

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

*t* Том 47, вып. 5

ОТДЕЛЬНЫЙ оттиск

КИЕВ — 1981

УДК 543.257

## **ЭЛЕКТРОМОТОРНЫЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДА ИЗ СПЛАВА СОЛЕЙ СЕРЕБРА**

| Скобеч Е. М.], Абарбарчук И. Л., Дроков В. Г., Иосипчук Б. В.

Исследованы электромоторные и ионоselectивные свойства солевого электрода с сильно разрыхленной кристаллической решеткой, полученного сплавлением солей серебра AgBr, AgI и Ag<sub>2</sub>S.

В [1] предложены мембранные индикаторные электроды из сплавов солей серебра, которые от индивидуальных солей отличались настолько высокой проводимостью, что измерения можно было выполнять на обычном потенциометре с нуль-инструментом чувствительностью в  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  А,— обстоятельство, существенное для практики ионометрии.

Увеличение проводимости твердого сплава вследствие разупорядочения кристаллических решеток индивидуальных солей в процессе сплавления связано с возможной потерей таким сплавом ионоселективных свойств. Поступление посторонних ионов из раствора в кристаллические решетки сплавов твердых электролитов с большими дефектами структуры в [2] не освещается. По-видимому, этот вопрос мало исследован.

В данной работе исследовано применение электродов из сплавов твердых электролитов в потенциометрическом анализе. Мы рассчиты-

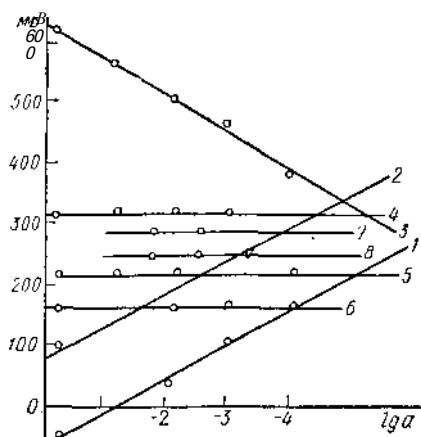
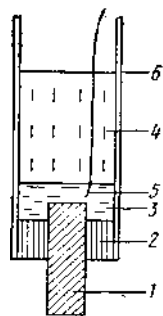


Рис. 1. Устройство электрода: 1—солевой электрод; 2— замазка; 3— ртуть; 4 — парафин; 5 — медная проволока; 6 — стеклянная трубка.

Рис. 2. Электродные функции в растворах чистых солей: 1— KBr; 2— NaCl; 3— AgNO<sub>3</sub>; 4 — KN<sub>3</sub>; 5 — HN<sub>3</sub>; 6 — NaOH; 7 — K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; 8 — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

вали, что возможная потеря селективности не будет столь значительной в сравнении с выигрышем в их проводимости при комнатной температуре.

В работе использовали тройной сплав солей AgBr, AgI и Ag<sub>2</sub>S в весовом отношении 2:2:1. Соли помещали в фарфоровый тигель и расплавляли нагреванием на спиртовке. Затем расплав засасывался в предварительно нагретую стеклянную трубку. При остывании сплав сжимался и солевой стерженек легко освобождался из стеклянной трубки. Конструкция электрода представлена на рис. 1.

Электромоторные и ионоселективные свойства солевого электрода изучались путем измерения ЭДС цепи н. к. э. | мостик с KN<sub>3</sub> || испытуемый раствор | солевой электрод на обычном потенциометре с точностью ±1 мВ. Знак потенциала солевого электрода отнесен к н. к. э.

В табл. 1 приведены данные измерений потенциала электрода во времени в растворах азотнокислого серебра. Хорошая воспроизводимость показаний наблюдалась также в растворах хлористого натрия. Быстрое установление потенциала электрода и его постоянство во времени обуславливает совпадение калибровочных кривых, построенных для стандартных растворов в разное время. Таким образом, данные табл. 1, а также аналогичные данные, полученные в растворах NaCl, свидетельствуют о хороших электромоторных качествах электрода из тройного сплава серебряных солей. Предлагаемый электрод должен быть чувствительным к ионам Ag<sup>+</sup>, S<sup>2+</sup>, I<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>, поскольку в его состав входят соответствующие соли.

Так как Ag<sub>2</sub>S и AgI являются менее растворимыми соединениями, чем AgBr, их можно рассматривать в виде инертной матрицы,

способной проводить ток с помощью ионов серебра, свободно передвигающихся в разрыхленной кристаллической решетке тройного сплава, а сам электрод — как бромидный из чистой соли с высокой проводимостью при обычной температуре. Помимо указанных ионов предлагаемый электрод может быть чувствительным и к другим ионам в растворе, способным образовывать труднорастворимые или прочные комплексные соединения. Ионоселективные свойства твердых электролитов в растворах, содержащих основные и примесные ионы, большинство авторов описывает уравнением Никольского [2], вывод которого допускает, что обмен ионами на границе раздела фаз электрод — раствор является потенциалобразующим процессом:

$$E = E_Q - a \lg [a_i + K u a_j] \dots, \quad (1)$$

где  $a_i$  — активность основного иона;  $a_j$  — активность примесного иона;  $a$  — экспериментально найденный наклон прямой мВ —  $\lg K u$  — константа ионного обмена или коэффициент селективности электрода. Когда электрод помещен в раствор, содержащий только основные ионы,  $d_j = 0$ , и уравнение (1) превращается в обычное уравнение Нернста

$$E_i = E_0 - a \lg a_i \dots \quad (2)$$

**Таблица 1**  
Изменения потенциала электрода (мВ) для растворов AgNO<sub>3</sub>

Концентрация, г-экв/л	Время, мин					
	1	2	5	10	20	30
1·10 <sup>-2</sup>	-544	-544	-544	-544	-544	-545
1·10 <sup>-3</sup>	-477	-477	-480	-480	-480	-481
1·10 <sup>-4</sup>	-390	-390	-390	-391	-392	-392

Если электрод находится в растворе, содержащем только примесные ионы,  $c_{ii} = 0$ , и уравнение (1) превращается в уравнение

$$E_2 = E_0 - a \lg K_{ij} - a \lg a_j \dots \quad (3)$$

Вычитая уравнение 3 из уравнения 2, для случая, когда  $a_j \sim 1$ , получаем уравнение

$$E = E_0 - a \lg K_{ij} \quad (4)$$

с помощью которого по [2] можно вычислить коэффициент селективности электрода к основному иону, если измерения потенциалов провести в растворах, содержащих только основной или только примесный ион.

