

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА ¹⁾. I

Б. П. Никольский

Благодаря работам Габера и Клемесевича ¹, Юза ², Мак Иннеса и Доля ³, Рабиновича и Каргина ⁴, Никольского и Евстропьева ⁵ и Соколова и Пасынского ⁶ стеклянный электрод в настоящее время получил широкое применение в разнообразных лабораториях нашего Союза, а также и за границей. Однако теория действия стеклянного электрода разработана еще очень слабо.

Излагаемые ниже представления о механизме действия стеклянного электрода сложились у автора в результате многолетних наблюдений и сопоставления этих наблюдений с имеющимися в литературе данными. При разработке в этой статье теории большое значение имели результаты работы автора в области теории обмена ионов, с которой теория стеклянного электрода связана самым тесным образом.

В следующих работах этой серии будут опубликованы опыты, поставленные с целью проверки некоторых выводов из теории стеклянного электрода.

Основные факты

Среди различных факторов, характеризующих действие стеклянных электродов, наиболее существенными для теории являются:

1. Прямолинейная зависимость потенциала от рН раствора, т. е. водородная функция стеклянного электрода при низких значениях рН.

2. Отступления от водородной функции при более высоких значениях рН ^{2b, 5a, 6, 7} в сторону более положительных потенциалов.

3. Зависимость величины и характера этих отступлений от состава раствора ^{2b, 8} и от состава стекла ^{3, 6, 3b, 2b, 11}.

4. Отсутствие влияния анионов, находящихся в растворе, на потенциал электрода.

В литиевых стеклах ⁶ отступления от водородной функции при высоких значениях рН вызываются ионами лития, ионы же натрия и калия вызывают лишь небольшие отступления. В натровых стеклах большие отступления вызываются ионами лития и натрия, а в калиевых—также и ионами калия. Ионы бария ⁹ и тетраметиламмония ^{3b} вызывают незначительные отступления от водородной функции. Следовательно, отступления такими ионами, которые по своим размерам не превышают ионов, входящих в состав стекла, и которые, как известно, способны проникать в стекло при электролизе. Квитнер ¹² показал, что при электролизе в стекло из водных растворов входят ионы водорода и натрия в пропорции, зависящей от реакции раствора.

¹⁾ Доложено в Радиевом институте в Ленинграде в 1934 г.

Юз^{2b}, а затем Евстропьев и Суйковская¹¹ установили, что введение полуторных окислов (B_2O_3 и Al_2O_3) в состав стекла вызывает усиление отступлений от водородной функции, причем эти отступления начинаются при более низких значениях pH. Горовиц и Шиллер⁸ нашли, что различные стекла в зависимости от их состава способны проявить различные электродные функции и что одно и то же стекло при низких значениях pH может проявить водородную функцию, а при высоких—натровую. Натровая функция стеклянных электродов была установлена ими полуколичественно, но из кривых зависимости потенциала от pH в растворах едкого натра, приводимых в работах Юза^{2b}, Никольского и Евстропьева^{5a} и Соколова и Пасынского⁶, видно, что в сильно щелочных растворах натровая функция

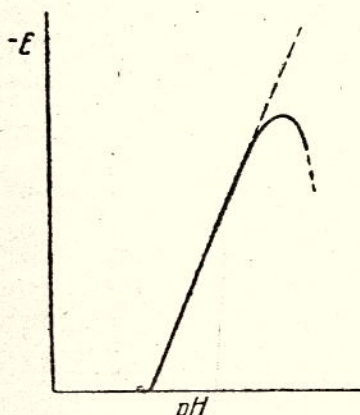


Рис. 1.

стеклянных электродов, обычно употребляемых для измерения pH, весьма вероятна; эта кривая идет сначала прямолинейно, повышаясь с возрастанием pH, затем искривляется, проходит через максимум и затем падает, причем потенциал стеклянного электрода изменяется приблизительно пропорционально увеличению логарифма концентрации ионов натрия в растворе. Экспериментальная кривая такого рода приведена на рис. 1.

Однако предположение о переходе водородной функции стеклянного электрода в натровую при высоких значениях pH, играющее весьма существенную роль в теории электрода, нуждается в более строгих экспериментальных доказа-

тельствах, некоторые из которых будут приведены в следующих статьях.

