э. д. с. Барабан со скользящим контактом вращается электрическим мотором А. Фотографическая бумага намотана на цилиндр С, заключенный

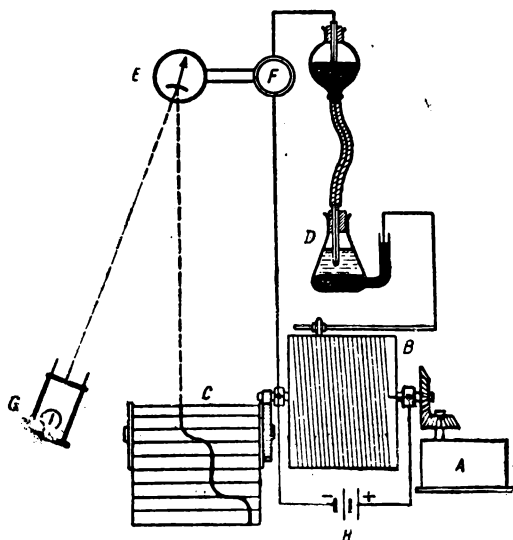


Рис. 40. Полярограф Гейровского.

в защищенный от света футляр и соединенный системой шестерен с барабаном так, что оба вращаются одновременно. Механизм рассчитан таким образом, что одно полное вращение барабана (100 или 200 милливольт) соответствует примерно 1 см фотографической бумаги. G — осветитель, пучок света которого направляется на фотографическую бумагу зеркальцем E чувствительного гальванометра д'Арсонваля. Футляр фотографического барабана имеет тонкую коллиматорную щель для входа луча света от зеркальца гальванометра. После каждого полного поворота барабана (от 100 до 200 милливольт), соответствующего 1 см на фотографической бумаге, автоматически вспыхивает вспо-

могательная лампочка, которая освещает всю щель, и на бумаге отпечатывается тонкая линия. Эти линии отмечают изменение приложенной э. д. с. После проявления на фотографической бумаге получается сплошная кривая  $I—E$ , называемая *полярограммой*. Полярограф идеально пригоден для работы с капельным электродом, но не может быть использован с неподвижным электродом, при котором ток не достигает сразу постоянного значения.

**2. Приготовление капилляров и капельного электрода.** Капилляры, пригодные для работы с капельным электродом, могут быть приготовлены вытягиванием куска капиллярной трубки диам. 0,5 мм из стекла „пирекс“. Следует принять во внимание, что трубку слегка утолщают на пламени горелки несколько сдвигая, чтобы вытянутый капилляр не был слишком тонким и хрупким. Кончик его должен иметь одинаковый внутренний диаметр около 0,03 — 0,04 мм по длине по крайней мере 2 см. Для этого пригодны продажные капиллярные трубки с внутренним диаметром около 0,05 мм и длиной от 6 до 10 см, которые могут быть использованы непосредственно как электродный капилляр. Готовый капилляр может быть просто присоединен каучуковой трубкой к уравнительному сосуду, который служит резервуаром для ртути и в котором имеется электрический контакт. Каучуковая трубка очищается сначала кипячением с разбавленным раствором едкого натра и затем с несколькими порциями дистиллированной воды, после чего должна быть тщательно высушена. Чтобы получить воспроизводимые результаты, капилляр следует содержать безупречно чистым. Доступ воды или раствора в капилляр должен быть предотвращен. Когда капельный электрод не употребляют, кончик его следует держать погруженным в ртуть, а давление ртути уменьшить, опустив резервуар. Перед тем как электрод помещают в раствор, давление ртути увеличивают настолько, чтобы ртуть начинала капать. Тщательно очищенный капилляр может быть прокалбирован измерением периода капания в дистиллированной воде, при соблюдении постоянной высоты ртути над капилляром. Это достигается измерением с секундомером времени, необходимого для образования от 5 до 10 капель ртути. Период капания должен быть от 3

до 6 секунд (см. стр. 192) и должен быть точно воспроизводим для данного капилляра. Если капилляр имеет неравномерный период капания, его следует очистить. Иногда достаточно просто погрузить кончик капилляра в царскую водку, давая вытекать ртути, и промыть его потом дистиллированной водой. Если капилляр загрязнен, его можно внутри очистить, удаляя ртуть и протасывая через него насосом царскую водку. Тщательно промыв капилляр протаскиванием дистиллированной воды и высушив очищенным воздухом, процесс очистки можно считать законченным.

Чтобы поддерживать постоянной массу ртути  $m$ , протекающей через капилляр в секунду, необходимо иметь постоянную высоту ртути, которая может колебаться от 20 до 80 см в зависимости от характеристики капилляра. Лучше работать с большей высотой столба ртути, чтобы предохранить от различных изменений „величину  $m$ “ капилляра определяемую изменениями поверхностного натяжения на границе раздела ртуть — раствор. Постоянный напор можно получить, используя описанный выше уравнительный сосуд, или имея специальное приспособление для постоянного давления ртути. Это приспособление [1], основанное на принципе склянки Мариотта, показано на рис. 41. Капилляр также может быть присоединен к вертикальной стеклянной трубке, соединенной с уравнительным сосудом, при помощи которого поддерживается постоянная высота столба ртути [2]. Для вычисления диффузионных токов, величины  $m$  и  $t$  применяемого капилляра должны быть известны. Массу ртути, вытекающую в одну секунду, можно определить, помещая кончик капилляра в воду, находящуюся в бюксе и давая ртути капать известный промежуток времени, собирая от 10 до 20 капель. Ртуть высушивают декантацией несколькими порциями ацетона с последующим удалением ацетона испарением. Всу-

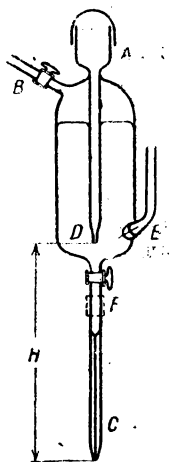


Рис. 41. Капельный электрод с постоянным уровнем ртути (Э. Мюллер).

шенную ртуть взвешивают и вычисляют массу ее, вытекающую в одну секунду. Период капания  $t$  определяют в процессе измерения диффузионного тока и при том же потенциале капельного электрода, при котором определяют диффузионный ток. Удобно величину  $t$  определять в растворе индифферентного электролита при различных потенциалах каплюющей ртути (см. электрокапиллярную кривую, стр. 193) и наносить полученные результаты на график. Следует записывать значения  $t$  при любых потенциалах, чтобы в будущем иметь возможность делать сравнение.

**3. Платиновый микроэлектрод.** Неподвижный платиновый микроэлектрод состоит из платиновой проволоки длиной около 4 мм и диам. 0,5 мм, вплавленной в кусок тугоплавкой стеклянной трубки, в которую налита ртуть для контакта.

Вращающийся платиновый микроэлектрод, применяемый для амперометрических титрований, может быть сделан следующим образом. Кусок платиновой проволоки около 2—3 мм длины вплавлен в шарик диам. 10 мм, выдутый на конце куска тугоплавкой стеклянной трубки диаметром 6 мм. Трубка присоединена к лабораторному мотору, отрегулированному на 600 оборотов в минуту. Контакт с электродом осуществлен куском медной проволоки, находящейся внутри стеклянной трубки, припаянной одним концом к платиновой проволоке маленьким кусочком сплава Вуда. Другой конец медной проволоки соединяется с валом мотора через каплю ртути, налитую в маленькое расширение в виде чашечки, находящееся в верхней части вала. Электрический контакт осуществляется через каплю ртути. Не рекомендуется использовать имеющиеся на моторе клеммы для электрического соединения с мотором, потому что сопротивление таких клемм обычно велико и непостоянно. При определении кривых  $I-E$  нужно пользоваться синхронным мотором с постоянной скоростью вращения.

**4. Электролитические ячейки.** Уже было указано в гл. IX, что второй электрод в вольтамметрии имеет большую поверхность и не поляризуется. Так как процессы, происходящие на микроэлектроде, определяются потенциалом последнего, то желательно иметь электрод сравнения с известным по-

тенциалом (как н. к. э.), чтобы провести измерение потенциалов полуволны. Насыщенный каломельный электрод может быть использован непосредственно в качестве большого электрода в надлежащим образом сконструированной электролитической ячейке. Электролитическая ячейка, показанная на рис. 42А, имеет пластинку из пористого стекла, разделяющую ее на две части. Пробка, сделанная из агар-агара на насыщенном растворе хлорида калия или нитрата калия,

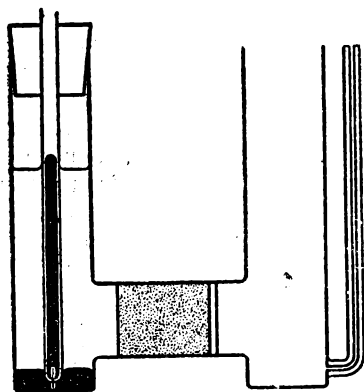


Рис. 42 А. Электролитическая ячейка.