На рис. 2 представлены электродные функции предлагаемого электрода, рассчитанные на основе измеренных потенциалов в чистых растворах солей, а в табл. 2 приведены коэффициенты селективности, вычисленные по уравнению (4). Из рис. 2 видно, что зависимости потенциала электрода от отрицательного логарифма активности ионов брома, хлора и серебра представляют собой прямые линии с углами наклонов для брома — 54, хлора — 54,8 и серебра — 60 мВ, то есть величинами, близкими к теоретическому углу наклона в уравнении Нернста, равному 58 мВ при 17° и 59 мВ при 25°.

Селективность электродной функции основного *i*-иона к функции *j*-иона примеси приблизительно может быть оценена по величинам  $K_{ij}$ . Если наблюдается явно выраженная селективность *j*-функции к основному потенциалобразующему иону. В частности, бромидная функция электрода с разупорядоченной кристаллической решеткой относительно хорошо сохраняется в интервале активностей 0,1—0,001 ионов брома (см. табл. 2). Селективность хлоридной функции электрода, обусловленной обменной реакцией  $AgBr + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + Br^-$ , создающей всего лишь тонкий слой  $AgCl$  на поверхности электрода, выражена значительно хуже. На рис. 2 электродная функция хлор-иона пересекает в интервале активностей 0,1—0,0001 функции почти всех исследованных примесных ионов. В точках пересечения, согласно уравнению (4), где  $K_{ij} = 1$ , имеет место потеря электродом селективных свойств, поскольку оба иона, основной и примесный, в равной мере участвуют в формировании его потенциала. Из рис. 2 видно, что электрод с сильно разупорядоченной решеткой сохраняет хорошо выраженную серебряную функцию и не чувствителен к примесям в большом интервале их активностей (когда  $|C_{ij}| > 1$ ).

**Таблица 2**  
Коэффициенты селективности для бромидной и хлоридной функций электрода

$K_H$	Ионы примеси					
	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
$K_{Br} = 0,1$ $a_{Br} =$	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6} *$	$1 \cdot 10^{-5} **$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
$a_{Br} = 0,001$	—	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} *$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
$K_{Cl} = 0,1$ $a_{Cl} =$	251	—	$7,2 \cdot 10^{-3} **$	24,6	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$a_{Cl} = 0,001$	316	—	$1,2 \cdot 10^{-1} **$	24,6	$5,9 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$

\* В растворах  $KNO_3$ ; \*\* в растворах  $HNO_3$ .

**Таблица 3**  
Статистическая обработка данных титрования образцов засоленной почвы

Объем раствора 0,05 н. $AgNO_3$ , мл	Содержание NaCl в почве, %	Среднее арифметическое	Стандартное отклонение	Доверительный интервал ( $n=5$ , $\alpha=0,95$ )	Вероятная погрешность, %
2,60	3,38				
2,60	3,38				
2,61	3,39	3,39	0,012	$\pm 0,015$	0,5
2,62	3,41				
2,61	3,39				

Серебряная функция предлагаемого солевого электрода была использована для определения хлора в засоленных почвах методом упрощенного амперометрического титрования. Образцом служила приси-

вашская глинистая почва (Крымская область, Чонгарский перешеек, хлоридно-сульфатное засоление). Один грамм почвы, просеянной через сито в 1 мм, заливали 20 мл 1 н.  $\text{KNO}_3$  и взбалтывали несколько раз. После отстаивания пипеткой отбирали 5 мл почвенной вытяжки и переносили в электролизер, содержащий 15 мл 1 н.  $\text{KNO}_3$ . В электролизер погружали два одинаковых электрода из тройного сплава солей серебра и титровали 0,055 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  из микробюретки. В процессе титрования раствор размешивали магнитной мешалкой. Один электрод служил электродом сравнения. Он был помещен в трубку, содержащую 1 н.  $\text{KNO}_3$ , насыщенный твердым  $\text{AgCl}$ , и соединялся с исследуемым раствором с помощью резиновой муфты с фитилем (трубка от электрода сравнения для pH-метра). Электроды замыкались на зеркальный гальванометр М195/3, зашунтированный в 10 раз. Электродная система солевой электрод | 1 н.  $\text{KNO}_3$ , твердый  $\text{AgCl}$  | диафрагма из фитиля | испытуемый раствор | солевой электрод реагировала в точке эквивалентности на лишнюю каплю азотнокислого серебра резким изменением силы тока в цепи. Результаты определений представлены в табл. 3.

Таким образом, предлагаемый метод обладает достаточно высокой воспроизводимостью, точностью и малой относительной погрешностью.

1. Скобец Е. М., Клейбс Г. А. Индикаторные электроды из сплавов электролитически проводящих солей.— Сб. статей по общ. химии, 1940, 10, № 17, с. 1612— 1620.
2. Ионоселективные электроды / Под ред. Р. Дарста. М.: Мир, 1972. 430 с.