ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев

Попытки применения стеклянного электрода для измерения pH концентрированных растворов кислот показали [1—3], что в растворах с pH ниже 1—2 потенциал стеклянного электрода отклоняется от потенциала водородного электрода. По абсолютной величине эти отклонения возрастают с ростом концентрации кислоты, по знаку — противоположны ранее обнаруженным щелочным ошибкам стеклянного электрода, в связи с чем ошибки стеклянного электрода в кислых растворах были названы «отрицательными» или «кислыми» ошибками.

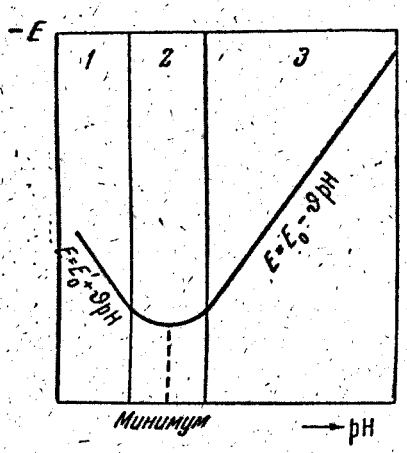


Рис. 1. Вид калибровочной кривой стеклянного электрода в кислой области

При одном и том же pH величина кислой ошибки зависит от природы кислоты и сорта электродного стекла.

Проводя калибровку стеклянных электродов в очень широком диапазоне pH, Н. А. Измайлов и А. М. Александрова [4, 5] впервые обнаружили, что калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Юза в сильно кислой области проходит через явно выраженный минимум (рис. 1). Калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Мак-Иннеса и Дола хотя и обнаруживает в кислой области отступление от прямолинейности, но через минимум обычно не проходит.

Интересно отметить, что угловой коэффициент для «отрицательной» ветви калибровочной кривой по абсолютной величине имеет то же значение, что и угол наклона «положительной» ветви: $\vartheta = 58$ mV. Таким образом, калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Юза в кислой области имеет симметричный вид (рис. 1).

Сравнение свойств стеклянного электрода из стекла Юза в растворах различных кислот, проведенное Н. А. Измайловым и А. М. Александровой [6], показало, что положение минимума калибровочной кривой определяется природой кислоты. Так, в растворах HCl минимум наблюдался при pH $\approx -0{,}2$, а в растворах H_2SO_4 — при pH $\approx -0{,}9$. Начало отклонений калибровочной кривой от прямолинейности наблюдалось соответственно при pH $= 1$ для HCl и pH $= -0{,}2$ для H_2SO_4. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова [7,8] показали экспериментально, что в сильно кислой области (при pH $< pH_{мин}$) стеклянный электрод приобретает функцию обратимого анионного электрода. Так, в сериях растворов, составленных из солей в концентрированных растворах соответствующих кислот, потенциал стеклянного электрода обнаруживал линейную зависимость от логарифма активности анионов. Следовательно, в сильно кислых растворах стеклянный электрод становится электродом второго рода. Теоретических истолкований такого превращения нет.

Теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [9, 10], в основе которой лежат представления об обмене ионами водорода и натрия (или другими катионами) между стеклом и раствором, хорошо объясняет водородную, катионную и смешанную водородно-катионную функцию стеклянного электрода. Вместе с тем теория Б. П. Никольского не рассматривает поведения стеклянного электрода в сильно кислых растворах, в которых стеклянный электрод приобретает функцию анионного электрода. Перенесение представлений об ионном обмене на кислую область встречает определенные трудности, так как согласно сложившимся представлениям анионы в стекле связаны между собой и не способны перемещаться, а тем более обмениваться на анионы из раствора.

Теория «кислых» ошибок Дола [3,11], предполагающая участие молекул воды в электродном процессе, как показали работы Н. А. Измайлова с сотрудниками [6,12—14], не выдерживает экспериментальной проверки.

В настоящее время в литературе отсутствуют сколько-нибудь обоснованные представления о механизме ошибок стеклянного электрода

в кислотах. Это указывает на необходимость систематического исследования взаимодействия стеклянного электрода с анионами, а также с катионами в кислых растворах.

В данной работе выяснялся механизм ошибок стеклянного электрода, возникающих в кислой области. Для этого методом радиоактивных индикаторов исследовалась адсорбция анионов и катионов на стеклянном электроде в кислой области. Высокая чувствительность метода позволила количественно измерять сорбционные эффекты непосредственно на поверхности стекла уже при нескольких минутах погружения, т. е. при времени, соответствующем времени измерения pH со стеклянным электродом. Измеренные в определенных условиях величины сорбционных эффектов сопоставлены со значениями потенциала, приобретаемого стеклянным электродом в этих же условиях.

