

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ОБМЕННОЙ ПРИРОДЫ ПОТЕНЦИАЛА СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Б. П. Никольский и Е. А. Матерова

Исходя из представления об обмене ионов натрия в стекле на ионы водорода раствора, одним из авторов статьи [1] выведено уравнение для потенциала стеклянного электрода, объясняющее его водородную функцию и отступления от этой функции в зависимости от состава раствора:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \vartheta \lg (a_{\text{H}^+} + k a_{\text{Na}^+}). \quad (1)$$

Здесь k — константа обмена, определяемая равенством:

$$k = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot N_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^+} \cdot N_{\text{H}^+}}, \quad (2)$$

$$\vartheta = \frac{RT}{F} \cdot 2,303.$$

ε — потенциал стеклянного электрода; ε_0 — константа, зависящая от вспомогательных электродов и от состава жидкости внутри электрода; a_{Na^+} и a_{H^+} — активности ионов натрия и водорода в растворе; N_{H^+} и N_{Na^+} — концентрации соответствующих ионов в стекле. Величина константы обмена k характеризует разницу в относительной прочности связи ионов натрия и водорода в стекле по сравнению с раствором и определяет границу рН, ниже которой стеклянный электрод ведет себя как водородный. Уравнение (1) выведено на основании предположения о том, что в обмене ионов участвует тонкий мономолекулярный слой стекла, который находится в равновесии с раствором.

Если стеклянный электрод находится в растворе ионов лития, то потенциал его определяется активностью водородных и литиевых ионов и константой обмена $k' = \frac{a_{\text{H}^+} N_{\text{Li}^+}}{a_{\text{Li}^+} N_{\text{H}^+}}$ ионов водорода стекла на ионы лития из раствора:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \vartheta \lg (a_{\text{H}^+} + k' a_{\text{Li}^+}). \quad (1a)$$

В щелочной среде, где концентрация водородных ионов ничтожно мала, потенциал стеклянного электрода определяется только активностью литиевых ионов и электрод приобретает металлическую литиевую функцию. По данным Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой [2] максимум на кривой ε — рН, полученной со стеклянным электродом для едкого лития, лежит почти при том же рН, как и в случае едкого натра. Это указывает на то, что константа обмена ионов натрия и водорода близка к величине константы обмена ионов лития и водорода.

Экспериментальная проверка [2] подтвердила уравнения (1) и (1a) и тем самым косвенно подтвердила представление о том, что механизм действия стеклянного электрода теснейшим образом связан с обменом катионов в поверхностном слое стекла.

Указание на то, что в основе действия стеклянного электрода лежит обмен ионов, дают также работы Хаугарда [3], который показал, что между потенциалом стеклянного электрода и поглощением водородных ионов стеклом имеется определенная зависимость. Поскольку водородные ионы являются в кислых растворах электромоторно-активными, потенциал стеклянного электрода при $a_{H^+} = \text{const}$ должен меняться пропорционально изменению логарифма концентрации поглощенных стеклом водородных ионов:

$$e = \vartheta \lg N_{H^+} + \text{const.} \quad (3)$$

Это соотношение Хаугард пытался подтвердить опытным путем. Свеже-приготовленные стеклянные электроды погружались в титрованные растворы соляной кислоты. Наблюдалось изменение потенциала электрода и содержания свободной соляной кислоты во времени. Результаты опытов находятся в соответствии с уравнением (3). Количество поглощенных ионов водорода определялось по количеству нейтрализованной соляной кислоты. Такое подтверждение обменной природы потенциала стеклянного электрода не может считаться достаточным, так как, во-первых, оно не прямое; во-вторых, на результаты могла оказать влияние растворимость стекла.

Более убедительные результаты по обмену ионов на стеклянной поверхности получены в работе Хенсли, Ланга, Вилларда [4]. Авторы применили метод радиоактивных индикаторов и показали, что поглощение стеклом иона натрия зависит от времени взаимодействия стекла с раствором и от pH. Опыты проведены на мягком стекле состава: SiO_2 — 72,7%; Na_2O — 12%, CaO — 9,0%, MgO — 3,8%, R_2O_3 — 1,4%, K_2O — 0,13%. В их опытах наблюдалось проникновение ионов натрия в стекло путем обмена на глубину до 10 молекулярных диаметров (слоев). Количество поглощенных ионов натрия увеличивалось с возрастанием pH. Авторы также показали, что ионы цезия значительно хуже поглощаются стеклом, чем ионы натрия. Это исследование не имело целью связать обмен ионов с электродными свойствами стекла, но результаты его представляют несомненный интерес в том отношении, что вхождение ионов натрия в стекло констатировано непосредственными опытами, хотя и не для электродного стекла.

