

Беря разность двух значений E_T для двух смешанных растворов, в которых активности MCl и NaCl равны a' и a'' , и произведя соответствующие сокращения, мы получим

$$\Delta E_T = \vartheta \lg \frac{a'_{\text{MCl}} + ka'_{\text{NaCl}}}{a''_{\text{MCl}} + Ka''_{\text{NaCl}}} \quad (3)$$

или

$$\Delta E_T = \vartheta \lg \frac{m_{\text{MCl}}(m_{\text{MCl}} + m'_{\text{NaCl}}) \gamma_{\pm \text{MCl}}^2(\text{NaCl}) + Km'_{\text{NaCl}}(m'_{\text{NaCl}} + m_{\text{MCl}}) \gamma_{\pm \text{NaCl}}^2(\text{MCl})}{m_{\text{MCl}}(m_{\text{MCl}} + m''_{\text{NaCl}}) \gamma_{\pm \text{MCl}}^2(\text{NaCl}) + Km''_{\text{NaCl}}(m''_{\text{NaCl}} + m_{\text{MCl}}) \gamma_{\pm \text{NaCl}}^2(\text{MCl})} \quad (4)$$

По этой формуле мы рассчитали теоретическое изменение э. д. с. ΔE_T , вызванное заменой одного смешанного раствора с концентрацией $m'_{\text{NaCl}} = 1$ в гальваническом элементе (I) другим смешанным раствором, в котором концентрация $\text{NaCl} = m''$, а концентрация MCl — та же, что и в предыдущем растворе. Для этого расчета, кроме соответствующих величин концентрации и констант обмена, рассчитанных из экспериментальных данных, необходимо иметь данные о коэффициентах активности MCl в присутствии NaCl — $\gamma_{\pm \text{MCl}}(\text{NaCl})$, а также $\gamma_{\pm \text{NaCl}}(\text{MCl})$.

Для опытов со смешанными растворами $\text{NaCl} + \text{HCl}$ мы взяли эти данные из работ Харнеда [9].

Для опытов со смешанными растворами хлористого натрия с хлористым калием, а также с растворами, содержащими хлористый натрий и хлористый литий, мы рассчитывали коэффициенты активности по методу, примененному Б. П. Никольским и В. А. Рабиновичем [10].

Результаты расчета ΔE_T мы сопоставили с найденными из опытных данных величинами ΔE , для гальванического элемента (I). $\Delta E = E' - E''$ и представляет собой разность двух экспериментальных значений э. д. с. гальванического элемента (I), причем E' — э. д. с. в том случае, когда концентрация NaCl во внешнем растворе равна единице. В опытах применялись стеклянные электроды из натриевых алюмоборосиликатных стекол составов

№ 1: 75% SiO_2 , 3% Al_2O_3 , 11% Ba_2O_3 , 11% Na_2O ,
 № 2: 71% SiO_2 , 3% Al_2O_3 , 11% Ba_2O_3 , 15% Na_2O .

В таблице* представлены ΔE и вычисленные для опытов со смешанными растворами $\text{NaCl} + \text{HCl}$ ($m_{\text{HCl}} = 0,01$) при разных температурах.

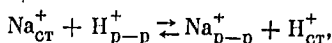
m_{NaCl}	26° С ($K = 0,49$)		35° С ($K = 0,51$)		50° С ($K = 0,60$)		65° С ($K = 0,69$)	
	ΔE	ΔE_T	ΔE	ΔE_T	ΔE	ΔE_T	ΔE	ΔE_T
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	34	38	35	35	—	36,3	38	37
0,1	94	102	105	107	109	114	118	119
0,05	119	128	130	138	138	148	150	150
0,03	137	145	148	154	159	163	174	169
0,01	167	174	—	183	193	196	203	209
0,006	177	183	188	193	203	208	216	219
0,003	186	191	196	202	213	215	224	229
0,001	195	198	209	209	220	218	232	231

* После значений температуры (в скобках) приведены величины констант K , применявшиеся для расчета ΔE_T .

При вычислении ΔE_T в числителе выражения (4) мы для каждой температуры всегда имели постоянную величину $\vartheta \lg(a'_{\text{HCl}} + Ka'_{\text{NaCl}}) = \text{const}$, соответствующую стандартному смешанному раствору, в котором хлористый натрий имел одномолярную концентрацию, а $m_{\text{HCl}} = 0,01$.

Если по оси абсцисс откладывать величину $\Delta E_T = \vartheta \lg(a_{\text{HCl}} + Ka_{\text{NaCl}}) + \text{const}$, а по ординате экспериментальное значение ΔE , то такой график позволяет наглядно сопоставить найденные экспериментально величины ΔE с вычисленными по простой ионообменной теории [8] значениями ΔE_T .

Простая ионообменная теория, на основании которой нами было выведено уравнение (4) и рассчитаны константы K , предполагает, что прочность связей всех ионов водорода с силикатной решеткой стекла одинакова, т. е. реакция обмена



характеризуется одной константой равновесия. Если стеклянный электрод точно подчиняется простой ионообменной теории, то на графиках $\Delta E = f(\Delta E_T)$ мы получим прямую под углом 45° как в области натриевой электродной функции, так и в переходной области и в области $\text{M}^\pm$ -функции.

