# ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

## II. ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ ОБЛАСТИ

*И. А. Измайлов и А. Г. Васильев*

Теории стеклянного электрода основываются на определенных представлениях о характере взаимодействия поверхности стеклянного электрода с ионами и молекулами растворителя. Критерием правильности таких теорий служили до недавнего времени лишь факты соответствия действительных электрохимических свойств стеклянного электрода теоретическим, выведенным на основании тех или иных представлений о механизме взаимодействия электродного стекла с растворами.

Работы, посвященные непосредственному исследованию взаимодействия стеклянного электрода с ионами из растворов немногочисленны. Трудность их постановки заключается, главным образом, в том, что взаимодействие стекла с растворами ограничивается тонким поверхностным слоем стекла (порядка $10^{-5}$ *см*). Поэтому изменения в составе стекла и раствора крайне невелики и не поддаются надежному определению при помощи обычных аналитических методов. Хотя попытки таких определений имели место [1], основанные на них выводы, в силу указанных обстоятельств, нельзя признать убедительными. Первый путь преодоления аналитических трудностей заключается в очень сильном увеличении поверхности стекла, взаимодействующего с данным объемом раствора. В этом случае изменения в составе стекла и раствора поддаются надежному определению. Б. П. Никольский и Е. А. Материова [2] исследовали таким образом адсорбцию катионов на стеклянных порошках, однако эти результаты получены при взаимодействии стекла с растворами в течение 5 суток, в то время как измерения со стеклянным электродом производятся в течение нескольких минут.

Второй путь преодоления указанных выше трудностей заключается в резком повышении чувствительности аналитических методов. В этом отношении непревзойденным является метод радиоактивных индикаторов, при помощи которого, как показывает опыт, можно количественно измерять сорбционные эффекты непосредственно в поверхности стеклянного электрода, уже при времени взаимодействия с растворами, соответствующем времени измерения pH стеклянным электродом.

Хенсли, Лонг и Виллард [3—5] указанным методом исследовали адсорбцию радиоактивных ионов из растворов на стеклянных пластинках. Однако они не ставили своей целью исследование свойств стеклянного электрода. Кроме того, исследование ограничивалось областью слабощелочных растворов (до pH = 11), в то время как наиболее интересные для теории стеклянного электрода эффекты должны наблюдаться* в области значений pH = 11—14.

В предыдущей нашей работе [6] изложены результаты исследования адсорбции радиоактивных ионов на стекле в кислой области. Там же изложена методика измерений и расчетов.

В настоящей статье излагаются результаты исследования стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов в щелочной области.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применялись радиоактивные изотопы $Na^{24}$ (период полураспада $T = 15{,}1$ часа), $K^{42}$ ($T = 12{,}8$ часа), $Cs^{134}$ ($T = 2{,}3$ года), $Ca^{45}$ ($T = 152$ дня) и $Br^{82}$ ($T = 34$ часа).

В опытах с шарообразными стеклянными электродами проведение количественных измерений адсорбции в поверхности электродов наталкивается на трудность измерения эффективности счета $\eta$, входящей в основную расчетную формулу [6]:

$$N = \frac{cN_A I_0}{\eta I_0^* S}, \qquad (1)$$

* Для стекол обычного электродного состава.

где $N$ — число меченых ионов, адсорбированных на 1 $см^2$ видимой поверхности; $c$ — концентрация меченых ионов в растворе в *г-атом/л*, $N_A$ — число Авогадро; $I_0$ — интенсивность излучения поверхности, зарегистрированная счетчиком: $I_0^*$ — полная интенсивность излучения 1 *л* раствора; $S$ — поверхность погружаемой в раствор части стекла.

Для определения величины $\eta = I_2/I_1$ радиоактивный препарат с известной интенсивностью излучения $I_1$ (стандарт) необходимо нанести тонким равномерным слоем на всю погружаемую поверхность стеклянного электрода и произвести измерение интенсивности излучения $I_2$ при строго фиксированном расположении стеклянного электрода по отношению к счетчику. Однако при испарении нанесенного на поверхность электрода стандартного раствора оставшиеся радиоактивные соли скопляются на отдельных участках. В связи с этим в наших опытах наблюдались большие расхождения в значении определяемых величин $\eta$ для одного и того же электрода. Вместе с тем при изменении адсорбции из растворов, меченных определенным изотопом, $\eta$ и $S$ для данного электрода остаются постоянными, поскольку стандартизуется уровень погружения в раствор и расположение электрода в свинцовом домике. Если в различные растворы данной серии измерений введены одинаковые количества радиоактивного вещества ($I_0^* = \text{const}$), то выражение (1) можно записать так:

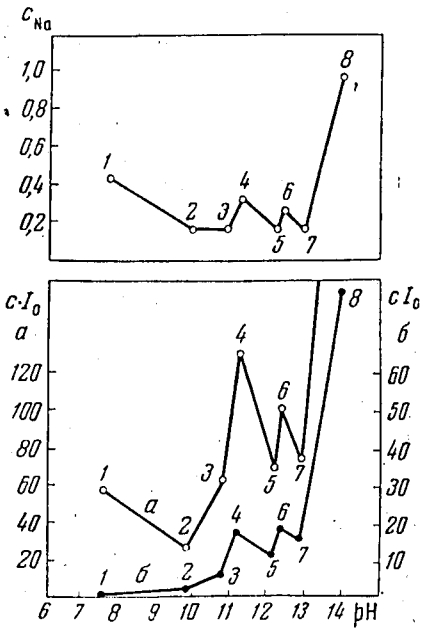



Рис. 1. Адсорбция ионов натрия. *а* — на стекле Мак-Иннеса и Дола, *б* — на стекле «Дружная горка» № 23

$$N = cI_0 \frac{N_A}{I_0^* \eta S} = cI_0 K', \qquad (2)$$

где $K'$ — постоянная величина.

На рис. 1 приведены значения произведений $cI_0$, прямо пропорциональные адсорбции ионов натрия на стеклянном электроде из стекла Мак-Иннеса и Дола, а также на модели стеклянного электрода, изготовленной из стекла «Дружная горка» № 23 и применявшейся для сравнения.