Большой интерес для рассматриваемого нами вопроса представляют работы ряда исследователей [5], в особенности С. А. Соколова и А. Г. Пасынского [6], в которых изучалось влияние природы ионов, входящих в состав стекла, на отклонение стеклянного электрода от водородной функции в растворах, содержащих различные катионы. Опыты С. А. Соколова и А. Г. Пасынского указывают на определенную связь между отклонениями потенциала стеклянного электрода в щелочных растворах и размером ионов. В литиевых стеклах резкие отступления от водородной функции вызываются ионами лития; ионы натрия и калия вызывают в этих стеклах лишь небольшие отступления. В натриевых стеклах большие отступления вызываются ионами лития и натрия, а в калиевых — ионами лития, натрия и калия. Величина отклонения зависит также от концентрации соответствующего иона в растворе. Эти экспериментальные факты с точки зрения теории обмена ионов в стеклах могут быть объяснены следующим образом. Ионы натрия и ионы лития легко проникают в натриевое стекло: ионы калия и бария, более крупные, чем ионы натрия, не могут свободно проникать внутрь этого стекла. В литиевое стекло способны проникать только ионы лития, в то время как в калиевое стекло легко могут проникать на место ионов калия ионы натрия и лития, имеющие меньшие размеры.

Таким образом, обменная природа стеклянного электрода подтверждается косвенными экспериментальными данными, указывающими на связь электродного процесса с проникновением ионов из стекла в раствор, и обратно.

Весьма существенным для теории стеклянного электрода, основанной на представлении об обмене ионов, было бы прямое экспериментальное доказательство обмена водородных и металлических ионов между электродным стеклом и раствором в соответствии с указанными выше особенностями в поведении различных катионов. Этому вопросу и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Исследование обмена ионов в стекле потенциометрическим методом

Изучение обмена ионов в стекле, как было выяснено предварительными опытами, связано с большими методическими трудностями. Эти трудности обусловлены тем, что проникновение ионов в глубь стеклянной фазы происходит крайне медленно и процесс обмена ионов осложняется растворением стекла, количество же обменных катионов сравнительно невелико. Вначале была сделана попытка определить обмен ионов водорода на ионы натрия и другие ионы методом потенциометрического титрования. Для этого проводилось титрование водно-солевой суспензии стеклянного порошка соответствующей щелочью и кривые титрования сравнивались с кривыми титрования того же раствора, полученными при отсутствии стекла. Если единственным процессом при взаимодействии стекла с растворами является обмен ионов, то по отступлению кривой титрования в присутствии стеклянного порошка от кривой титрования без стекла можно определить поглощение ионов стеклом.

Кривые титрования были получены методом отдельных проб, так как непосредственное титрование в присутствии одной и той же навески стекла, как показали предварительные опыты, не может быть проведено вследствие медленности установления равновесия в такой системе*.

Отдельные пробы для снятия кривой титрования готовились следующим образом: в стеклянные баночки на 100 мл брались навески стеклянного порошка по 3 г и к ним приливались определенные объемы растворов соли соответствующего металла (NaCl , KCl , BaCl_2), дистиллированной воды и соответствующей щелочи (NaOH , KOH , Ba(OH)_2). Общий объем жидкости в каждой баночке всегда был равен 50 мл, а концентрация ионов металла сохранялась постоянной, равной 0,1 N или 1 N. Баночки в течение часа встряхивались на механической болталке. Через сутки и затем через трое суток производились измерения pH в жидкости в присутствии твердой фазы при помощи водородного электрода.

Для опытов были взяты следующие стекла:

Таблица 1

№ стекла	Состав стекол в весовых процентах								Константа обмена k	Примечание
	SiO_2	Na_2O	CaO	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O		
1	72	22	6	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-12}$	Стекло Мак-Иннеса
2	64,6	20,9	5,6	8,8	—	—	—	—	$6 \cdot 10^{-9}$	Стекло борное*
3	67,9	9,58	8,63	2,68	4,01	0,27	0,52	6,33	—	» «Дружная горка» № 23

* Электродные свойства стекла № 2 (борного), использованного в этой работе, исследованы В. П. Никольским и Т. А. Толмачевой [2]. Было найдено, что присутствие борного ангидрида вызывает появление более значительных отклонений от водородной функции, чем для электродного стекла № 1 в соответствии с приведенными в табл. 1 значениями констант обмена.

Подготовка стекла для опытов производилась следующим образом: стеклянный порошок получался растиранием кусочков соответствующего стекла в агатовой ступке и просеиванием через сита. Для опытов применялись порошки с частицами диаметром от 10 до 50 μ . Порошки стекла длительно обрабатывались 0,1 N соляной кислотой и отмывались от иона хлора водой (H — стекло).

* Подробности, касающиеся этой методики, см. [7].