В работе применялись радиоактивные изотопы Br^{82} (период полураспада $T = 34$ часа), S^{35} ($T = 87{,}1$ дня), Na^{24} ($T = 15{,}1$ часа) и Ca^{45} ($T = 152$ дня).

Объектами исследования служили шарообразные стеклянные электроды и стеклянные пластинки из электродного и неэлектродного стекла. Характер адсорбционных зависимостей для электродов и пластинок был одним и тем же. Основная часть измерений проведена со стеклянными пластинками, так как в этом случае наблюдаемые сорбционные эффекты легко получают количественное выражение.

Уровень погружения стеклянных электродов в растворы стандартизировался. Для облегчения количественной интерпретации погружение стеклянных пластинок осуществлялось таким образом, что с раствором соприкасалась только одна грань пластинки, тщательно отполированная.

Стеклянные пластинки обрабатывались растворами соляной кислоты точно так же, как и стеклянные электроды. Специальные опыты показали, что адсорбционная емкость подготовленных таким образом пластинок совпадала в пределах 15—20%. Равномерность поглощения контролировалась путем получения радиоавтографов излучающей поверхности. Промывка образцов производилась в воспроизводимых условиях.

Измерение радиоактивности пластинок производилось при помощи торцевого счетчика с тонким слюдяным окном, помещенного в свинцовую защиту. Исследуемые образцы размещались в стандартных условиях по отношению к счетчику.

Измеренные интенсивности излучения для стеклянных пластинок пересчитывались на адсорбцию ионов на 1 см^2 видимой поверхности стекла по формуле:

$$N = \frac{(P + P^*) N_A I_0}{I_0^* \eta S}; \qquad (1)$$

где N — число адсорбированных ионов в 1 см^2 видимой поверхности; P — количество стабильного элемента в исследуемом растворе в грамм-атомах; P^* — количество элемента в радиоактивном препарате, вводимом в раствор, выраженное в грамм-атомах; N_A — число Авогадро; I_0 — зарегистрированная счетчиком интенсивность излучения в имп./мин., пересчитанная на условный нуль времени; I_0^* — полная интенсивность излучения данного раствора в имп./мин., пересчитанная на условный нуль времени; η — коэффициент счета; S — площадь стеклянной пластинки (2 см^2).

За условный нуль времени принималось определенное значение времени между началом и концом данной серии измерений. Пересчет производился на основании основного закона радиоактивного распада:

$$\lg I_0 = \lg I + \frac{\lambda}{2{,}3}\tau; \qquad (2)$$

$$\lg I_0^* = \lg I^* + \frac{\lambda}{2{,}3}\tau^*, \qquad (3)$$

где I — зарегистрированная счетчиком интенсивность излучения в имп./мин. за вычетом фона; λ — постоянная распада ($\lambda = 0{,}69/T$); τ — время в минутах от момента измерения до времени, соответствующего условному нулю [со знаком плюс (+), если измерение проводилось после условного нуля времени, и со знаком минус (—), если измерение проводилось до условного нуля]; I^* — интенсивность излучения вводимого в раствор радиоактивного препарата (по паспорту); τ^* — время от момента измерения радиоактивности препарата (по паспорту) до условного нуля времени.

Коэффициент счета η равен отношению зарегистрированной счетчиком интенсивности излучения к полному значению интенсивности излучения от данного образца. Для определения величины η для данных геометрических условий и для данного изотопа на поверхность пластинок тонким равномерным слоем наносился радиоактивный препарат с известной интенсивностью излучения, рассчитанной по данным, взятым из паспорта радиоактивного препарата.

Поправки на распад [уравнение (2)] вводились лишь при работе с короткоживущими изотопами Br^{82} и Na^{24}.

В результате предварительных опытов было установлено, что число ионов данного сорта, адсорбированных поверхностью стекла, зависит от ряда факторов, в том числе от кислотности раствора, концентрации адсорбируемых ионов, времени погружения в раствор и времени промывки. Эти зависимости исследовались в работе.

Опыты с Br^{82} проводились в сериях растворов, составленных из HBr и NaBr таким образом, что общая концентрация ионов брома и удельная радиоактивность большинства растворов каждой серии оставались постоянными.