Электроды погружались в буферные растворы, меченные радиоактивной солью $Na^{24}Cl$. Буферный раствор *1* готовился по Мак-Ильвену, буферные растворы *2*, *3* и *4* — по Зеренсену, *5*, *6* — по Рингеру (см. [7]); *7* и *8* — растворы NaOH. Для всех растворов $I_0^* = \text{const}$.

В верхней части рис. 1 показаны концентрации ионов натрия в растворах. Электроды погружались в растворы (до метки на шейке электрода) на 10 мин., промывались 60 *мл* проточной дистиллированной воды, сушились фильтровальной бумагой и размещались в свинцовом домике для измерения интенсивности излучения их поверхности. Как видно из рис. 1, 60 *мл* промывной воды достаточно для удаления радиоактивного раствора с поверхности (точка *1* для электрода из стекла № 23).

Перед погружением в каждый последующий раствор стеклянные электроды вымачивались в 0,1 *N* HCl до полного удаления адсорбированных радиоактивных катионов.

Рассмотрение рис. 1 показывает, что качественно адсорбционные кривые для обоих электродов совершенно подобны. Адсорбция на стекле возрастает с ростом pH и ростом концентрации ионов натрия. В растворах *2*, *3*, *5* и *7*, где концентрация ионов натрия постоянна ($c_{Na^+} = 0{,}16$ *г-экв/л*), адсорбция возрастает с ростом pH.

На рис. 2 приведены результаты исследования адсорбции на стеклянном электроде из стекла Юза в серии тех же буферных растворов, но с постоянной концентрацией ионов натрия, составлявшей 0,382 *г-экв/л*. Электрод промывался 280 *мл* проточной воды. Из рис. 2 следует, что в серии растворов с постоянной концентрацией ионов натрия адсорбция возрастает вплоть до pH = 12, а затем остается постоянной или даже несколько падает.

К таким же результатам привели опыты с другими электродами, опыты в серии растворов с pH ≈ const и переменной концентрацией катионов, а также опыты в серии спирто-водных буферных растворов. Во всех случаях наблюдался рост адсорбции как за счет возрастания pH, так и за счет возрастания концентрации катионов. Обращает на себя внимание тот факт, что в наших опытах адсорбция наблюдается уже в нейтральных растворах.

Отдельные опыты показали, что десорбция адсорбированных катионов является медленным процессом.

Исследование адсорбции катионов на пластинках из стекла Юза позволяет вычислять величины $N$, так как в этом случае эффективность счета $\eta$ легко определяется [6].

Результаты исследования адсорбции ионов натрия представлены в табл. 1. Растворы первой и второй серий готовились по Бриттону — Робинсону [8] нейтрализацией смеси кислот при помощи NaOH, после чего навесками NaCl концентрация натрия в растворах доводилась до 0,1 *г-экв/л*. Раствор с pH = 13,53 в первой серии состоял из NaOH

Таблица 1

**Адсорбция ионов натрия на стекле Юза при 4100 *мл* промывной воды**

| Серия | pH | $c_{Na^+}$ | Время погружения | $I_0$ имп./мин. | $cK'$ | $N = cK'I_0$, $\frac{атом}{см^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Первая | 6,45 | 0,382 | 15 м. | 25 | $2{,}30 \cdot 10^{13}$ | $5{,}7 \cdot 10^{14}$ |
| | 7,02 | 0,382 | 15 » | 98 | $2{,}30 \cdot 10^{13}$ | $2{,}25 \cdot 10^{15}$ |
| | 11,62 | 0,382 | 15 » | 501 | $2{,}30 \cdot 10^{13}$ | $1{,}15 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,75 | 0,382 | 15 » | 912 | $2{,}30 \cdot 10^{13}$ | $2{,}10 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,53 | 1,737 | 15 » | 204 | $1{,}11 \cdot 10^{14}$ | $2{,}26 \cdot 10^{16}$ |
| Вторая | 8,39 | 0,327 | 1 ч. 53 м. | 37 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $4{,}4 \cdot 10^{15}$ |
| | 8,39 | 0,327 | 8 ч. 26 м. | 30 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $3{,}6 \cdot 10^{15}$ |
| | 8,39 | 0,327 | 12 ч. 12 м. | 26 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $3{,}1 \cdot 10^{15}$ |
| | 9,83 | 0,327 | 1 ч. 38 м. | 85 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $1{,}01 \cdot 10^{16}$ |
| | 9,83 | 0,327 | 8 ч. 03 м. | 144 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $1{,}71 \cdot 10^{16}$ |
| | 9,83 | 0,327 | 11 ч. 53 м. | 137 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $1{,}62 \cdot 10^{16}$ |
| | 10,41 | 0,327 | 1 ч. 33 м. | 123 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $1{,}46 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,58 | 0,327 | 1 ч. 23 м. | 290 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $3{,}44 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,58 | 0,327 | 7 ч. 44 м. | 410 | $1{,}185 \cdot 10^{14}$ | $4{,}86 \cdot 10^{16}$ |
| Третья | 12,64 | 0,141 | 10 м. | 236 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}26 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,64 | 0,141 | 1 ч. 04 м. | 661 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $3{,}52 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,64 | 0,141 | 7 ч. 32 м. | 1240 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $6{,}59 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,64 | 0,141 | 11 ч. 26 м. | 1445 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $7{,}69 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,17 | 0,566 | 10 м. | 288 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}52 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,17 | 0,566 | 55 м. | 813 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $4{,}32 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,17 | 0,566 | 7 ч. 27 м. | 1736 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $9{,}24 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,17 | 0,566 | 11 ч. 32 м. | 2037 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}08 \cdot 10^{17}$ |
| | 13,38 | 0,987 | 10 м. | 375 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}99 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,38 | 0,987 | 40 м. | 889 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $4{,}73 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,38 | 0,987 | 6 ч. 34 м. | 1914 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}02 \cdot 10^{17}$ |
| | 13,38 | 0,987 | 10 ч. 55 м. | 2330 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}24 \cdot 10^{17}$ |
| | 13,51 | 1,41 | 10 м. | 286 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $1{,}52 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,51 | 1,41 | 40 м. | 630 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $3{,}36 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,51 | 1,41 | 6 ч. 31 м. | 1468 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $7{,}82 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,51 | 1,41 | 10 ч. 05 м. | 1825 | $5{,}32 \cdot 10^{13}$ | $9{,}71 \cdot 10^{16}$ |

и радиоактивного хлористого натрия. Во все растворы в пределах каждой серии добавлялись равные количества концентрированных радиоактивных растворов.