Результаты опытов на стекле № 1 с различными катионами для 0,1 N растворов соли представлены на рис. 1. На оси ординат отложены величины pH, на оси абсцисс миллиэквиваленты прибавленной щелочи. Кривые, обозначенные 0, являются кривыми титрования раствора соли (в отсутствие стеклянного порошка); кривые 1 и 2 представляют кривые титрования того же раствора в присутствии стеклянного порошка, полученные через сутки (1) и через трое суток (2).

Наибольшие отклонения кривых 1 и 2 от 0-кривой наблюдаются для ионов натрия. Кривые для ионов калия показывают значительно меньшие отступления, а для ионов бария — совсем незначительные. Характерно,

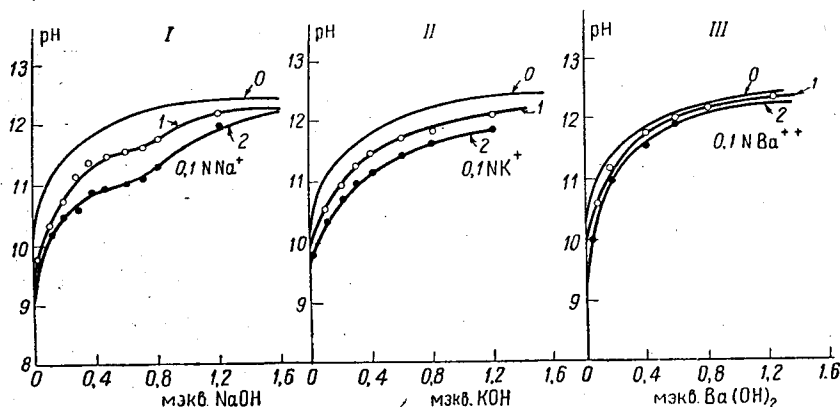


Рис. 1. Кривые титрования в присутствии стекла № 1: I — 0,1 N NaCl едким натром; II — 0,1 N KCl едким кали; III — 0,1 N BaCl₂ едким баритом. 0 — кривые титрования раствора соли в отсутствие стеклянного порошка; 1 — кривые титрования того же раствора в присутствии стеклянного порошка, полученные через сутки; 2 — полученные через трое суток

что кривые титрования для ионов натрия дают перегибы в интервале pH 10,5—12,0. Этот факт может служить указанием на то, что в этой области в основном и совершается обмен ионов водорода из стекла на щелочные ионы из раствора в соответствии с теорией стеклянного электрода. Однако вследствие того, что растворение стекла оказывает весьма существенное влияние на результаты потенциометрического титрования, это заключение не может считаться вполне достоверным. О растворимости стекла можно судить по количеству SiO₂ в растворах после взаимодействия их со стеклом. В табл. 2 сопоставлены результаты определения кремневой кислоты колориметрическим методом в растворах, служивших для получения кривых титрования, изображенных на рис. 1.

Таблица 2

Растворимость стекла № 1 в 0,1 N растворах калиевых и натриевых солей в зависимости от pH

0,1 N KCl			0,1 N NaCl		
№ пробы	pH	количество м-молей SiO ₂ в растворе	№ пробы	pH	количество м-молей SiO ₂ в растворе
1	9,65	0,21	1	9,96	0,20
2	10,04	0,24	2	10,20	0,23
3	11,48	0,25	3	10,85	0,24
4	12,20	0,28	4	10,80	0,25
5	12,39	0,31	5	12,32	0,28

Данные табл. 2 указывают на то, что растворимость стекла в присутствии ионов натрия в наших опытах оказалась даже несколько меньше, чем в присутствии ионов калия. Следовательно, наличие перегиба на натриевых кривых и отсутствие его на калиевых нельзя объяснить различием в растворимости стекла. Таким образом различный ход кривых для ионов натрия и ионов калия находится в соответствии с данными для зависимости потенциала стеклянного электрода от pH в присутствии этих ионов.

Еще более значительная разница в характере взаимодействия ионов натрия и калия со стеклом № 1 наблюдается на кривых титрования в присутствии стеклянного порошка для однонормальных концентраций этих ионов в растворе. На рис. 2 сопоставлены кривые титрования после суточного взаимодействия стеклянного порошка с раствором для 1 N концентрации ионов калия (кривая 1) и 1 N концентрации ионов натрия (кривая 2). Кривая для иона натрия значительно сдвинута вправо по сравнению с кривой для ионов калия и в интервале $\text{pH} = 10,5-11,5$ дает перегиб, связанный, очевидно, с интенсивным поглощением ионов натрия.