Результаты исследования в первой серии растворов приведены в табл. 1. В третьем столбце таблицы указано время погружения в раствор. Для раствора с pH = —0,56 уравнение (1) записывается

Таблица 1

Зависимость интенсивности излучения стеклянных пластинок из стекла Юза от pH раствора, времени погружения и времени промывки (первая серия)

pH	c_{Br}	τ	I_0 после промывки в мл					
			2	5	10	830	4110	8210
—0,56	6,03	15 мин.	158	119	103	82	79	68
—0,56	6,03	1 ч. 30 мин.	290	262	213	198	197	164
—0,56	6,03	4 ч. 30 мин.	—	—	428	—	360	—
—0,56	6,03	6 ч. 09 мин.	—	—	449	—	396	—
—0,20	2,48	15 мин.	117	77	80	67	63	61
—0,20	2,48	1 ч. 30 мин.	155	143	143	132	124	110
0,13	2,48	15 мин.	162	128	104	91	83	70
0,13	2,48	1 ч. 30 мин.	218	197	160	156	147	146
0,13	2,48	4 ч. 01 мин.	—	—	295	—	250	—
0,40	2,48	15 мин.	96	66	60	54	52	44
0,40	2,48	1 ч. 30 мин.	163	137	133	112	112	97
1,10	2,48	15 мин.	178	32	34	0	0	—
1,10	2,48	1 ч. 30 мин.	92	68	40	—	—	—
1,27	2,48	15 мин.	51	27	9	7	7	—
1,27	2,48	1 ч. 30 мин.	67	48	36	38	36	33
7,0	2,48	15 мин.	30	27	28	15	13	9
7,0	2,48	1 ч. 30 мин.	13	8	7	7	7	8
12,5	0,076	15 мин.	52	24	0	0	0	—
12,5	0,076	1 ч. 30 мин.	24	0	0	0	0	8

как $N = 8{,}40 \cdot 10^{13} I_0$ атом/см^2; для растворов с pH от —0,2 до 7 — как $N = 5{,}75 \cdot 10^{13} I_0$ атом/см^2.

Раствор с pH = 12,5 исследовался для сравнения. Этот раствор представлял собой щелочной буферный раствор, меченный солью $NaBr^{82}$. Для этого раствора $N = 5{,}86 \cdot 10^{11} I_0$ атом/см^2. Табл. 1 показывает, что адсорбция ионов брома в щелочных, нейтральных и слабо кислых растворах практически не наблюдается. При увеличении кислотности вплоть до значений pH = 1—2 наблюдаются заметные сорбционные эффекты, которые резко возрастают при дальнейшем уменьшении pH раствора (рис. 2). Табл. 1 также показывает, что адсорбированные ионы десорбируются в процессе промывки, хотя десорбция протекает довольно медленно. Кро-

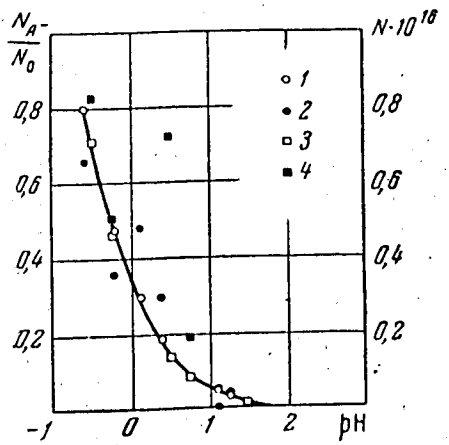


Рис. 2

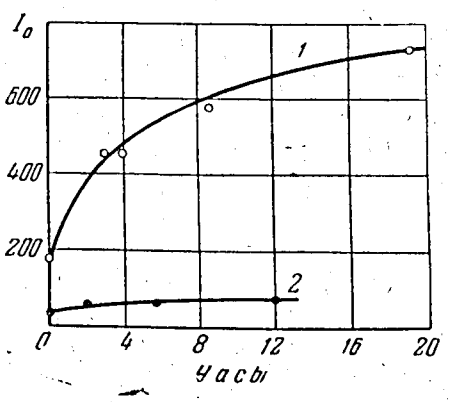


Рис. 3

Рис. 2. Адсорбция ионов брома на стекле Юза. $t = 15$ мин., $V = 4100$ мл. *1* — 1-ая серия, рассчитанная *2* — 1-я серия, экспериментальная, *3* — 2-я серия, рассчитанная, *4* — 2-я серия, экспериментальная

