

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

II. ВЛИЯНИЕ БОРНОГО АНГИДРИДА И ОКИСИ АЛЮМИНИЯ
НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА

Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева

I. Введение

Задачей этой и следующей работы является экспериментальная проверка некоторых выводов, вытекающих из теории стеклянного электрода, основные положения которой были изложены в предыдущей статье¹. Весьма существенным для этой теории является вывод о переходе водородной функции стеклянного электрода в натровую при высоких значениях pH. Однако это положение нуждается в более строгом экспериментальном подтверждении, так как до настоящего времени электромоторная активность ионов натрия по отношению к стеклянному электроду, который действует в кислых и слабощелочных растворах как водородный электрод, была доказана скорее качественно, чем количественно^{2,3}. Особый интерес представляет также более детальное исследование стеклянного электрода в той переходной области значений pH, в которой он ведет себя как смешанный водородно-натровый электрод.

Согласно принятой нами теории эта переходная область значений pH зависит от константы обмена ионов натрия и водорода между стеклом и раствором, определяемой уравнением

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot N_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^+} \cdot N_{\text{H}^+}} = K,$$

где a_{H^+} и a_{Na^+} обозначают активности ионов в растворе, а N_{H^+} и N_{Na^+} — содержание этих ионов в стеклянной фазе, находящейся в равновесии с раствором. Как было показано в предыдущей статье¹, эта константа для стекла Мак Иннеса — Доля⁴ имеет порядок величины около 10^{-12} , что соответствует переходу электродной функции в области pH около 11—12 при больших концентрациях ионов натрия и около 12—13 при малых. Однако более или менее точное исследование смешанной электродной функции в таких сильно щелочных растворах затруднительно вследствие необходимости работать только с концентрированными растворами. Поэтому было желательно, кроме этого стекла, взять также и другие сорта стекла с большими значениями констант обмена K , т. е. такие стекла, в которых обмен ионов водорода на ионы натрия будет происходить с большей легкостью.

Можно ожидать, что если заменить в стекле часть SiO_2 на B_2O_3 или Al_2O_3 , то обмен ионов водорода на ионы натрия будет облегчен, потому что анионы борной и, вероятно, также и алюмокремневых кислот, повидимому, связывают ионы натрия в стекле сильнее, чем кремневая кислота. Предположение это согласуется с указанием

Р. Л. Мюллера⁵ на то, что электропроводность кремневых стекол выше, чем борных (при одинаковой концентрации ионов натрия), энергия же вырывания Na^+ -иона, вычисленная на основании температурного коэффициента электропроводности, наоборот, больше у борных стекол, чем у кремневых. В пользу нашего предположения до известной степени говорит также и большая химическая устойчивость глиноземсодержащих стекол по сравнению с чисто кремневыми¹⁾. На основании всего сказанного можно ожидать, что отклонения от водородной функции для электродов, сделанных из этих стекол, начнутся при более низких pH. Тогда должна сделаться более доступной для наблюдений та область, где электрод работает как натровый. С этим вполне согласуются наблюдения Юза⁶ и Евстропьева и Суйковской⁹, согласно которым стекла, содержащие эти полуторные окислы, дают отклонения от водородной функции в более кислых растворах.

Исходя из этих соображений, мы исследовали три сорта стекла: 1) стекло, рекомендованное Мак Иннесом и Долем и обычно употребляемое для определений pH, 2) такое же стекло, в котором часть SiO_2 заменена на B_2O_3 , и 3) с заменой части SiO_2 в первом стекле глиноземом. Все эти стекла были изготовлены по нашим указаниям заводом Лензос. Состав этих стекол приведен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ стекла	Сорт стекла	Весовые %					Молярные %				
		SiO_2	Na_2O	CaO	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	B_2O_3	Al_2O_3
1	Стекло Мак Иннеса-Доля ²⁾	72	22	6	—	—	72,2	21,4	6,4	—	—
2	Борное	64,6	20,95	5,65	8,8	—	68,2	21,4	6,4	4	—
3	Алюминиевое	66,1	21,4	5,8	—	6,7	68,2	21,4	6,4	—	4

II. Методика

Стеклянные электроды, которыми мы пользовались, изготовлялись по способу Мак Иннеса и Доля^{4,7}. Внутри электрода наливался 2N раствор KCl в 0,1 N HCl³⁾, в который погружался электрод из платиновой проволоки, покрытой Ag и AgCl.