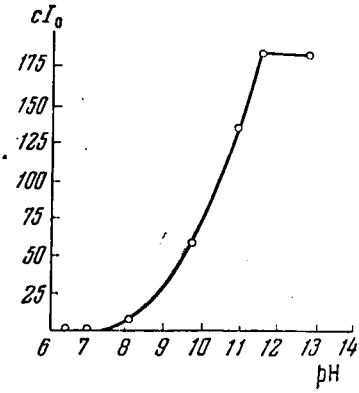



Рис. 2. Адсорбция ионов натрия на электроде из стекла Юза

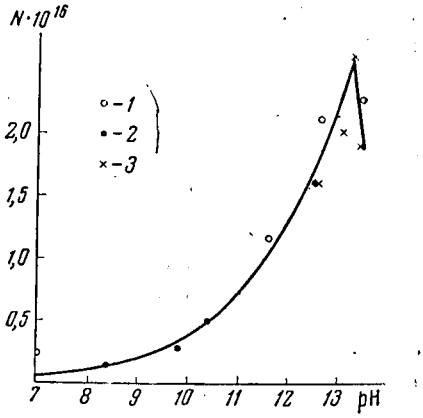



Рис. 3. Адсорбция ионов натрия при 15 мин. погружения: *1* — первая серия; *2* — вторая серия; *3* — третья серия

Раствор с pH = 13,51 в третьей серии готовился растворением радиоактивного хлористого натрия в NaOH. Остальные растворы третьей серии готовились путем разбавления водой исходного раствора.

Таблица 2

**Адсорбция ионов калия на стекле Юза при 4100 *мл* промывной воды**

| Серия | pH | $c_{K^+}$ | Время погружения | $I_0$ имп/мин | $cK' \cdot 10^{13}$ | $N = cK'I_0$, атом/см² |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Первая | 8,25 | 0,698 | 1 ч. 36 м. | 63 | 3,84 | $2,42 \cdot 10^{15}$ |
| | 8,25 | 0,698 | 9 ч. 49 м. | 168 | 3,84 | $6,45 \cdot 10^{15}$ |
| | 8,25 | 0,698 | 15 ч. 50 м. | 249 | 3,84 | $9,56 \cdot 10^{15}$ |
| | 9,07 | 0,698 | 1 ч. 55 м. | 99 | 3,84 | $3,80 \cdot 10^{15}$ |
| | 9,07 | 0,698 | 9 ч. 50 м. | 226 | 3,84 | $8,68 \cdot 10^{15}$ |
| | 9,07 | 0,698 | 15 ч. 35 м. | 330 | 3,84 | $1,27 \cdot 10^{16}$ |
| | 9,68 | 0,698 | 1 ч. 59 м. | 146 | 3,84 | $5,61 \cdot 10^{15}$ |
| | 9,68 | 0,698 | 9 ч. 41 м. | 331 | 3,84 | $1,27 \cdot 10^{16}$ |
| | 9,68 | 0,698 | 15 ч. 14 м. | 441 | 3,84 | $1,69 \cdot 10^{16}$ |
| Вторая | 12,62 | 0,368 | 1 ч. 30 м. | 469 | 3,66 | $1,72 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,62 | 0,368 | 5 ч. 30 м. | 807 | 3,66 | $2,95 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,62 | 0,368 | 10 ч. 30 м. | 1164 | 3,66 | $4,26 \cdot 10^{16}$ |
| | 12,62 | 0,368 | 12 ч. 00 м. | 1235 | 3,66 | $4,52 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,19 | 1,47 | 1 ч. 30 м. | 745 | 3,66 | $2,73 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,19 | 1,47 | 5 ч. 30 м. | 1226 | 3,66 | $4,49 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,19 | 1,47 | 10 ч. 30 м. | 1532 | 3,66 | $5,61 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,19 | 1,47 | 12 ч. 00 м. | 1574 | 3,66 | $5,76 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,50 | 2,57 | 1 ч. 30 м. | 619 | 3,66 | $2,27 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,50 | 2,57 | 5 ч. 30 м. | 1068 | 3,66 | $3,91 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,50 | 2,57 | 10 ч. 30 м. | 1365 | 3,66 | $5,00 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,50 | 2,57 | 12 ч. 00 м. | 1421 | 3,66 | $5,20 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,78 | 3,68 | 1 ч. 30 м. | 452 | 3,66 | $1,65 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,78 | 3,68 | 5 ч. 30 м. | 995 | 3,66 | $3,64 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,78 | 3,68 | 10 ч. 30 м. | 1257 | 3,66 | $4,60 \cdot 10^{16}$ |
| | 13,78 | 3,68 | 12 ч. 00 м. | 1344 | 3,66 | $4,92 \cdot 10^{16}$ |

В последнем столбце табл. 1 приведены значения величин $N$, рассчитанные по уравнению (2).

Ввиду очень короткой продолжительности жизни изотопа $Na^{24}$ ($T$ = = 15,1 часа) десорбция после каждого погружения не исследовалась. Отдельные опыты показали, что десорбция адсорбированных на пластинках ионов натрия протекает весьма медленно.

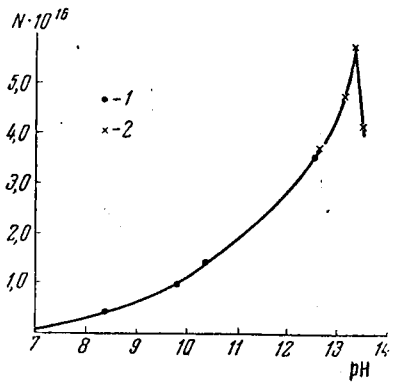



Рис. 4. Адсорбция ионов натрия при 90 мин. погружения; *1* — вторая серия, *2* —третья серия

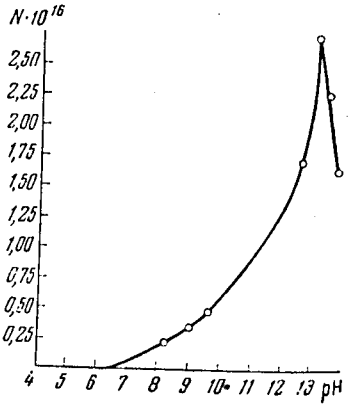



Рис. 5. Адсорбция ионов калия при 90 мин. погружения

Рассмотрение представленных в табл. 1 данных показывает, что адсорбция ионов натрия возрастает во времени и стремится к некоторому пределу. Однако этот предел (адсорбционное насыщение) в щелочных растворах не удавалось наблюдать даже при 10—12 час. взаимодействия раствора со стеклом.