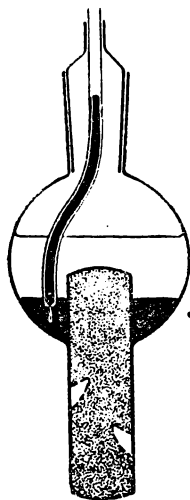


Рис. 42 В. Каломельный электрод.

если хлориды должны отсутствовать, предотвращает смешивание растворов в двух частях ячейки. Насыщенный каломельный электрод помещается обычно с левой стороны ячейки. Правая часть ячейки (вместимость около 50 мл), в которой помещается раствор для электролиза и микроэлектрод, снабжена капиллярной трубкой, диам. 1 мм, назначенной для газа, применяемого для удаления воздуха из раствора, приготовленного электролиза. Этот тип ячейки и электродов сравнения в большинстве случаев очень удобен, если допустимо присутствие хлоридов в растворе. В редких случаях, когда изменяется потенциал электрода сравнения, электрод переделывают. Пластику из пористого стекла удобно очищать

просасыванием через нее царской водки, пользуясь для этого воздушным насосом. При исследовании с ртутным капельным электродом анодных, а также некоторых катодных волн, хлорид-ионы могут мешать (гл. IX), и тогда указанной ячейкой пользоваться нельзя. Для таких случаев ячейку А можно применять, наполняя левую часть ее 0,1-н. раствором нитрата калия и агаровую пробку сделать на том же растворе. Насыщенный каломельный электрод (рис. 42 В) помещают в левую часть ячейки. Электрод имеет большой агаровый солевой мостик с низким сопротивлением, а большая поверхность ртути в нем предотвращает поляризацию при прохождении малых токов. Можно пользоваться более простыми типами полярографических ячеек, но они имеют некоторые недостатки. Простая цилиндрическая ячейка должна содержать ртуть на дне, чтобы она могла служить электродом с большой поверхностью. Потенциал ртути, однако, зависит от состава электролитического раствора. Если в качестве индифферентного электролита берут хлорид калия, то ртуть принимает на воздухе потенциал каломельного электрода, соответственно активности хлорид-ионов в растворе, и такой потенциал остается относительно постоянным в продолжение всего электролиза. В отсутствие деполяризующих ионов — таких, как галоиды, потенциал большого электрода с изменением силы тока более подвержен изменению. В этом случае ячейка должна быть снабжена третьим электродом (внешним н. к. э.), посредством которого может быть измерен потенциал микроэлектрода в каждой точке кривой  $I-E$ . Для этой цели установку снабжают переключателем, наличие которого предусматривают в приборе, описанном в п. 1.

**5. Техника выполнения вольтамметрических определений.** Ранее упоминалось, что кислород полностью восстанавливается при положительном потенциале на капельном ртутном электроде и также на платиновом микроэлектроде. Поэтому необходимо удалять из раствора для электролиза растворенный кислород воздуха всякий раз, когда начинают исследовать области потенциалов, при которых восстанавливается кислород. Это достигается пропусканием азота или водорода в течение 15—30 минут через раствор, приготовленный для электролиза перед определением кривых  $I-E$ .

Во время измерений приток газа прекращают, чтобы устранить влияние размешивания на процесс диффузии вблизи электрода и получать капли ртути нормального размера. Нет необходимости очищать отпускаемые в баллонах продажные газы, так как обычно содержание кислорода в них достаточно низкое и не оказывает влияния. При работе с очень разбавленными растворами ( $10^{-4}$  М или менее) может встретиться необходимость очищать газ. Для этого газ пропускают при температуре около  $500^{\circ}$  через трубку с электрообогревом, содержащую медь.

При работе с ртутным капельным электродом обычно необходимо удалять кислород. С платиновым микроэлектродом кривые  $I-E$  часто определяют при положительном потенциале по отношению к насыщенному каломельному электроду, при котором кислород не восстанавливается, и поэтому его можно не удалять. В нейтральной или щелочной среде кислород из раствора быстро удаляют добавлением небольших количеств твердого сульфита натрия.

Влияние температуры на диффузионный ток было рассмотрено в гл. IX. Рекомендуется для аналитической работы регулировать термостат с точностью  $\pm 1^{\circ}$ . Электролитическую ячейку на время, необходимое для удаления кислорода, помещают в термостат, так чтобы было достигнуто термическое равновесие. При амперометрических титрованиях нет необходимости в контроле температуры.

При работе с ртутным капельным электродом приложенная э. д. с. приводится к желаемой величине потенциометром и введением реостатов, пока вся система не будет уравновешена. Делают это так же, как описано в п. 1, до тех пор пока не достигнут равных отклонений стрелки в обе стороны от нуля гальванометра. Таким же образом определяют силу тока, измеряя падение потенциала в стандартном сопротивлении. Величина интервалов между точками на кривой зависит от той области, которая подлежит измерению. На подъемах волн отсчеты следует брать с интервалами около 25 милливольт, особенно если кривая подлежит логарифмическому анализу. В области постоянного диффузионного тока отсчеты берут с интервалами 0,1 вольта. Возрастающие отрицательные потенциалы капельного элект-



рода на кривых  $I—E$  откладывают вправо, положительные токи (характеризующие катодные процессы капельного электрода) откладывают при этом вверх, а отрицательные токи (характеризующие анодные процессы при капельном электроде) откладывают вниз.

С неподвижным платиновым микроэлектродом применяют другие приемы работы. Это зависит от природы электрода. Так как поверхность электрода не возобновляется, ключ потенциометра нельзя держать замкнутым в течение измерений. Обычно употребляют прием мгновенного замыкания цепи, и так как ток устанавливается во времени, *необходимо ждать при каждом значении приложенной э. д. с. до тех пор, пока не будет достигнут постоянный ток.* Для этого обычно достаточно двух-трех минут. Очевидно, что при уменьшении силы тока, приложенная э. д. с. также изменяется вследствие изменения падения напряжения по всей длине стандартного сопротивления. Поэтому регулирование приложенной э. д. с. делается осторожно, пока ток (и приложенная э. д. с.) не достигнет конечного постоянного значения. Устойчивое диффузионное состояние достигается быстрее, если приложенная э. д. с. увеличивается очень медленно. Следует избегать обильного выделения газов (водорода или кислорода) на микроэлектроде, так как пузырьки газа, обмывая электрод, будут уменьшать эффективную поверхность электрода, и поэтому диффузионный ток также будет уменьшаться. Строго говоря, измеренные величины потенциала надо корректировать на величину падения напряжения в ячейке. В обычных условиях эта поправка незначительна, но она должна приниматься во внимание, когда токи больше 10 микроампер и также когда сопротивление ячейки большое.

### Литература

1. E. F. Mueller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 171 (1940).
2. J. J. Lingane, H. A. Laitinen, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 504 (1939).

## Глава XI

### АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**1. Принципы амперометрического титрования.** В настоящее время получает развитие третий вид электрометрического титрования, в основном существенно отличающийся от кондуктометрического и потенциометрического методов. Этот метод получил название *амперометрического титрования* [1], так как он основан на измерении в процессе титрования диффузионного тока титруемого вещества или реагента, которым титруют, или, наконец, обоих этих веществ. В гл. IX обсуждалась зависимость между диффузионным током восстанавливаемого или окисляемого вещества и их концентрациями. Изменение концентрации какого-либо вещества, дающего диффузионный ток, можно наблюдать по изменению диффузионного тока в течение процесса титрования. Потенциал соответствующего микроэлектрода поддерживают при надлежащем значении и после добавления отдельных порций реактива производят измерения диффузионного тока. Обычно конечную точку находят графически. Точки, соответствующие величине тока, измеренной в течение процесса титрования с внесением поправки на эффект разбавления, обычно укладываются на одной из двух прямых линий, пересекающихся в конечной точке.

Мы можем различать разные типы диаграмм титрования в зависимости то того, восстанавливаются или окисляются при наложении э. д. с. испытуемое вещество, реагент, или оба вещества. Рассмотрим титрование вещества *A* реагентом *B*, который удаляет вещество *A* — или осаждая его, или образуя комплексное соединение, или восстанавливая, или окисляя. Предположим, что продукт реакции не восстанавливается и не окисляется при потенциале микроэлектрода, применяемом в процессе титрования.