Электродвижущая сила цепей:

и	кломельный электрод	исследуемый раствор	водородный электрод
	стеклянный электрод	исследуемый раствор	водородный электрод

¹⁾ Кроме того, на основании химических аналогий можно ожидать, что при соединении кремневой кислоты с борной и с окисью алюминия будут получаться более сильные кислоты, в которых связь протона с силикатным анионом ослаблена.

²⁾ В дальнейшем стекло Мак Иннеса — Доля мы будем называть стеклом № 1, борное — № 2 и алюминиевое — № 3.

³⁾ При выборе состава этого раствора мы руководствовались следующими соображениями: для того чтобы во время работы не изменялся знак э.д.с. цепи стеклянный

измерялась при помощи компенсационной установки, схема которой изображена на рис. 1. В качестве нуль-инструмента служил квадрантный электрометр Долежалека. Точность измерения составляла около 1 мВ (приблизительно 0,02 pH).

Для компенсации служили два магазина сопротивлений. В один и тот же стаканчик помещались оба электрода — стеклянный и водородный. С помощью сифона и промежуточного сосуда исследуемый раствор соединялся с каломельным электродом. Измерения потенциалов стеклянного электрода против водородного или каломельного против водородного (а иногда для проверки и каломельного против стеклянного) можно было благодаря переключателям производить непосредственно одно за другим в любой последовательности.

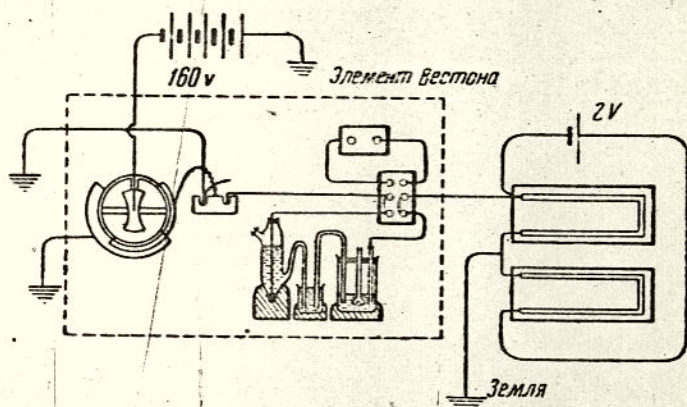


Рис. 1.

Для проверки стеклянного электрода потенциал определялся в начале и в конце каждого опыта в одном и том же буферном растворе (обычно растворе Вейбеля, имеющем pH — 2,04).

III. Экспериментальные данные и их обсуждение

Прежде всего, для получения общей характеристики всех трех стекол, были проведены простые опыты титрования разбавленной буферной смеси (смесь 0,01 N фосфорной, борной и уксусной кислот) раствором NaOH.

Добавление к воде буфера вызвано тем, что мы хотели иметь возможность исследовать равномерно весь интервал pH, от сильно кислых до сильно щелочных растворов. Присутствие буфера позволяло нам получать устойчивые значения pH в области 4—10, для которой отсутствуют данные у авторов, изучавших кривые титрования без буфера^{2,8,9}. В то же время концентрация буфера в наших опытах была настолько мала, что в сильно щелочной области образование натровых солей буферных кислот не сказывалось заметным образом на концентрации ионов натрия, которая поэтому в случае стекла № 1 при pH около 12,5 и выше могла считаться равной концентрации едкого натра.

электрод / каломельный электрод, желательно иметь по возможности большую концентрацию ионов Cl^- и H^+ внутри электрода; но большая концентрация HCl дает неустойчивую э.д.с. (повидимому, вследствие взаимодействия соляной кислоты с серебром электрода). Применяемая нами смесь 0,1 N HCl + 2 N KCl, как показал опыт, является вполне удовлетворительной.