Рис. 3. Адсорбция ионов брома на стеклянных электродах в 6N HCl. *1* — стекло Юза, *2* — стекло Мак-Иннеса и Дола

ме того, приведенные данные показывают, что число адсорбированных в данном растворе анионов возрастает со временем погружения. В сильно кислых растворах за время опытов адсорбционное равновесие еще не достигалось. Справедливость этого положения для электродов (из стекла Юза) иллюстрируется рис. 3. На рис. 3 представлена зависимость интенсивности излучения двух стеклянных электродов от времени погружения в раствор 6N. HCl + 1,65 г/л $NaBr^{82}$. Электроды имели приблизительно одинаковые размеры и располагались на равном расстоянии от окна счетчика.

Представленные результаты показывают, что при сопоставлении данных адсорбцию следует относить к определенному значению времени погружения и промывки (в стандартных условиях).

Результаты измерений во второй серии растворов HBr (при 15 мин. погружения и 4100 мл промывной воды) представлены на рис. 2. Во второй серии растворов pH изменялся от —0,46 до 7. В растворе с pH =—0,46 $c_{Br} = 4{,}56$ н., $N = 4{,}64 \cdot 10^{14} I_0$ атом./см^2; в остальных растворах $c_{Br} = 2{,}33$ н., $N = 2{,}32 \cdot 10^{14} I_0$ атом./см^2. Зависимости адсорбции от времени погружения и промывки точно такие же, как и в первой серии.

Нами исследовалась также адсорбция анионов в растворах Na_2SO_4 в воде и в водных растворах H_2SO_4. Установлено, что адсорбция анионов в нейтральных и кислых растворах вплоть до 16,5N не наблюдается. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты, как видно из рис. 4,

адсорбция анионов резко возрастает. Серная кислота с концентрацией выше 16,2N представляла собой насыщенные растворы Na_2SO_4 в H_2SO_4. В этих растворах $N = 2{,}18 \cdot 10^{13} I_0$ атом/см^2. Отдельные опыты в концентрированных растворах показали, что адсорбция анионов в серной кислоте возрастает со временем погружения, а десорбция является медленным процессом. В целом характер адсорбции анионов в бромистоводородной и серной кислотах совпадает.

Для выяснения механизма адсорбции анионов проведено исследование адсорбции ионов натрия в растворах соляной кислоты с концентрацией от 0,06 до 6,0 н. (табл. 2) и ионов кальция в растворе азотной кислоты

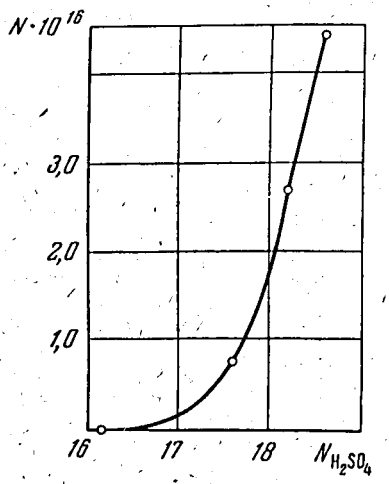


Рис. 4. Адсорбция анионов на стекле Юза в растворах серной кислоты

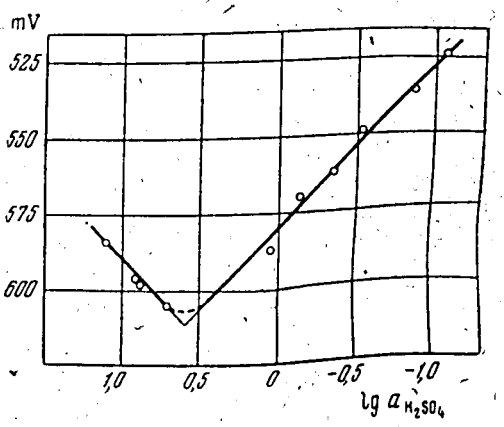


Рис. 5. Электродвижущая сила элемента со стеклянным электродом из стекла Юза в растворах серной кислоты

с pH =—0,5. Полученные данные показывают, что адсорбция катионов в сильно кислой области не имеет места. Адсорбция ионов натрия за несколько часов погружения не выходила за пределы 10^{14} атом./см^2, что составляет величину ~0,001 от адсорбции ионов брома при этих же условиях. Адсорбция ионов кальция в HNO_3 не наблюдалась.

