## \_\_\_\_\_ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ \_\_ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УЛК 541.13

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. А. В. Леванов<sup>а,\*</sup>, О. Я. Исайкина<sup>а</sup>, В. В. Лунин<sup>а</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия \*e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 01.09.2018 г.

Предложен простой и надежный метод определения потенциала лабораторного хлорсеребряного электрода (XCЭ), основанный на измерении ЭДС гальванического элемента, составленного из хлорсеребряного и медносульфатного (медь в насыщенном водном растворе сульфата меди) электродов. С помощью найденных значений потенциала XCЭ определены стандартные термодинамические характеристики реакции восстановления иона гексацианоферрата (III) до гексацианоферрата (II) в водном растворе.

*Ключевые слова:* хлорсеребряный электрод, потенциал, восстановление иона гексацианоферрата (III), термодинамические характеристики

**DOI:** 10.1134/S0044453719040186

Потенциометрические методы находят чрезвычайно широкое применение в самых различных отраслях промышленности и в научных исследованиях. При потенциометрических измерениях очень важно иметь надежный и удобный в работе электрод сравнения. Для водных растворов в таком качестве наиболее широко используется хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Он представляет собой серебряную проволочку, покрытую хлоридом серебра и погруженную в раствор, содержащий хлорид-ионы (обычно концентрированный или насыщенный раствор КС1). Значения его потенциала можно найти в литературе, и они хорошо воспроизводятся в том случае, если строго придерживаться аналогичных условий эксперимента. Однако при реальных измерениях потенциал ХСЭ может отклоняться от литературных значений из-за влияния таких факторов, как различие способов изготовления, наличие примесей бромид-ионов в хлориде калия, вытекание раствора KCl из околоэлектродного пространства, возможность частичного растворения AgCl в концентрированных растворах хлоридов и других. При измерениях с варьированием температуры значения потенциала сильно зависят от режима нагрева (от глубины погружения электрода в исследуемый раствор и скорости нагрева электрохимической ячейки). Кроме того, при использовании ХСЭ с насыщенным раствором хлорида калия равновесная концентрация соли при повышении температуры не успевает установиться, если время термостатирования небольшое. Часто в ходе рутинных измерений исследователь не располагает временем, достаточным для полного установления термического равновесия в электрохимической ячейке. Таким образом, разработка простого и надежного способа определения потенциала ХСЭ, который используется в повседневной работе, является актуальной задачей. В настоящей статье описывается метод определения потенциала лабораторного ХСЭ путем измерения ЭДС гальванического элемента, составленного из хлорсеребряного и медносульфатного электродов.

В литературе имеются два источника информации о значениях потенциала  $XC\Theta$  при различных температурах. Во-первых, эти значения приводятся в работах [1, 2], основанных на экспериментальных данных [3, 4]. В интервале  $0-95^{\circ}C$  и при различных концентрациях KC1 (c, моль/л), потенциал  $XC\Theta$  (мВ) может быть представлен выражением

$$E = A - B(T - 25^{\circ}\text{C}) - C \times 10^{-3}(T - 25^{\circ}\text{C})^2$$
 со следующими коэффициентами:

c	A	$\boldsymbol{\mathit{B}}$	C
1	236.1	0.5777	1.4338
3	207.3	0.7070	1.8458
3.5	203.3	0.8057	1.0335
$c_{ m насыщ}$	196.6	1.0064	1.0686

Здесь и далее величины потенциалов выражены относительно стандартного водородного элек-

трода. Во-вторых, значения потенциала ХСЭ можно рассчитать по формуле

$$\begin{split} E_{\text{AgCl/Ag,Cl-}} &= E_{\text{Hg2Cl2/Hg,Cl-}} + \\ &+ E_{\text{AgCl/Ag,Cl-}}^{\circ} - E_{\text{Hg2Cl2/Hg,Cl-}}^{\circ}, \end{split}$$