Следующая серия опытов была проведена на стекле № 2 (борное). Стекло № 2 по электродным свойствам отличается тем, что для него отступления от водородной функции начинаются при более низких pH. Константа обмена этого стекла приблизительно в 100 раз больше, чем константа обмена для стекла № 1. Это означает, что ионы натрия борным

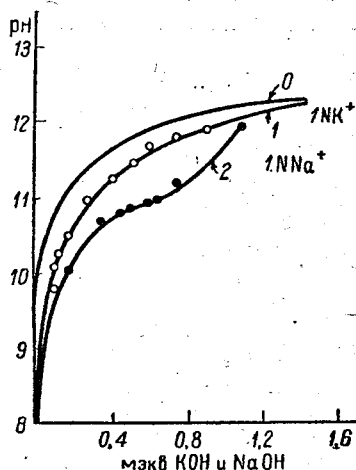


Рис. 2. Кривые титрования 1N KCl и 1N NaCl соответствующей щелочью, полученные через сутки

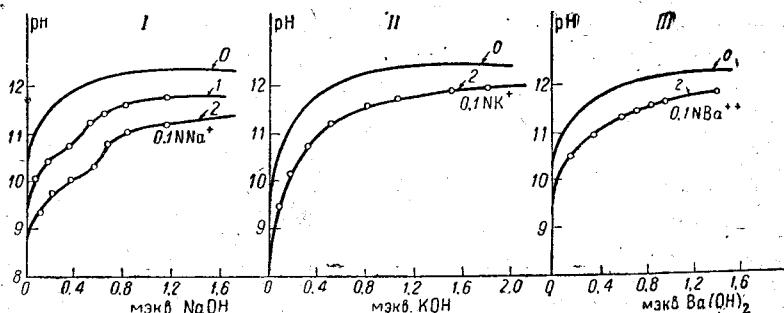


Рис. 3. Кривые титрования в присутствии стекла № 2: I — 0,1N NaCl едким натром; II — 0,1N KCl едким кали; III — 0,1N BaCl₂ едким баритом. Обозначения кривых 0, 1 и 2 — те же, что и на рис. 1

стеклом поглощаются значительно сильнее, чем стеклом № 1 (по сравнению с ионами водорода). Результаты опытов на стекле № 2 представлены на рис. 3. Обозначения кривых те же, что на рис. 1. В случае стекла № 2 также наблюдается качественное различие между кривой титрования стеклянной суспензии едким кали и едким натром. Перегиб на натриевой кривой для стекла № 2 наблюдается в соответствии с значениями констант обмена при более низких pH (9-11), чем для стекла № 1.

В качестве стекла, не обладающего водородной функцией, было исследо-

вано стекло «Дружная горка» № 23 (стекло № 3). Результаты титрования едким натром и баритом стекла № 3 при постоянной 0,1 *N* концентрации металлических ионов в растворе дали совершенно отличную от стекол № 1 и 2 картину. Кривые титрования стекла № 3 изображены на рис. 4. Из рис. 4 можно видеть, что кривые титрования стеклянной суспензии практически совпадают и для ионов натрия и для ионов бария с кривыми титрования растворов солей без стеклянного порошка, т. е. с точки зрения развитых выше представлений стекло № 3 не обнаруживает заметного ионного обмена и не обладает, как известно, водородной функцией.

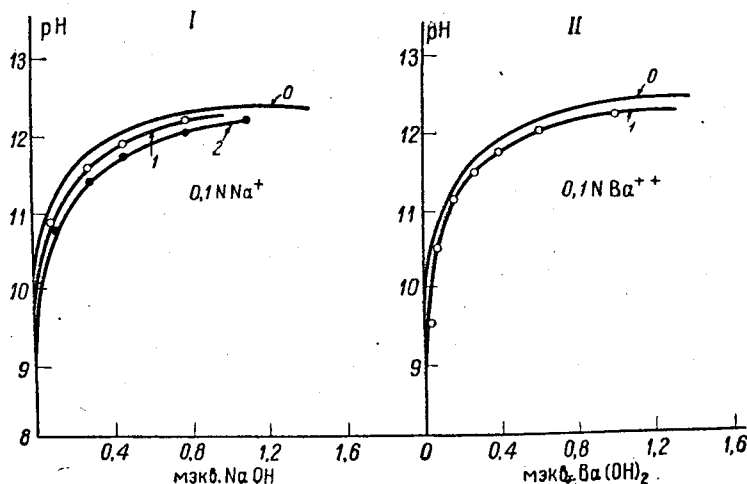


Рис. 4. Кривые титрования в присутствии стекла № 3. I — 0,1*N* NaCl едким натром; II — 0,1*N* BaCl₂ едким баритом. Обозначения кривых 0, 1 и 2 — те же, что на рис. 1

Таким образом, потенциометрические опыты позволяют сделать только качественные выводы об обмене ионов на стеклах, и хотя эти выводы не могут считаться вполне надежными, они хорошо согласуются с данными по электродным свойствам стекол. Поэтому результаты потенциометрических опытов представляют известный интерес для теории стеклянного электрода.