Таблица 2

Адсорбция ионов натрия на стекле Юза в растворах HCl

(при 4100 мл промывной воды)

c_{HCl}	t	I_0	N
6,00	0 ч. 30 мин.	7	$5{,}0 \cdot 10^{13}$
6,00	2 ч. 00 мин.	15	$1{,}1 \cdot 10^{14}$
6,00	9 ч. 05 мин.	32	$2{,}3 \cdot 10^{14}$
6,00	14 ч. 49 мин.	17	$1{,}2 \cdot 10^{14}$
3,00	1 ч. 30 мин.	9	$6{,}5 \cdot 10^{13}$
3,00	8 ч. 35 мин.	2	$1{,}4 \cdot 10^{13}$
0,60	1 ч. 30 мин.	4	$2{,}9 \cdot 10^{13}$
0,60	8 ч. 35 мин.	0	0
0,06	1 ч. 30 мин.	0	0
0,06	8 ч. 35 мин.	0	0

Сравнение величины ошибок стеклянного электрода в растворах кислот с величиной адсорбции анионов показывает, что «кислые» ошибки стеклянного электрода вызываются проникновением анионов из раствора в поверхностный слой стекла. Так, с возрастанием кислотности раствора возрастает и величина «кислых» ошибок и адсорбция.

В работе установлено, что адсорбция анионов в растворах HBr наступает при значительно более низких концентрациях, чем в растворах H_2SO_4. В соответствии с этим ошибки в растворах серной кислоты наступают при значительно более высоких концентрациях, чем в растворах HBr.

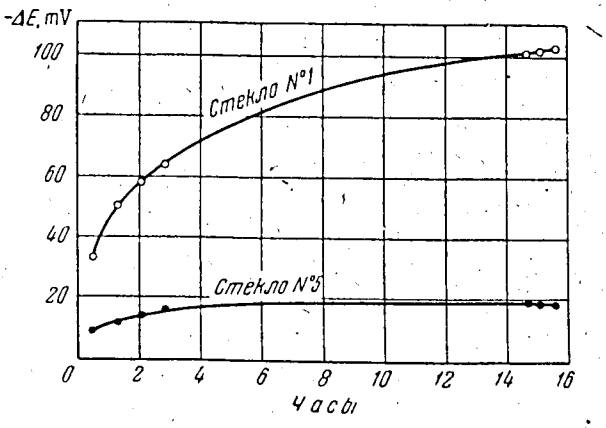


Рис. 6. Зависимость кислой ошибки стеклянного электрода от времени погружения в 5N HCl

Мы проводили калибровку стеклянного электрода, изготовленного из того же образца стекла Юза, который шел на изготовление пластинок, в растворах серной и бромистоводородной кислот.

Калибровочная кривая для серной кислоты проведена на рис. 5. Активность растворов H_2SO_4 вычислялась при помощи коэффициентов активностей [15]. Из рисунка следует, что калибровочная кривая распадается на «положительную» и «отрицательную» ветви с нормальным углом наклона ($\vartheta \approx 58$ mV). Минимум калибровочной кривой лежит при значении $\lg a_{H_2SO_4} = 0{,}60$. На отрицательной ветви кривой располагаются точки, отвечающие концентрациям H_2SO_4 в 26,0; 22,1; 21,6 и 18,5 г-экв./л. На положительной ветви находятся точки, отвечающие концентрациям от 9,90 до 1,08 г-экв./л.

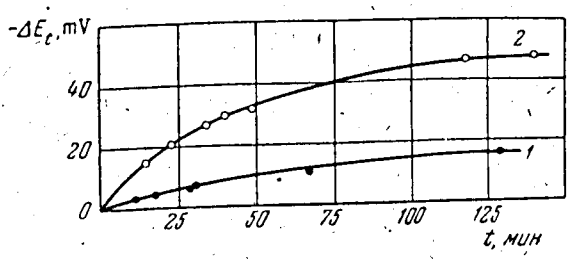


Рис. 7. Изменение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза во времени. *1* — 18,5N H_2SO_4, *2* — 21,1N H_2SO_4

Калибровочная кривая в растворах HBr, pH которых измерялся хингидронным электродом, имеет такой же вид. Минимум калибровочной кривой (в координатах: $-E = f(\text{pH})$) наблюдается при pH $= -0{,}26$.