Ход полученных нами кривых представлен на рис. 2. Пунктирная прямая линия на рис. 2 соответствует изменению потенциала стеклянного электрода идеальной водородной функцией. Для стекла № 1 Мак Иннеса практически до $\text{pH} = 11$ изменение потенциала совпадает с изменением потенциала водородного электрода (рис. 2, кривая 1). Максимум кривой лежит при значении pH около 13. Для борного стекла (кривая 2) общий вид кривой тот же, но отклонения начинаются много раньше (как мы и ожидали): они вполне заметны уже при $\text{pH} = 7$, максимум расположен около $\text{pH} = 11,5$. Для алюминиевого стекла отклонения от показаний водородного электрода начинаются уже в сильно кислой области, а максимум кривой лежит около $\text{pH} = 11$. В случае стекол № 2 и 3 максимум имеет иное значение, чем в случае стекла № 1, так как он лежит в области, где концентрация ионов натрия в титруемом растворе значительно больше концентрации свободного едкого натра. Следует заметить, что для алюминиевого стекла ход кривых довольно сильно зависит от продолжительности работы электрода.

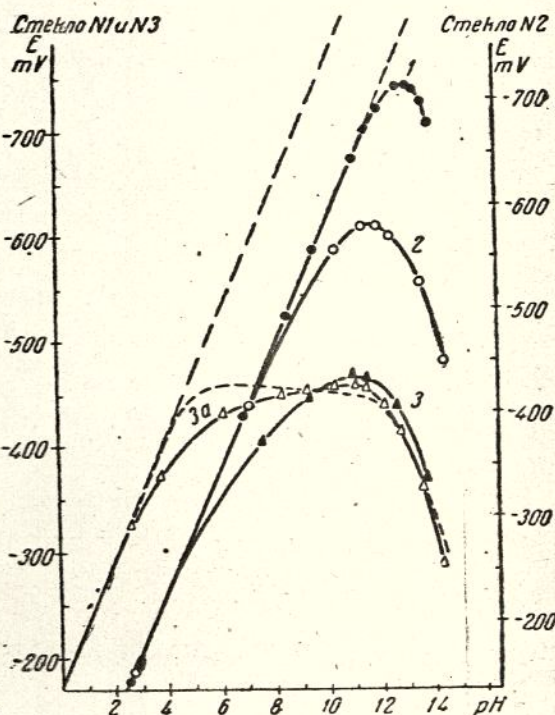


Рис. 2. Кривые титрования едким натром со стеклянным электродом. Кривая 1 — стекло № 1; кривая 2 — стекло № 2; кривая 3 — стекло № 3; кривая 3а — стекло № 3, свежесготовленный электрод
 теоретическая кривая, соответствующая кривой 3а при $K = 7 \cdot 10^{-4}$
 - - - - - теоретическая прямая водородного электрода

Такого же вида кривые получались и для других экземпляров электродов.

В соответствии с принимаемой нами теорией мы можем объяснить это тем, что поверхностный слой стекла, содержащего Al_2O_3 , медленнее приходит в равновесие с водой, чем у двух других стекол, что согласуется с большей химической устойчивостью глиноземсодержащих стекол. Поэтому кривую 3 (рис. 2) мы считали основной для этого сорта стекла, предполагая, что она соответствует установившемуся равновесию между раствором и поверхностным слоем.

Приведенные на рис. 2 кривые показывают, что при переходе от стекла № 1 к № 2 и затем к № 3 смена водородной электродной функции на натровую — переход кривой через максимум — происходит более легко (т. е. при более низких значениях pH и при более низких концентрациях ионов натрия), что подтверждает высказанное нами

в начале этой статьи предположение, что в борном и глиноземном стеклах водородные ионы связываются менее прочно, чем в чистом силикате, а ионы натрия — более прочно.

Влияние других ионов

Желая проследить отмеченное в литературе^{4,6,10,11} влияние на стеклянный электрод других катионов, кроме Na^+ , мы исследовали поведение стеклянного электрода в присутствии ионов Li^+ , K^+ и Ba^{++} .

Полученные нами кривые титрования едким литием приведены на рис. 3. В соответствии с данными Юза⁶ и Соколова и Пасынского¹¹ они очень похожи на кривые для едкого натра. Максимум для стекла № 1 лежит почти при том же значении pH, как и в случае NaOH . Это означает, что для иона лития разница в прочности его связи со стеклом и с раствором приблизительно такая же, как и для иона натрия (константы обмена с ионом водорода для них почти одинаковы). Кривая 1а на рис. 3 изображает результаты титрования 1,5 молярного раствора хлористого лития 1,5-молярным едким литием. Основанные на этой кривой расчеты экспериментальных данных для стекла № 2, аналогичные тем, которые будут приведены в следующей статье для ионов натрия, приводят к заключению, что и в этом стекле константа обмена для ионов лития мало отличается от константы для ионов натрия. Оба эти стекла, поэтому, приобретают литиевую электродную функцию почти в той же области pH, что и натровую.

