ОБ ИОННОМ ОБМЕНЕ НА СТЕКЛЯННОМ ЭЛЕКТРОДЕ

И. А. Измайлов и А. Г. Васильев

Простая теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [1] приводит к уравнению:

$$E = E_0 + \vartheta \lg (a_H + K a_{Na}), \quad (1)$$

где E — потенциал стеклянного электрода; E_0 — нулевой потенциал стеклянного электрода; $\vartheta = 2{,}3\,RT/F$, где F — число Фарадея; a_H, a_{Na} — активности ионов в растворе; $K = a'_{Na} a_H / a'_H a_{Na}$ — константа обмена ионов, где a'_{Na} и a'_H — активности ионов в стеклянной фазе.

В простой теории допускается, что активности ионов в стеклянной фазе не зависят от степени заполнения поверхности ионами натрия. На основании этого допущения активности ионов в стеклянной фазе принимаются равными их концентрациям:

$$K = \frac{N_{Na} a_H}{N_H a_{Na}}, \quad (2)$$

где N_{Na}, N_H — концентрации ионов в стеклянной фазе.

Обобщенная теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [1] учитывает неравноценность связей водородных ионов с анионами в стекле. Неравноценность связей ионов водорода в стекле Б. П. Никольский объясняет различием в составе, структуре или взаимном расположении анионов стеклянной фазы, что приводит к образованию в стекле l сортов связей, различающихся по прочности. При этом принимается, что «...энергия связи ионов натрия и водорода с соответствующим анионом X_i не зависит от степени замещения ионов натрия на ионы водорода в окружающих молекулах стеклянной фазы» ([1], стр. 727).

Выведенное на основании этих положений уравнение обобщенной теории имеет вид:

$$E = E_0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i \beta_i}{a_H + \alpha_i K a_{Na}}, \quad (3)$$

где α_i и β_i — константы, характеризующие прочность связи ионов с данным анионом стеклянной фазы X_i и относительную концентрацию в стекле анионов i-го сорта.

Б. П. Никольский указывает, что значения величин α_i и β_i «...должны быть подобраны для каждого сорта стекла таким образом, чтобы возможно лучше удовлетворить опытным данным» ([1], стр. 733). В частности, Б. П. Никольский показал, что в предположении $l = 3$ (три сорта связи) удается подобрать такие значения констант α_i и β_i, при которых значения величин E, вычисляемые по уравнению (3), хорошо совпадают с экспериментальными при любых значениях pH.

Представляет интерес выяснить, как выглядят в свете изложенных представлений имеющиеся в настоящее время результаты прямых измерений адсорбции катионов на электродном стекле. Для этого преобразуем выражение константы ионного обмена (2) к виду:

$$K = \frac{N_{Na} a_H}{(N_0 - N_{Na})\, a_{Na}}, \quad (4)$$

где $N_0 = N_{Na} + N_H$ — сорбционная емкость стекла (число мест в единице объема стеклянной фазы). Из (4) следует

$$\frac{N_{Na}}{N_0} = \frac{1}{1 + (a_H / K a_{Na})}. \quad (5)$$

На рис. 1 (кривые *1*) приведены значения степени заполнения поверхности ионами натрия (N/N_0), вычисленные по формуле (5) для двух серий растворов, исследованных Б. П. Никольским и Т. А. Толмачевой [1] при $K = 2{,}00 \cdot 10^{-12}$ (константа стекла Мак-Иннеса и Дола, использованного авторами).

Рисунок показывает, что в соответствии с простой теорией стеклянного электрода следует ожидать отсутствия сорбционных эффектов в нейтральных и слабощелочных растворах вплоть до pH = 9—10. При дальнейшем увеличении pH следует ожидать резкого возрастания адсорбции, и при pH = 13—13,5 должно наступать адсорбционное насыщение.