Приведенные электрохимические данные в сравнении с адсорбционными показывают, что граница между областью водородной функции стеклянного электрода и областью смешанной водородно-анионной функции совпадает с границей адсорбции анионов, а положение минимума калибровочной кривой соответствует области наиболее интенсивного возрастания адсорбции анионов.

Потенциал стеклянного электрода в сильно кислых растворах, как указывает ряд авторов [4,16], является неустойчивым и «ползет» во времени. Это особенно хорошо заметно на тех стеклянных электродах, которые дают значительные «кислые» ошибки. На рис. 6 представлен график, построенный нами по данным работы Синклера и Мартелла [16]. По оси ординат отложено значение «кислой» ошибки $\Delta E = (E - 351{,}8)$ mV, где 351,8 mV — значение э. д. с. цепи: стеклянный электрод — водородный

электрод в области средних значений pH. Стекло № 1 по составу (72% SiO_2, 6% CaO, 22% Na_2O) представляет собой типичное электродное стекло, стекло № 5 (56,8 SiO_2, 2,6% CaO, 23,4% Na_2O, 17,2% Al_2O_3) — неэлектродное стекло. Из рис. 6 видно, что потенциал стеклянного электрода из типичного электродного стекла, дающего большую ошибку, не достигает равновесного значения даже за 15 час. погружения.

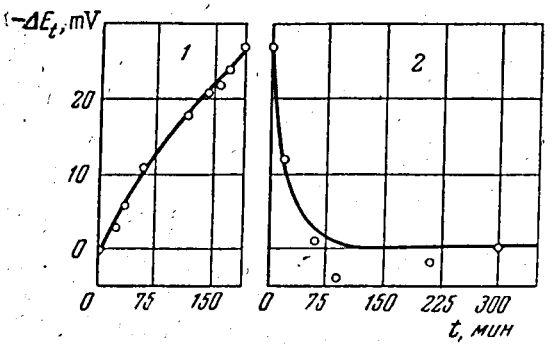


Рис. 8. Изменение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза во времени; 1—5,4*N* HBr, 2 — буферный раствор с pH = 4,35

В соответствии с этим в наших опытах (рис. 3) стеклянные электроды из стекла Юза, дающие бо́льшую кислую ошибку, чем стеклянные электроды из стекла Дола, адсорбировали бо́льшее число анионов. Адсорбционное равновесие на стекле Юза полностью не устанавливалось даже при 19 час. взаимодействия. В целом рис. 3 и 6 совершенно подобны.

В концентрированных растворах H_2SO_4 в наших опытах также наблюдалось изменение потенциала во времени. На рис. 7 представлена зависимость величины $\Delta E_t = E - E_0$, где E — э. д. с. элемента в данный момент времени, E_0 — э. д. с. элемента в начальный момент времени. Как видно из рис. 7, величина «кислой» ошибки в H_2SO_4 (так же как и в HBr) возрастает со временем погружения и стремится к некоторому пределу. Этот предел тем выше, чем выше концентрация кислоты. Сопоставление зависимости потенциала от времени погружения (рис. 6, 7) с зависимостью адсорбции анионов от времени погружения (табл. 1, рис. 3) показывает, что неустойчивость потенциала стеклянного электрода вызывается проникновением анионов в глубинные слои поверхностного слоя стеклянного электрода.

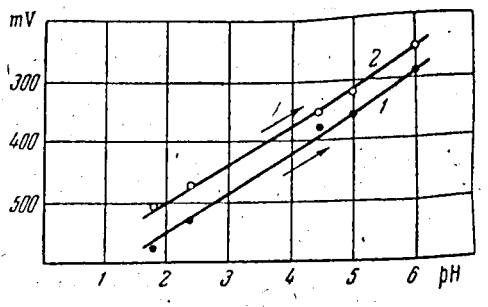


Рис. 9. Гистерезис потенциала стеклянного электрода. *1* — линейный участок калибровочной кривой, *2* — тот же участок после 15 час. обработки 5,4*N* HBr

Интересно отметить, что после продолжительного выдерживания в сильно кислых растворах стеклянный электрод приобретает нормальные значения потенциала в нейтральных растворах лишь через определенное время (кислотный гистерезис потенциала стеклянного электрода). На рис. 8 приведены экспериментальные данные, иллюстрирующие это положение.