Исследование обмена ионов в стеклах аналитическим методом

Более надежные результаты по обмену ионов в стеклах были получены аналитическим методом. Этот метод дает возможность судить о поглощении на основании изменений концентраций в растворе и твердой фазе тех ионов, которые не входят в состав стекла и, следовательно, в этом случае растворимость стекла не оказывает влияния на поглощение. Для аналитических опытов были использованы два сорта стекла: обычное электродное (№ 1) и борное (№ 2).

Стеклянный порошок предварительно обрабатывался 0,2 *N* HCl и отмывался водой от избытка кислоты. Опыты проведены двумя методами.

Метод динамический. Навески по 5 г стеклянного порошка помещались в закрытые воронки с пористыми стеклянными фильтрами и через воронку пропускался медленным током (1 мл в минуту) 0,1 *N* раствор соли (LiCl, KCl или BaCl₂), к которому добавлялось определенное количество соответствующей кислоты или щелочи. pH раствора определялся водородным электродом. Через каждую навеску пропускалось в течение 3—4 дней по 1,5 л раствора. После этого стеклянный порошок отмывался

от ионов хлора минимальным количеством воды (50 мл). Затем поглощенные ионы металла вытеснялись из стеклянного порошка 0,1 *N* раствором HCl (400—500 мл). Фильтрат собирался, упаривался и в нем определялось количество вытесненного из стекла иона лития, калия или бария. Литий определялся в виде Li_2SO_4 (отделение от натрия производилось амиловым спиртом), калий в виде KClO_4 , барий в виде BaSO_4 .

Метод статический. Основные опыты были проведены статическим методом, в котором количество поглощенного иона определялось по изменению концентрации раствора после взаимодействия со стеклом. К навескам стеклянного порошка по 5—10 г приливалось 50 мл 0,1 *N* раствора LiCl, KCl или BaCl_2 с добавлением различных количеств соответствующей щелочи. По прошествии 5 суток раствор отделялся от стекла и в нем производилось определение pH и концентрации поглощенного иона. Поглощенное количество иона определялось по разности содержания ионов в исходном и равновесном растворах. Как правило, данные динамических и статических опытов совпадали в пределах точности до 10%.

Результаты статических опытов для стекла № 1 приведены в табл. 3 и на рис. 5 (кривые *a*, *б* и *в* соответственно для лития, калия и бария), где поглощенное количество представлено как функция pH раствора. В кислой и слабощелочной области примерно до $\text{pH} = 10$ поглощенное количество ионов лития (g_{Li^+}) составляет 0,02—0,03 м.-экв./г. При увеличении pH до 13 g_{Li^+} возрастает более чем в 10 раз (0,3 м.-экв./г.) Можно было ожидать, исходя из электродных свойств стекла, что при pH 13—14 поглощенное количество ионов лития должно достигать предельного значения, соответствующего адсорбционному насыщению, и кривая должна пойти параллельно оси абсцисс. Однако в наших опытах равновесие между раствором и всей толщей стеклянной фазы установиться не могло, хотя поверхностный слой стекла и находился в равновесии с раствором. Поэтому процесс проникновения ионов в более глубокие слои стеклянной фазы не прекращался за время опыта, чем, быть может, можно объяснить отсутствие насыщения в этих опытах. Ионы калия поглощаются стеклянным порошком значительно хуже, чем ионы лития. Что касается ионов бария, то табл. 3 и рис. 5 показывают, что поглощенное количество ионов бария весьма невелико (около 0,04 м.-экв./г) и почти не изменяется при увеличении pH.

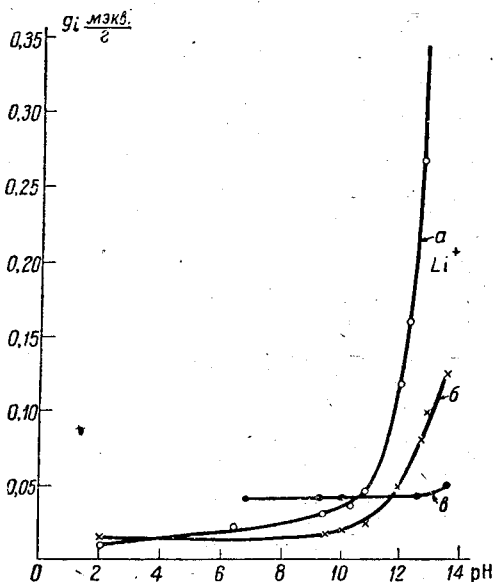


Рис. 5. Зависимость количества поглощенного иона (g_i) стеклом № 1 от pH раствора. Кривая *a* — для иона лития; кривая *б* — для иона калия; кривая *в* — для иона бария

Аналогичные аналитические опыты по исследованию поглощения ионов лития и калия в зависимости от pH проведены для стекла № 2 (борного). Результаты даны в табл. 4 и на рис. 6. Для этого стекла также наблюдается вполне определенная зависимость поглощенного количества от pH. В кислой среде стекло № 2 практически не поглощает ионов лития и калия из раствора, но в области pH 7—9 для ионов лития и от pH 10—11 для ионов калия это поглощение становится заметным и быстро увеличивается при возрастании pH. Ионы калия при высоких pH поглощаются значительно хуже, чем ионы лития. Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что борное стекло при равных значениях pH обладает по сравнению с электрод-

ным стеклом № 1 большей поглощательной способностью по отношению к металлическим ионам*.