где  $E_{\rm Hg2Cl2/Hg,Cl^-}$  — величины потенциала каломельного электрода при различных концентрациях КСl, приведенные в [5] и в [6],  $E_{\rm AgCl/Ag,Cl^-}^{\circ}$  и  $E_{\rm Hg2Cl2/Hg,Cl^-}^{\circ}$  — стандартные потенциалы хлорсеребряного [7] и каломельного электродов [8] соответственно. Получено следующее выражение для потенциала ХСЭ (мВ):

$$E = a - b(T - 25^{\circ}C)$$

со следующими коэффициентами:

c	<i>T</i> , °C	a	b
0.1	12-38	289.9	0.3758
3.0	10-40	209.9	0.7155
3.5	10-40	204.2	0.7202
4.0	25-40	200.2	0.7705
$c_{ m \scriptscriptstyle Hacыiii}$	10-50	198.6	1.0007

Следует отметить, что концентрации КСl, выраженные в единицах молярности, относятся к температуре 25°С. Концентрации насыщенного раствора КСl при различных температурах даны в работе [9]; при повышении температуры эта концентрация увеличивается. Различие между результатами [1, 2] и [5—8] достигает 2.5 мВ.

В настоящей работе для определения потенциала XC9, в качестве электрода сравнения использован медносульфатный электрод. Он представляет собой медную проволоку, погруженную в насыщенный водный раствор сульфата меди, подкисленный  $H_2SO_4$  для предотвращения гидролиза иона  $Cu^{2+}$ . Важнейшие преимущества медносульфатного электрода — простота изготовления, доступность исходных материалов, достаточная скорость установления равновесия на границе металл—раствор и воспроизводимость значений потенциала. Потенциал подобного электрода при различных температурах надежно установлен [10] и определяется выражением:

$$E_{\text{Cu2+,CuSO4(насыш)/Cu}}$$
, мВ = 317 + 0.17( $T$  – 25°C).

Это позволяет рассчитать потенциал ХСЭ, исходя из измерений ЭДС гальванического элемента, составленного из медносульфатного и хлорсеребряного электродов,

$$\operatorname{Cu}\left|\operatorname{CuSO}_{4}(\operatorname{насыщ.})\right|\left|\operatorname{KCl}(\operatorname{aq})\right|\operatorname{AgCl}(\operatorname{тв.})\right|\operatorname{Ag.}$$
 (1)

Гальванический элемент (1) сконструирован следующим образом. В термостатируемый стеклянный стакан объемом  $\sim 50$  мл помещали насы-

щенный водный раствор сульфата меди с добавлением 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Использовали медь сернокислую пятиводную "ч", при этом количество безводного CuSO<sub>4</sub> превышало 34 г на 100 г воды, что было достаточно для образования насышенного раствора при температуре 50°C. В стакан погружали проволоку из электротехнической меди, предварительно очищенную в концентрированной азотной кислоте, и лабораторный ХСЭ ЭВЛ-1М3.1, заполненный насыщенным раствором КСІ. Для приготовления раствора КСІ использовали хлорид калия "ос.ч.", примесь бромидионов в котором составляла 0.015 мас. %. Раствор сульфата меди перемешивали с помощью магнитной мешалки, что обеспечивало быстрое растворение CuSO<sub>4</sub> и достижение концентрации насыщенного раствора при всех рабочих температурах. Очень важно, что такая конструкция позволяла реализовать такой же режим нагрева ХСЭ (глубина погружения и скорость нагрева), который имеет место в экспериментах с использованием данного ХСЭ в качестве электрода сравнения. ЭДС гальванического элемента измеряли с помощью мультиметра UT71C, который работал в режиме милливольтметра с внутренним сопротивлением 2.5 ГОм.

Результаты измерений потенциала ХСЭ, заполненного насыщенным раствором хлорида калия, представлены на рис. 1 вместе с литературными данными для электродов, содержащих 3.5 М и насыщенный растворы KCl. При температуре 25°C наши и литературные значения потенциала совпадают. С ростом температуры измеренные значения потенциала начинают превылитературные данные для ХСЭ насыщенным раствором КСІ, и приближаются к величинам потенциала электрода с 3.5 М раствором KCl. Как уже упоминалось выше, это обусловлено иным режимом нагрева. В наших экспериментах электрохимическую ячейку нагревали от 25°C с шагом 5 К. При определенной температуре ячейку выдерживали в течение 5 мин, а затем измеряли ЭДС. Важным фактором является то, что при повышении температуры равновесие растворения КСІ не успевает установиться, и концентрация раствора все более отклоняется от точки насыщения. При том режиме нагрева, который реализовывался в наших экспериментах, температурная зависимость потенциала ХСЭ с насыщенным раствором КСІ представляется формулой

$$E_{\text{AgCI/Ag,Cl-}}$$
,  $MB = (198.4 \pm 0.6) - (0.76 \pm 0.04)(T - 25^{\circ}\text{C})$ . (2)

Здесь и далее границы диапазона погрешностей соответствуют доверительной вероятности 95%.