**Случай 1.** Вещество *A* дает диффузионный ток (анодный или катодный), вещество *B* не дает. Например, если

восстанавливаемое вещество — такое, как свинец, титруют оксалатом, который осаждает его и не дает электродной реакции в области диффузионного тока ионов свинца, диффузионный ток непрерывно уменьшается до тех пор, пока не достигается точка эквивалентности. Так как растворимость оксалата свинца крайне мала, ток в точке эквивалентности практически равен остаточному току „титруемой среды“ и остается постоянным при дальнейшем добавлении оксалата. Если растворимостью осадка нельзя пренебречь (как при титровании свинца сульфатом), мы будем иметь заметный диффузионный ток в точке эквивалентности. При добавлении избытка реагента растворимость осадка уменьшается, и измеренный ток приближается к остаточному току „титруемой среды“ при наложении э.д.с. Если ток измеряется в течение процесса титрования раньше конечной точки с внесением поправки на объем (см. стр. 227), линия зависимости силы тока, от объема добавленного реагента, состоит из двух прямых линий, соединенных изогнутой линией, что обусловлено растворимостью осадка или неустойчивостью комплекса; такой график дан на рис. 43а. Конечную точку определяют точкой пересечения при экстраполяции прямых линий. На рис. 43а *AB* — линия осаждения и *DE* — линия реагента. Примерами такого типа титрований являются определение свинца оксалатом или сульфатом, или определение ионов серебра и одновалентной ртути в виде хлоридов.

Случай 2. Вещество *A* не восстанавливается и не окисляется на микроэлектроде, в то время как реагент *B* дает диффузионный ток. Примером является титрование свинца бихроматом в кислой среде при потенциале более положительном, чем тот, при котором наблюдается восстановление ионов свинца. Если в качестве индикаторного электрода употребляют ртутный капельный электрод при потенциале 0,0 (по отношению к н.к.э.), то пока не добавлен избыток бихромата, наблюдают только остаточный ток. После конечной точки на капельном электроде происходит восстановление бихромата в ионы хрома (3), и после поправки на разбавление получают кривую титрования, показанную на рис. 43б. Другими примерами такого титрования служит титрование сульфата, оксалата, ферроцианида свинцом при

потенциалах, при которых свинец дает диффузионный ток. Титрование кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом при потенциалах, при которых кобальт не восстанавливается, но реагент дает диффузионный ток, принадлежит к этому же типу. Также проводится титрование трехокси мышьяка в кислой среде броматом калия с вращающимся платиновым микроэлектродом в качестве индикаторного электрода.

Случай 3. Оба вещества *A* и *B* дают диффузионный ток при наложении одной и той же э.д.с. Если свинец

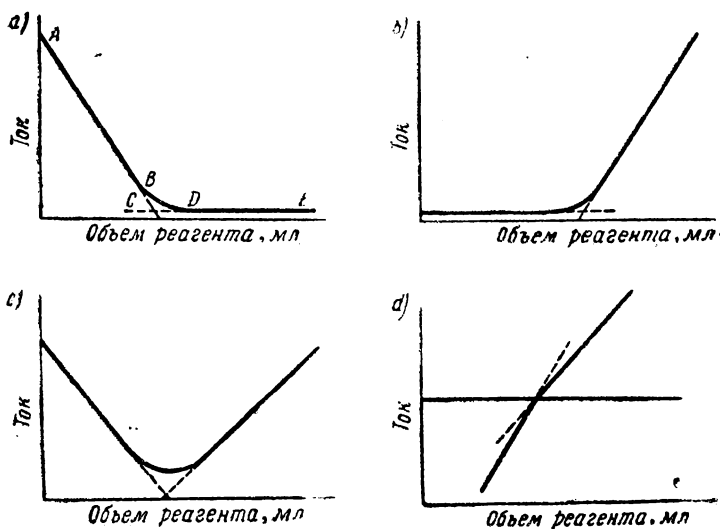


Рис. 43. Кривые амперометрического титрования.

титровать бихроматом при потенциале ртутного капельного электрода — 1,2 вольта (по отношению к н.к.э.), то оба иона — свинец и бихромат — дают диффузионные токи. Поэтому измеряемый ток уменьшается по мере того, как ионы свинца удаляются в виде хромата свинца и ток увеличивается после добавления избытка бихромата. Кривая титрования показана на рис. 43с. Положение минимума необязательно должно

совпадать с точкой эквивалентности, и поэтому точки на прямых отрезках кривой более важны для определения конечной точки, чем точки на изогнутой части. Существует близкая аналогия между амперометрическим и кондуктометрическим методами титрования, так как в обоих случаях конечную точку находят экстраполированием прямых линий с обеих сторон от конечной точки.

Другим примером этого типа титрования является титрование никеля в аммиачной среде диметилглиоксимом или меди  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом.

Случай 4. Вещество А дает на аноде диффузионный ток при том же потенциале, при котором В дает катодный диффузионный ток. Например, если  $Ti^{+++}$  титруют  $Fe^{+++}$ , употребляя в качестве индикаторного ртутный капельный электрод, при потенциале — 0,3 вольта, то ток вначале будет отрицательным, потому что на электродной поверхности идет окисление  $Ti^{+++}$  до  $Ti^{++++}$ . В конечной точке ток эквивалентен остаточному току, когда прибавлен избыток ионов, восстановление  $Fe^{+++}$  до  $Fe^{++}$  вызывает положительный ток  $Fe^{+++}$ . Кривая титрования для этого случая практически является прямой линией, хотя наблюдается слабое изменение наклона в точке эквивалентности, происходящее вследствие разности в диффузионных коэффициентах титруемого вещества и реагента (рис. 43*d*).

**2. Преимущества и пределы применения амперометрического титрования.** Амперометрическое титрование найдает широкое поле применения. Любые вещества, дающие диффузионные токи, пропорциональные концентрации, могут в принципе или титроваться, или применяться в качестве реагентов при амперометрическом титровании с ртутным капельным электродом или платиновым микроэлектродом. Кроме того, вещества, сами не подвергающиеся электролитическому окислению или восстановлению, могут быть определены при осаждении реагентом, который дает диффузионный ток. Например, сульфат-ион не дает полярографической волны, но может при соответствующих условиях титроваться свинцом или барием.

В предшествующем разделе были приведены отдельные примеры амперометрического титрования. Большие перспек-

тивы имеет область титрования ионов металлов органическими реагентами. Исследовано титрование следующих ионов металлов: никеля диметилглиоксимом, кобальта, меди или палладия  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом. Так как нет необходимости, чтобы каждое вещество, которое титруется или применяется как реагент, претерпевало строго обратимую электродную реакцию, а достаточно чтобы оно давало хорошо определяемый диффузионный ток, то область применения амперометрического титрования шире, чем у потенциометрического титрования. Как и при кондуктометрическом титровании, точки на кривой титрования вблизи точки эквивалентности не являются наиболее важными при определении конечной точки. Поэтому такие показатели, как относительно высокая растворимость соединения или медленность реакции вблизи точки эквивалентности, оказывают малое влияние на точность титрования.

В смысле целесообразности использования метод амперометрического титрования имеет преимущества перед методом потенциометрического титрования. Применение кондуктометрического титрования более ограничено, так как высокая концентрация индифферентного электролита делает результаты менее точными. При амперометрическом титровании, наоборот, должна поддерживаться определенная концентрация индифферентного электролита, и его обычно добавляют, чтобы элиминировать миграционный ток и получать прямые линии титрования. Здесь допускаются сравнительно большие изменения концентрации индифферентного электролита без заметного влияния на точность определения. При титровании невосстанавливающихся веществ, как сульфаты, восстанавливающимся ионом, например, свинцом, не следует добавлять индифферентной соли, так как последняя образуется во время титрования в количестве, достаточном, чтобы элиминировать миграционный ток после конечной точки.

Другое преимущество амперометрического титрования заключается в возможности титрования чрезвычайно разбавленных растворов. С ртутным капельным электродом обычно можно проводить без затруднения титрование  $10^{-8}$ -н. растворов и в отдельных случаях даже  $10^{-4}$ -н.

Вращающийся платиновый микроэлектрод нельзя так широко использовать, как ртутный капельный электрод, но его можно применять для титрования еще более разбавленных растворов. Например,  $10^{-6}$ -н. раствор арсенита можно титровать броматом с точностью до  $1\%$ .

Амперометрическое титрование с применением капельного электрода имеет преимущества перед прямыми полярографическими определениями: результаты первого более точны, нет надобности знать характеристики капилляра ( $m$  и  $t$ , см. стр. 191), не нужно заранее устанавливать температуру — достаточно знать, что она сохраняется постоянной во время титрования.

