

*В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, Р.А. Терентьев,
И.Ю. Полякова, К.В. Шапоренко*

Прогнозирование выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях

*V.K. Chebotarev, A.E. Paseka, R.A. Terentyev,
I.U. Polyakova, K.V. Shaporenko*

Forecast to Choose Indicate Electrodes in Potentiometric Titrations

Приведены формы записи электродных электрохимических систем I, II, III родов, встречающиеся в литературе без обоснования. Предложена новая обоснованная форма их записи. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов для основных типов химических реакций, используемых в потенциометрических титрованиях.

Ключевые слова: прогнозирование, индикаторный электрод, потенциометрическое титрование, химическая реакция, произведение растворимости.

Для осуществления потенциометрического титрования необходимо правильно выбрать индикаторный электрод. Выбор индикаторных электродов можно осуществить экспериментальным путем, проверяя различные типы электродов из разных материалов. Наилучшим будет тот, на котором возникнет наибольший скачок потенциала (ΔE). Такой путь трудоемок и требует много времени.

Выбор индикаторных электродов можно спрогнозировать. Прежде всего, выбор электрода зависит от типа химической реакции, используемой в потенциометрическом титровании (кислотно-основные реакции, осаждения, осаждения – комплексообразования, образования растворимых комплексных соединений, окисления – восстановления), констант равновесия соответствующих реакций, оптимальных условий их протекания, природы материала индикаторных электродов и их типов.

В статье обсуждаются только классические обратимые электроды, подразделяющиеся на две группы: электроды, возникновение потенциала на которых обусловлено протеканием на них электродных электрохимических реакций с участием материала электродов и электролитов; электроды, возникновение потенциала на которых определяется не электрохимическими реакциями. К первым относятся электроды I, II и III родов различных типов (из металлов, металлоидов, оксидов, газов). Ко вторым относятся ионоселективные и окислительно-восстановительные электроды [1, с. 144].

По записям электрохимических систем электродов (полуэлементов) в учебной и научной литера-

The article gives the writing forms for electrode electrochemical systems of I, II and III kinds which were found in literature. These writing forms had no base. The authors propose new writing form and suggest to choose indicator electrodes for main types of chemical reactions using in potentiometric titrations.

Key words: forecast, indicator electrode, potentiometric titration, chemical reaction, production of solubility.

туре имеются для металлических электродов I рода четыре варианта: 1) M^{n+} , M; 2) M^{n+}/M ; 3) M/M^{n+} ; 4) M, M^{n+} , для электродов II рода – семь вариантов. Для самого используемого хлорид серебряного электрода: 1) $Cl^-/AgCl$, Ag; 2) $Ag/AgCl/Cl^-$; 3) Ag, AgCl, Cl^- ; 4) AgCl, Ag, Cl^- ; 5) $AgCl/Cl^-$, Ag; 6) AgCl, Cl^-/Ag ; 7) Cl^- , AgCl/Ag. Для электродов III рода – 9 вариантов. С участием хлорид ионов такие же варианты, как для электродов II рода, но чаще встречаются $Pb^{2+}/PbCl_2$, AgCl, Ag; Pb^{2+} , $PbCl_2$, AgCl/Ag и у Лайтинена единственный вариант для ртутнокомплексонатного электрода M^{n+} , MY^{2-} , HgY^{2-} , Hg^{2+}/Hg , т.е. Pb^{2+} , $PbCl_2$, AgCl, Ag^+/Ag . Но во всех этих вариантах нет обоснования форм записи. Для электродов I рода единственно приемлемой является запись электрохимической системы электрода Ag^+/Ag , так как все электродные системы являются окислительно-восстановительными. А они записываются как отношение окисленной формы к восстановленной, т.е. Ag^+/Ag . Для электродов II рода запись такая же, как для электродов I рода, но добавляется ионная форма окисленного серебра. Так как на поверхности серебра существует его окисленная форма, но ее концентрация лимитируется произведением растворимости AgCl и концентрацией Cl^- ионов, т.е. Cl^- , AgCl, Ag^+/Ag . Это подтверждается тем, что равновесный потенциал можно выразить, через уравнение Нернста для электродов II и I родов:

$$E_p = E_{Cl^-, AgCl, Ag^+/Ag} = E_{Ni^+, AgNi, Ag^+/Ag} - 0,0591 \lg a_{Cl^-} = \text{через}$$
 электрод I рода $= E_{Ag^+/Ag} + 0,0591 \lg PP_{AgCl} - 0,0591 \lg a_{Cl^-}$