Таким образом, как это и предполагается в теории стеклянного электрода, ионы лития практически не поглощаются при низких рН и заметно поглощаются при высоких рН. Для стекла № 1 заметное поглощение ионов лития начинается в области рН 9—10 и для стекла № 2 в области рН 7—9; выше этих значений рН поглощение резко возрастает. Примерно в этой же области значений рН начинаются заметные отступления потенциала стеклянного электрода от водородной функции. Это особенно наглядно

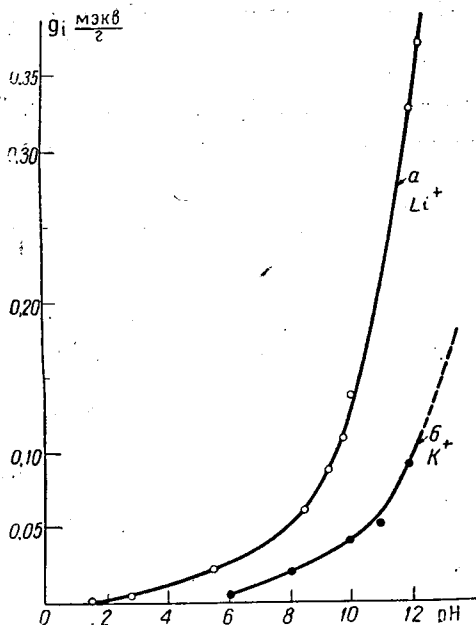


Рис. 6. Зависимость количества поглощенного иона (g_i) стеклом № 2 от рН раствора. Кривая a — для иона лития; кривая $б$ — для иона калия

можно видеть при сопоставлении обменных и электродных свойств стекол на одном и том же графике. На рис. 7 представлены кривые зависимости количества поглощенного иона лития и потенциала стеклянного электрода** от рН раствора для стекол № 1 и № 2. На оси ординат для кривых a и $б$ отложен потенциал стеклянного электрода E , а для кривых $б$ и $г$ количество поглощенного иона лития — g_{Li^+} . По оси абсцисс отложены значения рН равновесных растворов. Как видно из рис. 7, и для стекла № 1 и для стекла № 2 начало заметных отступлений потенциала стеклянного электрода от прямолинейной зависимости лежит в той же области рН, в которой количество поглощенного лития начинает быстро возрастать. Кривые зависимости количества поглощенного лития от рН имеют наиболее крутой подъем в области значений рН, близких к максимуму соответствующей кривой изменения потенциала. Этот факт находится в полном согласии с ионно-обменной теорией, согласно которой максимумы на кривых потенциала (a и $б$) должны соответствовать наиболее быстрому возрастанию поглощения иона щелочного металла стеклом при возрастании рН [1].

Так как ионы калия и особенно бария дают меньшие отклонения потенциала стеклянного электрода от водородной функции, чем ионы лития, то по теории стеклянного электрода они должны давать и меньшее обменное поглощение. Как указано выше (рис. 5 и 6), наши опыты по поглощению ионов калия и бария полностью подтверждают это заключение.

* Интересно отметить, что скорость обмена ионов в стекле № 2 больше, чем в стекле № 1. Это видно из результатов опытов по взаимодействию стеклянных порошков с соляной кислотой. В этих опытах было найдено, что количество 0,1 N соляной кислоты, прореагировавшей с 2 г стекла, составляет:

Через	1 час	Для стекла № 1	Для стекла № 2
		0,24 м.-экв.	0,27 м.-экв.
«	6 »	0,27 »	0,46 »
«	24 »	0,36 »	0,69 »
«	48 »	0,46 »	0,83 »
«	168 »	0,51 »	1,20 »

** Данные для зависимости потенциала стеклянного электрода от рН заимствованы из статьи Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой [2].