Следует отметить, однако, отдельные ограничения, которые имеют место при амперометрических титрованиях. Уже было указано, что при титровании восстанавливающихся веществ присутствие индифферентного электролита не мешает. С другой стороны, наличие больших концентраций некоторых веществ, восстанавливающихся при том же потенциале, при котором вещество титруется, или при еще более положительном, будет служить помехой. Например, высокая концентрация нитрата натрия не мешает титрованию свинца сульфатом, но высокая концентрация ионов меди, которые более легко восстанавливаются, чем ионы свинца, будет мешать. В таких случаях необходимо удалять мешающие вещества химическим путем. Нет необходимости в количественном отделении; в приведенном примере, если концентрация меди уменьшена, например, до концентрации титруемого вещества, то кривая титрования будет приближаться скорее к диффузионному току меди, чем к остаточному току, по мере добавления избытка сульфата. По этой причине титрование разбавленных растворов обычно проводят в отсутствие кислорода, если только потенциал не настолько положителен, что бы не восстанавливался кислород.

При амперометрическом титровании, сопровождающемся реакцией осаждения, возникает осложнение, заключающееся в образовании пересыщенных растворов. Если это так, то необходимо после доавления каждой порции реагента ждать достижения равновесия. Явление пересыщения вблизи конечной точки имеет малое практическое значение. Тем не менее нужно

отметить, что и для точек, удаленных более чем на 40% от конечной точки, следует ждать, пока пересыщение совершенно не исчезнет. При работе с неорганическими осадками, которые относительно медленно образуются и имеют сравнительно большую растворимость, удобно проводить титрование в присутствии 30-проц. этилового спирта, чтобы увеличить скорость образования осадков и уменьшить их растворимость. Часто точность, получаемая при амперометрическом титровании, сопровождаемом образованием осадков, нарушается явлением соосаждения. В таких случаях следует систематически изучать это явление всякий раз, когда оно встречается, и исследовать влияние на соосаждение природы и количества индифферентного электролита и спирта.

Иногда наблюдаются затруднения, обусловленные восстановлением ионов металла коллоидными частицами. Это влияние можно предотвратить коагуляцией осадка или добавлением следов желатины, которая благодаря своему защитному коллоидному действию пептизирует осадок. В этих случаях коллоидные частицы осадка покрываются оболочкой желатины, которая предотвращает деполаризацию электрода при осаждении. Найдено, что необходимо добавлять желатину при титровании хлоридами нитратов серебра или одновалентной ртути.

**3. Выполнение амперометрического титрования.** Предварительно необходимо снять кривые  $I-E$  обоих веществ, титруемого и реагента, в той среде, в которой проводится титрование, если такие кривые еще не известны. Обычно индифферентный электролит должен иметь достаточную концентрацию для того, чтобы элиминировать миграционный ток и понижать сопротивление в электролитической ячейке. Если миграционный ток элиминируется не полностью, то линии титрования не будут прямыми. Например, если раствор нитрата свинца, не содержащий другого электролита, титруется сульфатом калия, первоначальный ток является суммой диффузионного и миграционного токов свинца. При титровании концентрация свинца уменьшается, в то время как концентрация нитрата калия увеличивается. Соответственно, миграционный ток становится меньшей частью общего тока, в результате чего линия титрования искривляется ранее конечной точки.



Для проведения титрования измеренный объем раствора помещают в сосудик для титрования, например такого типа, который показан на рис. 42 А и В. Если наблюдается максимум на кривых  $I—E$  титруемого вещества или реагента, то рекомендуется добавить такое вещество, которое подавляет максимум и не влияет на процесс титрования. Если необходимо, удаляют растворенный воздух пропусканием пузырьков азота или водорода в течение 10 минут.

Потенциал микроэлектрода устанавливается таким образом, чтобы получался диффузионный ток титруемого вещества или реагента, или обоих. Диффузионный ток измеряют обычным путем (гл. X). Из микробюретки добавляют измеренный объем реагента, пропускают одну минуту через раствор азот, чтобы удалить кислород и перемешать раствор, и снова измеряют ток. Если необходимо, потенциал микроэлектрода приводят к его первоначальному значению после каждого добавления реагента. Изменение электродного потенциала происходит обычно после добавления реагента; приложенная э. д. с. поддерживается при постоянном значении, потому что изменяется величина падения напряжения в ячейке. Чтобы довести до минимума этот эффект, сопротивление ячейки следует сохранять низким путем поддержания достаточно высокой концентрации индифферентного электролита. Если ток в конечной точке очень мал (при незначительной растворимости осадка), отсчеты вблизи конечной точки делаются с меньшими интервалами для того, чтобы получить большую точность. Если растворимостью осадка нельзя пренебречь, то большей точности увеличением числа отсчетов вблизи конечной точки получить не удастся.

Для значений тока следует принимать во внимание поправку на разбавление, происходящее в процессе титрования, и получаемые величины откладывать на оси ординат как функцию объема раствора реагента. Если  $v$  первоначальный объем, исправленная величина силы тока после введения  $x$  миллилитров реагента выражается уравнением

$$i_{\text{испр.}} = \frac{v+x}{v} \cdot i,$$

где  $i$  — измеренный ток. Чтобы уменьшить поправку на объем и на влияние растворенного кислорода в реагенте, следует употреблять концентрированный раствор последнего. Концентрация реагента должна быть, по крайней мере, в 10 раз больше концентрации испытуемого раствора. Конечная точка определяется пересечением двух прямых линий титрования.

Когда применяют вращающийся платиновый микроэлектрод в качестве индикаторного электрода, то нет необходимости удалять растворенный кислород, потому что в этом случае получаются большие токи при очень малых концентрациях кислорода. Тем не менее условия титрования многих веществ можно улучшить, если работать при потенциалах, при которых кислород не восстанавливается (положительный потенциал по отношению к н.к.э.). Чтобы получать прямые линии титрования, необходимо поддерживать постоянную скорость вращения в течение данного титрования. Титрование с вращающимся микроэлектродом может быть выполнено очень быстро (10 минут или менее), при этом можно употреблять обычный лабораторный мотор (см. гл. X). Титрования с вращающимся электродом, при которых кислород не мешает, могут быть проведены очень быстро и удобно с большой точностью даже и в чрезвычайно разбавленных растворах. В относительно немногих случаях, когда такое амперометрическое титрование может быть применено, оно имеет большие преимущества перед потенциометрическим титрованием.

#### ЗАДАЧИ ПО ВОЛЬТАМЕТРИИ

1. При температуре  $25^\circ$  диффузионный ток  $0,001\text{ M}$  раствора хлорида таллия в  $0,1\text{-н.}$  растворе нитрата калия равен  $6,13$  микроампер, в  $0,001\text{ M}$  растворе хлористого свинца —  $8,78$  микроампер. Вычислите отношение диффузионных коэффициентов ионов таллия и свинца.

2. Диффузионный ток хлористого таллия при потенциале —  $0,6\text{ V}$  был найден равным  $10$  микроамперам. Вычислите диффузионный ток при потенциале —  $1,0\text{ V}$  с  $t = 3,00$  сек., при —  $0,6\text{ V}$  и  $t = 2,03$  сек., при —  $1,6\text{ V}$ , в то время как значение  $m$  остается одинаковым при обоих вольтажах.

3. Диффузионный ток 0,001-н.  $\text{HCl}$  в 0,1-н.  $\text{KCl}$  значительно уменьшается, когда раствор насыщен воздухом. Объясните (напишите) электродные реакции для кислорода.

4. Объясните, как найти истинный диффузионный ток марганца в смеси свинца и марганца в соответствующей среде.

5. Анодная волна 0,001-н. хлорида возникает при потенциале 0,021 V (по отношению к н. к. э.). Вычислите потенциал, при котором возникает волна в 0,1-н. растворе хлорида.

6. Нормальный потенциал хингидроного электрода — 0,453 V (по отношению к н. к. э.). Выведите уравнения полярографических волн хинона и гидрохинона и дайте потенциалы полу-волны при  $\text{pH} = 6$  и 7.

7. Раствор А титруется раствором В, образуя осадок состава АВ. Титрование доходит до конца при потенциале, при котором оба вещества А и В дают диффузионный ток. Восстановление А, имеющего диффузионный коэффициент  $D_A$ , требует  $a$  электронов, между тем как В с диффузионным коэффициентом  $D_B$  требует  $b$  электронов на молекулу. Вычислите отношение тока в конечной точке к току 0,001 M раствора вещества А, если растворимость АВ равна  $S$ .

8. Потенциал полуволны свинца — 0,396 V (по отношению к н. к. э.). Свинец образует с анионом  $\text{A}^-$  комплексный ион  $\text{PbA}_2^{2-}$ . Потенциал полуволны свинца в 0,1 M растворе  $\text{A}^-$  найден равным 0,700 V. Вычислите константу неустойчивости комплексного иона.

### Литература

1. I. M. Kolthoff, Y. D. Pan. J. Am. Chem. Soc. **61**, 3402 (1939).

# П Р А К Т И Ч Е С К И Е    З А Д А Ч И

## ИНДИКАТОРЫ

Необходимые приборы: мерные колбы, пипетки, бюретки, несколько пипеток на 1 мл с делениями на 0,01 мл.