На рис. 3 представлена зависимость адсорбции от pH. Значения адсорбции отнесены к 15 мин. погружения. Значения $N$ для второй и третьей серии получены графической интерполяцией. На рис. 4 представлена зависимость адсорбции от pH при 90 мин. погружения. Сравнение рис. 3 и 4 показывает одинаковый характер адсорбционных зависимостей при 15 и 90 мин. погружения.

Как и в опытах со стеклянными электродами, обращает на себя внимание тот факт, что поглощение стеклом ионов натрия наблюдается уже в нейтральных растворах. При переходе к щелочным растворам адсорбция возрастает.

К аналогичным результатам приводит исследование адсорбции ионов калия, результаты которого приведены в табл. 2. На рис. 5 приведены значения адсорбции, отнесенные к 90 мин. погружения. Приготовление растворов и все операции осуществлялись так же, как и в опытах с натрием.

Адсорбция ионов цезия на стекле исследовалась особенно тщательно, так как период полураспада $Cs^{134}$ (2,3 года) позволял проводить длительные эксперименты. Исследование проводилось в двух сериях растворов, которые готовились смешением радиоактивных растворов $Cs^{134}OH$ со смесью кислот [8]. Концентрация ионов цезия и удельная радиоактивность во всех растворах второй серии растворов постоянны.

Результаты исследования в первой серии приведены в табл. 3. Для первой серии $N = 1{,}43 \cdot 10^{12} I_0$ *атом/см*$^2$. Стеклянные пластинки погружались в растворы на 10 мин.; после каждого погружения исследовалась десорбция ионов цезия при промывке проточной водой, вытекающей с постоянной скоростью.

На рис. 6 представлена зависимость адсорбции ионов цезия от pH при 2000 *мл* промывной воды. Из рис. 6 следует, что адсорбция ионов цезия

Таблица 3

**Адсорбция ионов цезия на стеклянных пластинках из стекла Юза в буферных растворах цезия за 10 мин. Первая серия**

| pH | $c_{Cs^+}$ | $I_0$ при промывке в миллилитрах: | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1600 | 1800 | 2000 |
| 5,12 | 0,060 | 40 | — | — | — | 19 | — | 20 | 20 |
| 6,93 | 0,089 | 144 | — | 43 | — | — | — | — | 21 |
| 10,34 | 0,100 | 292 | — | — | 126 | — | — | 97 | 95 |
| 10,75 | 0,111 | — | 310 | — | — | 178 | — | — | 147 |
| 11,03 | 0,115 | — | 350 | — | — | 198 | — | — | 162 |
| 11,19 | 0,120 | 593 | — | — | — | 290 | — | — | 200 |
| 11,72 | 0,125 | 931 | — | 522 | — | — | — | 311 | 302 |
| 12,12 | 0,089 | 943 | 551 | — | — | 396 | — | — | 322 |
| 12,68 | 0,200 | 793 | 517 | — | 383 | — | 302 | — | 296 |

также возрастает с ростом pH. Так как во второй серии, в отличие от первой, опыты проведены при одинаковой концентрации ионов цезия, результаты опытов показывают влияние на адсорбцию лишь одного фактора — pH раствора. Эти результаты представлены в табл. 4. Во второй серии

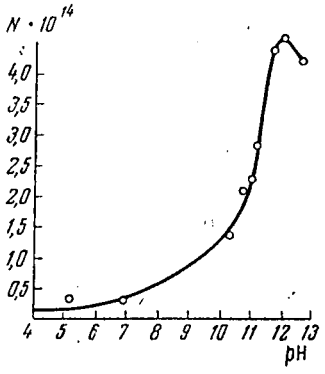



Рис. 6. Адсорбция ионов цезия при 10 мин. погружения

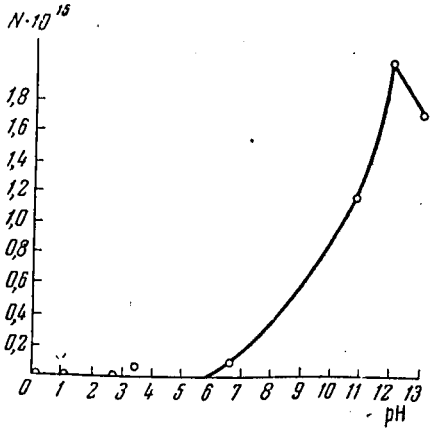



Рис. 7. Адсорбция ионов цезия при 90 мин. погружения

проводилось весьма подробное исследование десорбции катионов при промывке. Промывка производилась последовательно — 2, 3 и 5 *мл* из бюретки, затем проточной водой, вытекающей со скоростью 820 *мл/мин.*

Данные табл. 4 показывают, что число адсорбированных в каждом растворе катионов зависит от времени погружения и времени промывки. Поэтому при сравнении между собой зависимостей $N = f(\text{pH})$ для различных изотопов необходимо относить соответствующие данные к определенному значению времени погружения и к идентичным условиям промывки. На рис. 7 представлены данные для 90 мин. погружения и 4100 *мл* промывной воды. Для второй серии $N = 4{,}47 \cdot 10^{12} I_0 атом/см^2$.

