

GLASS ELECTRODE.
THEORY
AND APPLICATION

M. M. SHULTZ

The evolution of theory of glass electrode from the beginning was briefly described. Both systematization and generalization of electrode properties for a wide range of alkali silicate glasses with consideration for their structure were carried out in the framework of the ion-exchange theory. The fields of application of glass electrode for overcoming fundamental and practical problems were discussed.

Приводится краткий исторический очерк становления теории стеклянного электрода. В рамках ионообменной теории проведены систематизация и обобщение электродных свойств широкого круга щелочно-силикатных стекол с учетом их строения. Рассмотрены области применения стеклянного электрода для решения фундаментальных научных и практических задач.

© Шульц М.М., 1998

СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД. ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

М. М. ШУЛЬЦ

Санкт-Петербургский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

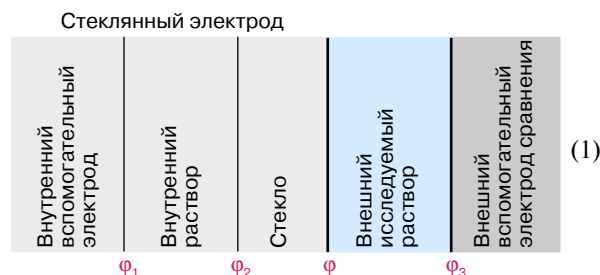
В современной практике химического анализа и физико-химических исследований широко применяются мембранные ионоселективные электроды (ИСЭ). Статья посвящена гальваническим элементам, частью которых являются ИСЭ. Их электрический потенциал чувствителен к изменению содержания определенного вида ионов в растворе, что выражается и в зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента от концентрации этих ионов. Стеклянный электрод — один из наиболее распространенных и хорошо изученных электродов такого рода. Уже в первых работах по изучению стеклянных электродов была обнаружена различная чувствительность разных по составу стекол к изменению кислотности среды (рН), появились сведения о влиянии ионов щелочных металлов на величину потенциала стеклянных электродов, что явилось основанием разработки различных теорий действия стеклянных электродов и изучения электродных свойств стекла.

Б.П. Никольским была развита ионообменная теория, получившая широкое признание. В предвоенные годы началось производство рН-метров (приборов, измеряющих рН) со стеклянными электродами, а после войны было убедительно доказано, что стеклянные электроды можно применять не только для определения кислотности (рН-метрия), но и для изучения содержания в растворах других видов ионов (ионометрия). Кроме того, исследование электродных свойств разнообразных по составу стекол позволило получать интересную информацию об их строении (электродный метод), о взаимодействии стекол с растворами электролитов, а также о физико-химических свойствах самих электролитов.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Еще в работе немецких ученых Габера и Клеменевича (1909 год), как и во всех последующих работах вплоть до настоящего времени, использовали

гальванический элемент, который можно представить следующей схемой:



ЭДС (E) этого элемента является алгебраической суммой постоянных межфазных скачков потенциалов φ_1 , φ_2 , φ_3 и переменного φ , зависящего от состава внешнего исследуемого раствора и стекла. Таким образом, величина E однозначно свидетельствует об изменении потенциала φ между данным стеклом и исследуемым раствором. На рис. 1 представлена конструкция стеклянного электрода (СЭ).

В 1922 году американский ученый Юз доказал, что щелочно-силикатные СЭ действуют аналогично водородному электроду, обратимому по отношению