1. Приготовьте 0,1-проц. растворы следующих индикаторов (см. стр. 40): тропеолин 00; метиловый оранжевый; натриевая соль метилового красного; тимоловый синий; бромфеноловый синий; *p*-нитрофенол; бромкрезоловый зеленый; хлорфеноловый красный; бромтимоловый синий; феноловый красный; нейтральный красный и фенолфталеин.

2. Приготовьте полный ряд буферных растворов ( $pH = 2-10$ ) по Кларку (см. стр. 50); цитрагные буферные смеси ( $pH = 2-6$ ) по Кольтофу и Флишгуверу (см. стр. 52).

3. Определите интервал перехода окраски различных индикаторов и сравните полученные данные с данными, приведенными в литературе (см. стр. 42).

4. Определите  $pH$  0,05 М раствора монофосфата калия; 0,05 М моноцитрата калия; 0,05 М монофосфата калия; 0,1 М хлорида аммония (возбужденного); 0,1 М бикарбоната натрия; питьевой воды; обычной дистиллированной воды (см. стр. 66); воды для электропроводности (см. стр. 66) и некоторых других неизвестных веществ.

5. Определите  $pH$  буферного раствора с  $pH$  около 6 при помощи *p*-нитрофенола в качестве индикатора по методу Михалиса (см. стр. 59).

6. Определите  $pH$  окрашенного и слабомутиного раствора с помощью компаратора (см. стр. 64).

7. Определите кривую нейтрализации некоторых кислот или оснований (по заданию). Представьте подробный отчет с объяснением ваших опытов.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

1. Покройте платиной водородный электрод (см. стр. 122); приготовьте солевые мостики (см. стр. 117); приготовьте 15 г хингидрона (см. стр. 127); приготовьте насыщенный каломельный электрод (см. стр. 115).

2. Определите потенциал водородного электрода в смеси 0,01-н. по  $HCl$  и 0,09-н. по  $KCl$  по отношению к насыщенному каломельному и хингидронному электроду, употребляя солевые мостики из хлористого калия. Если получатся правильные значения (см. уравнения стр. 126), определите водородным электродом  $pH$  0,05 М раствора монофосфата калия, бифталата калия, буры, карбоната натрия и некоторых других неизвестных веществ.

3. Прибавьте к буферному раствору Кларка,  $pH$  которого равен 5,0, такое количество  $KCl$ , чтобы концентрация его стала равной 0,5 М. Измерьте  $pH$  этого раствора до и после добавления  $KCl$  водородным электродом и колориметрически, применяя метиловый красный и бромкрезоловый зеленый.

4. Измерьте  $pH$  некоторых буферных растворов и неизвестных веществ хингидронным электродом.

5. Оттитруйте: 0,1-н. соляную кислоту 0,1-н.  $NaOH$ , 0,1-н. соляную кислоту 0,1-н. бурой, 0,1-н. уксусную кислоту 0,1-н.  $NaOH$  и вычислите  $K_a$ , употребляя водородный, хингидронный или сурьмный электроды (см. стр. 120, 125, 134). Представьте результаты и значения  $pH$  графически и укажите интервалы перехода окраски некоторых подходящих индикаторов.

6. Изготовьте серебряный электрод для потенциометрических титрований электролитическим осаждением серебра на сетчатый платиновый электрод из раствора argentoцианида калия при низкой плотности тока, до тех пор пока электрод не покроется блестящим слоем серебра. Электрод тщательно промойте.

Титруйте:  $0,1\text{-н. } KCl + 0,1\text{-н. } AgNO_3$   
 $0,1\text{-н. } KI + 0,1\text{-н. } AgNO_3$

и смесь хлорида и иодида. (Употребляйте солевой мостик, наполненный нитратом аммония или сульфатом калия.)

7. Для окислительно-восстановительных титрований возьмите блестящий платиновый электрод проволоочный или сетчатый.

Титруйте: 0,1-н. ферро-ионы 0,1-н. бихроматом калия или сульфатом церия в кислой среде.

Смесь 0,1-н. хлорида и 0,1-н. иодида в разбавленной серной кислоте 0,1-н. перманганатом калия.

### КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Покройте платиной электроды сосуда для кондуктометрического титрования и оттитруйте:

100 мл 0,01-н.  $HCl$  0,5-н гидроокисью натрия,  
 100 „ 0,01-н. уксусной кислоты 0,5-н. гидроокисью натрия,  
 100 „ 0,01-н. уксусной кислоты 0,05-н. гидроокисью натрия,  
 100 „ 0,1-н. борной кислоты 0,5-н. гидроокисью натрия,  
 100 „ 0,01-н. ацетата натрия 0,5-н. соляной кислотой,  
 100 „ 0,01-н. хлорида натрия 0,5-н. нитратом серебра,  
 100 „ смеси 0,01-н.  $NaCl$  и 0,01-н.  $KI$ .

То же самое, но в 1-н. растворе аммиака.

### ВОЛЬТАММЕТРИЯ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Работа преимущественно производится в термостате, в противном случае необходимо производить измерение температуры при каждом отдельном опыте.

*Кривые сила тока — напряжение:*

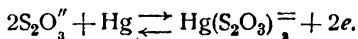
1. Приготовьте вольтамметрическую цепь, рабочие приборы и капилляр для капельного электрода (см. гл. X).

2. Определите  $m$  и  $t$  капилляра и кривую сила тока — напряжение 0,001 М раствора хлорида закиси таллия или 0,001 М раствора хлорида свинца в 0,1-н. растворе хлорида калия в присутствии следов метилового красного для подавления максимума. Определите также остаточный ток среды. Сравните вычисленное значение диффузионного тока (уравнение Ильковича, стр. 191) с экспериментальным значением. Переанализируйте полярографическую волну.

3. Определите предельный ток 0,001 М раствора хлорида закиси таллия и сравните его с диффузионным током.

4. Определите диффузионный ток хлорида свинца в 0,5-н. растворе нитрата калия в качестве индифферентного электролита при следующих концентрациях свинца:  $2 \times 10^{-4}$ ;  $5 \times 10^{-4}$ ;  $10^{-3}$  и  $2 \times 10^{-3}$  М. Определите, пропорциональна ли  $i_d$  концентрации, постоянна ли величина  $P_{1/2}$  и определите значение  $P_{1/2}$ .

5. Определите анодную волну 0,001 М раствора тиосульфата натрия в 0,1-н. растворе нитрата калия и проанализируйте волну согласно уравнению



6. Определите кривые сила тока — напряжение в насыщенных воздухом растворах 0,001-н, 0,01-н. и 0,1-н. хлорида калия. Определите также волны в присутствии веществ для подавления максимума, например, следов ( $5 \times 10^{-6}$  М) метилового красного или 0,5% желатинны. Объясните двойную волну.

7. Анализируйте качественно и количественно неизвестное вещество, содержащее, например, медь, кадмий, цинк или хлорид свинца и хлорид цинка и т. д., употребляя ртутный капельный электрод.

8. Определите кривую сила тока — напряжение раствора 0,1-н. хлорида калия, насыщенного воздухом, употребляя платиновый микроэлектрод (см. стр. 219).

#### *Амперометрическое титрование:*

9. Употребляя капельный электрод, титруйте 0,005 М раствор нитрата свинца в 0,1-н. растворе нитрата калия 0,025 М раствором бихромата калия при  $P_{d.e.} = -1,0$  V (по отношению к н. к. э.).

10. Титруйте 0,01 М раствор сульфата калия в 20-проц. спирте 0,1 М раствором нитрата свинца при  $P_{d.e.} = -1,2$  V (по отношению к н. к. э.).

11. Употребляя вращающийся платиновый проволочный микроэлектрод, титруйте 0,01-н.  $As_2O_3$  в 1-н. HCl смесью 0,05-н. KBr и 0,01-н.  $KBrO_3$  при  $\Pi = +0,2$  V (по отношению к н. к. э.). (Воздух не удалять!) Проведите то же самое титрование потенциометрически при помощи вращающегося электрода в качестве индикаторного электрода (пользуйтесь переключателем для включения электролитической ячейки и не налаживайте специального оборудования для потенциометрического титрования).