Таблица 3

Поглощение ионов лития, калия и бария из 0,1N растворов стеклом № 1 (электродное) в зависимости от pH (за 5 суток)

pH	Поглощен. колич. иона лития в м.-экв./г	pH	Поглощен. колич. иона калия в м.-экв./г	pH	Поглощен. колич. иона бария в м.-экв./г
1,19	0,000	1,71	0,013	6,80	0,0407
1,97	0,016	1,91	0,015	9,33	0,0420
6,31	0,021	9,50	0,019	10,05	0,0450
9,44	0,032	10,02	0,022	12,64	0,0444
10,41	0,039	10,87	0,025	12,67	0,0443
10,85	0,046	11,00	0,028	13,01	0,0502
11,01	0,057	12,13	0,047		
12,01	0,119	12,75	0,101		
12,77	0,270	12,47	0,130		

Таблица 4

Поглощение ионов лития и калия из 0,1N растворов стеклом № 2 (борное) в зависимости от pH (за 5 суток)

pH	Поглощен. колич. иона лития в м.-экв./г	pH	Поглощен. колич. иона калия в м.-экв./г
1,46	0,000	2,04	0,000
2,94	0,005	3,00	0,000
5,56	0,023	8,16	0,021
8,45	0,061	10,02	0,042
9,34	0,089	11,03	0,053
9,81	0,112	11,64	0,078
10,06	0,146	11,91	0,092
12,30	0,232	13,71	0,304
12,47	0,373		
13,06	0,492		
13,26	0,822		

Основываясь на данных табл. 3 и 4, можно оценить глубину проникновения ионов лития в стекло, если принять, что частицы стеклянного порошка имеют форму шара. Объем такой частицы равен $\frac{4}{3} \pi r^3 = v$, где r — радиус частицы. Объем слоя стекла в одной частице, в котором ионы натрия или водорода заместились ионами лития — v' равен поверхности частицы (s), умноженной на глубину проникновения ионов лития в стекло (dr), при условии, что глубина проникновения мала по сравнению с величиной радиуса (r):

$$v' = 4\pi r^2 dr.$$

Примем, что отношение объемов $\frac{v}{v'}$ равно отношению общего количества ионов натрия, содержащихся в 1 г первоначального стекла (g) к поглощенному количеству ионов лития (g_{Li^+}), содержащихся в 1 г стекла после опыта:

$$\frac{g}{g_{Li^+}} = \frac{v}{v'} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{4\pi r^2 dr} = \frac{r}{3dr}; \quad dr = \frac{r g_{Li^+}}{3g}.$$

Средний радиус стеклянных частиц в наших опытах составлял 25 μ (измерено при помощи окулярного микрометра).

Расчет глубины проникновения ионов лития в стекло

Стекло № 1. Так как стекло содержит 22 весовых процента Na_2O , то $g = \frac{22 \cdot 1000}{31 \cdot 100} = 7,10$ м.-экв./г (где 31 — эквивалентный вес Na_2O).

Поглощенное количество ионов лития, согласно рис. 5, составляет:

$$\text{при } \text{pH} = 12,0 \quad g_{\text{Li}^+} = 0,12 \text{ м.-экв./г,}$$

$$\text{при } \text{pH} = 13,0 \quad g_{\text{Li}^+} = 0,34 \quad \gg$$

Глубина проникновения ионов лития

$$\text{при } \text{pH} = 12,0 \quad dr = \frac{0,12 \cdot 25}{3 \cdot 7,10} = 0,014 \mu,$$

$$\text{при } \text{pH} = 13,0 \quad dr = \frac{0,34 \cdot 25}{3 \cdot 7,10} = 0,04 \mu.$$

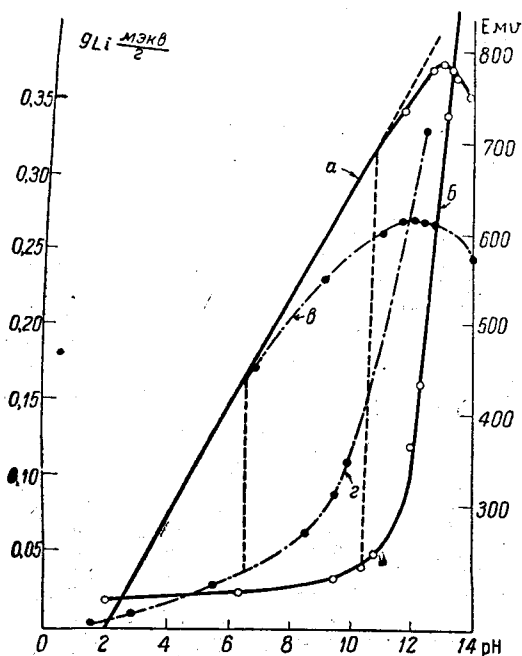


Рис. 7. Сопоставление обменных и электродных свойств стекол № 1 и № 2. Сплошные кривые а и б — стекло № 1; пунктирные кривые с и г — стекло № 2. Кривые а и с выражают зависимость потенциала стеклянного электрода E от pH ; кривые б и г — зависимость количества поглощенного иона лития (g_{Li^+}) от pH .

Стекло № 2. $g = \frac{21 \cdot 1000}{31 \cdot 100} = 6,77$ м.-экв./г.