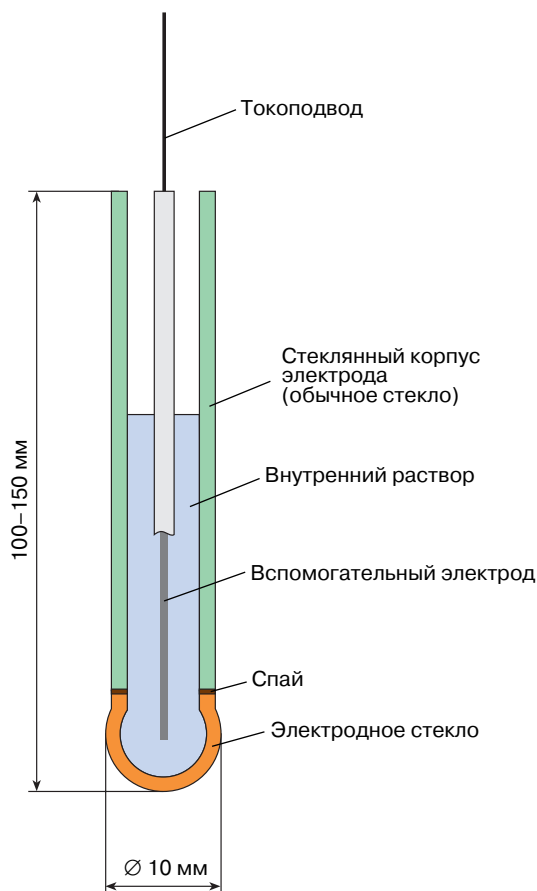


Рис. 1. Конструкция стеклянного электрода

к H^+ . Под обратимостью понимается, что зависимость возникающего между стеклом и исследуемым раствором электрического потенциала от активности H^+ (a_H) в растворе описывается уравнением Нернста в частном виде:

$$\varphi_H = \varphi_H^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H, \quad (2)$$

где φ_H^0 – стандартное значение потенциала электрода, зависящее лишь от природы электрода и температуры, R – газовая постоянная, F – число Фарадея, T – температура.

Активность связывается с концентрацией ионов C_i соотношением $a_i = \gamma_i C_i$. Это соотношение справедливо для ионов любого сорта, что отражается индексом i . Коэффициент активности γ_i может быть равен 1, тогда $a_i = C_i$, может быть больше или меньше единицы. Если поведение СЭ следует соотношению (2), то принято говорить, что он обладает водородной функцией.

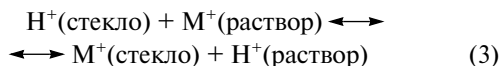
Дальнейшие исследования показали, что область водородной функции стекла ограничена как в щелочных, так и в кислых растворах. На пределы водородной функции одного и того же СЭ в щелочных растворах влияют природа и концентрация находящихся в них катионов, а на пределы в кислых растворах – природа и концентрация анионов. В связи с этим было высказано предположение о переходе функций СЭ от водородной к металлической в первом случае и к анионной во втором.

Во многих работах отмечалась зависимость электродных свойств стекол от их химического состава. Существенное принципиальное и практическое значение имело установление в 1932 году С.И. Соколовым и А.Г. Пасынским зависимости пределов водородной функции стекол в щелочных средах от соотношения размеров ионов щелочных металлов, входящих в состав стекла и раствора.

Для описания указанной совокупности экспериментальных фактов развивались различные теоретические представления, которые условно можно разделить на две основные группы. Для первой характерно рассмотрение стеклянной мембраны как пористой перегородки, в которую ионы из раствора проникают вместе с растворителем, например диффузионные теории. Однако неточность положений диффузионных теорий вызывала трудности при описании экспериментальных результатов.

Более перспективными и термодинамически обоснованными представляются ионообменные теории, в частности “простая”, предложенная в 1934 году Б.П. Никольским [1]. Для построения теории СЭ особенно важными явились следующие положения: 1) электродные щелочно-силикатные стекла имеют ионную природу электропроводности за счет миграции только катионов щелочных металлов или других катионов, 2) потенциал СЭ в гальваническом элементе изменяется в зависимости от состава внешнего исследуемого раствора по соотношению (2).

Основой “простой” ионообменной теории служит допущение о равновесном распределении между стеклом и раствором подвижных в них ионов, которые эквивалентно замещают друг друга по реакции



В этом варианте теории предполагалось, что γ катионов H^+ и M^+ в стекле равны единице. С учетом этих предположений на основе применения к системе стекло – раствор условий равновесия было получено следующее выражение зависимости потенциала СЭ от активностей ионов H^+ и M^+ в растворе:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}} + K a_{\text{M}}), \quad (4)$$

где $K = (a_{\text{H}} C_{\text{M}})/(a_{\text{M}} C_{\text{H}})$ – константа равновесия реакции обмена (3), которая зависит лишь от температуры и природы электродного стекла и непосредственно определяется из экспериментально полученных зависимостей φ от a_{H} и a_{M} , a_{H} , a_{M} – активности ионов H^+ и M^+ во внешнем исследуемом растворе, C_{H} , C_{M} – концентрации ионов H^+ и M^+ в стекле.