Для электродов III рода запись электрохимической системы электродов такая же, как для электродов

II рода, только добавляется еще и форма малорастворимого соединения «чужого» иона относительно материала электрода (Ag) и «чужой» ион. То есть Pb^{2+} , $PbCl_2$, $AgCl$, Ag^+/Ag , что подтверждается уравнением Нернста для равновесного потенциала электрода III рода, рассчитываемого также через электрод I рода:

$$E_p = E_{Pb^{2+}, PbCl_2, AgCl, Ag^+/Ag} = E_{Pb^{2+}, PbCl_2, AgCl, Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,02961 \lg a_{Pb^{2+}} = \text{через электрод I рода} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,0592 \lg PP_{AgCl} - \frac{0,0592}{2} \lg PP_{PbCl_2} + \frac{0,0592}{2} \lg a_{Pb^{2+}},$$

таким образом, электрод III рода обратим относительно ионов материала электрода и ионов «чужого» металла [2, с. 30, 63, 209; 3, с. 44; 4, с. 419–424; 5, с. 150–155, 265; 6, с. 216–219; 7, с. 207–214; 8, с. 118–127; 9, с. 23–24, 31–33; 10, с. 134; 11, с. 23–32; 12, с. 109–113; 13, с. 150–157; 14, с. 10–14; 15, с. 149–159].

При потенциометрических титрованиях прогнозируется возможность использования всех ионоселективных электродов на определяемый ион и ион титранта, так как в этих случаях одна причина возникновения скачка потенциала индикаторного ионоселективного электрода, связанная со скачком $\lg a_{Kt, An}$ в конечной точке титрования (к.т.т.).

Возможно прогнозирование окислительно-восстановительных электродов (Pt, Au, Pd) в потенциометрических окислительно-восстановительных титрованиях. Величина скачка потенциала в этом случае зависит от разности стандартных потенциалов (E°) систем окислителя и восстановителя, и чем она больше, тем больше величина скачка потенциала в потенциометрических титрованиях. Пороговая величина ΔE° (точнее в условиях титрования ΔE^y – разность условных потенциалов с учетом ионной силы раствора и конкурирующих реакций), равная 0,200 В, рассчитана и подтверждена экспериментально, при этом погрешность определений составляет 0,1–1,0%.

Если рассматривать прогноз выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях в зависимости от типа химических реакций, то он будет разным в зависимости от конкретного типа реакции.

Кислотно-основные реакции. При использовании кислотно-основных реакций в процессе потенциометрического титрования происходит скачок рН или рОН раствора. В этих случаях прогнозируется возможность выбора индикаторных электродов с водородной функцией: водородные, металлооксидные, хингидронный и наиболее широко применяемые стеклянные ионоселективные электроды.

1. Водородный электрод, $2H^+/H_2$ (Pt). Это катионный газовый электрод I рода, использующийся в области значений рН от 1,0 до 14,0. Он обладает малыми погрешностями измерения значений рН, у него отсутствует солевая погрешность, т.е. не наблюдается изменение рН от ионной силы раствора, низким электрическим сопротивлением, что позволяет использовать данный электрод в потенциометрии.

Водородный электрод имеет некоторые недостатки: электрод громоздок; его нельзя использовать в присутствии воздуха и кислорода, окислителей и восстановителей, поверхностных веществ, так как происходит адсорбция на платиновой черни (отравляется алкалоидами, цианидами, соединениями мышьяка и сурьмы, а также адсорбирующимися коллоидами и ПАВ), поэтому платиновую чернь надо периодически обновлять.