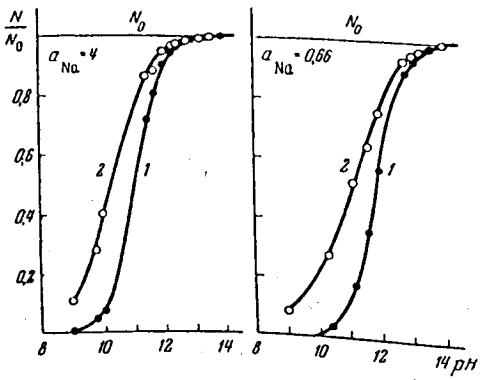


Рис. 1. Заполнение поверхности стекла ионами натрия

Измерение адсорбции ионов лития на стеклянном порошке из стекла Мак-Иннеса и Дола, проведенное Б. П. Никольским и Е. А. Матеровой [2], так же как и измерение адсорбции радиоактивных ионов натрия, калия и цезия (Na^{24}, K^{42} и Cs^{134}) на стеклянных электродах и пластинках из электродного стекла, проведенное нами [3], действительно показывает возрастание адсорбции с ростом pH. Однако при этом адсорбция наступает при значительно более низких pH, чем это следует из простой теории (кривые *1* на рис. 1), и экспериментальные кривые идут с меньшим углом наклона к оси pH, чем теоретические. Таким образом, экспериментальные адсорбционные кривые не описываются уравнением (5). Попытки вычисления константы ионного обмена K из адсорбционных данных по уравнению (5) приводят к переменным значениям, возрастающим с уменьшением pH.

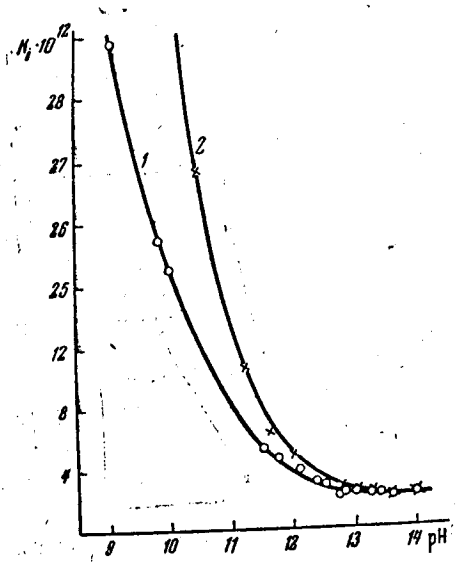


Рис. 2. Зависимость величины K_i от pH раствора. *1* — в серии с $a_{Na} = 4$; *2* — в серии с $a_{Na} = 0{,}66$

В связи с этим представляет интерес вычисление величины K из электрохимических данных в возможно более широком интервале pH. Для этого решим уравнение (1) относительно K, обозначая в дальнейшем полученные решения через K_i. Решение дает

$$K_i = \frac{10^{(E-E_0)/\vartheta} - 10^{-pH}}{a_{Na}}. \qquad (6)$$

Формула (6) позволяет вычислить K_i по измеренному потенциалу E, если в данном растворе наблюдается щелочная ошибка.

В третьем столбце таблицы представлены результаты таких вычислений, проведенных по данным Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой ([1], стр. 739). Из данных таблицы следует, что $E_0 = -36$ mV и $\vartheta = 58$ mV. Таблица показывает, что величина K не сохраняет постоянного значения. Рис. 2 указывает на непрерывное возрастание величины K_i при уменьшении pH.

pH	$-E$	$K_i \cdot 10^{12}$	pH	$-E$	$K_i \cdot 10^{12}$
$a_{Na} = 4$			$a_{Na} = 2,14$		
9	555	31,5	12,3	683	3,04
9,81	595	18,8	12,8	690	2,40
10	603	16,9	13,2	696	1,92
11,5	652	5,21	13,6	696	1,94
11,72	657	4,51			
12,08	663	3,75	$a_{Na} = 0,66$		
12,37	669	2,90			
12,5	671	2,73	10,4	631	23,2
12,78	678	2,09	11,2	667	10,4
12,83	677	2,19	11,64	685	6,32
13	677	2,20	12	696	4,81
13,28	679	2,02	12,81	716	2,63
13,4	679	2,02	13,08	718	2,52
13,61	681	1,85	13,28	721	2,27
14	680	1,98	13,61	723	2,13
			14	724	2,07

То обстоятельство, что величина K не сохраняет постоянства в широком интервале pH, указывает, что допущение простой теории о постоянстве активностей ионов в стеклянной фазе является недостаточным и выражение (2) преобразуется [1] к виду:

$$K_i = \frac{(N_{Na}\alpha_i^{Na})\, a_H}{(N_H \alpha_i^{H})\, a_{Na}} = \frac{K}{\alpha_i}, \qquad (7)$$

где α_i^{Na} и α_i^{H} — своеобразные коэффициенты активности ионов в стеклянной фазе, характеризующие прочность связи их со стеклом, $\alpha_i = \alpha_i^{H} / \alpha_i^{Na}$ — отношение коэффициентов активностей.