Согласно теории, стекло может проявлять водородную функцию при $a_{\text{H}} \gg K a_{\text{M}}$ и тогда выражение (4) превращается в соотношение (2). При $a_{\text{H}} \ll K a_{\text{M}}$ уравнение (4) записывается как

$$\varphi_{\text{M}} = \varphi_{\text{M}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}},$$

что эквивалентно наличию у стекла металлической функции. В промежуточной области значений рН, как следует из теории, электрод обладает смешанной функцией: и водородной и металлической (переходная область). Важным следствием теории является величина отклонения от водородной функции СЭ при повышении рН исследуемого раствора, которое определяется отношением активностей H^+ и M^+ в растворе, а не их абсолютными значениями.

Как видно из соотношения (4), величина K является важнейшей характеристикой электродных свойств стекол и мерой специфичности их электродных функций. Она тем меньше, чем в стекле прочнее связаны H^+ и слабее M^+ (при заданной природе растворителя). Соответственно чем меньше K , тем в более широком интервале значений рН стекло обладает водородной функцией, тем позже наступает отклонение от этой функции и начинается переход к полной металлической функции. Для исследованных стекол значение K колеблется от 10^{-1} до 10^{-15} .

Однако после создания “простой” ионообменной теории оставались еще окончательно невыясненными важные ее положения: 1) не было строгого термодинамического доказательства наличия металлической функции у стекол, 2) не было экспериментально установлена возможность перехода от полной водородной функции к полной металлической для одного и того же стекла, как следует из тео-

рии. Для решения этих вопросов Б.П. Никольским и автором был выполнен большой цикл исследований. Результатом работ явились количественное доказательство металлической функции СЭ в термодинамически строго обоснованных опытах, а также экспериментальное установление упомянутого выше факта, важного для теории СЭ: отклонение от водородной функции однозначно определяется отношением активностей H^+ и M^+ в растворе [2]. В практическом отношении это нашло отражение в разработке рецептур стекол для изготовления СЭ с натриевой и калиевой функциями. В теоретическом плане выявились конкретно и задачи дальнейшего развития теории СЭ.

Еще в 1934 году Б.П. Никольский предположил, что более растянутый переход СЭ от водородной к металлической функции, чем это следовало из “простой” теории, можно объяснить наличием в стекле мест с различной прочностью связей ионов H^+ . Это предположение было развито им в количественной форме в уравнениях обобщенной теории [3]. Позже в работах, выполненных совместно Б.П. Никольским и автором, были уточнены некоторые исходные положения зависимости потенциала СЭ от активности ионов в растворах на основе представлений о существовании в стекле ионогенных групп HR_i и MR_i и их диссоциации. В зависимости от природы ионогенных групп они диссоциируют по-разному, что отражается в величинах их констант диссоциации. Решение системы уравнений, включающих рассмотрение всех возможных процессов обмена и диссоциации ионогенных групп, условий материального баланса и электронейтральности (для n ионогенных групп таких уравнений будет $3n + 3$), в конечном итоге дает возможность получить зависимость потенциала СЭ от активностей ионов в растворе. Для наглядности рассмотрим частный случай, имеющий вместе с тем наиболее существенное значение при обсуждении экспериментальных данных. Так, когда ионогенные группы в стекле диссоциируют лишь незначительно, что вполне вероятно, исходя из совокупности физико-химических свойств стекол, для n сортов ионогенных групп получается следующее выражение потенциала СЭ:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{H}} + K a_{\text{M}}) + \frac{RT}{2F} \ln \sum_{i=1}^{i=n} \frac{N_i^0 K_i^{\text{H}}}{(a_{\text{H}} + \alpha_i K a_{\text{M}})}, \quad (5)$$

где N_i^0 – общая концентрация i -х ионогенных групп, $\alpha_i = K_i^{\text{H}}/K_i^{\text{M}}$, K_i^{H} и K_i^{M} – константы диссоциации ионогенных групп HR_i и MR_i соответственно, K – константа ионообменного равновесия.

Использование соотношения (5) в случае резкой дифференциации связей H^+ и M^+ и двух типов анионов R_i в структуре стекла (HR_1 , HR_2 – H -форма и MR_1 , MR_2) позволило количественно описать экспериментально полученные двухступенчатые

зависимости $E-pH$. Анализ уравнения (5) для этого варианта показывает, что первая ступенька таких кривых выражает водородную и металлическую функции в основном сильнокислотных групп (слабые связи между H^+ и R_i) стекла, вторая – соответствующие электродные функции слабокислотных групп (сильные связи между H^+ и R_i).