При потенциометрических титрованиях в процессе химической реакции наблюдается скачок рН или рОН в конечной точке титрования (к.т.т.), на который водородный электрод отвечает скачком потенциала. За точкой стехиометричности на электроде отсутствует смена электродной и электрохимической реакции. Водородный электрод применяют в потенциометрических титрованиях в тех случаях, когда нельзя использовать стеклянный ионоселективный электрод для определения содержания ионов H^+ .

2. Металлооксидные электроды, $OH^-, Me_2O_m, Me^{m+}/Me$. Это электроды II рода, обратимы относительно OH^- (H^+). Чаще всего применяют сурьмяноокисный, вольфрамоокисный, молибденовоокисный, и в некоторых случаях – ртутноокисный и серебряноокисный.

Сурьмяноокисный электрод. $OH^-, Sb_2O_3, Sb^{3+}/Sb$ – это электрод II рода. Он достаточно стабилен, используется для определения рН в интервале 4–12 с погрешностью $\pm 0,2$ единицы рН. Электрод не загрязняет исследуемые жидкости, имеет низкое сопротивление, но не пригоден при наличии растворимого кислорода, окислителей, сульфид-ионов, анионов серосодержащих органических соединений, ионов тяжелых металлов, а также в сильно кислых и сильно щелочных растворах, чувствительных к изменению температуры. При потенциометрических титрованиях в к.т.т. наблюдается скачок рОН и возникает скачок потенциала. Электрод применяют, когда нельзя использовать стеклянный ионоселективный электрод для определения содержания ионов H^+ .

3. Хингидронный электрод. Окислительно-восстановительный электрод $C_6H_4O_2, H^+/C_6H_4(OH)_2$ (Pt) потенциал которого определяется концентрацией ионов H^+ . Электрод используется для определения рН в интервале 0–10, имеет низкое электрическое сопротивление. Потенциал электрода быстро устанавливается, в сильно кислой среде окисляется атмосферным кислородом. При потенциометрических титрованиях возникает скачок рН в к.т.т. и электрод отвечает скачком потенциала. Его можно использовать в качестве индикаторного электрода, когда нельзя применить стеклянный ионоселективный электрод на ионы H^+ .

4. Стеклянный ионоселективный электрод на ионы H^+ . Это лучший электрод $\frac{H^+ | H^+, Cl^-, AgCl, Ag^+ / Ag}{\text{м ст. внутренний эл-д сравн.}}$

для определения ионов водорода, используемый в области значений pH от 0,0 до 14,0. Наиболее достоверные результаты получаются при значениях pH от 1,00 до 12,00 с погрешностью от $\pm 0,02$ до $\pm 0,05$ единиц pH. Равновесие в любом растворе устанавливается быстро, однако требуется периодическая градуировка электрода для измерений точных значений pH. При потенциометрических титрованиях в процессе химической реакции в к.т.т. возникает скачок $-\lg a^{H^+}$ ($-\lg a^{OH^-}$) и скачок потенциала электрода. Все стеклянные ионоселективные электроды в присутствии ионов фтора в растворе теряют свои функции, которые не восстанавливаются.

Реакции осаждения, осаждения – комплексообразования. Реакции осаждения и осаждения – комплексообразования сопровождаются образованием малорастворимых солей или малорастворимых внутрикомплексных соединений. Константа равновесия образования этих солей называется произведением растворимости (ПР). В литературе для описания констант равновесия малорастворимых внутрикомплексных соединений используют понятие «ионное произведение», которое отличается от ПР тем, что прочность комплексных солей зависит от равновесной концентрации иона комплексообразователя и лиганда. При определении растворимости внутрикомплексного соединения необходимо учитывать ионную и молекулярную растворимость, а также равновесные концентрации ионов комплексообразователя и лиганда, которые больше по величине, чем для малорастворимых солей, при растворимости которых образуются только ионы.