Общая картина действия стеклянного электрода

То обстоятельство, что на потенциал стеклянного электрода влияют те ионы, которые способны двигаться в стекле, а также трудная поляризуемость электродов показывают, что электродный процесс заключается в проникновении ионов из стекла в раствор или обратно. Аналогично тому, как это имеет место в других силикатных системах (например цеолитах), стекло образует неподвижный анионный силикатный скелет, внутри которого могут двигаться только катионы; для анионов же стекло непроницаемо. В связи с последним обстоятельством Михаэлис¹⁰ пытался рассматривать потенциал стеклянного электрода как мембранный потенциал. Однако, помимо того, что такая точка зрения мало вероятна, она едва ли может объяснить поведение электродов в щелочных растворах. Очевидно, не может считаться удовлетворительным также и представление об обменной адсорбции катионов как о причине действия стеклянного электрода, высказанное Горовицем^{8a}. Попытка Евстропьева и Суйковской¹¹ дать количественную теорию на основе предположения об адсорбционном механизме и о применимости формулы Фрейндлиха к адсорбции ионов водорода на стекле привела их к выводам, не согласующимся с опытом. Полученное ими уравнение (в несколько пре-

образованном виде)

$$\frac{\Delta E}{\Delta \ln C_H} = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{RT}{F},$$

где $\frac{1}{n}$ — показатель в адсорбционной формуле Фрейндлиха, дает прямолинейную зависимость потенциала электрода от pH с угловым коэффициентом, меньшим, чем для водородного электрода. Эти выводы не соответствуют экспериментальным данным ни в кислых, ни в щелочных растворах.

Шиллер^{8b} и Горовиц в позднейших работах¹³ считали, что между стеклом и раствором происходит обмен ионов (не адсорбция), причем образуются электроды, в которых стекло действует как твердый электролит, согласно теории Габера¹⁴.

Такая точка зрения автору этой статьи кажется в основных чертах наиболее правильной, и ею он будет пользоваться в своих дальнейших рассуждениях.

Ионы натрия в стекле находятся рядом с силикатными анионами в определенных местах и образуют подобие неправильной кристаллической ионной решетки. Вырываясь из своего положения равновесия в такой решетке, ион натрия оставляет свободное место, которое может быть занято другим ионом натрия или иным катионом.

Известно, что поверхностный слой стекла при соприкосновении с водными растворами испытывает известные изменения. Не входя в детали этих изменений, проникающих на глубину многих молекулярных диаметров, можно с большой вероятностью утверждать, что в этом слое происходит обменное вытеснение ионов натрия ионами водорода, которые с силикатными анионами стекла образуют более или менее слабо диссоциированные силикатные (кремневые, алюмокремневые и т. п.) кислоты (рис. 2). Обмен ионов натрия и водорода между стеклом и раствором будет идти до установления равновесия между измененным поверхностным слоем стекла и раствором. Положение этого равновесия будет зависеть от концентраций обоих ионов в растворе и от прочности их связи в стекле, с одной стороны, и в растворе, с другой. Граница BB между измененным поверхностным слоем стекла и неизменной толщиной его может медленно продвигаться внутрь стеклянной фазы, но поверхностный слой (между AA и BB) будет находиться в электрохимическом равновесии с раствором. В кислых растворах это равновесие будет сдвинуто в сторону почти полного вытеснения ионов натрия ионами водорода; в этих условиях единственным электромоторно-активным ионом будет ион водорода, и стеклянный электрод будет проявлять водородную функцию. В достаточно щелочных растворах, особенно при большой концентрации в них ионов натрия, равновесие будет сдвинуто в сторону почти полного замещения всех мест в поверхностном слое стекла ионами натрия. В этих условиях электрод будет проявлять натриевую функцию, так как электромо-

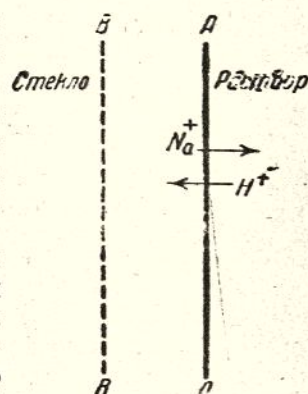


Рис. 2. AA — граница между стеклом и раствором. Между AA и BB расположен измененный слой стекла, находящийся в равновесии с раствором. Слева от BB находится неизменное стекло

торно-активными будут ионы натрия. В промежуточной области оба иона будут влиять на потенциал одновременно.