Параллельно развивалось и другое направление ионообменной теории, в котором отсутствовали какие-либо представления о строении стекол, а при моделировании их электродных свойств для согласования с опытом вводили концентрационно зависимые коэффициенты активностей ионов в стекле. В общем оба направления не исключают, а скорее дополняют друг друга.

Основное значение полученных в обобщенной теории уравнений заключается в их предсказательной силе, возможности описать зависимости $E-pH$, установленные экспериментально, которые не только количественно, но и качественно не могут быть описаны уравнением “простой” теории. Вместе с тем на основе сопоставления теоретических и экспериментальных кривых представляется возможность расчета характерных постоянных стекол: констант диссоциации ионогенных групп и обмена ионов, а также переменных, определяющих распределение основных оксидов между оксидами-стеклообразователями. Иначе говоря, исследование различных СЭ является косвенным структурно чувствительным методом (электродный метод) изучения строения стекла.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ И ИХ ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Ученые для некоторых щелочно-силикатных стекол получили данные, характеризующие зависимость электродных свойств этих стекол от их состава. Однако они нуждались в существенном дополнении систематически поставленными исследованиями с учетом представлений о структуре стекол. Это было учтено в какой-то мере в исследованиях, поставленных в Ленинградском государственном университете. Были изучены по единой методике электродные свойства ряда щелочно-силикатных стекол, содержащих кроме оксида щелочного металла и кремнезема один из оксидов элементов от первой до пятой группы Периодической системы (трехкомпонентные стекла). Изучали и более сложные по химическому составу стекла, в особенности при разработке практических рецептов. Всего исследовано более тысячи стекол различных составов. Получен богатейший экспериментальный материал, позволивший на базе ионообменной теории систематизировать и составить общее представление о зависимости электродных свойств стекол от их химической природы и строения. Прежде всего принимали во внимание: 1) структурную основу силикатных стекол образует кремниевую-кислородная сетка, 2) атомы кремния могут частично замещаться атомами дру-

гих элементов, 3) при введении в оксид-стеклообразователь, например в SiO_2 оксидов-модификаторов, происходит разрыв связей $Si-O-Si$, а подвижные катионы-модификаторы располагаются в межсеточном пространстве, причем их прочность связи с каркасом стекла определяется их собственной природой и природой катионов-сеткообразователей [4, 5]. Напомним, что типичными оксидами-стеклообразователями являются SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , которые образуют стеклообразную сетку из элементкислородных полиэдров, соединенных через общий атом кислорода. К оксидам-модификаторам относятся в основном оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Введение этих оксидов в оксиды-стеклообразователи чаще всего приводит к разрыву сетки стекла, как в случае SiO_2 .

В рамках ионообменной теории при взаимодействии стекла с раствором в его поверхностном слое образуются слабо- и сильнокислотные ионогенные группы в H -форме. В этой связи методически исследования электродных свойств стекол проводили следующим образом. Сначала СЭ выдерживали в кислоте. При этом поверхностный слой электродного стекла насыщался ионогенными группами HR_i . Затем проводили измерение ЭДС гальванического элемента (1), частью которого был обработанный в кислоте СЭ, в зависимости от pH исследуемого внешнего раствора. Изменение pH этого раствора проводили путем добавления к кислоте раствора щелочи с катионом, одноименным щелочному катиону стекла. Таким образом и получали упомянутые выше кривые $E-pH$.

Приведем несколько примеров исследования электродных свойств стекол, полученных на основе различных силикатных систем.

Системы M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na$; в дальнейшем изложении под символом M будем понимать только эти металлы) явились базовыми для изготовления СЭ. Стекла, образующиеся в этих системах ($\approx 20-30$ мол. % M_2O), обладают водородной функцией в сравнительно широком диапазоне значений pH (прямолинейный участок зависимости $E-pH$ на рис. 2, кривая Li).

Экспериментальные кривые для этих стекол удовлетворительно описываются уравнением (5) в предположении существования слабокислотных $[SiO_{3/2}]OH$ и диссоциирующих полярных $[SiO_{3/2}]O^-M^+$ -групп. Этот результат полностью коррелирует с имеющимися сведениями о строении этих бинарных стекол [4, 5]. В соответствии с теорией константы обмена катионов между стеклом и раствором малы: $K_{HLi} \approx 10^{-12}$; $K_{HNa} \approx 10^{-11}$.