При потенциометрических титрованиях прогнозируется использование электродов из металлов, ионы которых образуют наиболее прочные соединения с ионами титранта, и чем прочнее эти соединения, тем больше величина скачка потенциала. При этом электроды из этих металлов могут образовывать электрохимические системы электродов I рода Ag^+/Ag (Hg^{2+}/Hg , Hg_2^{2+}/Hg , Pd^{2+}/Pd) до точки стехиометричности (т.с.). В этом случае титруются ионы, одноименные с материалом электрода. За т.с. происходит смена электродных реакций и образуется система электрода II рода, обратимого относительно аниона титранта $A^-, AgA, Ag^+/Ag; A^-, HgA_2, Hg^{2+}/Hg$ и т.д.

Пример. В растворе протекает химическая реакция $Cu^{2+} + 2A^- = CuA_2 \downarrow$. Используется индикаторный электрод из серебра.

1. До начала титрования и до т.с. электрод работает как электрод I рода Ag^+/Ag .
2. За т.с. происходит смена электродной реакции, и электрод работает как электрод II рода $A^-, AgA, Ag^+/Ag$.

При образовании электродов I и II рода возникают наибольшие скачки потенциала в процессе потенциометрического титрования.

Титрование ионов, не одноименных с материалом электрода, приводит к образованию системы электрода I рода до начала титрования, в процессе титрования до т.с. – системы электрода III рода, а за т.с. – II рода. Возникновение системы электрода I рода до начала титрования объясняется тем, что в любом электролите на поверхности металлического электрода всегда присутствует его окисленная форма. В случае электрода из серебра – Ag^+/Ag . С начала титрования и до т.с. образуется электрохимическая система электрода III рода, обратимая относительно «чужого» иона по отношению к материалу электрода. При титровании соли меди (II) с использованием вышеуказанного индикаторного электрода из серебра до т.с. образуется электрохимическая система $Cu^{2+}, CuA_2, AgA, Ag^+/Ag$, а за т.с. система электрода II рода (при избытке A^-) – $A^-, AgA, Ag^+/Ag$.

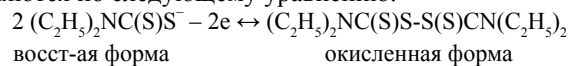
Пример. В растворе протекает химическая реакция $Cu^{2+} + 2A^- = CuA_2 \downarrow$. Используется индикаторный электрод из серебра.

1. До начала титрования в растворе присутствуют только ионы Cu^{2+} и более электроактивные ионы серебра, присутствующие на поверхности электрода, образуют электрохимическую систему электрода I рода – Ag^+/Ag .

2. С момента начала титрования и до т.с. в растворе присутствует избыток ионов Cu^{2+} , осадок CuA_2 и небольшое количество ионов A^- , образующиеся в результате диссоциации комплексного соединения $CuA_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2A^-$. Поэтому на поверхности электрода образуется пленка из $Ag^+ + A^- \leftrightarrow AgA$ и возникает электрохимическая система электрода III рода – $Cu^{2+}, CuA_2, AgA, Ag^+/Ag$.

3. За т.с. в растворе находится избыток ионов титранта и возникает электрохимическая система электрода II рода – $A^-, AgA, Ag^+/Ag$.

При использовании в качестве потенциометрического титранта диэтилдитиокарбамината наряду с индикаторным электродом из серебра можно применять электрод из ртути, так как ртутный комплекс диэтилдитиокарбамината более устойчив, чем комплекс серебра. Следовательно, скачок потенциала на электроде из ртути будет больше, чем на электроде из серебра. Кроме того, можно использовать индикаторный платиновый окислительно-восстановительный электрод, так как реагент является слабым восстановителем. Реагент в своем составе всегда содержит следы окисленной формы и при хранении его концентрация увеличивается, так как он окисляется атмосферным кислородом. Диэтилдитиокарбаминат — ионы окисляются по следующему уравнению:



восст.-ая форма окисленная форма

Реакционноспособной является восстановленная форма реагента. При титровании ионов Cu^{2+} и всех

сульфидобразующих ионов происходит медленное накопление окисленной формы реагента, а восстановленная форма появляется после т.с. Потенциал платинового индикаторного электрода до начала титрования и до т.с. мало меняется. За т.с. при избытке реагента резко изменяется соотношение окисленной формы к восстановленной форме (избыток восстановленной формы резко возрастает) и возникает скачок потенциала $\Delta E_{\text{рт}}$.