В том случае, когда стеклянный электрод погружен в небуферный раствор, следовало ожидать, что в тонком слое жидкости, прилегающем к поверхности стеклянного электрода, будет повышенная щелочность вследствие растворения стекла (химически нестойкого и богатого щелочами). Благодаря этому стеклянный электрод в небуферных растворах должен был бы показывать более высокое значение рН, чем водородный электрод. Так как в действительности этого не наблюдается^{5а}, то нужно считать, что скорость растворения (или выщелачивания) стекла определяется не процессом диффузии в раствор, а инертностью этого процесса в самом стекле, по всей вероятности, процесса движения поверхности *ВВ* внутрь стекла; слой же стекла между *ВВ* и *АА*, непосредственно граничащий с раствором, очевидно, успевает притти в равновесие с последним. Это равновесие устанавливается также очень быстро (в течение нескольких минут).

Все изложенные выше соображения позволяют считать, что разность электрических потенциалов между стеклом и раствором обусловлена разностью химических потенциалов ионов водорода или натрия в пограничном слое стекла и в растворе.

Количественная теория

Обозначения:

μ_i — электрохимический потенциал катионов *i*-го рода в растворе (Гуггенгейм¹⁵), μ_i — химический потенциал, μ_i° — стандартный химический потенциал катионов *i*-го рода в растворе, a_i , m_i и f_i — активность, молярность и коэффициент активности ионов *i*-го рода в растворе, φ — электрический потенциал раствора.

Соответствующие величины для поверхностного слоя стеклянной фазы (между *АА* и *ВВ* на рис. 2) будут снабжены штрихом вверх. F — число Фарадея, z_i — валентность катиона, $\psi = \varphi' - \varphi$ — разность электрических потенциалов между стеклянной фазой и раствором. N_0 — суммарная концентрация ионов натрия и водорода в стекле (или первоначальная концентрация ионов натрия в стекле до взаимодействия с раствором). N_{Na+} и N_{H+} — концентрации ионов натрия и водорода в равновесном слое стекла.

По Гуггенгейму¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \mu_i + z_i F \varphi, \\ \mu_i &= \mu_i' + z_i F \varphi' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Пусть стеклянный электрод погружен в произвольный водный раствор. В силу изложенного выше, поверхностный слой стекла (*АА* — *ВВ*, рис. 2) будет находиться в равновесии с раствором по отношению к ионам водорода и натрия. Условия термодинамического равновесия этих ионов выражаются уравнениями¹⁵

$$\mu_{H+} = \mu_{H+}' \quad (2)$$

и

$$\mu_{Na+} = \mu_{Na+}' \quad (3)$$

¹⁾ Разложению электрохимического потенциала ионов (Гуггенгейм¹⁵) на химический потенциал ионов и на электростатический потенциал фазы автор не придает принципиального значения и пользуется понятием химического потенциала отдельных сортов ионов и понятием разности потенциалов между различными фазами лишь условно, не желая нарушать обычной системы изложения электрохимических проблем

Из (1), (2) и (3) получается

$$F\psi = F(\varphi' - \varphi) = \mu_{H^+} - \mu'_{H^+} = \mu_{Na^+} - \mu'_{Na^+}. \quad (4)$$

Но

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5)$$

и

$$\mu'_i = \mu_i^{0'} + RT \ln a'_i. \quad (6)$$

Из (6) и (4)

$$\ln \frac{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}}{a'_{H^+} \cdot a_{Na^+}} = \mu'_{H^+} - \mu^0_{H^+} + \mu^0_{Na^+} - \mu'_{Na^+} = \ln K,$$

где

$$K = e^{\frac{\mu'_{H^+} - \mu^0_{H^+} + \mu^0_{Na^+} - \mu'_{Na^+}}{RT}} = \text{const.}$$

(при постоянных температуре и давлении).

Отсюда

$$\frac{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}}{a'_{H^+} \cdot a_{Na^+}} = K. \quad (7)$$

Уравнение (7) представляет собой не что иное, как выражение закона действующих масс в применении к гетерогенной реакции обмена ионов натрия в стекле на ионы водорода из раствора. Константу K можно назвать константой обмена ионов Na^+ и H^+ .