Поглощенное количество ионов лития согласно рис. 6 составляет:

$$\text{при } \text{pH} = 12,0 \quad g_{\text{Li}^+} = 0,31 \text{ м.-экв./г,}$$

$$\text{при } \text{pH} = 13,0 \quad g_{\text{Li}^+} = 0,47 \quad \gg$$

Глубина проникновения ионов лития

$$\text{при } \text{pH} = 12,0 \quad dr = \frac{0,31 \cdot 25}{3 \cdot 6,77} = 0,04 \mu,$$

$$\text{при } \text{pH} = 13,0 \quad dr = \frac{0,47 \cdot 25}{3 \cdot 6,77} = 0,06 \mu.$$

Само собой разумеется, что приведенные расчеты глубины проникновения ионов лития в стекло не могут претендовать на большую точность. Они дают нижний предел. В действительности ионы лития, вероятно, проникают на большую глубину, так как часть мест в поверхностном слое стекла занята ионами натрия.

Из расчета видно, что стекла № 1 и № 2 обнаруживают характерную разницу в возрастании глубины проникновения иона лития при переходе от $pH = 12$ к $pH = 13$. В стекле № 1 глубина проникновения возрастает при этом в 3 раза, в то время как в стекле № 2 всего лишь в $1\frac{1}{2}$ раза. С точки зрения ионно-обменной теории стеклянного электрода эта разница вполне закономерна. Согласно этой теории глубина проникновения ионов лития не зависит от pH . От pH зависит только отношение между количеством ионов лития и водорода в стекле. Это отношение определяется не только pH , но также величиной константы обмена стекла и концентрацией ионов лития в растворе в соответствии с уравнением (1). Расчет глубины проникновения имеет смысл только в случае почти полного вытеснения ионов водорода из стекла ионами лития, что имеет место при наиболее высоких значениях pH . Поэтому за глубину проникновения следует принять наибольшую полученную нами величину, которая для обоих стекол имеет порядок $0,05 \mu$. Если принять средний диаметр молекул в стекле равным $5-10 \text{ \AA}$, то из найденной максимальной глубины проникновения ионов лития в стекле № 1 и № 2 следует, что за 5 суток толщина измененного слоя стекла, участвующего в обмене ионов с раствором, достигает $50-100$ молекулярных диаметров. Конечно, толщина этого слоя изменяется со временем. Так как толщина стеклянной пленки электрода типа Мак-Иннесса составляет несколько микрон, то в сильнощелочных растворах в результате 5-дневного взаимодействия пленки с раствором обменивающиеся ионы проникают не менее чем на $0,01$ толщины пленки.

Выводы

1. Изучено потенциометрическим методом взаимодействие стеклянных порошков электродного стекла (№ 1), борного стекла (№ 2) и стекла № 23 «Дружная горка» с щелочными растворами, содержащими ионы натрия, калия и бария.

2. Сравнение кривых потенциометрического титрования в присутствии стекла № 1 и № 2 для различных ионов дает возможность сделать качественное заключение о наличии обмена ионов из раствора на ионы стекла, при этом в щелочных растворах поглощение ионов натрия этими стеклами имеет характерное отличие от поглощения ионов калия и бария, что подтверждает представление об обменном механизме действия стеклянного электрода, лежащее в основе теории стеклянного электрода.

3. Исследовано аналитическим методом поглощение ионов лития, калия и бария в зависимости от pH раствора на стеклах № 1 и № 2. Полученные данные являются значительно более надежными, чем в случае потенциометрического метода.

4. Поглощенное количество катиона для обоих стекол зависит от его природы. Ионы лития поглощаются на натриевых стеклах в больших количествах, чем ионы калия; ионы бария на стекле № 1 обнаруживают весьма слабое поглощение, не изменяющееся при изменении pH .

5. Поглощение, ионов лития резко возрастает в области значений pH , в которой электрод начинает заметно отклоняться от водородной функции.

6. Результаты этой работы подтверждают наличие обмена катионов между стеклом и раствором и находятся в полном соответствии с теорией стеклянного электрода, основанной на представлении о таком обмене.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
 2. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 504; 513, 1937.
 3. G. Haugaard, Nature, 140, 66, 1937; Journ. Phys. Chem., 45, 148, 1941; C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. Chim., 22, 199, 1938.
 4. J. W. Hensley, A. O. Long, J. E. Willard. Ind. Eng. Chem. 41, 1415, 1949.
 5. M. Dole, Journ. Phys. Chem., 36, 1570, 1932. K. Horowitz, Zs. f. Physik., 15, 369, 1923; D. A. McInnes and M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 29, 1930.
 6. С. А. Соколов и А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 3, 131, 1932.
 7. В. И. Парамонова и Е. А. Матерова, Почвоведение, № 6, 65, 1940. Е. А. Матерова, Уч. зап. ЛГУ, 7, 15, 1945.
-