В таких случаях выбирают электрод, на котором возникает наибольший скачок $\Delta E_{\text{инд}}$, его можно рассчитать теоретически или определить экспериментально.

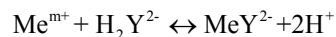
Реакции образования растворимых комплексных соединений. Многие ионы металлов образуют прочные растворимые комплексы с цианид-ионами (CN^-), и электрод можно определять, используя потенциометрическое титрование.

Например, в ячейке протекает химическая реакция: $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и используется индикаторный электрод из серебра.

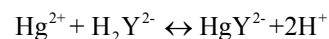
1. До начала титрования и до т.с. образуется электрохимическая система электрода II рода – CN^- , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, Ag^+/Ag .

2. За т.с. образуется электрохимическая система электрода I рода – Ag^+/Ag .

Отдельно в потенциометрических титрованиях рассматривается использование комплексонов. Наиболее распространенным и используемым среди них является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, хелатон III). При этом используется ртутнокомплексонатный электрод — система комплексонат двухвалентной ртути/металлическая ртуть (HgY^{2-} , Hg^{2+}/Hg). При комплексонометрических потенциометрических титрованиях применяется электрод из ртути (Hg) и в раствор вводится небольшое количество ионов ртути или HgY^{2-} . Например, при титровании протекает следующая химическая реакция:



опр. титр



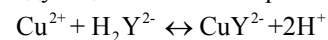
опр. титр

и используется индикаторный электрод из ртути.

1. До начала титрования и до т.с. образуется электрохимическая система электрода I рода (избыток Hg^{2+}) – Hg^{2+}/Hg .

2. За т.с. образуется электрохимическая система электрода II рода (избыток H_2Y^{2-}) – H_2Y^{2-} , HgY^{2-} , H^+ , Hg^{2+}/Hg .

При титровании «чужих» ионов относительно материала электрода, например ионов Cu^{2+} , в ячейке протекает следующая химическая реакция:



опр. титр

и используется индикаторный электрод из ртути – Hg .

1. До начала титрования в растворе существует система HgY^{2-} , Hg^{2+}/Hg и протекает реакция $\text{HgY}^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$, т.е. она действует как электрохимическая система электрода II рода – H_2Y^{2-} , HgY^{2-} , H^+ , Hg^{2+}/Hg .

2. В процессе титрования до т.с. образуется электрохимическая система электрода III рода (избыток Cu^{2+}) – Cu^{2+} , CuY^{2-} , HgY^{2-} , H^+ , Hg^{2+}/Hg .

3. За т.с. при избытке ионов реагента H_2Y^{2-} образуется электрохимическая система электрода II рода – H_2Y^{2-} , HgY^{2-} , H^+ , Hg^{2+}/Hg .

Таким образом, уточнена и обоснована форма записи электродных электрохимических систем I, II, III родов. Предложена новая обоснованная форма записи этих электродов. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов для основных типов химических реакций, используемых в потенциометрическом титровании.

Библиографический список

1. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шонина И.А. Теоретическая электрохимия / под ред. А.Л. Ротиняна. – Л., 1981.
2. Девис С., Джеймс А. Электрохимический словарь. – М., 1979.
3. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухочина. – Л., 1981.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М., 1979. – Т. 1.
5. Лайтинен Г.А. Химический анализ. – М., 1966.
6. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения. – М., 1985.
7. Корыча И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М., 1977.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М., 1987.
9. Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа. – М., 1986.
10. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа. – М., 1999.
11. Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитических методов химии. – Казань, 1986.
12. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вясилев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М., 2003.
13. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. – М., 2008.
14. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М., 1975.
15. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М., 1969.