Системы $M_2O-RO(R_2O)-SiO_2$ ($R = Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Pb$). Замещение части SiO_2 на оксиды R или несколько расширяет область водородной функции в щелочных средах и сокращает в кислых, или, наоборот, сокращает в щелочных и расширяет в кислых. Рис. 2 иллюстрирует сокращение водородной функции литиево-силикатного стекла, в

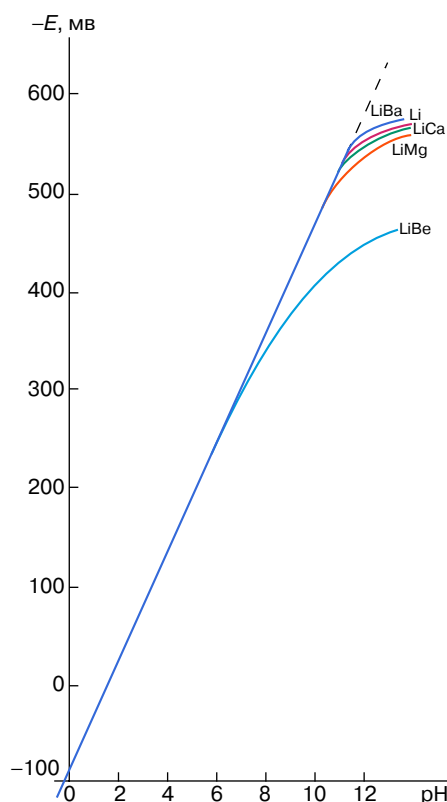
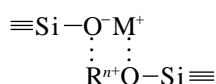
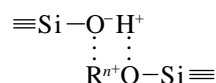


Рис. 2. Сравнение влияния оксидов RO ($R = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) на протяженность водородной функции стекла, содержащего 27 мол. % Li_2O и 73 мол. % SiO_2 (Li) при замене в нем 5 мол. % SiO_2 на RO (LiR)

котором SiO_2 замещен на оксиды Be, Mg, Ca, Ba. Соответственно константа K увеличивается в ряду оксидов элементов: Cs, Ba, Ca, Mg, Zn, Be. Увеличение значений K связано с ослаблением связи H^+ в стекле, что соответствует данным по электропроводности этих стекол. Такое поведение электродных свойств стекол можно объяснить предположив образование в стекле разнородных ассоциаций



Как правило, ионы R^{n+} практически неподвижны в стекле. Поэтому в этих группах в результате ионообменного процесса замещаются только ионы M^+ на H^+ и образуются ассоциаты



В этих ассоциатах H^+ связан тем прочнее, чем меньше плотность заряда R^{n+} . В случае больших катионов Cs^{1+} и Ba^{2+} ион водорода связан более прочно, чем в случае маленьких ионов, например Be^{2+} . Иначе говоря, замена SiO_2 на оксиды Cs и Ba приводит к расширению пределов водородной функции электродных стекол в щелочную область (рис. 2). Этот

факт был использован при изготовлении СЭ для определения pH в щелочных средах. При движении слева направо в указанном ряду, по-видимому, увеличивается тенденция к образованию сильнокислотных элементосиликатных групп, в которых маленькие ионы Mg^{2+} и Be^{2+} выступают в роли катионов-сеткообразователей (как Si^{4+}). Для оксидов же крупных катионов Cs^{1+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} можно отметить проявление эффекта оксид-модификатора (разрыв связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Кроме указанных ионогенных групп в стекле, вероятно, имеется широкий набор промежуточных состояний, что отличает эти системы от рассматриваемых далее.