С целью проверки правильности предложенного метода определения потенциала ХСЭ с ис-

пользованием формулы (2) определили стандартные термодинамические характеристики реакции восстановления гексацианоферрата (III) калия

Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>(aq) + 1/2H<sub>2</sub>(
$$\Gamma$$
.)  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>(aq) + H<sup>+</sup>(aq). (3)

Для этого выполнили измерения ЭДС гальванического элемента

$$Ag |AgCl(TB.)|KCl(aq)||Fe(CN)_6^{3-}(aq),$$

$$Fe(CN)_6^{4-}(aq)|Pt$$
(4)

при различных температурах. Электрохимическая ячейка (4) представляла собой термостатируемый стакан с водным раствором  $K_3$ Fe(CN) $_6$  и  $K_4$ Fe(CN) $_6$ , в который помещены XCЭ ЭВЛ-1М3.1 и лабораторный платиновый электрод ЭПЛ-02. Концентрации гексацианоферратов (II) и (III) калия в растворе были одинаковы и составляли 0.0025 или 0.005 М. Режим нагрева XCЭ был точно такой же, как в описанных выше экспериментах; измерения ЭДС выполняли аналогично.

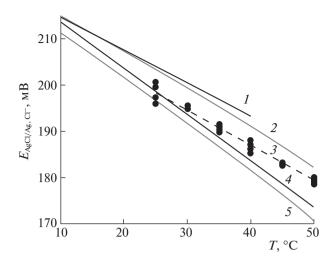
Потенциал ферри-ферроцианидного электрода определяли по формуле

$$E_{\text{Fe}(\text{CN})_{\epsilon}^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_{\epsilon}^{4-}} = E_4 + E_{\text{AgCl/Ag,Cl-}},$$
 (5)

где  $E_4$  — ЭДС гальванического элемента (4),  $E_{\text{AgCl/Ag,Cl}}$  — потенциал ХСЭ, найденный по формуле (2). Стандартный потенциал рассчитывали с помощью соотношения

$$E_{\text{Fe(CN)}_{6}^{3-}/\text{Fe(CN)}_{6}^{4-}}^{\circ} = E_{\text{Fe(CN)}_{6}^{3-}/\text{Fe(CN)}_{6}^{4-}} - \frac{RT}{F} A_{\text{DH}} \times 7 \ln 10 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}},$$
(6)

где  $A_{\rm DH}$  — постоянная теории Дебая—Хюккеля, I — ионная сила раствора гексацианоферратов. Соотношение (6) выведено из уравнения Нернста для



**Рис. 1.** Зависимости потенциала XCЭ от температуры при 3.5 М КСl по данным: 1-[5-8], 2-[1,2]; при  $c_{\rm насыщ}$  по данным: 3- наших экспериментов, 4-[5-8], 5-[1,2].

полуреакции  $\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_6^{3-}(\operatorname{aq}) + \bar{\operatorname{e}} \to \operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_6^{4-}(\operatorname{aq})$ , с учетом равенства концентраций гексацианоферратов (II) и (III) и при использовании формулы второго приближения теории Дебая—Хюккеля:  $\operatorname{lg} \gamma_i = -z_i^2 A_{\mathrm{DH}} \sqrt{I}/(1+1.5\sqrt{I})$  для расчета коэффициентов активности ионов.

В настоящей работе получены следующие значения стандартного потенциала ферри-ферроцианидного электрода при 25°С и выражения его температурной зависимости в интервале 20—50°С при концентрации гексацианоферратов (II) и (III) 0.0025 М:

$$E_{\text{Fe(CN)}_{6}^{3-}/\text{Fe(CN)}_{6}^{4-},298}^{\circ} = 359 \pm 1 \text{ MB},$$

$$E_{\text{Fe(CN)}_{6}^{3-}/\text{Fe(CN)}_{6}^{4-}}^{\circ}, \text{ MB} = (1105 \pm 23) - (2.504 \pm 0.074)T(\text{K}),$$
(7)

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики реакции (3)

