

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ИЗМАЙЛОВ и А. Г. ВАСИЛЬЕВ

К ТЕОРИИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 16 XII 1953)

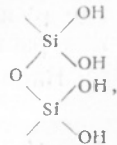
В ряде работ Н. А. Измайлова и А. М. Александровой (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) установлено, что в сильно кислых растворах потенциал стеклянного электрода обратим по отношению к анионам. В то же время ни одна из существующих теорий стеклянного электрода не может объяснить его анионной функции. В работах Н. А. Измайлова с сотрудниками (<sup>2</sup>) показано, что теория Дола (<sup>3</sup>) не выдерживает экспериментальной проверки. Теория стеклянного электрода Б. П. Никольского (<sup>4</sup>), основанная на представлениях о ионном обмене, объясняет только катионную функцию стеклянного электрода. В работе Н. П. Исаковой (<sup>5</sup>), выполненной в лаборатории Б. П. Никольского, указывается, что «...в кислой области рН потенциал стеклянного электрода определяется процессами не ионно-обменными, а, возможно, адсорбционными...». Действительно, предположение об анионном обмене приходит в противоречие со сложившимися представлениями, согласно которым отрицательные ионы в стекле связаны между собой. В то же время представления об адсорбционном или мембранном механизме возникновения анионной функции связаны с предположением об одновременном внедрении катионов и анионов в поверхностный слой стеклянного электрода.

Мы проводили непосредственное количественное определение сорбции ионов в поверхности стеклянного электрода. Проведенное исследование показывает прямую зависимость величины кислых ошибок от количества сорбированных стеклом анионов в кислой области и прямую зависимость величины щелочных ошибок от количества сорбированных стеклом катионов в щелочной области. В то же время установлено, что катионы не сорбируются в кислой области, а анионы не сорбируются в щелочной области. Полученные нами данные заставляют отказаться от попыток объяснения анионной функции на основе адсорбционных и мембранных представлений.

В настоящем сообщении приводится химическая теория стеклянного электрода, с единой точки зрения объясняющая его катионную и анионную функцию. В основе теории лежит представление об амфотерности соединений кремния, образующих поверхностную пленку стеклянного электрода.

В процессе подготовки стеклянного электрода к работе — вымачивании его — образуется особый поверхностный слой, в котором ионы нат-

рия замещены ионами водорода с образованием групп типа:



которые мы в дальнейшем будем обозначать как группы  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ .

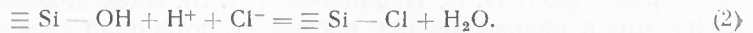
Низкие значения констант диссоциации кремневых кислот указывают на то, что при средних значениях рН обмен ионов водорода из поверхности стеклянного электрода на катионы из раствора не будет осуществляться. Поверхностный слой стекла практически нацело заполнен ионами водорода, и стеклянный электрод функционирует только в качестве обратимого водородного электрода.

В щелочных растворах возникают щелочные ошибки, связанные с протеканием в поверхности стекла химических реакций типа



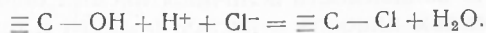
В сильно щелочных растворах равновесие (1) сдвигается практически нацело вправо. В этом случае поверхность стеклянного электрода полностью заполнена ионами натрия, и стеклянный электрод приобретает функцию катодного электрода. Изложенные представления не противоречат теории Б. П. Никольского (4).

Кислые ошибки стеклянного электрода могут быть объяснены подобной же реакцией, если предположить, что группы типа  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$  проявляют амфотерные свойства:



При практически полном заполнении поверхности стекла ионами хлора или другими анионами (сильно кислая область) стеклянный электрод приобретает функцию анионного электрода. При этом реакция (2) может рассматриваться как обмен анионов из раствора на группы  $\text{OH}^-$  в стекле.