Из уравнений (4) и (5) получается

$$F\psi = \mu^0_{H^+} - \mu'_{H^+} + RT \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}. \quad (8)$$

Величину a'_{H^+} можно элиминировать следующим образом.

Очевидно,

$$N_0 = N_{H^+} + N_{Na^+}. \quad (9)$$

Согласно изложенным выше представлениям о действии электрода эта сумма должна быть величиной постоянной.

По уравнению (7)

$$\frac{a'_{Na^+}}{a'_{H^+}} = \frac{N_0 - N_{H^+}}{a'_{H^+}} \cdot f_{Na^+} = \frac{N_0 \cdot f'_{Na^+}}{a'_{H^+}} - \frac{f'_{Na^+}}{f'_{H^+}} = K \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}}, \quad (10)$$

или

$$\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{K a_{Na^+} + \frac{f'_{Na^+}}{f'_{H^+}} \cdot a_{H^+}}{N_0 \cdot f'_{Na^+}}. \quad (11)$$

Коэффициенты активности ионов в стекле f'_{H^+} и f'_{Na^+} зависят от энергии взаимодействия ионов H^+ и Na^+ с окружающими положительными и отрицательными ионами. В первом приближении это взаимодействие можно считать для данного образца стекла постоянным, не зависящим от степени замещения ионов натрия ионами водорода. Действительно, при рассмотрении какого-либо иона в стекле,

например иона натрия, прежде всего очевидно, что его взаимодействие с ближайшим к нему анионом не может зависеть от замещения окружающих ионов натрия на ионы водорода, так как это взаимодействие зависит только от расстояния между этим ионом натрия и ближайшим к нему анионом и от поляризуемости последнего, которые едва ли могут заметно меняться от замещения окружающих ионов. Затем, взаимодействие рассматриваемого иона натрия с окружающими его катионами и остальными анионами будет очень слабым благодаря большому расстояниям между ними (приблизительно в полтора раза больше, чем у хлористого натрия), а также благодаря тому, что в стекле имеется значительный избыток кремнекислоты, который создает между этими ионами среду с диэлектрической постоянной около 5—7 (вместо единицы у хлористого натрия), что еще более уменьшает энергию рассматриваемого взаимодействия.

В силу этих соображений можно считать с большой вероятностью, что коэффициенты активности ионов водорода и натрия в стекле будут оставаться почти постоянными при изменении состава раствора, т. е. почти не будут зависеть от обмена ионов в стекле. Выбирая соответствующим образом стандартные состояния μ^0 для ионов водорода и натрия в стеклянной фазе (что отразится на численном значении константы K), можно сделать оба коэффициента одинаковыми и равными единице:

$$f_{H^+} = f_{Na^+} = 1.$$

Теперь уравнение (11) принимает вид

$$\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{K \cdot a_{Na^+} + a_{H^+}}{N_0}. \quad (12)$$

Подстановка (12) в (8) дает

$$\psi = \frac{\mu_{H^+}^0 - \mu_{H^+}^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln N_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K a_{Na^+}),$$

или

$$\psi = \psi^0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + K a_{Na^+}), \quad (13)$$

где

$$\vartheta = \frac{2,3 \cdot RT}{F},$$

а

$$\psi^0 = \frac{\mu_{H^+}^0 - \mu_{H^+}^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln N_0$$

есть константа, зависящая от сорта стекла, температуры и давления и от суммарной концентрации N_0 ионов водорода и натрия в стекле.

Для э.д.с. цепи, составленной из стеклянного электрода и какого-либо вспомогательного, из (13) получается

$$E = E^0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + K a_{Na^+}). \quad (14)$$

В этом уравнении константа E^0 зависит от ψ^0 , от вспомогательных электродов (внутреннего и наружного) и от состава жидкости внутри электрода.