$-\Delta H^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta S^{\circ}$ , Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$	$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-},298}^{\circ}, B$	Ссылка
107 ± 2	$34.6 \pm 0.1$	242 ± 7	$0.358 \pm 0.001$	*c = 0.0025M
$109 \pm 2$	$34.9 \pm 0.1$	$250 \pm 8$	$0.362 \pm 0.001$	*c = 0.005M
106.3	34.3	240.6	0.358	[12]
106.3	35.7	236.8	0.370	[13]
115.4	34.6	271.1	0.358	[14]
111.7	34.2	259.8	0.355	[15]
115.5	34.9	270.3	0.364	[16]

<sup>\*</sup> Наши данные, полученные при различных концентрациях гексацианоферратов (II) и (III) в растворе,  $c = [Fe(CN)_6^{3-}(aq)] = [Fe(CN)_6^{4-}].$ 

при концентрации 0.005 М:

$$E_{\text{Fe(CN)}_{6}^{3-}/\text{Fe(CN)}_{6}^{4-},298}^{\circ} = 362 \pm 1 \text{ MB},$$

$$E^{\circ} \qquad \text{MB} = (1134 \pm 25) - 1134 + 25 =$$

$$E_{\text{Fe(CN)}_{6}^{3-}/\text{Fe(CN)}_{6}^{4-}}^{\circ}$$
, mB = (1134 ± 25) – (8)  
- (2.589 ± 0.079) $T$ (K).

Интервалы неопределенности обусловлены погрешностями значений ЭДС гальванического элемента (4)  $E_4$  и потенциала ХСЭ  $E_{\rm AgCl/Ag,Cl-}$ , рассчитанного с помощью выражения (2).

Стандартные энтальпия и энтропия реакции (3) вычисляли из коэффициентов выражений (7)-(8). энергия Гиббса ИЗ значений  $E_{\text{Fe}(\text{CN})^{3-}_{6}/\text{Fe}(\text{CN})^{4-}_{6}.298}^{\circ}$  с помощью известных термодинамических соотношений (см., например, [11]). Полученные результаты представлены в табл. 1. Они очень хорошо согласуются с соответствуюшими литературными данными. Это подтверждает правильность и надежность предложенного метода определения потенциала ХСЭ, поскольку в настоящей работе ключевым фактором при вычислении стандартных термодинамических характеристик реакции (3), было наличие корректных значений потенциала ХСЭ при различных температурах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Galster H.* pH-Messung: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geraete. Weinheim: Wiley-VCH, 1990.
- Galster H. / pH Measurement and Control // in Ull-mann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. 26. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 377–406.

- 3. *Baucke F.G.K.* // Chemie Ingenieur Technik. 1975. V. 47. № 13. P. 565–566.
- 4. Galster H. // Chem. Lab. Betr. (Chemie für Labor und Betrieb). 1979. V. 30. № 8. P. 330.
- 5. *Бейтс Р*. Определение рН. Теория и практика (пер. с англ.). Л.: Химия, 1972. С. 246.
- Alner D.J., Greczek J.J., Smeeth A.G. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 1205.
- 7. Bates R.G., Bower V.E. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1954. V. 53. № 5. P. 283.
- 8. *Grzybowski A.K.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 5. P. 550.
- 9. *Bogacz W., Al-Rashed M.H., Lemanowicz M., Wójcik J.* // J. Sol. Chem. 2016. V. 45. № 7. P. 1071.
- Stern H.a.G., Sadoway D.R., Tester J.W. // J. Electroanalyt. Chem. 2011. V. 659. № 2. P. 143.
- 11. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Богданов В.П., Игнатьева Н.Ю. Практикум по физической химии. Определение стандартных термодинамических функций химической реакции методом ЭДС, 2018.
- 12. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nutall R.L. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982, 11, Supplement № 2. Washington D.C.: National Bureau of Standards, 1982.
- 13. *Иориш В.С., Юнгман В.С.* База данных "Термические константы веществ", рабочая версия-2, http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html (дата доступа 27.05.2018)
- Nordstrom D.K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977.
   V. 41. № 12. P. 1835.
- 15. *Hanania G.I.H., Irvine D.H., Eaton W.A., George P. //* J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 7. P. 2022.
- Lin J., Breck W.G. // Can. J. Chem. 1965. V. 43. № 4. P. 766.