За стандартное состояние ($\alpha_i^{H} = 1$, $\alpha_i^{Na} = 1$, $\alpha_i = 1$) принципиально может быть принято любое заданное состояние ионов на поверхности. Б. П. Никольский в качестве стандартного принимает такое состояние поверхности стекла, в котором ионы водорода наименее прочно связаны. Такой выбор стандартного состояния не позволяет определять величины α_i непосредственно из электрохимических данных, так как в этом случае не может быть определена величина K (максимальное значение K_i). Примем в качестве стандартного состояние с максимальной прочностью связи ионов водорода со стеклом (минимальное значение K_i). Как следует из таблицы, такое состояние реализуется практически при pH выше 13—13,5 (в зависимости от активности ионов натрия в данной серии растворов). Для стандартного состояния можно принять $K = 2{,}00 \cdot 10^{-12}$. Тогда

$$\alpha_i = \frac{K}{K_i} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-12}}{K_i}. \qquad (8)$$

Приведенные величины K_i, рассчитанные из электрохимических данных, позволяют выяснить, каким образом изменяется в действительности степень заполнения поверхности стеклянного электрода ионами натрия

при изменении a_H и a_{Na} в растворе. Для этого запишем выражение (5) в виде:

$$\left(\frac{N_{Na}}{N_0}\right)_i = \frac{1}{1 + (a_H / K_i a_{Na})}, \quad (9)$$

где $(N_{Na}/N_0)_i$ — действительные значения степени заполнения.

Результаты расчетов по формуле (9) приведены на рис. 1 (кривые 2). Рисунок показывает, что электрохимические данные, так же как и адсорбционные, определенно указывают на значительную адсорбцию ионов натрия в слабощелочных растворах (кривые 2), что не предусматривается простой теорией (кривые 1). На оси абсцисс отложены значения — $\lg \alpha_i$.

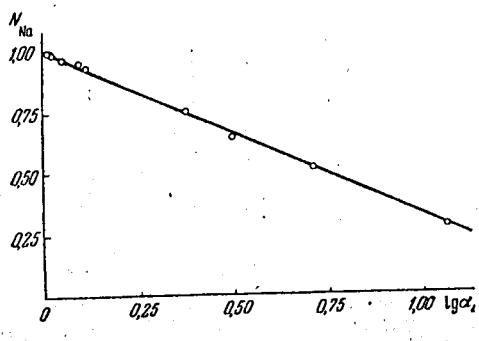


Рис. 3. Зависимость величин α_i от концентрации ионов натрия в поверхности

Очевидно, в области, где $(N_{Na}/N_0)_i = 0$, стеклянный электрод функционирует в качестве водородного электрода. В области, где $0 < (N_{Na}/N_0)_i < 1$, потенциал стеклянного электрода зависит и от активности ионов водорода, и от активности ионов натрия. В области, где $(N_{Na}/N_0)_i = 1$, поверхность электрода нацело заполняется ионами натрия, и он приобретает функцию натриевого электрода.

Приведенные выше данные позволяют вычислить не только отношение коэффициентов активности ионов в стеклянной фазе, но и сами коэффициенты α_i^H и α_i^{Na}, если принять приложимость уравнения Гиббса—Дюгема к данному случаю*. В нашем случае это уравнение примет вид:

$$N_H d \ln \alpha^H + N_{Na} d \ln \alpha^{Na} = 0, \quad (10)$$

где N_H, N_{Na} — атомные доли ионов натрия и водорода в стеклянной фазе, причем $N_H + N_{Na} = 1$.

Подставляя в (10) $\alpha^{Na} = \alpha^H / \alpha_i$, получаем

$$\lg \alpha^H = \int_{\alpha_i = 1}^{\alpha_i} N_{Na} d \lg \alpha_i. \quad (11)$$

На рис. 3 представлена зависимость величины α_i от степени заполнения поверхности ионами натрия в серии растворов с $a_{Na} = 0{,}66$. Из рисунка следует, что зависимость α_i от N_{Na} вполне удовлетворительно описывается уравнением:

$$N_{Na} = 1 + 0{,}666 \lg \alpha_i. \quad (12)$$

Подстановка уравнения (12) в (11) дает

$$\lg \alpha^H = \lg \alpha_i + 0{,}333 \lg^2 \alpha_i; \quad (13)$$

$$\lg \alpha^{Na} = \lg (\alpha^H / \alpha_i) = 0{,}333 \lg^2 \alpha_i. \quad (14)$$

* Уравнение Гиббса—Дюгема уже применялось в ряде работ [4,5] для вычисления таких же коэффициентов в случае обмена ионов H^+ и Na^+, H^+ и Ag^+ и др. на обычных катионитах.