Известно, что амфотерные свойства кремневых кислот обычно не проявляются. Однако производные орто-кремневой кислоты — лейконы  $\text{SiH}(\text{OH})_3$  и силикон  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ , как указывает Д. И. Менделеев (6), уже не имеют кислотных свойств. Хотя вопрос о возможности проявления основных функций у соединений кремния в поверхностной пленке стекла не изучен, само положение кремния в периодической системе элементов указывает на такую возможность: амфотерные свойства ближайших аналогов кремния очень хорошо выражены. Более того, работы Н. А. Шилова с сотрудниками (7) прямо указывают на существование основных функций у поверхностных соединений типа  $\begin{matrix} \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{C} - \text{OH} \end{matrix}$ , образующихся при специальной обработке углей. Они проявляются при взаимодействии с кислотами, например с  $\text{HCl}$ :



Тем более возможной кажется нам реакция (2).

Вывод уравнения, связывающего потенциал стеклянного электрода в кислой области с активностью водородных ионов и анионов, может быть произведен на основе рассмотрения равновесного распределения анионов между стеклянной фазой и раствором. Этот вывод вполне аналогичен выводу уравнения для потенциала стеклянного электрода в щелочной области, произведенному Б. П. Никольским (4).

Условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов анионов в растворе в стеклянной фазе:

$$\bar{\mu}'_{\text{OH}^-} = \bar{\mu}_{\text{OH}^-} \quad \text{и} \quad \bar{\mu}'_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}, \quad (4)$$

где  $\bar{\mu}'$  и  $\bar{\mu}$  — электрохимические потенциалы, соответственно, в стекле и в растворе.

Вводя в (4)  $\bar{\mu} = \mu - F\psi$  и  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ , получим:

$$E = \psi' - \psi = \frac{\mu'_{\text{OH}^-} - \mu^0_{\text{OH}^-}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{OH}^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{\mu'_{\text{Cl}^-} - \mu^0_{\text{Cl}^-}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}^-}}, \quad (5)$$

откуда

$$\frac{a'_{\text{Cl}^-} a_{\text{OH}^-}}{a'_{\text{OH}^-} a_{\text{Cl}^-}} = e^{\Sigma \mu^0 / RT} = K_A, \quad (6)$$

где  $E$  — искомое значение скачка потенциала на границе раздела поверхность стеклянного электрода — раствор;  $\Sigma \mu^0 = \mu^0_{\text{OH}^-} - \mu^0_{\text{OH}^-} - \mu^0_{\text{Cl}^-} + \mu^0_{\text{Cl}^-}$ ;  $\Sigma \mu^0 = \mu^0_{\text{OH}^-} - \mu^0_{\text{OH}^-} - \mu^0_{\text{Cl}^-} + \mu^0_{\text{Cl}^-}$ ;  $K_A$  — константа ионного обмена анионов в кислой области.

Предполагая постоянство суммы активностей  $N$  для ионов в стеклянной фазе (4), найдем:

$$a'_{\text{OH}^-} + a'_{\text{Cl}^-} = N, \quad \text{откуда } a'_{\text{OH}^-} = N - a'_{\text{Cl}^-}. \quad (7)$$

Подставляя в выражение  $K_A$  (6) значение  $a'_{\text{OH}^-}$  из (7), решая выражение (6) относительно  $a'_{\text{Cl}^-}$  и подставляя полученное значение в правую часть уравнения (5), получим окончательно:

$$E = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{OH}^-} + K_A a_{\text{Cl}^-}), \quad (8)$$

$$\text{где } E_0^* = \frac{\mu^0_{\text{Cl}^-} - \mu^0_{\text{OH}^-} + RT \ln K_A N}{F},$$

Из уравнения (8) следует, что в кислых растворах, где группы типа  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$  начинают проявлять основную функцию, на потенциал стеклянного электрода оказывает влияние активность ионов водорода и анионов.