Всякое отступление от простой ионообменной теории должно отразиться на графике $\Delta E = f(\Delta E_T)$ в виде отступлений экспериментальных точек от прямой линии.

Если расхождения с простой ионообменной теорией наблюдаются только в той области значений абсциссы, где электрод переходит от натриевой функции к $\text{M}^\pm$ -функции, то в этой области и должны наблюдаться отступления, однако выше и ниже этой области перехода, т. е. в области чистой водородной и чистой натриевой функции экспериментальные точки должны ложиться на одну и ту же прямую.

Следует отметить различие между обсуждаемыми графиками $\Delta E = f(\Delta E_T)$ и приведенными в нашей предыдущей работе [6] графиками $\Delta E = f(\Delta E_p)$.

Величина *

$$\Delta E_p = \vartheta \lg \frac{a'_{\text{NaCl}}}{a_{\text{NaCl}}} \quad (5)$$

рассчитывалась нами в предположении идеальной натриевой функции у стеклянной мембраны в гальваническом элементе (I), и, следовательно, прямолинейная зависимость между ΔE и ΔE_p получалась только в той области, где сохраняется натриевая функция. При этом условии

$$\Delta E = \Delta E_T = \Delta E_p. \quad (6)$$

В переходной области, от натриевой функции стеклянного электрода к $\text{M}^\pm$ -функции, если электрод подчиняется простой ионообменной теории, то

$$\Delta E = \Delta E_T \neq \Delta E_p. \quad (7)$$

Если подчинения простой ионообменной теории в переходной области нет, то

$$\Delta E \neq \Delta E_T \neq \Delta E_p.$$

В той области, где электрод полностью приобретает новую электродную функцию ($\text{M}^\pm$ -функцию) согласно ионообменной теории стеклянного

* Расчет ΔE был произведен для тех же смешанных растворов $\text{NaCl} + \text{HCl}$, $\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{NaCl} + \text{LiCl}$, для которых приведены величины ΔE_T в настоящей работе.

электрода, также должно выполняться соотношение

$$\Delta E = \Delta E_T \neq \Delta E_p. \quad (8)$$

На рис. 1 приведены графики $\Delta E = f(\Delta E_T)$ для опытов со смешанными растворами хлористого натрия и хлористого водорода при 20, 35, 50 и 65° С. Кружки обозначают данные опытов в чистых растворах NaCl, а крестики — экспериментальные точки для смешанных растворов.

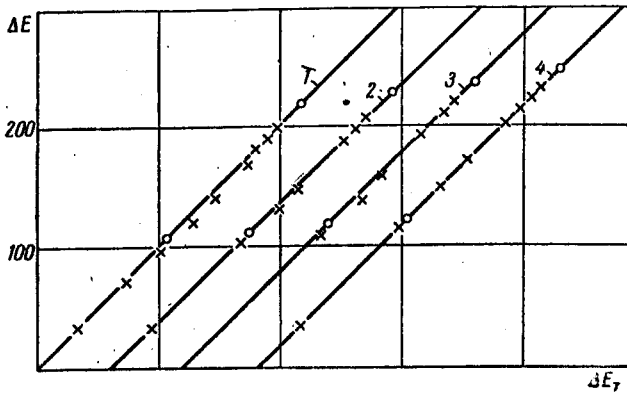


Рис. 1. $\Delta E = f(\Delta E_T)$ для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в водородную функцию

Те точки, которые соответствуют чистой натриевой и чистой водородной функциям, удовлетворительно ложатся на прямую при всех исследованных нами температурах.

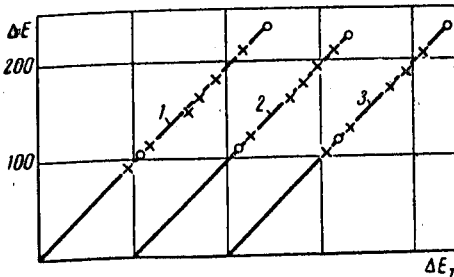


Рис. 2

Рис. 2. $\Delta E = f(\Delta E_T)$ для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в калиевую функцию: 1 — 20; 2 — 35 и 3 — 50° С

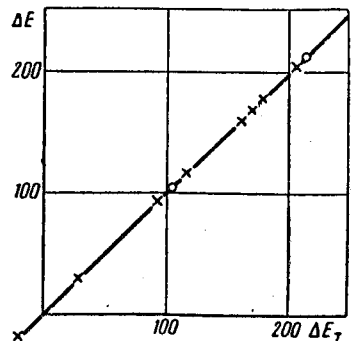


Рис. 3

Рис. 3. $\Delta E = f(\Delta E_T)$ для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в литиевую функцию при 20° С

В области переходной от натриевой к водородной функции для 20, 35 и 50° С отмечаются расхождения значений ΔE и ΔE_T , которые при 20° С достигают 8—10, а при более высокой температуре не превышают 4—6. При 65° С отступления почти отсутствуют.