Отсюда, в соответствии с известными опытами по электролизу стекол, следует, что ионы лития

могут так же свободно проникать в натровое стекло, как и ионы натрия. Это возможно благодаря тому, что ион лития (негидратированный) по размерам меньше иона натрия (по Гольдшмидту радиус иона лития около $0,78 \text{ \AA}$, а иона натрия — $0,98 \text{ \AA}$).

В связи с этим становится понятным, что ионы K^+ и Ba^{++} , более крупные, чем ион натрия (радиусы их по Гольдшмидту соответственно равны $1,33$ и $1,43 \text{ \AA}$), в натровом стекле дают меньшие отклонения от водородной функции, так как не имеют возможности свободно проникать внутрь стекла и вытеснять из него ионы водорода. Эти выводы вполне согласуются с результатами работ Соколова и Пасын-

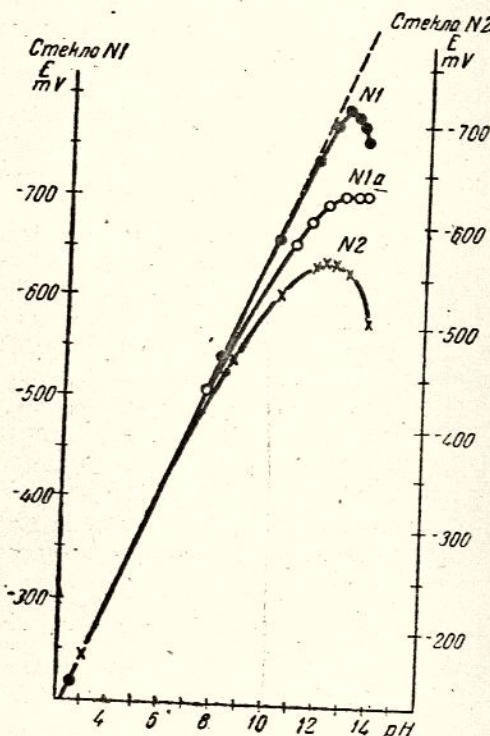


Рис. 3. Титрование едким литием. Кривая 1 — стекло № 1 (при переменной концентрации ионов Li^+); кривая 1а — стекло № 1 (при постоянной концентрации ионов Li^+ , равной $1,5 \text{ M}$); кривая 2 — стекло № 2 (при переменной концентрации Li^+)

ского¹¹, а также Юза⁶ и Доля³. Соколов и Пасынский исследовали стекла, содержащие Li, Na и K, и показали, что максимумы на кривых, аналогичных изображенным на рис. 2, способны давать только те катионы, которые по размерам своим меньше или равны катиону, содержащемуся в стекле. Так, стекло, содержащее в своем составе K⁺, дает максимум в растворах Li⁺, Na⁺ и K⁺, но не дает его в растворах Rb⁺ и Cs⁺, а литиевое стекло дает максимум только с LiOH. Однако приводимые ниже опыты показывают, что действие таких более крупных катионов, особенно калия, оказывается более сложным, чем мы ожидали на основании этой простой схемы. Приводимые ниже опыты по изучению влияния ионов Ba⁺⁺ и K⁺ носят ориентировочный характер.

На стекло № 1 ион Ba⁺⁺ не оказывает почти никакого влияния. Электрод, опущенный в насыщенный раствор Ba(OH)₂ (рН — около 13,2), дает в большинстве случаев совершенно то же значение потенциала против водородного электрода, как и в растворе Вейбеля (рН = 2,04).