Системы $\text{M}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($R = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Fe}$). Влияние на электродные свойства стекол оксидов элементов главной подгруппы (B, Al, Ga, In), а также Fe^{III} заметно отличается от влияния оксидов побочной подгруппы (Sc, Y) и редкоземельных элементов (La, Pr, Nd). Для оксидов элементов главной подгруппы и Fe_2O_3 характерно следующее: малые их добавки (0,5–2 мол. %) приводят к резкому смещению верхнего предела водородной функции в сторону меньших значений pH (от 10 – литиево-силикатное стекло, до 2–3 – литиево-силикатное стекло с добавками оксидов B, Al, Ga) и к увеличению усредненных значений константы K . Такие добавки оксидов приводят к сильному расширению переходной области от водородной к металлической функции и появлению на кривых E –pH двух ступенек (рис. 3, 2). Ход этих кривых, напоминающих кривые титрования смеси сильной и слабой кислоты, может быть описан уравнением (5), если его применить к случаю распределения ионов по двум основным сортам ионогенных групп: силикатным $[\text{SiO}_{3/2}]\text{OM}(\text{H})$ и элементосиликатным $[\text{RO}_{4/2}]^-\text{M}^+(\text{H}^+)$, которые наряду с силикатными группами образуют сетку стекла (эффект иона-стеклообразователя). При снятии кривых E –pH в поверхностном слое стекла происходит процесс постепенного замещения H^+ на M^+ . При этом сначала на M^+ преимущественно замещаются менее прочно связанные ионы H^+ в элементосиликатных группах. Этому процессу отвечает первая ступенька. Появление второй ступеньки связано с обменным вытеснением более прочно связанных ионов H^+ в слабокислотных силикатных группах. Доля элементосиликатных $[\text{RO}_{4/2}]^-\text{M}^+$ групп растет с увеличением отношения концентраций $[\text{R}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}]$. Увеличение количества этих групп ответственно за исчезновение второй ступеньки (рис. 3, 3).

Движению слева направо в ряду оксидов: Al_2O_3 , (B_2O_3) , Ga_2O_3 , (Fe_2O_3) , In_2O_3 отвечают ослабление электродного эффекта оксид-стеклообразователя и усиление отмеченного эффекта оксид-модификатора. Указанный факт связан с уменьшением вероятности образования элементосиликатных групп в рассматриваемом ряду оксидов, что определяется отношением радиусов $r_{\text{R}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ и силой поля ионов R^{3+} .

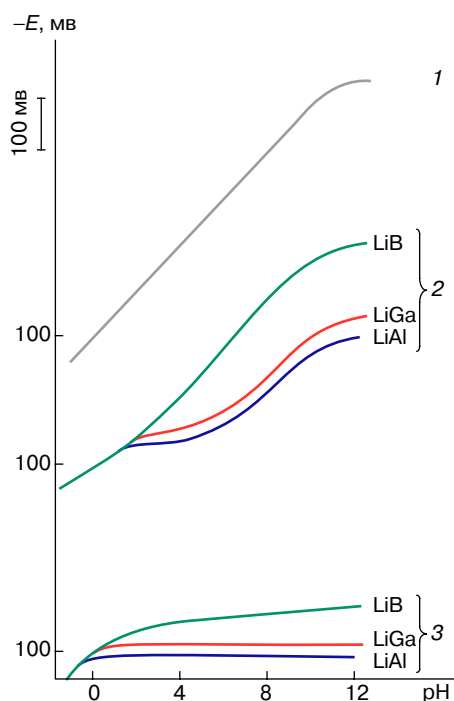


Рис. 3. Сравнение электродных свойств стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{B}, \text{Ga}, \text{Al}$): 1 – 27 мол.% $\text{Li}_2\text{O} \cdot 73$ мол.% SiO_2 ; 2 – 27 мол.% $\text{Li}_2\text{O} \cdot 71,5$ мол.% $\text{SiO}_2 \cdot 1,5$ мол.% R_2O_3 (LiR); 3 – 27 мол.% $\text{Li}_2\text{O} \times 61$ мол.% $\text{SiO}_2 \cdot 12$ мол.% R_2O_3

В отличие от рассмотренной выше группы оксидов добавки к бинарным стеклам $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ оксидов La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 не приводят к очень резким изменениям их электродных свойств. Однако в этом ряду оксидов движению слева направо отвечает усиление эффектов, которые также можно связать с образованием групп элементосиликатного типа. Стекла, включающие Y_2O_3 , особенно Sc_2O_3 , обнаруживают отклонения от водородной функции и переход к металлической функции при сравнительно малых значениях pH. Для этих оксидов так же, как для оксидов RO , нельзя отметить резкой дифференциации связей ионов H^+ и M^+ в структуре. Здесь также можно говорить о широком наборе различных энергетических состояний ионов, что проявляется в плавном переходе от водородной к металлической функции. Эти оксиды благоприятно сказываются на химической устойчивости стекол.