Уравнение (14) выражает поведение стеклянного электрода как в кислых, так и щелочных растворах в полном качественном соответствии с опытом. Действительно, при достаточно больших значе-

ниях активностей водородных ионов в растворе ($a_{H^+} \gg Ka_{Na^+}$) уравнение (14) переходит в

$$E = E^0 + \vartheta \lg a_{H^+} = E^0 - \vartheta pH. \quad (15)$$

Следовательно, при этих условиях (низкие значения pH) электрод будет обладать водородной функцией. При высоких значениях pH, значительной активности ионов натрия ($a_{H^+} \ll Ka_{Na^+}$) из (14) получается

$$E = E^0 + \vartheta \lg K + \vartheta \lg a_{Na^+} = E^0_{Na^+} + \vartheta \lg a_{Na^+}, \quad (16)$$

т. е. электрод будет обладать натровой функцией. В промежуточных условиях оба иона будут влиять на потенциал электрода соответственно уравнению (14).

При прибавлении едкого натра к воде концентрация ионов натрия и ионов гидроксила (m_{OH^-}) равна концентрации едкого натра

$$m_{Na^+} = m_{OH^-} = \frac{K_w}{m_{H^+}}.$$

Если для полуколичественных выводов пренебречь разницей между концентрациями и активностями, то

$$m_{Na^+} \approx a_{Na^+} \approx \frac{K_w}{a_{H^+}},$$

где K_w — константа диссоциации воды.

При подстановке этого выражения в (14) получается

$$E = E^0 + \vartheta \lg \left(a_{H^+} + \frac{K \cdot K_w}{a_{H^+}} \right), \quad (17)$$

откуда вместо (16) для высоких значений pH получится

$$E = E^0 + \vartheta \lg \frac{K \cdot K_w}{a_{H^+}} = E^0' + \vartheta pH. \quad (18)$$

Таким образом как при низких, так и при высоких значениях pH должен получаться прямолинейный ход кривой — $E(pH)$: с одинаковым, но противоположным по знаку наклоном, и, следовательно, кривая должна проходить через максимум. Общий вид таких теоретических кривых, изображенных на рис. 3 для различных значений K , вполне соответствует экспериментальным кривым, одна из которых изображена на рис. 1. Результаты количественной проверки теоретического уравнения (14) будут даны в третьей статье.

Константа обмена K уравнений (7), (14) и (17), играющая весьма существенную роль в теории стеклянного электрода, характеризует разницу в прочностях связи ионов натрия и водорода со стеклом по сравнению со связью их с водой в растворе, поскольку эти связи характеризуются стандартными химическими потенциалами μ^0 . Эта константа важна не только для теории стеклянного электрода, но она является также интересной физико-химической характеристикой самого стекла. Упрочнение связи ионов натрия и ослабление связи ионов водорода (образование более сильных кислот) в стекле должно вести к увеличению константы K . Такого рода изменений следует ожидать при введении в стекло полуторных окислов, о чем подробнее будет сказано в следующей статье. Порядок величины константы

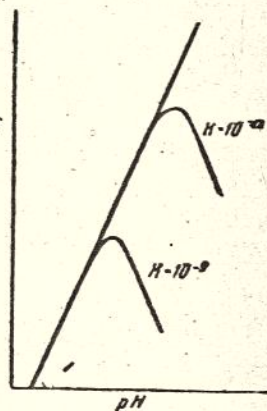


Рис. 3.

K можно определить для стекла Мак Иннеса и Доля³ следующим образом. Из уравнения (17) для точки максимума кривой $E(pH)$ (рис. 1) получается

$$-\frac{dE}{dpH} = 2,3 \cdot a_{H^+} \frac{dE}{da_{H^+}} = 0 \frac{a_{H^+}^2 - K \cdot K_W}{a_{H^+}^2 + K \cdot K_W} = 0.$$

Отсюда

$$K = \frac{a_{H^+}^2}{K_W}, \text{ или } p_K = 2(pH)_{\max} - p_{K_W}. \quad (19)$$

Максимум $-E$ для этого стекла лежит около $pH = 13$, откуда $p_K = 12$, или $K = 10^{-12}$.

Более точные расчеты констант будут даны в 3-й статье. Малая величина константы свидетельствует о большой прочности связи ионов водорода¹⁾ в стекле.