**ТАБЛИЦЫ  
ЛОГАРИФМОВ**

## ЛОГАРИФМЫ

Натур. числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциона. части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0457	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1751	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3264	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3484	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	16	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	401	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	416	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	462	4638	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	574	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10



## ЛОГАРИФМЫ

Натур. числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорцион. части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	3021	6331	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6865	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	725	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8255	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8281	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6

## ЛОГАРИФМЫ

Натур. числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорция к части							
											1	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9185	1	1	2	2	3	3	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4
93	9685	9689	9694	9698	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4

## АНТИЛОГАРИФМЫ

Лог.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорц. части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1017	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	105	1062	1054	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1188	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1235	1239	1242	124	1247	1250	1253	1255	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1257	1262	1265	1268	1271	127	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2		3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1333	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1363	1366	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	142	1432	1435	1437	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1548	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	167	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1790	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1853	1858	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1883	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.29	1950	1954	1959	196	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.32	2088	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	1	1	2	2	3	4	5

## АНТИЛОГАРИФМЫ

Лог.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пролор. части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	2239	2244	2249	2254	2259	2264	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2321	2326	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
37	2344	235	2355	2360	2366	2371	2377	382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2552	2558	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
43	26	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	2	3	4	4	5	6
44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	2	3	4	4	5	6
45	2818	2825	831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	2	3	4	5	5	6
46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	2	3	4	5	5	6
47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	2	3	4	5	5	6
48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	2	3	4	5	6	6
49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	2	3	4	5	6	6
50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3205	3214	3221	3228	1	1	2	2	3	4	5	6	7
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	2	3	4	5	6	7
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	2	3	4	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	2	3	4	5	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	2	3	4	5	6	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	2	3	4	5	6	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	2	2	3	4	5	6	8
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	2	2	3	4	5	6	8
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	2	2	3	4	5	6	8
59	3890	3899	3908	3917	3926	3935	3945	3954	3963	3972	1	2	2	2	3	4	5	6	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	2	2	3	4	5	6	8
61	4074	4083	4092	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	2	2	3	4	5	6	9
62	4169	4178	4188	4197	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	2	2	3	4	5	6	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	2	2	3	4	5	6	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	2	2	3	4	5	6	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	2	2	3	4	5	6	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4655	4667	1	2	2	2	3	4	5	6	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	2	2	3	4	5	6	10
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	2	2	3	4	5	6	10
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	2	2	3	4	5	6	10

## АНТИЛОГАРИФМЫ

Лог.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорц. части									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11	
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11	
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11	
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11	
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12	
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5688	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12	
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12	
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12	
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13	
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13	
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6399	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13	
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14	
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15	
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15	
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15	
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16	
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16	
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7888	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16	
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17	
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17	
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	16	17	
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	14	16	19	
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19	
.97	9333	9354	9375	9397	9418	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20	
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20	
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20	

- Адсорбция, влияние на колориметрический метод 73,  
— влияние на кондуктометрическое титрование 179,  
— влияние на хингидронный электрод, 131
- Аккумуляторы, 106
- Активность ионов, 7, 8, 78,  
— — металлов в амальгамах, 81
- Ализариновый желтый, 43
- Алкалоиды, влияние на водородный электрод, 125
- Аммонийные соли, кондуктометрическое титрование, 176
- Амперометрическое титрование, 220  
— — преимущества и ограничения 223,  
— — выполнение, 220
- Анализ полярографических волн, 205
- Анионы, полярографическое определение, 199
- Анодные волны, 200
- Апротонные растворители, 12
- Ароматические вещества, влияние на водородный электрод, 124
- Асимметрический потенциал, 138
- Барий, ацетат в качестве реагента, 179
- Батареи, 106
- Биколориметр, 56
- Биметаллические электродные системы, 151
- Бифталат калия для буфера, 48
- Борная кислота для буферных растворов, 49, 50, 52  
— — кондуктометрическое титрование, 172
- Броматы, полярографическое определение, 199
- Бромкрезоловый зеленый, 40, 42, 58  
— — константа индикатора, 60  
— — солевая поправка, 72
- Бромкрезоловый пурпуровый, 60
- Бромфеноловый синий, 38, 40, 44, 45, 58  
— — дихроматизм, 38, 45  
— — константа индикатора, 60

- — солевая поправка, 72
- Бромфеноловый красный, 40
- Бромтимоловый синий, 54, 58, 60
- — в качестве изогидричного индикатора, 66
- — константа индикатора, 60
- — солевая поправка, 72
- Бура, в качестве стандартного раствора для  $pH$ , 48, 49
- влияние на хингидронный электрод 131, 132
- для буферных растворов, 41, 53
- Буферная емкость, 31
- Буферные растворы, 27
- — влияние разбавления, 31, 54
- — влияние температуры, 29
- — исходные вещества, 31, 48
- — Кларка и Лэбса, 47, 48, 50, 54
- — Кольтгофа и Флиннгера, 52
- — Серенсена, 50, 53
- Ванилин, кондуктометрическое титрование, 172
- Вестона, элемент, 106, 107, 110
- Висмут оксиперхлорат в качестве реагента, 180
- Водород, каталитическое восстановление, 202
- Водородный электрод, 82, 120
- — в качестве поверочного, 121
- — поправка на давление, 84
- — покрытие, 122
- — мешающие факторы, 124
- — отравление, 124
- — теория, 120
- Водородные генераторы, 123
- Водородные ионы, концентрация в кислотах, 16, 27
- — в буферных растворах, 27, 29, 30
- — в солях, 20, 21, 22
- Вода, диссоциация, 13
- ионное произведение, 13
- Вольтамметрическое определение см. полярографическое определение.
- Вольтамметрия, 183
- электролитические ячейки, 215
- приборы, 210
- техника выполнения, 217
- Восстанавливающие вещества, влияние на водородный электрод, 125
- — влияние на хингидронный электрод, 129, 131
- Гальванометры, 107
- для переменного тока, 165
- Гидролиз солей, 18
- — влияние температуры, 23
- Гидроксоний ионы, 11, 13
- Гидроксильные ионы, 11
- — влияние на хингидронный электрод, 129
- Давление, влияние на водородный электрод, 84
- Двойной слой, 78
- Двуокись серы, полярографическое определение, 200
- Динитрофенолы, 63

- Диссоциация, кислот и оснований, 11
- электролитов, 21
  - индикаторов, 34
  - воды, 13
- Дифференциальное титрование, 153
- Диффузионные коэффициенты ионов, 196
- Диффузионные токи, 187
- влияние концентрации, 187
  - диффузионные коэффициенты, 195, 196
  - влияние периода капания, 192, 204
  - влияние температуры, 196
  - факторы, их определяющие, 191
- Дихроматизм, 38, 45
- Дициан, полярографическое определение, 200
- Индикаторный электрод в потенциометрическом титровании, 142**
- в вольтамметрии, 183
- Индикаторные растворы, их приготовление, 37
- Индикаторы, интервал перехода окраски, 34, 35
- концентрация и окраска, 34, 41
  - таблица, 42, 43
  - изогидричные, 66
  - среда и окраска, 45, 74
  - одноцветные, 35, 59, 63
  - свойства, 37
  - влияние протеинов, 73
  - солевой эффект, 68
  - температура и окраска, 44
  - двуцветные, 56, 60
- Индифферентные электролиты, их влияние на кривые ток — напряжение, 197
- Иодаты, полярографическое определение, 193
- Ионная сила, 9
- см. солевой эффект
- Ионное произведение воды, 13
- Ионы, таблица подвижности, 160
- Кальция ферроцианид в качестве реагента, 180
- Каломельный электрод как электрод сравнения, 115
- теория, 84
- Капилляры для капельного ртутного электрода 213
- Капиллярный электрометр, 108
- Каталитические водородные волны, 202
- Катионы, полярографические определения, 193
- Катодные волны, 198
- Кислотный показатель, 14
- Кислые соли, реакция, 22
- Кислород, полярографическое определение, 200
- удаление его из водорода, 123
  - в вольтамметрии, 217
- Кислородный электрод, 132
- Кислотность, 18
- Кислоты, 11
- определение по Бренстеду, 11



- константы ионизации, 15
- см. кривые нейтрализации
- Кобальт, амперометрическое титрование, 222
- Колориметр, Жиллесси, 64
- Вальполя, 63
- из двух клиньев, 57
- Колориметрическое определение рН,
- см. определение водородных ионов (колориметрическое)
- Конденсорный ток, 190
- Кондуктометрическое титрование, 158
- — кислот и оснований, 167
- — реакция комплексобразования, 176
- — ограничения, 177
- — выполнение, 162
- — реакции осаждения, 176
- — реакции замещения, 175
- Константы, концентрационные, 23,
- индикаторов, 34, 36
- термодинамические, 23
- Константа гидролиза, 19
- Константы индикаторов, 36, 60, 63
- одноцветных индикаторов, 63
- двухцветных индикаторов, 60
- Константы ионизации кислот и оснований, 24, 25
- Константы активности, 23
- — таблица для кислот и оснований, 24, 25
- Концентрационная поляризация, 184, 186
- Коэффициент активности, 9, 23, 24, 31, 32, 69, 70, 71, 73
- Крезоловый пурпуровый, 40
- Крезоловый красный, 58
- Кривые ток — напряжение, характеристика, 183
- — максимум, 203
- — концентрационная поляризация, 186, 187
- — капельный ртутный электрод, 189
- — без поляризации, 184
- Кривые титрования, амперометрические, 222
- — кондуктометрические, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175
- потенциометрические, 145
- Максимум на кривых сила тока — напряжение, 203
- подавление его, 204
- Медь, амперометрическое титрование, 223
- Метилловый оранжевый, 38, 45
- — константа индикатора, 60
- — солевая поправка, 72
- Метилловый красный, 38, 58, 65
- влияние на незабуференные растворы, 65
- константа индикатора, 60
- — подавление максимума, 199, 203, 205
- Метилловый желтый, 37
- Миграционный ток, 197
- Микроэлектрод платиновый, 215
- Мышьяковистый ангидрид, ам-