Результаты вычислений по уравнениям (13) и (14) представлены на рис. 4 (α^{H} и α^{Na} представляют собой средние коэффициенты активности катионов H^+ или Na^+ и анионов кремнекислородного скелета). Из рис. 4 следует, что величина средней энергии связи ионов водорода со стеклом, характеризуемая величиной α^{H}, непрерывно увеличивается при возрастании концентрации ионов натрия на поверхности. В сильнощелочных растворах изменение величины α_i обусловлено главным образом изменением величины α^{H}.

Представленная зависимость величин K_i от $pH_{\frac{1}{2}}$ (рис. 2) точно так же, как и зависимость величин α^{H} от N_{Na} (рис. 4), указывает на непрерывное изменение энергии связи ионов водорода со стеклом.

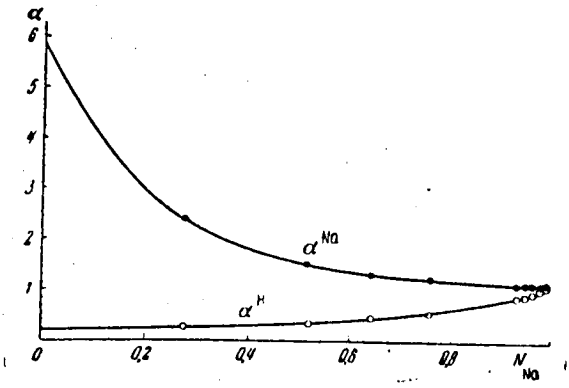


Рис. 4. Коэффициенты активности ионов водорода и натрия в стекле

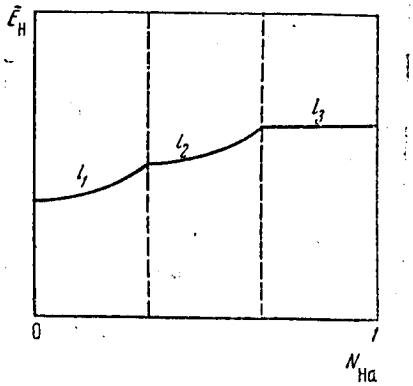


Рис. 5. Схематический характер зависимости $\bar{E}_H$ от N_{Na} при $l=3$

В то же время, например, при $l = 3$ (три сорта анионов со значительным различием в энергиях связи) на кривой $\alpha^{H} = f(N_{Na})$ должны были бы обнаруживаться три участка, соответствующих анионам l_1, l_2 и l_3. Действительно, величины α_i^{H} пропорциональны величине средней энергии связи ионов водорода со стеклом $\bar{E}_H$, определяемой уравнением:

$$\bar{E}_H = \frac{\sum_{i=1}^{l} N_i^H E_i}{\sum_{i=1}^{l} N_i^H}, \qquad (15$$

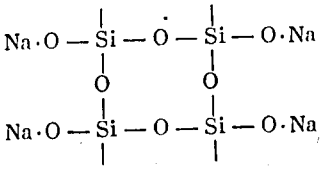
где N_i^H — число ионов водорода данного сорта в единице объема стекла, находящегося в равновесии с раствором, E_i — энергия связи иона водорода с анионом данного сорта.

Зависимость $\bar{E}_H$ от N_{Na} при $l = 3$ показана схематически на рис. 5. Ширина областей *1*, *2* и *3* определяется числом анионов каждого сорта (N_1^0, N_2^0, N_3^0) в единице объема.

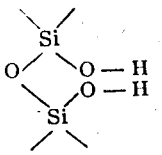
Кривые на рис. 2 и 4 не обнаруживают изломов. Поэтому следует допустить, что сорта анионов l_i и l_{i+1} дают близкие по значениям величины энергии связи, либо допустить непрерывное изменение энергии связи с изменением степени заполнения поверхности ионами натрия.

Поскольку анионы в стекле связаны между собой в единый силикатный скелет, прочность связи данного иона водорода с данным анионом может изменяться при обмене большинства соседних ионов водорода на ионы натрия или другие катионы. Такая замена может повлечь за собой перераспределение заряда в поверхности, которое будет оказывать влияние на прочность связи данного иона водорода со стеклом.