Обобщенная ионообменная теория [11] объясняет расхождение теоретических и экспериментальных данных в переходной области предположением о наличии разных сортов связи между ионами водорода и силикатными анионами стекла.

Реакции обмена этих различно связанных ионов водорода на ионы натрия из раствора будут различаться величиной констант обмена. Мы при расчете ΔE_T пользовались простой теорией, предусматривающей одну константу обмена для каждой реакции обмена ионов между стеклом и раствором. Отступления на кривых в переходной области для опытов в растворах $\text{NaCl} + \text{HCl}$ показывают, что в изученных нами натриевых стеклах ионы водорода образуют более чем один сорт связи. Можно предположить, что повышение температуры выравнивает различие в величинах констант обмена различных групп ионов водорода, и благодаря этому опытные кривые, снятые при 65°C , дают хорошее соответствие экспериментальных данных в переходной области и ионообменной теории.

Применяя формулу (4) для расчета ΔE_T в опытах со смешанными растворами $\text{NaCl} + \text{KCl}$ и $\text{NaCl} + \text{LiCl}$, т. е. в случае перехода от натриевой к калиевой и от натриевой к литиевой функциям, мы сопоставили вычисленные ΔE_T с найденными значениями ΔE .

Результаты представлены на рис. 2 и 3, из которых видно, что в случае перехода от натриевой функции к калиевой или литиевой функциям на кривых $\Delta E = f(\Delta E_T)$ или вовсе не наблюдается отступлений ΔE от ΔE_T в переходной области или эти отступления очень малы ($\leq 3 \text{ mV}$) и наблюдаются лишь на коротком участке кривой.

То обстоятельство, что при переходе натриевой функции в литиевую (а также в калиевую при 50°C) отступления не обнаружены, позволяет предположить, что, с точки зрения ионообменной теории, для ионов натрия, калия и, в особенности, для ионов лития имеет место равноценность всех связей с силикатной решеткой стекла.

Выводы

1. Результаты экспериментального исследования стеклянных электродов из натриевых алюмоборосиликатных стекол, изложенные в предыдущих статьях [6, 7], обсуждены с точки зрения простой ионообменной теории стеклянного электрода. Простая ионообменная теория подтверждается в пределах точности измерений для случая перехода стеклянных электродов от натриевой функции к калиевой и литиевой функциям.
2. Некоторые отступления экспериментальных данных от теоретических в переходной области в случае обмена ионов натрия из стекла на ионы водорода из раствора могут быть объяснены согласно обобщенной ионообменной теории [11], так же как и для стекла ЭС-1, энергетической неравноценностью связи отдельных групп ионов водорода в стекле.
3. На основании предыдущих исследований [8, 11] нельзя было однозначно решить, имеет ли место неравноценность связи отдельных групп ионов только для ионов водорода или также и для металлических ионов. Данные нашей работы показывают, что переход стеклянного электрода от одной металлической электродной функции к другой подчиняется простой ионообменной теории также и в переходной области, т. е. все ионы данного щелочного металла в стекле энергетически равноценны, в отличие от ионов водорода.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
18.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Horowitz, Z. phys. Chem., 115, 424, 1925.
2. H. Schiller, Ann. Physik, 74, 105, 1924.
3. B. Lengua, A. Sammt, Z. phys. Chem., (A) 181, 55, 1937.
4. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, 169, СХН № 13, 80, 1953.
5. М. М. Шульц и Т. М. Овчинникова, Вестн. ЛГУ, № 2, 129, 1954.
6. Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова, Ж. физ. химии, 32, 19, 1958.

7. Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова, Ж. физ. химии, 32, 262, 1958.
8. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 10, 495, 1937.
9. G. Harned, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1865, 1935.
10. Б. П. Никольский и В. А. Рабинович, 78, 519, 1951.
11. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 27, 724, 1953.

THEORY OF THE GLASS ELECTRODE

IX. THE APPLICATION OF THE ION-EXCHANGE THEORY TO GLASS ELECTRODES WITH DIFFERENT METALLIC FUNCTIONS

B. P. Nikol'skiĭ, M. M. Shul'tz and N. V. Peshekhonova (Leningrad)

Summary

The results of the experimental study of the glass electrode from sodium aluminoborosilicate glasses presented in the previous communications (6,7) are discussed from the viewpoint of the simple ion-exchange theory of the glass electrode. Within the limits of experimental error the theory is confirmed for the case of transition of the glass electrode from the sodium to the potassium and lithium function.

Certain deviations of the experimental facts from theory in the transition region of exchange of glass sodium ions for solution hydrogen ions may be explained similarly to the glass ES-1, in accordance with the generalized ion-exchange theory (11), as due to the bond energy differences of different groups of hydrogen atoms in the glass.

On the basis of the earlier studies (8,11) one could not infer with certainty whether the bond differences between separate groups of ions refer only to hydrogen or also to metallic ions. The results of our work show that the transition of the glass electrode from one metallic electrode function to another obeys the simple ion exchange theory in the transition region also, i. e., in contrast to the hydrogen ions all ions of a given alkaline metal in glass are equivalent from an energy standpoint.