Если проводить быструю калибровку стеклянного электрода, предварительно выдержанного в концентрированном растворе кислоты, можно получить линейный участок калибровочной кривой, который, однако, будет смещен по оси потенциалов на величину ΔE_t, зависящую от времени пребывания электрода в концентрированной кислоте. После продолжительного пребывания в растворах со средним значением pH калибровочные кривые совпадают. На рис. 9 показано смещение линейных участков калибровочных кривых после 15-часовой обработки стеклянного электрода раствором 5,4 *N* HBr.

Приведенные факты указывают на то, что потенциал стеклянного электрода определяется адсорбцией ионов на поверхности раздела стекло—раствор и быстро изменяется при изменении pH раствора. Проникшие же в глубинные слои поверхностной пленки стеклянного электрода ионы изменяют только потенциал асимметрии стеклянного электрода, обусловленный различным состоянием внутреннего и наружного набухшего слоя стеклянной мембраны*.

Взаимодействие анионов с поверхностью стекла носит, повидимому, сложный характер. Можно предположить, что в сильно кислой области происходит обмен анионов из раствора на ионы OH^- в стекле. Такое предположение обсуждалось в нашей работе [17]. В частности, было показано, что на основе рассмотрения равновесного распределения анионов между стеклянной фазой и раствором может быть выведено уравнение:

$$E = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln (a_{OH^-} + K_A a_{A^-}), \qquad (4)$$

где E_0^* — нулевой потенциал стеклянного электрода; a_{OH^-} — активность гидроксильных ионов в растворе

$$K_A = \frac{a'_{A^-}\, a_{OH^-}}{a'_{OH^-}\, a_{A^-}}$$

— константа ионного обмена анионов в кислой области; a'_{A^-} и a'_{OH^-} — активности анионов в стекле, a_{A^-} и a_{OH^-} — активности анионов в растворе.

Выражение (4) является уравнением калибровочной кривой (рис. 1) и правильно описывает поведение стеклянного электрода в нейтральных и кислых растворах. В сильно кислой области *1* (рис. 1) $a_{OH^-} \ll K_A a_{A^-}$ и стеклянный электрод приобретает полную анионную функцию:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{A^-}, \qquad (5)$$

где

$$E'_0 = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln K_A.$$

В отсутствие солей, например, в растворах HCl, где $a_{Cl^-} \approx a_{H^+}$, уравнение (5) примет вид:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E'_0 + \vartheta\, pH, \qquad (6)$$

где $\vartheta = \frac{RT}{F} 2{,}3$.

В слабокислых и нейтральных растворах (область *3* на рис. 1) $a_{OH^-} \gg K_A a_{A^-}$ и стеклянный электрод приобретает функцию водородного электрода:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_0 - \vartheta\, pH, \qquad (7)$$

где $E_0 = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln K_w$; K_w — ионное произведение воды.

Сравнение уравнений (4), (6) и (7) показывает, что в переходной области *2* (рис. 1) калибровочная кривая должна проходить через мини-

* Весьма небольшие различия в составе электродного стекла (например, стекла Юза и Мак-Иннеса и Дола) приводят к резко различным величинам «кислых» ошибок и, соответственно, адсорбции анионов. Кроме того, отдельные опыты, проведенные на образцах одинакового состава, но разного возраста, указывают на изменение и величины «кислых» ошибок, и адсорбции анионов на стекле при его старении.

мум в координатах: $-E = f(\mathrm{pH})$, что находится в полном соответствии с экспериментом.

Очевидно, что положение минимума будет наблюдаться при

$$a_{A^-} K_A = a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}. \qquad (8)$$

Вводя в (8) $a_{A^-} \approx a_{H^+}$, получим

$$K_A = \frac{K_w}{a^2_{H^+}} \quad \text{или} \quad pK_A = pK_w - 2(\mathrm{pH})_{мин}. \qquad (9)$$

Уравнение (9) позволяет вычислять константы обмена анионов в кислой области из электрохимических данных. Так, например, калибровочная кривая из стекла Юза в водных растворах HBr проходит через минимум при $\mathrm{pH} = -0{,}26$ (см. выше). Отсюда по формуле (9) константа обмена $K_A = 3{,}0 \cdot 10^{-15}$. Заменяя в выражении константы обмена анионов K_A активности ионов в стеклянной фазе их концентрациями N, выраженными числом соответствующих ионов в единице объема стеклянной фазы, получим

$$K_A = \frac{N_{A^-}\, a_{OH^-}}{N_{OH^-}\, a_{A^-}}. \qquad (10)$$

Теория стеклянного электрода [9,10] предполагает постоянство числа мест для обменивающихся ионов в стеклянной фазе. Для нашего случая можно записать: $N_{A^-} + N_{OH^-} = N_0 = \mathrm{const}$. Подставляя в (10) $N_{OH^-} = N_0 - N_{A^-}$ и решая полученное уравнение относительно N_{A^-}/N_0, найдем

$$\frac{N_{A^-}}{N_0} = \frac{1}{1 + \dfrac{K_w}{a_{H^+} K_A a_{A^-}}}. \qquad (11)$$