Гораздо более неожиданным оказалось влияние ионов калия. В растворах едкого калия, как и в едком барите, для стекла № 1 отклонения от водородной функции очень невелики. Но, кроме того, обнаружилось, что и ионы натрия в присутствии едкого кали оказывают меньшее действие на потенциал электрода; при прибавлении к раствору едкого кали раствора, содержащего Na⁺, потенциал электрода почти не изменяется. Этим влияние калия не ограничивается. После того, как электрод простоял некоторое время в растворе едкого кали и был сполоснут дистиллированной водой, он показал в растворе едкого натра значительно меньшее отклонение от водородной функции, чем до действия едкого кали. Это „последствие“ едкого кали лишь очень медленно уменьшалось при стоянии электрода в едком натре и исчезло только после продолжительного промывания электрода в соляной кислоте.

ТАБЛИЦА 2
Влияние ионов калия на потенциал
стеклянного электрода
Стекло № 1

Растворы	рН	э. д. с. цепи стекл. электрод/водород- ный электрод в mV ¹⁾
1. Раствор Вейбеля .	2,04	215
2. 5 M (NaOH + NaCl) до действия KOH	13,62	366
3. KOH 1 M	13,58	223,5
4. 5 M (NaOH + NaCl) (после KOH)	13,62	294
5. То же через 5 час.	13,62	317
6. 5 M (NaOH + NaCl) после промывки в HCl	13,62	374

¹⁾ Если электрод ведет себя как водородный, то эта разность потенциалов остается неизменной и равной 215 mV.

Для объяснения этих опытов мы можем допустить, что хотя ионы калия и не могут свободно двигаться внутри стекла, но все же, проникая частично в самый поверхностный слой его, они затрудняют последующий обмен ионов натрия вследствие своей малой подвижности в стекле. Это подтверждается также и тем, что если в раствор едкого натра сначала ввести стеклянный электрод и дождаться установления равновесия, а потом прибавить в раствор KCl , то потенциал не меняется. Тут, повидимому, ионы Na^+ уже находятся в равновесии с поверхностным слоем стекла, и введенный K^+ ничего не изменяет. Возможная адсорбция ионов K^+ в наружной обкладке двойного слоя на потенциал электрода влиять не может.

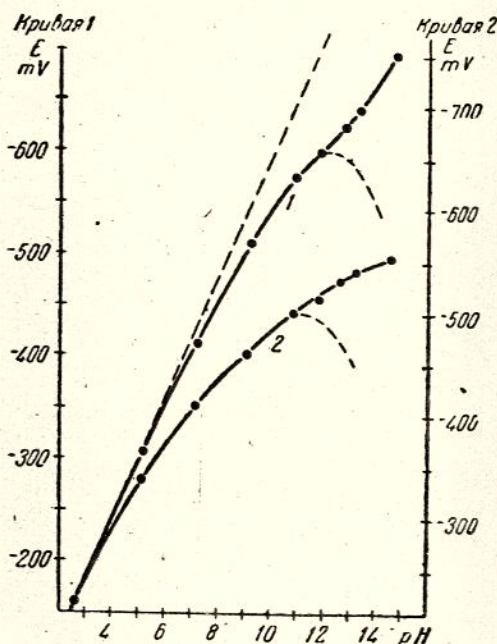


Рис. 4. Титрование едким кали. Кривая 1 — стекло № 2; кривая 2 — стекло № 3. --- ход кривых с $NaOH$ при титровании едким натром

Стекла № 2 и 3 иначе реагируют на присутствие ионов K^+ и Ba^{2+} . Последние в большей мере влияют на потенциал, чем в случае № 1. В растворах KOH или $Ba(OH)_2$ наблюдаются значительные отклонения от водородной функции, особенно для стекла, содержащего Al . Для обоих стекол в случае прибавления едкого кали сначала кривая имеет почти такой же ход, как и при титровании едким натром; но несколько не доходя до точки максимума кривой для едкого натра, калиевая и натровая кривые резко расходятся в разные стороны (рис. 4). Опыты с $Ba(OH)_2$ дали сильно колеблющиеся результаты, но общий характер кривых — тот же, что и для едкого кали. Для выяснения причин такого действия $Ba(OH)_2$ и KOH на стекла № 2 и 3 необходимы дальнейшие исследования. Возможно, что здесь играют роль небольшие примеси ионов натрия, попадавших в наши опыты в раствор при титровании.

В этих стеклах, как и в первом, наблюдается некоторое последствие ионов калия, хотя и в меньшей степени. Постоянные значения потенциалов в этом случае не устанавливаются, что указывает, повидимому, на непрерывный медленный процесс вхождения ионов K в стекло и вытеснения их обратно.