Уравнение такого же вида, как (14), было выведено Додем⁷ на основании совершенно других представлений о действии стеклянного электрода. Доль утверждает, что между стеклом и раствором не может установиться равновесия, и потенциал стеклянного электрода рассматривал как диффузионный. При этом ему пришлось сделать невероятное предположение о неизменности подвижностей ионов при переходе через границу стекло — раствор. Константа K в уравнении Доля означает отношение подвижностей ионов натрия и водорода. Недавно Доль существенным образом изменил свою точку зрения¹⁷ и вывел то же уравнение из совершенно иных представлений, воспользовавшись методом квантовой статистики, развитым Герни¹⁸ в применении к электрохимии. Эта статистическая теория Доля значительно ближе к развитой здесь термодинамической теории.

Горовиц^{13b, c}, повидимому, также вывел формулу, сходную с (14); однако о его выводе трудно судить, так как никаких деталей расчета он не приводит.

Выводы

Дана картина действия стеклянного электрода, согласно которой тонкий (но многомолекулярный) слой стекла у поверхности приходит в равновесие с раствором. При установлении этого равновесия в стекле идет обмен ионов натрия на ионы водорода, который определяется константой равновесия (константой обмена ионов), характеризующей разницу в прочностях связи ионов натрия и водорода в стекле по сравнению с раствором. На основе этой картины развита термодинамическая теория стеклянного электрода, приводящая к формуле

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K a_{Na^+}),$$

в которой E — э.д.с. стеклянного элемента, a_{H^+} и a_{Na^+} — активности ионов водорода и натрия в растворе и K — константа обмена ионов водорода и натрия.

¹⁾ Вопрос о том, что надо понимать здесь под „ионом водорода“, зависит от того, проникает ли последний в стекло в виде протона или в виде иона оксония H_3O^+ . Согласно Долю¹⁶, это должен быть ион оксония.

Это уравнение правильно выражает основные свойства стеклянного электрода. Количественная проверка этой теории будет дана в следующих статьях.

Саратов
Государственный университет
Кафедра электрохимии

Поступило в редакцию
28 апреля 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Haber u. Klemensiewicz, *Z. physik. Chem.*, **67**, 385, 1909.
2. a. W. S. Hughes, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2860, 1922; b. W. S. Hughes, *Journ. Chem. Soc., London*, 1928, 491.
3. a. Mac Innes a. M. Dole, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **1**, 57, 1929; b. Mac Innes a. M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 29, 1930; c. Mac Innes a. M. Dole, *Journ. Gen. Physiol.*, **12**, 805, 1929; d. Mac Innes a. Belcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3315, 1931; e. Mac Innes a. Belcher, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 109, 1933.
4. Рабинович и Каргин, *Журнал физич. химии*, **1**, 63, 1930; *Z. physik. Chem.*, **A 143**, 21, 1929.
5. Никольский и Евстропьев, *Журнал физич. химии*, **1**, 729, 1930; *Труды ЛОБИУА*, вып. 12, стр. 57, 1930.
6. Соколов и Пасынский, *Журнал физич. химии*, **3**, 131, 1932; *Z. physik. Chem.*, **A 160**, 366, 1932.
7. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4260, 1931.
8. a. Horovitz, *Z. Physik*, **15**, 369, 1923; b. Schiller, *Ann. Physik (IV)*, **74**, 105, 1924; c. Horovitz u. Zimmermann, *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, **11a**, 134, 355, 1925.
9. Dole, *Journ. Phys. Chem.*, **36**, 1570, 1932.
10. Michaelis, *Naturwiss.*, **14**, 33, 1926.
11. Евстропьев и Суйковская, *Труды Гос. оптич. инст.* **10**, вып. 90, 23, 1934.
12. Quittner, *Ann. Physik. (IV)*, **85**, 1745, 1928.
13. a. Horovitz, *Z. physik. Chem.*, **115**, 424, 1925; b. Horovitz, *Naturwiss.*, **19**, 397, 1931; c. Horovitz, *Nature*, **127**, 440, 1931.
14. Haber, *Ann. d. Physik*, **26**, 947, 1908.
15. Guggenheim, *Journ. phys. Chem.*, **33**, 842, 1929; **34**, 1540, 1930.
16. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3095, 1932.
17. Dole, *Journ. Chem. Physics*, **2**, 862, 1934.
18. Gurney, *Proc. Roy. Soc., A* **134**, 137, 1931; **A 136**, 376, 1932.