При исследовании электродных свойств стекол, включающих оксиды железа, было обнаружено, что некоторые стекла с большим их содержанием приобретают способность отвечать на окислительный потенциал растворов. Таким образом, появилась возможность применения новых материалов для изготовления электродов, которые могут найти применение в оксидметрии. Самостоятельный интерес представляет и дальнейшее исследование свойств таких стеклянных электродов.

Системы $\text{M}_2\text{O}-\text{RO}_2-\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$). В противоположность ожидаемому оказалось, что введение оксидов RO_2 приводит к резкому смещению начала отклонений от водородной функции в сторону меньших значений pH и к ступенчатому ходу кривых $E-\text{pH}$. Последнее говорит о дифференциации связей ионов по двум сортам ионогенных групп: слабо- и сильнокислотных. С увеличением концентрации RO_2 в стеклах увеличиваются значения постоянных K . Таким образом, была установлена полная аналогия в свойствах рассматриваемых стекол и стекол, включающих такие оксиды-стеклообразователи, как B_2O_3 , Al_2O_3 и др. Мы предполагаем, что и в данном случае в сетке стекла образуются узлы с избыточным отрицательным зарядом, которым, возможно, отвечают ионогенные группы $[\text{RO}_{6/2}]^{2-} \cdot 2\text{M}^+(2\text{H}^+)$. Образование групп такого рода (сильнокислотных в H -форме) проявляется все более заметно в следующем ряду оксидов: $\text{GeO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{SnO}_2$. Действительно, при переходе от Ge к Sn в этом ряду становится все более вероятной координация иона R^{4+} по кислороду, равная шести, что, по-видимому, является проявлением наиболее благоприятных отношений радиусов ионов ($r_{\text{R}^{4+}}, r_{\text{O}^{2-}}$).

В рамках ионообменной теории сопоставление электродных свойств всех исследованных трехкомпонентных стекол показало, что для стекол с одинаковым отношением концентраций $[\text{R}_x\text{O}_y]/[\text{M}_2\text{O}]$ можно количественно оценить вероятность образования элементосиликатных групп, в которых катион R координирован четырьмя или шестью атомами кислорода через зависимость $\lg(K/K^0)$ от $(r_{\text{R}^{n+}}/r_{\text{O}^{2-}} - \rho_{\text{опт}})$. Здесь K – константа ионообменного процесса для трехкомпонентного стекла, K^0 – константа обмена для соответствующего бинарного стекла $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\rho_{\text{опт}}$ – середина интервала отношений $r_{\text{R}^{n+}}/r_{\text{O}^{2-}}$, благоприятных для четверной (0,255–0,414) и шестерной (0,414–0,732) координаций. Чем больше значение $\lg(K/K^0)$ и меньше величина $(r_{\text{R}^{n+}}/r_{\text{O}^{2-}} - \rho_{\text{опт}})$, тем больше вероятность образования той или иной элементосиликатной группы (рис. 4).

Таким образом, при систематическом исследовании электродных свойств стекол простых по составу систем обнаружилась тесная зависимость влияния на эти свойства различных их компонентов от той роли, которую они играют в образовании структуры стекла. Рассмотренные закономерности, отражающие зависимость электродных свойств стекол от их структуры, находят свое проявление и в более сложных по составу стеклах, что особенно важно при разработке рецептур стекол практического назначения, как правило многокомпонентных.

ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Стеклянные электроды позволяют решать две проблемы – аналитического и физико-химического

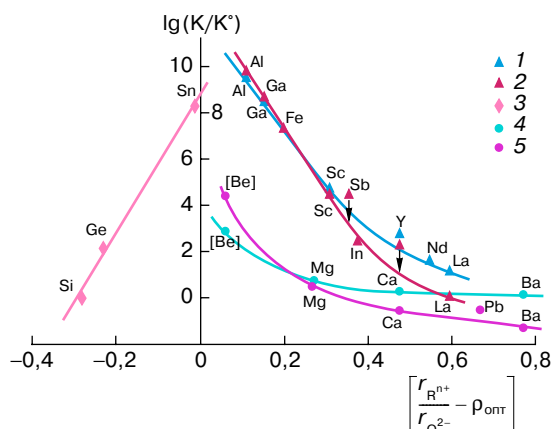


Рис. 4. Зависимость $\lg K/K^0$ от отношений радиусов ионов для различных стекол: 1 – $\text{Li}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; 2 – $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; 3 – $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$; 4 – $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$; 5 – $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, включающих силикатные и элементосиликатные группы: 1 – $[\text{RO}_{4/2}]^- \text{Li}^+$; 2 – $[\text{RO}_{4/2}]^- \text{Na}^+$; 3 – $[\text{RO}_{6/2}]^{2-} 2\text{Na}^+$; 4 – $[\text{RO}_{4/2}]^{2-} 2\text{Li}^+$; 5 – $[\text{RO}_{4/2}]^{2-} 2\text{Na}^+$ соответственно

характера. Конечной целью первой является определение с помощью СЭ концентрации ионов водорода и металлических ионов; второй – получение данных об активностях ионов и закономерностях процессов, связанных с их изменением, то есть о строении исследуемых растворов электролитов.