- перометрическое титрование, 222  
— влияние на водородный электрод, 124
- Незабуференные растворы, pH их, 65, 66
- Нейтральный красный, 38
- Никель, амперометрическое титрование, 223
- Нитрат свинца как реагент, 179
- Нитраты, полярографическое определение, 199
- Нитрат серебра как реагент, 179
- Нитрофенолы, кондуктометрическое титрование, 171  
— константа индикатора, 63
- Нитриты, полярографическое определение, 199
- Нулевые инструменты, 107
- Органические вещества, влияние на водородный электрод, 124  
— — — полярографическое определение, 200
- Окислительный потенциал, 85  
— — — формальный, 94  
— — — таблица нормальных потенциалов, 91, 92, 93
- Окись азота, полярографическое определение, 200
- Окисляющие вещества, влияние на водородный электрод, 125  
— — — влияние на хингидронный электрод, 129
- Оксалат лития, 180
- Оксалаты, амперометрическое титрование, 221
- Определение концентрации ионов водорода (колориметрически), 47  
— влияние адсорбции, 73  
— приближенное значение, 54  
— протеиновый эффект, 73  
— солевой эффект, 68  
— источники ошибок, 64  
— буферными растворами, 47  
— с одноцветными индикаторами, 35, 59, 63  
— с двухцветными индикаторами, 56, 60  
— без буферных растворов, 55
- Определение ионов водорода (потенциометрически), 77  
— с сурьмяным электродом, 134  
— с стеклянным электродом, 136  
— с водородным электродом, 82, 120  
— с ртутным электродом, 134  
— с электродами металл — окись металла, 133  
— с кислородным электродом, 132  
— с хингидронным электродом, 125  
— с серебряным электродом, 134
- Остаточный ток, 189
- Основания, 11  
— определение по Бренстеду, 11  
— константы ионизации, 15, 18, 25

- Перекись водорода, полярографическое определение, 200
- Перхлорат ртути как реагент, 179
- Подвижность ионов, таблица, 160
- Перхлорат натрия как реагент, 180
- Пинахром, 61, 63
- Платиновый микро-электрод, 215
- применение, 219
- Показатель ионов водорода, 14
- Показатель индикатора, 34, 36
- Предельный ток, 196, 197
- Поляризация, концентрационная, 184, 186
- Полярограмма, 188, 213
- Полярограф, 188
- Полярографическое определение анионов, 199, 200
- каталитических водородных волн, 202
- катионов, 198
- органических веществ, 200
- незаряженных веществ, 200
- Полярографический спектр, 207
- Полярографические волны, 189
- анодные 200
- — катодные, 198
- — их анализ, 189
- Полярография; употребляемые приборы, 210
- техника выполнения, 217
- Поправка на разбавление, в амперометрическом титровании, 195
- в кондуктометрическом титровании, 169
- Потенциал эквивалентности, 142
- в реакциях нейтрализации, 142, 145, 146
- в окислительно-восстановительных реакциях, 149
- в реакциях осаждения, 148
- полуволны, 189
- — диаграмма, 101
- Потенциал, асимметрический, 138
- химический, 78
- диаграмма, 101
- электрохимический, 79
- эквивалентности, 192, 148
- формальный, 94
- полуволны, 189, 206
- диффузионный, 98
- нормальный, 80
- — таблица, 91, 93
- амальгамных электродов, 81
- каломельного электрода, 85
- ферри-ферро электрода, 87
- электродов высших окисей, 93, 94
- водородного электрода, 83, 100
- металлического электрода, 77
- хингидронного электрода, 125
- окислительный, 85
- поверхности раздела, 98
- см. электроды
- Потенциалы, окислительные, таблица, 91, 92, 93

- Потенциометр, 109  
 Потенциометрическое определение  $pH$ . См. определение водородных ионов  
 Потенциометрическое измерение, техника, 104  
 Потенциометрическое титрование, 77, 142  
   — дифференциальное, 153  
   — в окислительно-восстановительных реакциях, 147, 149  
   — в реакциях осаждения, 146, 148  
   — в специальных определениях, 155  
   — до потенциала эквивалентности, 148, 150  
   — с биметаллической электродной системой, 151  
 Протеины, определение  $pH$ , 124  
   — влияние на колориметрическое определение, 73  
   — влияние на индикаторы, 73  
   — полярографическое определение, 203  
 Растворы стандартные для  $pH$ , 47  
 Растворители, апротонные, 12  
   — полярные, 12  
 Реакции нейтрализации, 142  
 Реакции, 13  
   — буферных растворов, 27  
   — слабых кислот, 15  
   — солей, 18—22  
   — слабых оснований, 18  
 Реакции замещения в кондуктометрии, 175  
 Раствор замещения в кондуктометрии  
 Салициловая кислота, кондуктометрическое титрование, 169, 170  
 Свинец, амперометрическое титрование, 222  
   — полярографическое определение, 198  
 Свободная энергия в реакции элемента, 96  
 Селениты, полярографическое определение, 199  
 Серебро, амперометрическое титрование, 221  
   — кондуктометрическое титрование, 177  
   — потенциометрическое титрование, 134  
 Серебро—хлорид серебра электрод, 148  
 Сероводород как реагент, 180  
   — влияние на водородный электрод, 124  
 Соляная кислота, для буферов, 48, 50, 51, 52, 53  
   — кривая нейтрализации, 147  
 Солевой мостик, 121  
 Солевой эффект при колориметрических определениях, 68, 70  
   — на константу индикатора, 72  
   — на хингидронный электрод, 129

- Соли, их гидролиз, 18
- Сосуды для титрования в кондуктометрии, 163
- Спирт этиловый, влияние на индикаторы, 45
- — в амперометрическом титровании, 226
- — в кондуктометрическом титровании, 171, 176, 178
- Сурьма — окись сурьмы электрод, 134
- Стандартная кислая смесь, 118
- Стандартные элементы, 106
- Стандартные полуэлементы, 100
- — для вольтамметрии, 215—216
- Стеклянный электрод, 136
- Сульфат лития, 179
- Сульфаты, амперометрическое титрование, 221
- кондуктометрическое титрование, 179
- Сульффталины, 38
- кондуктометрическое титрование, 174
- структурное изменение, 38
- Сульфид натрия как реагент, 180
- Теллуриды, полярографическое определение, 199
- Температура, влияние на буферные растворы, 29
- влияние на окраску индикаторов, 44
- влияние на электропроводность, 159
- влияние на диффузионный ток, 196
- влияние на диссоциацию воды, 13
- влияние на гидролиз солей, 23
- влияние на константы индикаторов, 44
- влияние на pH буферных растворов, 29
- Температурный коэффициент, каломельного электрода, 117
- — водородно - каломельной цепи, 121
- — хингидронно-каломельной цепи, 126
- — стандартного элемента Вестона, 107
- Тетрабромфеноловый синий, 40
- интервал изменения окраски, 42
- Тимоловый синий, 40, 58
- — константа индикатора, 60
- — солевая поправка, 72
- Тимолфталин, 39
- солевая поправка, 72
- Ток заряжения, 190
- Точка эквивалентности, нахождение ее в потенциометрических титрованиях, 142, 148
- Тропеолин, 37
- Уитстона мостик, 114, 164, 165
- Уксусная кислота, кондуктометрическое титрование, 69

