

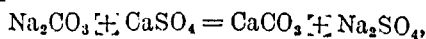
ЗАКОНЫ ОБМЕНА ИОНОВ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ И РАСТВОРОМ

Б. П. Никольский и В. И. Парамонова

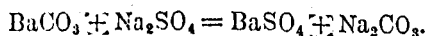
Содержание: I. Введение. II. Общие соотношения при обмене ионов: 1) Классификация явлений обмена ионов, 2) Общие соотношения для обмена двух ионов, независимые от механизма обмена. III. Химический механизм обмена ионов (1-й тип обмена). IV. Адсорбционный механизм обмена ионов (2-й тип обмена). V. Экспериментальная проверка теоретического уравнения изотермы обмена катионов: 1) Обмен ионов равной валентности, 2) Обмен одновалентного и двухвалентного ионов. VI. Обмен многих ионов. VII. Заключение.

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции обмена ионов очень разнообразны. Однако мы не будем рассматривать реакции двойного обмена, происходящие между растворами и сопровождающиеся иногда образованием одного или нескольких осадков, например:



или



Мы остановим свое внимание на реакциях обмена ионов, происходящих между жидким раствором и твердой фазой, нерастворимой практически в воде и обладающей способностью поглощать из раствора катионы, выделяя в раствор эквивалентное количество катионов другого рода, причем в тех случаях, когда раствор не имеет общих анионов с твердой фазой.

Кроме того, мы рассмотрим только такие случаи, когда анионы раствора не поглощаются твердой фазой *).

Примером этого типа реакций обмена ионов могут служить явления поглощения щелочных и щелочноземельных металлов различными силикатами, как например пермутитами, бентонитами, почвами, глинами, силлигелом, глауконитами, озерными и морскими илами, стеклами, некоторыми кристаллическими цеолитами и другими природными и искусственными катионными поглотителями.

Изучение реакций обмена ионов такого типа имеет большое практическое значение, так как эти процессы играют громадную роль в целом ряде природных явлений и в технике (например, водоумягчение).

Способность некоторых алюмосиликатов (глаукоцитов, пермутитов) к обмену катионов широко использована в технике для умягчения жестких вод. Жесткие воды, благодаря содержанию в них солей магния

*) Случай, когда твердая фаза обнаруживает обменную способность по отношению к анионам и не поглощает катионов, мы здесь не рассматриваем. Однако, несомненно, те соображения и выводы, которые справедливы для обмена катионов, почти без изменения могут быть применены и к обмену анионов.

и кальция, в частности бикарбонатов, дают осадки в паровых котлах и разъедают их, что приводит паровое хозяйство к быстрому разрушению. Содержание кальция и магния в жестких водах является нежелательным также при применении воды и для других промышленных и санитарно-гигиенических целей. Поэтому во многих производствах практикуется умягчение воды с помощью пермутитов, содержащих в поглощенном состоянии ионы натрия. При взаимодействии жесткой воды с пермутитом ионы натрия переходят в раствор, а эквивалентное количество ионов кальция и магния поглощается пермутитом.

За последнее время начинает входить в практику умягчение воды с помощью глауконита. Вопросы водоумягчения играют существенную роль для нашей промышленности, так как имеется довольно большое количество районов, испытывающих острый недостаток в мягкой воде.

Наконец, благодаря работам С. А. Щукарева и его учеников¹ выяснилась огромная роль, которую играет обмен катионов в процессе образования содовых и глауберовых природных вод (озер, источников). Химический состав природных вод обуславливается не только простым растворением солей близлежащих горных пород, но и зависит от процессов обмена ионов.

Изучая процессы грязеобразования в водоемах Сакского озера, Старой Руссы и других, Щукарев установил, что при этом в широких масштабах протекают реакции обмена ионов между рваной озеры и частицами глинистого озерного ила или грязи. Основываясь на этом, он дал теорию, объясняющую генезис не только приморских, но и материковых содовых и сульфатных озер, а также вод, содержащих хлористый кальций.

Генезис лечебных грязей также тесно связан с явлениями обмена ионов. Природа адсорбированных ионов сильно сказывается на физических свойствах грязи, а следовательно и на ее лечебных качествах.

Работы Гольдшмидта² показали, что процессы обмена ионов щелочных металлов имеют исключительное значение для баланса этих металлов в земной коре. Он подсчитал содержание щелочных металлов в изверженных породах, в морской воде и в глинистых осадках. Путем довольно сложных расчетов Гольдшмидт пришел к выводу, что на каждом килограмме имеющейся сейчас налицо морской воды за все геологическое время было выщелочено 0,594 кг изверженных пород. Зная среднее содержание каждого из щелочных металлов в изверженных породах и принимая во внимание действительное содержание щелочных металлов в морской воде, он подсчитал, что в виде раствора в морской воде осталось 64% натрия, калия — только 2,5%, лития — 0,2%, рубидия — 0,1% и цезия — 0,03% от всего количества, полученного морской водой путем выщелачивания изверженных горных пород. Остальное количество этих металлов попало в морские илы в адсорбированном состоянии (или было захвачено биологическими процессами). Расчеты Гольдшмидта характеризуют грандиозность процессов обменной адсорбции катионов — процессов, в значительной мере определяющих состав современного океана.