На основании ионообменной теории стеклянного электрода можно было ожидать адсорбционного насыщения на кривых $N = f(\text{pH})$ в сильнощелочной области. Приведенные данные показывают, что в действительности наблюдается не только насыщение, но даже падение адсорбции в сильно щелочных растворах. Этот эффект следует, по всей вероятности, отнести

Таблица 4

Адсорбция ионов цезия на стеклянных пластинках из стекла Юза в буферных растворах цезия. Вторая серия

| Время погр. | | 10 мин. | | | | | | 30 мин. | | | | | | 1 ч. 30 м. | | | | | | 5 час. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH \ V мл | | 2 | 5 | 10 | 830 | 4110 | 8210 | 2 | 5 | 10 | 830 | 4110 | 8210 | 2 | 5 | 10 | 830 | 4110 | 8210 | 2 | 5 | 10 | 830 | 4110 | 8210 |
| 0,10 | | 5 | 2 | 1 | 4 | 0 | — | 10 | 7 | 2 | 1 | 0 | — | 21 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1,06 | | 4 | 0 | 1 | 0 | — | — | 9 | 5 | 0 | — | — | — | 1 | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2,71 | | 203 | 90 | 8 | 10 | 1 | 0 | 41 | 14 | 4 | 0 | — | — | 29 | 10 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3,45 | | 41 | 19 | 12 | 0 | — | — | 111 | 68 | 17 | 9 | 9 | 8 | 44 | 27 | 22 | 15 | 16 | 11 | — | — | — | — | — | — |
| 6,62 | | 71 | 11 | 4 | 0 | — | — | 85 | 40 | 28 | 19 | 16 | 15 | 117 | 80 | 42 | 35 | 23 | 18 | — | — | — | — | — | — |
| 10,74 | | 353 | 176 | 105 | 65 | 50 | 47 | 586 | 402 | 219 | 152 | 138 | 123 | 697 | 465 | 375 | 314 | 267 | 241 | 867 | 608 | 460 | 379 | 360 | 333 |
| 11,90 | | 457 | 278 | 163 | 89 | 91 | 72 | 853 | 573 | 359 | 249 | 206 | 180 | 906 | 766 | 670 | 569 | 466 | 432 | 1454 | 1125 | 894 | 792 | 754 | 717 |
| 12,89 | | 629 | 295 | 197 | 113 | 93 | 86 | 1135 | 758 | 527 | 398 | 267 | 237 | 988 | 791 | 604 | 537 | 389 | 376 | 1421 | 1081 | 858 | 786 | 682 | 631 |

за счет повышенной растворимости поверхностной пленки стекла в сильнощелочных растворах.

При опытах с $Ca^{45}$ из исходного радиоактивного препарата — $Ca^{45}CO_3$ готовилась соль $Ca^{45}Cl_2$ и насыщенный раствор $Ca^{45}(OH)_2$. Кислый $0{,}2N$ раствор ионов кальция готовился растворением $Ca^{45}CO_3$ в азотной кислоте, остальные растворы готовились из $Ca^{45}Cl_2$ и $Ca^{45}(OH)_2$ таким образом, что концентрация ионов кальция в них составляла 0,2 *г-экв/л*. В растворах исследовалась зависимость адсорбции от pH, времени погружения и времени промывки. Десорбция ионов кальция протекала так же медленно, как и десорбция других катионов.

В табл. 5 приведены значения адсорбции при 4100 *мл* промывной воды. Для растворов ионов кальция $N = 8{,}5 \cdot 10^{13} I_0$ *атом/см*$^2$. Как следует из табл. 5, характер зависимости адсорбции ионов кальция от времени такой же, как и для других катионов. В отличие от натрия, калия и цезия адсорбция ионов кальция не наблюдалась в кислых и слабощелочных растворах. Заметная адсорбция наблюдалась лишь при pH>10.

Ионообменная теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [9,10] основана на том предположении, что анионы в щелочных растворах со стеклом не взаимодействуют. С целью проверки этого предположения нами исследовалась адсорбция ионов брома в широком интервале значений pH (табл. 6). Как следует из табл. 6, адсорбция ионов брома в щелочных растворах, в отличие от кислых растворов, практически не наблюдается. (Значение $N = 6{,}5 \cdot 10^{14} I_0$ *атом/см*$^2$ следует отнести, повидимому, за счет случайных причин. Во всяком случае даже это значение не превышает 1% от адсорбции ионов натрия в аналогичных условиях.)

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отметим прежде всего, что наблюдаемая на стекле радиоактивность не может быть отнесена за счет реакций изотопного обмена натрия между стеклом и раствором, так как стекло предварительно длительное время вымачивалось в кислоте, в результате чего все способные к обмену ионы натрия из поверхностного слоя стекла замещались ионами водорода.

Таблица 5

**Зависимость адсорбции ионов кальция от pH и времени погружения (при 4100 *мл* промывной воды)**

| pH | Время погружения | $I_0$ $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | $N=8{,}5\cdot10^{13}I_0$ $\frac{\text{атом}}{\text{см}^2}$ | pH | Время погружения | $I_0$ $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | $N=8{,}5\cdot10^{13}I_0$ $\frac{\text{атом}}{\text{см}^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| —0,5 | 1 сек. | 0 | 0 | 11,0 | 2 ч. 00 м. | 44 | $3{,}7\cdot10^{15}$ |
| —0,5 | 1 ч. 40 м. | 0 | 0 | 12,3 | ~1 сек. | 0 | 0 |
| 6,5 | 15 м | 0 | 0 | 12,3 | 10 м. | 5 | $4{,}2\cdot10^{14}$ |
| 6,5 | 1 ч. 30 м. | 0 | 0 | 12,3 | 20 м. | 13 | $1{,}1\cdot10^{15}$ |
| 10,3 | 10 м. | 0 | 0 | 12,3 | 40 м. | 20 | $1{,}7\cdot10^{15}$ |
| 10,3 | 40 м. | 1 | $8{,}5\cdot10^{13}$ | 12,3 | 1 ч. 00 м. | 34 | $2{,}9\cdot10^{15}$ |
| 10,3 | 2 ч. 00 м. | 2 | $1{,}7\cdot10^{14}$ | 12,3 | 1 ч. 30 м. | 47 | $4{,}0\cdot10^{15}$ |
| 11,0 | 10 м. | 0 | 0 | 12,3 | 3 ч. 00 м. | 73 | $6{,}2\cdot10^{15}$ |
| 11,0 | 40 м. | 16 | $1{,}4\cdot10^{15}$ | | | | |