- — кривая нейтрализации, 169
- Уравнение Дебая — Гюккеля, 9, 16,
- Ильковича, 192
- полярографических волн, 195
- Уранилацетат как реагент, 179
- Фенолы, кондуктометрическое титрование, 171
- Феноловый красный, 40, 43, 58
- — константа индикатора, 60
- — солевая поправка, 72
- — структурное изменение, 38
- Фенолфталеин, 39
- интервал перехода окраски, 43
- кондуктометрическое титрование, 171
- использование при определении  $pH$ , 62
- солевая поправка, 72
- структурное изменение, 39
- Феррицианид как реагент, 180
- Ферроцианиды, амперометрическое титрование, 221
- Ферроцианид как реагент, 180
- Формальный потенциал, 94
- Фосфат (моно) калия для буферов, 48, 49
- Фталат (моно) калия как стандартный раствор для  $pH$ , 124
- Химический потенциал, 78
- Хинальдиновый красный, 61, 63
- Хингидрон, приготовление, 127
- Хингидронный электрод, 125
- — как сравнительный электрод, 118, 128
- — в потенциометрическом титровании, 125
- — влияние борной кислоты, 131
- — влияние органических веществ, 129
- — влияние окисляющих и восстанавливающих веществ, 129, 131
- — солевая ошибка, 129
- — источники ошибок, 129
- — температурный коэффициент, 127
- — сосуды, 127
- Хлорфеноловый красный, 40, 43, 58
- — константа индикатора, 60
- — солевая поправка, 72
- Хлориды, амперометрическое титрование, 226
- кондуктометрическое титрование, 179
- полярографическое определение, 201
- потенциометрическое титрование, 148
- Хлорид лития как реагент, 180
- Хлорид калия для буферов, 48
- Хромат натрия как реагент, 180
- Цианид калия в полярографии, 198
- Цитрат (моно) калия как стандартный раствор для  $pH$ , 124
- для буфера, 49

- Электрод, воздушный**, 133  
— амальгамный, 81  
— биметаллический, 151  
    каломельный, 84  
    карборундовый, 152  
    цериевый, 93, 94  
— деполяризованный, 185  
— бихромат-хромидный, 90  
— капельный ртутный, 188  
— ферри-ферро, 95, 88  
— стеклянный, 136  
    высших окислов, 133  
    водородный, 82, 120  
— индикаторный, 142, 148, 188  
— металлический, его потенциал, 77  
    металл — окись металла, 133, 134  
    кислородный, 132  
    перманганат марганца (2), 90  
— поляризованный, 153, 184  
— серебряный, 155,  
    хингидронный, 118, 125  
— иридиевый, 124  
— сравнений, 100, 114  
    для вольтамметрии, 215, 216  
— вращающийся, 187  
    приготовление его, 215  
    в амперометрическом титровании, 228  
    остаточный ток, 189  
— олово (2) — олово (4), 88,  
— таллиевый, 185  
— таблицы для нормальных потенциалов, 91—93  
    уран (6) — уран (4), 89  
    металл-ионы металла, 77  
    нормальные потенциалы, 91—93  
— ртуть — окись ртути, 134  
**Электроды сравнения**, 100, 114  
    — для вольтамметрии, 215, 216  
**Электродвижущая сила элементов**, 95  
— определение, 134  
**Электролитические ячейки для вольтамметрии**, 215  
**Электролиты, диссоциация**, 7  
**Электролитическая упругость растворения**, 77  
**Электронная лампа в кондуктометрических измерениях**, 166  
**Электронно-ламповый потенциометр**, 113  
**Электрокапиллярная кривая**, 190, 193  
**Электрокапиллярный максимум**, 190, 193, 194  
**Электрокапиллярный нуль**, 190  
**Электропроводность эквивалентная**, 159  
— удельная, 159 164  
**Электрохимический потенциал**, 79

Предисловие к русскому изданию . . .	5
Предисловие ко второму изданию . .	6

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ $pH$ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### Глава I

#### Кислоты и основания; $pH$ водных растворов

1. Электролиты. 2. Ионная концентрация и ионная активность. 3. Кислоты и основания. 4. Диссоциация воды, показатель водородного иона. 5. Реакция растворов слабых кислот и слабых оснований. 6. Гидролиз солей. 7. Термодинамические константы активности и концентрационные константы. 8. Реакция смеси слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли; буферные растворы. Задачи. . . . .	7
--	---

#### Глава II

#### Кислотно-щелочные индикаторы

1. Переход окраски кислотно-щелочных индикаторов и область перехода окраски. 2. Приготовление индикаторных растворов. 3. Влияние концентрации индикатора, температуры и среды на интервал перехода окраски . . . . .	34
--	----

#### Глава III

#### Колориметрическое измерение $pH$

1. Принципы метода. Избранные серии буферных смесей. 2. Колориметрическое измерение при помощи буферных растворов. 3. Колориметрическое измерение без буферных растворов. 4. Окрашенные растворы; компенсация за счет собственной окраски. 5. Источники ошибки в колориметрическом методе. Задачи на индикаторы. . . . .	47
--	----



## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ $pH$ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### Глава IV

##### Электродные потенциалы

1. Потенциал металлического электрода. 2. Амальгамные электроды. 3. Водородный электрод. 4. Каломельный электрод. 5. Окислительные потенциалы. 6. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванических цепей. 7. Диффузионный потенциал. 8. Применение электродов сравнения (стандартные полужелюбки). Задачи. . . . . 77

#### Глава V

##### Техника потенциометрических измерений

1. Принцип компенсационного метода для определения электродвижущей силы цепи. 2. Основное оборудование для потенциометрических измерений. 3. Потенциометрическая система. 4. Метод электронных ламп. 5. Электроды сравнения. . . . . 104

#### Глава VI

##### Потенциометрическое измерение активности водородного иона

1. Водородный электрод. 2. Хингидронные электроды. 3. Кислородный и воздушный электроды. 4. Электроды: металл — окись металла. 5. Стекланный электрод. . . . . 120

#### Глава VII

##### Потенциометрическое титрование

1. Теория потенциометрического титрования; потенциал эквивалентности. 2. Кривые титрования. 3. Нахождение точки эквивалентности при потенциометрическом титровании. 4. Специальные определения. Задачи по потенциометрии. . . . . 142

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

### КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### Глава VIII

##### Кондуктометрическое титрование

1. Принципы кондуктометрического титрования. 2. Выполнение кондуктометрического титрования. 3. Применение

кондуктометрического титрования к кислотнo-щелочным реакциям. 4. Применение кондуктометрического титрования к реакциям осаждения и комплексообразования. Задачи. . . . .	159
--	-----

## **ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ**

### **ВОЛЬТАММЕТРИЯ (ПОЛЯРОГРАФИЯ) И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

#### **Глава IX**

##### **Основные принципы вольтамметрии**

1. Общая характеристика кривых сила тока — напряжение. 2. Остаточный ток. 3. Факторы, определяющие диффузионный ток. Уравнение Ильковича. 4. Предельные токи в отсутствии индифферентного электролита. 5. Вещества, пригодные для полярографического определения. 6. Максимум на кривых сила тока — напряжение. 7. Анализ полярографических волн. Потенциал полуволны. . . . .	184
--	-----

#### **Глава X**

##### **Аппаратура и технические приемы вольтамметрии**

1. Электрическая аппаратура. 2. Приготовление капилляров и капельного электрода. 3. Платиновый микроэлектрод. 4. Электролитические ячейки. 5. Техника выполнения вольтамметрических определений. . . . .	211
--	-----

#### **Глава XI**

##### **Амперометрическое титрование**

1. Принципы амперометрического титрования. 2. Преимущества и пределы применения амперометрического титрования. 3. Выполнение амперометрического титрования. Задачи по вольтамметрии. . . . .	221
--	-----

#### **ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ**

I. Индикаторы. . . . .	231
II. Потенциометрия. . . . .	231
III. Кондуктометрическое титрование. . . . .	232
IV. Вольтамметрия и амперометрическое титрование . . .	232
Таблицы логарифмов . . . . .	235
Предметный указатель. . . . .	241

Переплет художника *П. Кузнецова*  
Редактор *В. Михайлов*  
Технический редактор *А. Никифорова*  
и *В. Полтев*  
Корректор *А. Шимбан*

---

Сдано в производство 15/VII 1947 г.  
Подписано к печати 28/X 1947 г. А-10456.  
Печ. л. 15<sup>3/4</sup>. Уч.-изд. л. 13,1. Формат 82 × 105<sup>1/16</sup>.  
Издат. № 3/109. Зак. № 7455. Цена 15 руб.

---

Набрано в 1-й Образцовой типографии треста  
„Полиграфкнига“ Огиза при Совете Министров  
СССР

---

Москва, Вавовая, 28.

---

Отпечатано в типографии Госиздата,  
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

## СПИСОК ОПЕЧАТОК

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
14	9 снизу	выражание	выражение
76	16 сверху	0 03	0,03
115	подпись под рис. 13	по Гартману и Дорцу	по Гармену и Дроцу
198	15 снизу	электрелита	электролита
214	14 сверху	сдавлиая	сдавливая
217	5 снизу	электролиза	для электро- лиза
228	1 снизу	$i_{\text{испр.}} = \frac{v+x}{v} \cdot i,$	$i_{\text{испр.}} = \frac{v+x}{v} \cdot i$

13p.