В сильно кислой области  $a_{\text{OH}^-} \ll K_A a_{\text{Cl}^-}$ , и стеклянный электрод приобретает полную анионную функцию:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (9)$$

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

В отсутствие солей, например в растворах  $\text{HCl}$ , где  $a_{\text{Cl}^-} \cong a_{\text{H}^+}$ , уравнение (9) примет вид:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E'_0 + \vartheta \text{ pH}, \quad (10)$$

$$\text{где } \vartheta = RT \cdot 2,3 / F.$$

В слабо-кислых и нейтральных растворах  $a_{\text{OH}^-} \gg K_A a_{\text{Cl}^-}$ , и стеклянный электрод приобретает функцию водородного электрода:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_0 - \vartheta \text{ pH}, \quad (11)$$

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

Сравнение уравнений (10) и (11) показывает, что в кислой области калибровочная кривая должна проходить через минимум в координатах  $E = f(\text{pH})$ , что находится в полном соответствии с экспериментом (2).

Очевидно, что положение минимума будет наблюдаться при

$$a_{\text{Cl}^-} \cdot K_A = a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}. \quad (12)$$

Вводя в (12)  $a_{\text{Cl}^-} \cong a_{\text{H}^+}$ , получим

$$K_A = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}, \quad \text{или } \text{p}K_A = \text{p}K_w - 2(\text{pH})_{\text{min}}. \quad (13)$$

Уравнение (13) позволяет вычислять константы обмена анионов в кислой области из электрохимических данных. Так например, калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Юза в водных рас-

творах HCl проходит через минимум при  $pH = -0,2$  (8). Отсюда, по формуле (13), константа обмена  $K_A = 4,0 \cdot 10^{-15}$ . Константа обмена ионов натрия, вычисленная аналогичным путем (2), в растворах NaOH для стекла Юза составляет  $K = 6,3 \cdot 10^{-13}$ .

Сопоставление выражения (8) с аналогичным выражением простой теории Б. П. Никольского (4) для щелочной области

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + Ka_{Na^+}) \quad (14)$$

показывает, что калибровочная кривая стеклянного электрода должна иметь вид, представленный на рис. 1, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (2). Уравнение (8) характеризует потенциал в областях 1, 2 и 3, уравнение (14) — в областях 3, 4 и 5 (рис. 1).

Введение специальных коэффициентов позволяет объединить уравнения (14) и (8):

$$E = \frac{10^{-7}}{a_{H^+} + 10^{-7}} [E_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + Ka_{Na^+})] + \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + 10^{-7}} [E'_0 - \vartheta \lg (a_{Cl^-} + \frac{K_2}{a_{H^+}})], \quad (15)$$

Рис. 1. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH

где  $K_2 = K_w / K_A$  и  $E'_0 = E_0 + \vartheta \lg K_2$ .

В отсутствие солей, когда  $a_{H^+} \cong a_{Cl^-}$  (кислые растворы) и  $a_{Na^+} \cong a_{OH^-}$  (щелочные растворы); уравнение (15) принимает вид:

$$E = \frac{10^{-7}}{a_{H^+} + 10^{-7}} [E_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + \frac{K_1}{a_{H^+}})] + \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + 10^{-7}} [E'_0 - \vartheta \lg (a_{H^+} + \frac{K_2}{a_{H^+}})], \quad (16)$$

где  $K_1 = KK_w$ .

Уравнения (15) и (16) характеризуют зависимость потенциала стеклянного электрода от pH для любого его значения.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
15 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, ДАН, 71, 311 (1950). <sup>2</sup> Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, Сборн. ст. по общей химии, Изд. АН СССР, 1, 1953, стр. 173. <sup>3</sup> M. Dole, The Glass Electrode, N. Y., 1947. <sup>4</sup> Б. П. Никольский, ЖФХ, 27, 724 (1953). <sup>5</sup> Н. П. Исакова, Автореферат кандидатской диссертации, Изд. ЛГУ, 1953. <sup>6</sup> Д. И. Менделеев, Основы химии, М.—Л., 1947. <sup>7</sup> N. A. Schilow, F. G. Schatunowska ja, K. Tschmutow, Zs. phys. Chem., 150, 31 (1930). <sup>8</sup> Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, ЖОХ, 19, 1403 (1949).