Для растворов HBr уравнение (11) запишется так:

$$\frac{N_{Br^-}}{N_0} = \frac{1}{1 + \dfrac{3{,}31}{a_{H^+}\, a_{Br^-}}}. \qquad (12)$$

Результаты расчетов величин N_{Br^-}/N_0 для двух исследованных серий растворов HBr представлены на рис. 2. Рассмотрение рис. 2 показывает, что экспериментально установленный характер зависимости адсорбции от pH совпадает с рассчитанным теоретически. Таким образом, полученные независимо электрохимические и адсорбционные данные подтверждают друг друга.

Следует отметить, что хотя предположение об обмене ионов OH^- из стекла на анионы из раствора в кислой области и позволяет вывести уравнение, правильно описывающее зависимость потенциала от состава раствора, и рассчитать зависимость адсорбции анионов от состава раствора, вопрос о действительном механизме взаимодействия анионов со стеклом требует дальнейшего изучения, которое является предметом наших исследований.

В заключение авторы выражают благодарность М. С. Веретке и Е. И. Гончаровой за помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Методом радиоактивных индикаторов исследована адсорбция анионов и катионов на электродном стекле в кислой области.

2. Установлено, что в сильнокислых растворах наблюдается адсорбция анионов, резко возрастающая с ростом концентрации кислоты. Гра-

ница поглощения стеклом анионов при прочих равных условиях зависит от природы кислоты и от сорта стекла.

3. Адсорбция катионов в кислой области практически не наблюдалась.

4. Наблюдаемые в определенных условиях сорбционные эффекты сопоставлены со значениями потенциала стеклянного электрода в этих же условиях. Такое сопоставление показало, что ошибки стеклянного электрода в растворах кислот вызываются проникновением анионов из раствора в поверхностный слой стеклянного электрода.

5. Установлено, что гистерезис потенциала стеклянного электрода в кислой области обусловлен проникновением анионов в глубинный слой поверхностной пленки стеклянного электрода.

6. Выведено уравнение, правильно описывающее поведение стеклянного электрода в кислой области.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 18. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M c I n n e s a. D. B e l c h e r, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3315, 1931.
2. В. А. Ч е л и н, Измерение активности водородных ионов стеклянным электродом, Гизлегпром, М.—Л., 1941.
3. M. D o l e, The Glass Electrode, N. Y., J. Wiley, 1947.
4. Н. А. И з м а й л о в и А. М. А л е к с а н д р о в а, Журн. общ. химии, 19, 1403, 1949.
5. Н. А. И з м а й л о в и А. М. А л е к с а н д р о в а, Журн. общ. химии, 20, 2127, 1950.
6. Н. А. И з м а й л о в и А. М. А л е к с а н д р о в а, Сборник статей по общей химии, Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 173, 1953.
7. Н. А. И з м а й л о в и А. М. А л е к с а н д р о в а, ДАН, 71, 311, 1950.
8. Н. А. И з м а й л о в и А. М. А л е к с а н д р о в а, Труды Н. и. ин-та химии ХГУ, 10, 85, 1953.
9. Б. П. Н и к о л ь с к и й, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
10. Б. П. Н и к о л ь с к и й, Журн. физ. химии, 27, 724, 1953.
11. M. D o l e, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 3095, 1932.
12. Н. А. И з м а й л о в и М. А. Б е л ь г о в а, Журн. общ. химии, 8, 1873, 1938.
13. Н. А. И з м а й л о в и Т. Ф. Ф р а н ц е в и ч-З а б л у д о в с к а я, Журн. общ. химии, 15, 283, 1945.
14. Н. А. И з м а й л о в и А. М. А л е к с а н д р о в а, Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 4, 149, 1952.
15. Г. Х а р н е д и Б. О у э н, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
16. E. E. S i n c l a i r a. A. E. M a r t e l l, Journ. Chem. Phys., 18, 224, 1950.
17. Н. А. И з м а й л о в и А. Г. В а с и л ь е в, ДАН, 95, 579, 1954.