Ион водорода вездесущ и сильно влияет на протекание большинства химических реакций. Пищевая, фармацевтическая, кожаная, химическая, целлюлозно-бумажная промышленности, гидрометаллургия, коксохимия, гидроэнергетика и паросиловое хозяйство, медицина и биология, агрономия и почвоведение – во всех этих отраслях и многих других необходима рН-метрическая служба. Если изменить рН, то изменятся направление или скорость процесса. Например, кровь здорового человека имеет рН 7,3–7,4. При рН 7,2 в организме происходят серьезные нарушения; при рН 7,1 – необратимые изменения. Такой рН и даже ниже имеют клетки, пораженные раком. Оптимальный рН почвы для развития картофеля – 5–5,5, ржи – 6–7,5, пшеницы – 6,4–7,8. Выход за пределы этих интервалов заметно угнетает рост растений. Во множестве производственных процессов несоблюдение интервалов рН приводит к непроизводительной трате сырья, порче продукта процесса, преждевременному износу аппаратуры и трубопроводов. По оценкам специалистов, необходимость определения рН в различных областях человеческой деятельности уступает лишь измерениям температуры.

СЭ с водородной функцией превосходят все другие по удобству, специфичности и универсальности применения и в последнее время заняли монопольное положение для измерения и регулирования (часто непрерывных) рН как прозрачных, так и окрашенных сред. Цветные индикаторы непригод-

ны для таких целей. Поскольку требования к контролю рН чрезвычайно многообразны, были разработаны рецептуры стекол для изготовления различных типов рН-электродов, надежно работающих в кислых, щелочных и средних интервалах шкалы рН в диапазоне температур 5–100°C.

К настоящему времени освоено производство натриевых, калиевых, литиевых стеклянных электродов. Ионметрия широко используется в фармацевтической и целлюлозно-бумажной промышленности, при контроле качества воды, в биологии, медицине и др. Промышленное производство стеклянных водородных и металлических электродов и рН-метров явилось результатом коллективного труда ученых, конструкторов, производственников, в котором автор принимал непосредственное участие. В [3] приводится библиография, в которой даны описание различных прямых и косвенных методов изучения комплексообразования и оценки коэффициентов активности ионов с помощью СЭ. Здесь лишь упомянем некоторые из них. С помощью натриевого СЭ исследовано давление паров воды над насыщенными растворами солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$, коэффициентов активности NaCl в водных растворах $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$. Обычно такие исследования проводятся с помощью сложной и кропотливой методики. Использование калиевых и натриевых СЭ позволило изучить процессы комплексообразования ионов K^+ и Na^+ в некоторых растворах органических веществ. Натриевый СЭ применен для доказательства существования комплексных ионов и для измерения их константы диссоциации. Стеклянные электроды широко применяются в исследованиях ионообменных процессов и свойств мембран различной природы. Все перечисленные области применения свидетельствуют о большом будущем СЭ как для решения фундаментальных проблем различных естественных наук, так и в области практики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский Б.П. // ЖФХ. 1937. Т. 10. С. 495–504.
2. Шульц М.М. // Учен. зап. ЛГУ. Сер. хим. наук. 1953. Вып. 13, № 169. С. 80–156.
3. Бейтс Р. Определение рН: Теория и практика. Л.: Химия, 1968, 398 с.
4. Аннен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 351 с.
5. Шульц М.М. Стекло: Структура, свойства, применение // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 3. С. 49–55.

* * *

Михаил Михайлович Шульц, доктор химических наук, академик РАН, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, директор Института химии силикатов РАН, дважды лауреат Государственной премии СССР. Область научных интересов: химическая термодинамика, электрохимия стекла, высокотемпературные оксиды. Автор пяти монографий и свыше 400 публикаций.