Таблица 6

**Зависимость адсорбции ионов брома от pH (при 4100 *мл* промывной воды)**

| pH | $c_{Br^-}$ | Время погружения | $I_0$ $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | $cK^*$ | $N=cK'I_0$ $\frac{\text{атом}}{\text{см}^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| —0,37 | 3,0 | 1 ч. 30 м. | 24 | $6{,}9\cdot10^{14}$ | $1{,}6\cdot10^{16}$ |
| —0,37 | 3,0 | 7 ч. 15 м. | 48 | $6{,}9\cdot10^{14}$ | $3{,}3\cdot10^{16}$ |
| —0,37 | 3,0 | 13 ч. 18 м. | 58 | $6{,}9\cdot10^{14}$ | $4{,}0\cdot10^{16}$ |
| 7 | 0,12 | 1 ч. 30 м. | 0 | $1{,}0\cdot10^{13}$ | 0 |
| 7 | 0,12 | 8 ч. 10 м. | 0 | $1{,}0\cdot10^{13}$ | 0 |
| 12,5 | 0,003 | 7 ч. 05 м. | 0 | $3{,}3\cdot10^{12}$ | 0 |
| 13,1 | 0,013 | 7 ч. 05 м. | 0 | $3{,}3\cdot10^{12}$ | 0 |
| 13,4 | 0,038 | 5 ч. 44 м. | 0 | $3{,}3\cdot10^{12}$ | 0 |
| 13,7 | 0,067 | 5 ч. 44 м. | 0 | $3{,}3\cdot10^{12}$ | 0 |
| 14,0 | 0,134 | 5 ч. 44 м. | 196 | $3{,}3\cdot10^{12}$ | $6{,}5\cdot10^{14}$ |

(Константа ионного обмена составляет величину порядка $10^{-12}$). Кроме того, такой изотопный обмен приводил бы к наличию радиоактивности после погружения в кислые растворы, чего в действительности не наблюдалось.

Целесообразно отдельно рассмотреть наблюдавшиеся в работе зависимости адсорбции от pH и концентрации соответствующих катионов, от природы катионов, времени погружения в растворы и времени промывки.

Рассмотрим, какие выводы в отношении зависимости адсорбции катионов на стекле от pH и концентрации катионов можно сделать на основании электрохимических данных о поведении стеклянного электрода в растворах. Согласно теории Б. П. Никольского [9], равновесие между ионами водорода и катионами в стекле и растворе характеризуется константой ионного обмена $K$, равной

$$K = \frac{N_{K^+} + a_{H^+}}{N_{H^+}\, a_{K^+}}, \qquad (3)$$

где $N_{K^+}$ и $N_{H^+}$ — концентрации катионов и ионов водорода в поверхностном слое стеклянного электрода, $a_{K^+}$ и $a_{H^+}$ — активности ионов в растворе.

Теория Б. П. Никольского предполагает постоянство «суммы мест» для катионов и ионов водорода в стекле

$$N_{K^+} + N_{H^+} = \text{const} = N_0. \qquad (4)$$

Решая совместно (3) и (4), находим

$$\frac{N_{K^+}}{N_0} = \frac{1}{1+(a_{H^+}/Ka_{K^+})}. \qquad (5)$$

Величина $N/N_0$ представляет собой степень заполнения поверхности ионами натрия или другими катионами. Уравнение (5) показывает, как должно происходить заполнение поверхности стеклянного электрода катионами при изменении pH раствора и концентрации катионов.

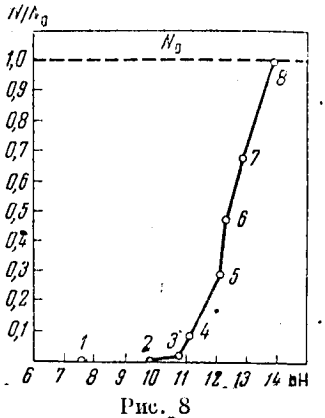



Рис. 8

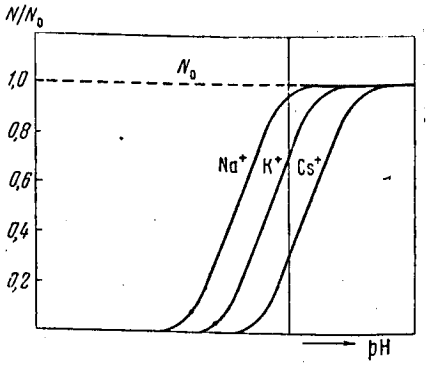



Рис. 9

Рис. 8. Рассчитанные значения адсорбции ионов натрия на стеклянных электродах

Рис. 9. Теоретический характер зависимости адсорбции от pH

Величина $K$, определяемая по максимуму калибровочных кривых [11], в нашем случае для электрода из стекла Мак-Иннеса и Дола составляет $2{,}0 \cdot 10^{-12}$.

На рис. 8* приведены результаты расчета величин $N/N_0$ для одного из двух электродов, на которых исследовалась адсорбция (рис. 1). Сравнение рис. 1 и 8 показывает, что экспериментальные адсорбционные кривые не подчиняются уравнению (5). К такому же выводу приводит сравнение экспериментальных и теоретических кривых во всех других случаях: экспериментальные кривые сильно смещены в кислую область по сравнению с теоретическими.

Наблюдаемое несоответствие указывает на непостоянство «константы» ионного обмена на стекле. Наблюдаемые экспериментальные зависимости указывают на возрастание величин $K$ при переходе к кислым растворам. Возможные причины непостоянства «констант» подробно обсуждались в нашей работе [12].

Поведение стеклянных электродов в растворах, содержащих ионы натрия, калия и цезия, подробно исследовались С. И. Соколовым и А. Г. Пасынским [13]. В их работе установлено, что для данного стекла, например натриевого, ошибки в растворах NaOH наступают раньше, чем в растворах KOH, а в растворах KOH раньше, чем в CsOH. При постоянном значении pH щелочного раствора справедливо неравенство:

$$\Delta E_{Na^+} > \Delta E_{K^+} > \Delta E_{Cs^+}. \qquad (6)$$

В таком же ряду располагаются значения констант ионного обмена. На основании уравнения (5) можно ожидать, что адсорбционные кривые будут

* Номера точек на рис. 8 соответствуют номерам точек рис. 1.

иметь вид, схематически показанный на рис. 9, где вертикальная черта отграничивает исследованную нами область pH.

Из рис. 9 следует, что при равенстве всех остальных условий по адсорбционной способности исследованные одновалентные катионы должны располагаться в ряд:

$$N_{Na^+} > N_{K^+} > N_{Cs^+}. \qquad (7)$$

Полученные нами данные находятся в соответствии с неравенством (7). Так, например, максимальное значение адсорбции при 1 ч. 30 м. погружения и 4100 *мл* промывной воды, наблюдавшееся при pH~13, составляло $5{,}7 \cdot 10^{16}$ для натрия, $2{,}7 \cdot 10^{16}$ для калия и $0{,}17 \cdot 10^{16}$ для цезия.