Для изучения действия ионов калия, мы сделали попытку искусственно ввести ионы K^+ в стекло путем электролиза. Электроды в качестве катодов были подвергнуты электролизу в 2 М растворе KOH при напряжении 40 В. Электроды из стекла № 1 и 2, предварительно проверенные в растворе Вейбеля и в растворе $NaOH$, были оставлены под током в продолжение 16 час. После этого измерялся потенциал против водородного электрода в растворах KOH различной концентрации. Оказалось, что электроды после электролиза в значительной степени приобрели калиевую функцию.

В табл. 3 приведены данные для стекла № 1 после электролиза, из которых видно, что разность потенциалов между стеклянным и

каломельным электродами в различных растворах едкого кали того же порядка, как и в растворах едкого натра; однако максимума потенциала на кривых титрования в этом случае не получается. Для стекла же № 2 непосредственно после электролиза мы получили в этих условиях вполне определенный максимум (при рН около 13—13,5).

ТАБЛИЦА 3

Влияние электролиза

Стекло № 1

Электрод	Измеряемый раствор	рН	Э. д. с. цепи ст./водор. mV	Э. д. с. цепи ст./калом. mV
До электролиза	Раствор Вейбеля	2,04	171	199
	NaOH 5 M	14,01	632	431
После электролиза	KOH 0,1 M	12,74	467	523
	KOH 0,5 M	13,31	486	537
	KOH 1,0 M	13,56	496	541
	KOH 5,0 M	14,33	535	548

Выводы

1. Исследована зависимость потенциала стеклянного электрода от рН при прибавлении раствора едкого натра к воде для трех сортов стекол: 1) стекло Мак Иннеса — Доля, 2) стекло, содержащее около 9% борного ангидрида, и 3) стекло, содержащее 6,7% окиси алюминия.

2. Присутствие в стекле борного ангидрида и, особенно, окиси алюминия вызывает появление более значительных отклонений от водородной электродной функции, которые начинаются при более низких значениях рН. Согласно теории, изложенной в 1-й статье, это означает, что присутствие в стекле полуторных окислов затрудняет обмен ионов натрия, содержащихся в стекле, на ионы водорода из раствора. Такое действие полуторных окислов может быть объяснено упрочнением связи ионов натрия со стеклом и ослаблением связи ионов водорода (образование более сильных кислот).

3. Полученные кривые качественно подтверждают появление натровой электродной функции у стеклянных электродов при высоких значениях рН.

4. Ионы лития оказывают на все стекла такое же влияние, как и ионы натрия.

5. Ионы калия мало влияют на потенциал электродов в случае стекла Мак Иннеса и сильнее — в случае стекол, содержащих полуторные окислы.

6. Предварительное пребывание стеклянного электрода в растворе едкого кали вызывает „последствие“ ионов калия, заключающееся в том, что после этого ионы натрия оказывают на электрод меньшее

влияние, чем обычно. Это последствие полностью устраняется лишь после продолжительной обработки электродов соляной кислотой.

7. Ионы бария почти не оказывают влияния на потенциал стеклянных электродов.

Ленинград
Государственный университет
Химический институт
Саратов
Государственный университет
Кафедра электрохимии

Поступило в редакцию
28 апреля 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журнал физич. химии, 10, 495, 1937.
2. Horgovitz, Z. Physik, 15, 384, 1923.
3. Dole, Journ. Am. Chem. Soc.; 53, 4260, 1931.
4. Mac Innes a. Dole, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 23, 1930.
5. Р. Л. Мюллер, Журнал физич. химии, 6, 616, 1935.
6. Hughes, Journ. Chem. Soc., 1928, 491.
7. Никольский и Евстропьев, Журнал физич. химии, 1, 729, 1930.
8. Schiller, Ann. d. Physik, 74, 105, 1924.
9. Евстропьев и Суйковская, Труды Гос. оптич. инст., 10, вып. 90, 23, 1934.
10. Dole, Journ. phys. Chem., 36, 1570, 1932.
11. Соколов и Пасынский, Журнал физич. химии, 3, 131, 1932; Z. physik. Chem., A. 160, 366, 1932.