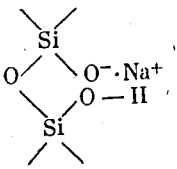
Согласно современным представлениям о структуре стекла [6] следует допускать существование в стекле неопределенных и определенных химических соединений. Наиболее типичным является состояние стекла, при котором основой его служат неопределенные химические соединения. В особых условиях в стекле образуются участки, соответствующие определенным химическим соединениям, например:



Соотношение между определенными и неопределенными соединениями зависит от состава стекла и условий его получения. В процессе подготовки стеклянного электрода к работе — вымачивании его (обычно в 0,1—1 N соляной кислоте) — образуется особый поверхностный слой, в котором ионы натрия замещены ионами водорода с образованием в составе как неопределенных, так и определенных соединений групп типа:



которые мы будем обозначать, как $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ группы. В процессе замены ионов водорода в этих группах на ионы натрия изменяется характер связи: в группах типа $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ водород связан с кислородом гомеополярной связью, в группах типа $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O\cdot Na$ натрий связан ионной связью. В случае значительного заполнения поверхности ионами натрия водород в группах $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ будет испытывать действие дополнительных сил притяжения за счет возникновения отрицательного заряда в соседних группах, где водород замещен ионами натрия, например:



(Можно провести аналогию между этим процессом и диссоциацией молекул многоосновных кислот, у которых появление отрицательного заряда в результате первой ступени диссоциации увеличивает прочность связи оставшихся протонов).

Указанные эффекты приводят к необходимости учета коэффициентов активности в стеклянной фазе. Отношение этих коэффициентов (α_i) определяется непосредственно из экспериментальной зависимости $E = f(\text{pH})$ при рациональном выборе стандартного состояния. Использование представленных в таблице величин $K_i = K/\alpha_i$ позволяет пользоваться уравнением (1) в широком интервале pH, в том числе и в переходной области.

Сравнение уравнений (9) и (12) при условии: $N_{Na} + N_{H} = 1$, показывает, что существует однозначная зависимость между величинами K_i и $y = a_H / a_{Na}$:

$$\frac{1}{1 + (y / K_i)} = 1 + 0{,}666 \lg \frac{K}{K_i}. \qquad (16)$$

К сожалению, эта зависимость дается в виде неявной функции, причем уравнение (16) не решается относительно K_i. Однако поскольку точки для различных серий растворов удовлетворительно укладываются на одну кривую в координатах: K_i и py (где $py = -\lg y$), можно эмпирически подобрать уравнение, выражающее связь между величинами K_i и y в известном интервале и с некоторой степенью приближения. Разумеется, желательно подобрать уравнение по возможности простого вида.

Так, например, использование значений K_i, вычисляемых по уравнению

$$K_i = \left(\frac{9}{py - 10}\right) \cdot 10^{-12}, \qquad (17)$$

позволяет вычислить значения потенциала с точностью до нескольких милливольт в области значений $py > 10$. При меньших значениях py справедливо неравенство $a_H \gg K_i a_{Na}$, и потенциал стеклянного электрода вычисляется по уравнению

$$E = E_0 - \vartheta\, \mathrm{pH}, \qquad (18)$$

являющемуся частным случаем уравнения (1).

Проведение таких вычислений для всех растворов, охарактеризованных в таблице, показывает, что среднее значение (по модулю) величин $\Delta = E_{расч} - E_{эксп}$ составляет 3,4 mV. Поскольку автор [1] указывает, что наибольшая возможная ошибка их данных для потенциала стеклянного электрода может составлять не менее $\pm$ 5 mV, такое совпадение следует уже признать удовлетворительным. Использование вместо (17) более сложных уравнений приводит к более близкому совпадению.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что величина «константы» ионного обмена на стеклянном электроде является функцией от степени заполнения поверхности стекла ионами натрия.
2. Вычислены отношения коэффициентов активностей ионов водорода и натрия в стеклянной фазе.
3. Проведена попытка раздельного вычисления коэффициентов активности ионов в стеклянной фазе на основании уравнения Гиббса—Дюгема.
4. На основании электрохимических данных Б. Н. Никольского и Т. А. Толмачевой рассчитана количественно зависимость степени заполнения поверхности стеклянного электрода ионами натрия от pH.
5. Высказаны предположения о причинах непостоянства константы ионного обмена на стеклянном электроде в широком интервале pH.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
14. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 27, 724, 1953.
2. Б. П. Никольский и Е. А. Материова, Журн. физ. химии, 25, 1335, 1951.
3. А. Г. Васильев, Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов, Автореферат канд. дисс. Изд-во ХГУ, 1954.
4. O. D. Bonner, W. J. Argersinger, Jr, a. A. W. Davidson, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1044, 1952.
5. O. D. Bonner A. W. Davidson a. W. J. Argersinger, Jr, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1047, 1952.
6. А. А. Аппен Успехи химии, 21, 469, 1952.