Несомненно, что порядок расположения катионов по их адсорбционной способности находится в прямой зависимости от их ионных радиусов, которые увеличиваются при переходе от натрия к цезию (по Гольдшмидту $r_{Na^+} = 0{,}98$Å; $r_{K^+} = 1{,}33$Å; $r_{Cs^+} = 1{,}65$Å).

Как видно из приведенных данных, в ряду (7) кальций занимает место между калием и цезием. Поведение стеклянного электрода в растворах $Ca(OH)_2$ мало изучено.

Данные по исследованию адсорбции на электродах (рис. 1 и 2) наглядно показывают, что в соответствии с теорией при данном значении pH адсорбция пропорциональна концентрации ионов щелочных металлов.

Тот факт, что адсорбция анионов в щелочных растворах не наблюдается, также находится в соответствии с основной теоретической предпосылкой ионообменной теории.

Исследование адсорбции катионов показало, что в щелочных растворах число адсорбированных ионов щелочного металла продолжает возрастать в течение многих часов, стремясь при этом к некоторому пределу. Так, например, за 10 час. погружения в раствор NaOH с pH = 13,38 число ионов, адсорбированных на 1 $см^2$ видимой поверхности, достигало $9{,}7 \cdot 10^{16}$. Для того чтобы оценить, хотя бы и весьма приближенно, глубину проникновения ионов в стекло, примем, как это делают Б. П. Никольский и Е. А. Матерова [2], величину 5—10 Å в качестве среднего расстояния между ионами натрия в стекле. Тогда значение $N = 9{,}7 \cdot 10^{16}$ *атом/см²* будет соответствовать глубине проникания в 1200—9700 Å. глубина особого поверхностного слоя больше, так как за 10 час. погружения процесс проникания ионов в стекло еще не заканчивался.

По данным [2] при адсорбции ионов лития на стеклянных порошках из стекла Мак-Иннеса и Дола за 5 суток взаимодействия глубина проникания составляет 250—500 Å. По данным И. В. Гребенщикова с сотрудниками [14] глубина особого поверхностного слоя у вымоченных в кислотах оптических стекол составляет 500—1000 Å. Очевидно, глубина особого поверхностного слоя зависит от способа обработки и от сорта стекла и может колебаться в известных пределах.

Со значительной глубиной особого поверхностного слоя (Н — катионит) непосредственно связана медленность процесса десорбции катионов: скорость десорбции, так же как и скорость адсорбции, определяется медленным процессом диффузии ионов в стеклянной фазе.

Интересно сопоставить кинетику адсорбции — десорбции в щелочных растворах с кинетикой установления потенциала стеклянного электрода в таких же растворах.

Многие исследователи наблюдали гистерезис потенциала стеклянного электрода: в щелочных растворах значения потенциала стеклянного электрода претерпевают непрерывный сдвиг в сторону увеличения, а при обратном перемещении в нейтральные или слабокислые растворы потенциал очень медленно восстанавливает свое первоначальное значение. Однако при этом, как отмечает М. М. Шульц [15], в процессе быстрой ка-

либровки стеклянного электрода, выдержанного в щелочи, получается новая калибровочная кривая, параллельная первоначальной*.

Скорость изменения потенциала стеклянного электрода в щелочных растворах, повидимому, сильно зависит от сорта стекла. М. М. Шульц [15] для стекла специального состава отмечал изменение потенциала в щелочных растворах до 6 mV в сутки. С. И. Соколов и А. Г. Пасынский [13] для стеклянного электрода из стекла Мак-Иннеса и Дола в растворе с pH = 11,4 отмечали значительно большие изменения. На рис. 10 представлены кривые, построенные нами по данным С. И. Соколова и

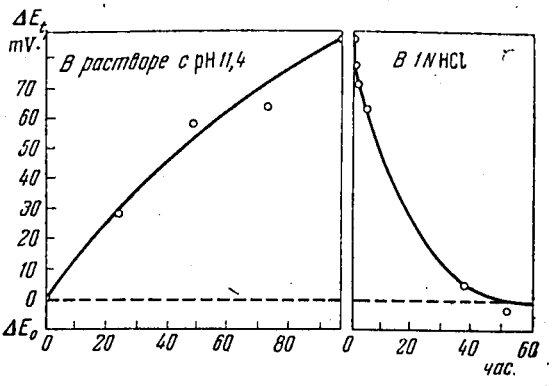



Рис. 10

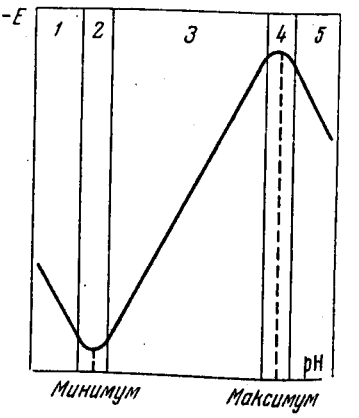



Рис. 11

Рис. 10. Щелочной гистерезис потенциала стеклянного электрода

Рис. 11. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH. *1* — область анионной функции стеклянного электрода; *2* — переходная область от функции анионного электрода к функции водородного электрода; *3*—область водородной функции; *4* —переходная область от функции водородного к функции металлического электрода и *5* — область металлической функции.

А. Г. Пасынского. Рис. 10 наглядно иллюстрирует явление щелочного гистерезиса потенциала стеклянного электрода. Сопоставление электрохимических и адсорбционных данных показывает подобие кривых $\Delta E$ — время и $N$ — время как при адсорбции, так и при промывке. Такое подобие указывает, повидимому, на то, что к скачку потенциала на границе раздела поверхность стеклянного электрода — раствор добавляется скачок потенциала на границе особый поверхностный слой — стекло. Первый скачок потенциала определяется степенью заполнения катионами поверхности раздела стекло — раствор. Он не зависит от глубины проникания ионов щелочных металлов в поверхностную пленку стекла и, следовательно, от времени. Второй скачок потенциала играет роль дополнительного потенциала асимметрии, обусловленного различным состоянием внутреннего и наружного особого поверхностного слоя стеклянного электрода. Этот скачок изменяется в процессе проникания катионов из раствора во внутренние слои поверхностной пленки или при обратном процессе. Медленность процессов диффузии катионов в стеклянной фазе определяет медленность изменения второго скачка потенциала во времени. Он должен учитываться при точных работах со стеклянным электродом в щелочных растворах.

Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH в широком интервале значений pH может быть схематически представлена кривой, приведенной на рис. 11.

---

* Совершенно аналогичное явление наблюдалось нами [6] со стороны кислых растворов.

Из приведенных в предыдущей статье [6] и в настоящей работе данных следует, что ошибки стеклянного электрода в кислотах вызываются прониканием анионов из раствора в поверхностный слой стекла, а ошибки в щелочных растворах вызываются прониканием в поверхность стеклянного электрода катионов. Начало поглощения анионов совпадает с началом отступления стеклянного электрода от водородной функции в кислых растворах, а в переходной области *2* наблюдается наиболее интенсивный рост адсорбции анионов.

Хотя адсорбция катионов наблюдается уже в области *3*, она не оказывает существенного влияния на потенциал стеклянного электрода, и он практически функционирует в качестве водородного электрода. В переходной области *4* адсорбция катионов сильно возрастает.

Симметричный вид калибровочной кривой (рис. 11) и однотипность процессов, вызывающих ошибки в кислотах и щелочах, указывают, по-видимому, на общность механизма возникновения этих ошибок. Предположение о том, что ошибки стеклянного электрода в щелочных растворах вызываются реакциями ионного обмена водорода из стекла на ионы щелочных металлов из раствора позволило Б. П. Никольскому [9] вывести уравнение

$$E = E_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + K a_{K^+}) \qquad (8)$$

(где $K$ — константа катионного обмена), правильно описывающее поведение стеклянного электрода в областях *3*, *4* и *5*.

Предположение о том, что вследствие амфотерности соединений кремния в поверхности стеклянного электрода в сильно кислых растворах могут протекать реакции обмена ионов $OH^-$ из стекла на анионы из раствора позволило нам [16] вывести аналогичное уравнение для кислой области:

$$E = E_0^* - \vartheta \lg (a_{OH^-} + K_A a_{a^-}) \qquad (9)$$

(где $K_A$ — константа анионного обмена), правильно описывающее поведение стеклянного электрода в области *1*, *2* и *3*.

Введение специальных коэффициентов позволяет объединить уравнения (8) и (9) в единое уравнение [16]:

$$E = \frac{10^{-pH_{из}}}{a_{H^+} + 10^{-pH_{из}}} [E_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + K a_{K^+})] + \\ + \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + 10^{-pH_{из}}} [E_0^* - \vartheta \lg (a_{OH^-} + K_A a_{a^-})], \qquad (10)$$

где $pH_{из}$ — изоэлектрическая точка стеклянного электрода, определяемая по формуле [17]:

$$pH_{из} = -\lg \sqrt{K_w \frac{K}{K_A}}, \qquad (11)$$

где $K_w$ — ионное произведение воды (11). Уравнение (10) характеризует зависимость потенциала стеклянного электрода от pH для любого его значения.

## ВЫВОДЫ

1. Методом радиоактивных индикаторов исследована адсорбция ионов $Na^+$, $K^+$, Cs, $Ca^{++}$ и $Br^-$ на стеклянных электродах и пластинках из электродного стекла в щелочной области.

2. Установлено, что в нейтральных и щелочных растворах наблюдается адсорбция катионов, возрастающая с увеличением pH раствора и концентрации соответствующих катионов. Характер зависимости адсорбции от

pH указывает на непостоянство значений «константы» ионного обмена на стекле. Величина «константы» возрастает при переходе из щелочной области в кислую.

3. Адсорбция ионов $Br^-$ в нейтральных и щелочных растворах практически не наблюдалась, что доказывает ионообменный механизм адсорбции.

4. Установлено, что адсорбционная способность одновалентных катионов может быть представлена рядом:

$$N_{Na^+} > N_{K^+} > N_{Cs^+},$$

в котором катионы располагаются в порядке увеличения ионных радиусов.

5. Число адсорбированных стеклом ионов возрастает во времени и очень медленно приближается к адсорбционному насыщению. Расчеты показывают, что глубина особого поверхностного слоя стекла, принимавшего участие в реакциях ионного обмена, в нашем случае составляла величину порядка тысяч ангстрем.

6. Десорбция катионов, проникших в глубинные слои поверхностной пленки стекла, является весьма медленным процессом.

7. Проведено сопоставление адсорбции катионов в определенных условиях со значениями потенциала стеклянного электрода при этих же условиях. Такое сопоставление показало, что ошибки стеклянного электрода в щелочных растворах пропорциональны степени заполнения поверхности стеклянного электрода катионами. Проникновение катионов во внутренние слои стеклянного электрода обусловливает неустойчивость потенциала стеклянного электрода в щелочных растворах и щелочной гистерезис потенциала стеклянного электрода.

8. Дано уравнение, характеризующее зависимость потенциала стеклянного электрода от pH для любого его значения.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 1. VII. 1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Haugaard, Journ. Phys., Chem., 45, 148, 1941.
2. Б. П. Никольский и Е. А. Материва, Журн. физ. химии, 25, 1335, 1951.
3. J. W. Hensley, A. A. Long a. J. E. Willard, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 3146, 1948.
4. J. W. Hensley, A. A. Long a. J. E. Willard, Ind. Eng. Chem., 41, 1415, 1949.
5. A. A. Long a. J. E. Willard, Ind. Eng. Chem., 44, 916, 1952.
6. Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, Журн. физ. химии, 29, 1867, 1955.
7. Н. А. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов, ОНТИ, М., 1932.
8. Х. Т. С. Бриттон, Водородные ионы, Л., ОНТИ, 1936.
9. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
10. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 27, 724, 1953.
11. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 504, 1937.
12. Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, Журн. физ. химии, 29, 2145, 1955.
13. С. И. Соколов и А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 3, 131, 1932.
14. И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов и Б. С. Непорент, Просветление оптики, Гостехиздат, М.—Л., 1946.
15. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, № 169, сер. хим. наук, вып. 13, 80, 1953.
16. Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, ДАН, 95, 579, 1954.
17. Н. П. Песков и Е. М. Александрова-Прейс, Курс коллоидной химии, Госхимиздат, М.—Л., 1948.