Из этих расчетов, между прочим, следует, что морские илы должны содержать очень большие количества поглощенного калия, натрия и, согласно данным С. А. Щукарева и его учеников³, еще больше — поглощенного магния.

Известно, что состав почвенных растворов, которыми питаются растения, зависит от состава поглощенных почвой оснований, т. е. способных к обмену катионов. От состава поглощенных оснований зависят также и физические и агротехнические свойства почв. При действии удобрений на почву, при засолении и рассолении почв, в процессах почвообразования, обмену катионов принадлежит одна из главных ролей. Естественно, что изучение этих процессов с самого начала было связано тесным образом с наукой о почве.

Изучение обмена ионов является самостоятельной химической проблемой, имеющей большое теоретическое значение.

Несмотря на то, что история этой проблемы имеет более чем столетнюю давность, некоторые основные вопросы до сих пор остаются неразрешенными. Среди этих вопросов особенно существенны два: вопрос о природе явлений обмена ионов и тесно связанный с ним вопрос о количественных законах, управляющих обменом ионов.

Около 80 лет тому назад возник спор между Уэем и Либихом о механизме обмена ионов в почвах. Английский ученый Уэй⁴, которого по справедливости следует считать основоположником учения об обмене катионов в почвах, установил (1850—1855 гг.), что почва из растворов нейтральных солей поглощает основания (напр. калий и аммоний), выделяя в раствор эквивалентное количество кальция и магния. Такого рода обмен оснований протекает с большой скоростью и мало зависит от температуры. При этом Уэй обнаружил, что кислотный радикал (анион) почвой не поглощается.

Уэй приготовил искусственный алюмосиликат натрия, в котором натрий мог быть замещен на калий, калий на магний, а магний на аммоний. Все замещения проходили в эквивалентных количествах. Уэй рассматривал эти процессы, как химическую реакцию двойного обмена. Наблюдения Уэя неизменно подтверждались всеми последующими исследованиями.

В противоположность химической точке зрения Уэя, Либих выдвинул «физическую» точку зрения на явления обмена оснований, считая, что эти явления имеют адсорбционную природу и что поглощенные ионы удерживаются на поверхности коллоидных почвенных частиц силами притяжения, аналогичными силам, действующим при адсорбции газов. С тех пор обе точки зрения на механизм обмена — химическая и адсорбционная — продолжали существовать одновременно, и каждая из них имела своих сторонников, которые обычно решали вопрос о механизме обмена на основании второстепенных признаков. Спор о механизме поглощения ионов почвой так и не был разрешен. Особой остроты этот спор достиг в 1913 году, когда были опубликованы полемические работы Вигнера⁵ и Ганса⁶. При этом Ганс являлся представителем химической точки зрения на природу обмена ионов, а Вигнер — адсорбционной.

Вопрос о том, какая из этих точек зрения правильна, не решен до сих пор. Позднее мы вернемся к рассмотрению этого вопроса. Почти все факты, которые были известны до настоящего времени, могут быть объяснены как с той, так и с другой точки зрения.

Второй вопрос о количественных закономерностях в явлениях обмена ионов тесно связан с механизмом этих явлений.

Девятнадцатый век и начало двадцатого столетия характеризуются накоплением большого и ценного фактического материала по обмену ионов в различных алюмосиликатах. Большая часть этого экспериментального материала, который носит почти исключительно качественный характер, была обобщена в виде стройного учения о поглотительной способности почв академиком Гедройцем⁷, которого по праву следует поставить на первое место по широте постановки проблемы и по строгой систематичности проведенных им исследований.

За последние 25 лет в различных странах, а в последнее время в особенности у нас в Союзе, был сделан целый ряд попыток установления количественных закономерностей в явлениях обмена ионов. Некоторые исследователи подходили к разрешению этого вопроса путем подыскания соответствующих эмпирических уравнений (Вигнер и Еини⁸, Фегелер⁹, Рабинерсон⁹). Другие авторы пытались вывести законы обмена ионов, исходя из тех или иных теоретических представлений об этих явлениях.

Ганс⁶ для обмена катионов в приготовленных им самим алюмосиликатах — пермутитах ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) вывел уравнение, применив формально к гетерогенной системе раствор-пермутит закон действующих масс в том виде, как он применяется к гомогенным растворам для ионов равной валентности. При этом Ганс исходил из пред-

ставления об обмене ионов, как о химическом процессе, протекающем во всей толще пермутита. В 1918—1920 годах Ротмунд и Корнфельд¹⁰ опубликовали ряд работ по обмену различных катионов на пермутите. Они точно так же исходили из представления о химическом механизме обмена. Пермутит, содержащий два рода поглощенных ионов, они рассматривали как твердый раствор, образованный двумя соединениями пермутита с этими ионами. С помощью кругового процесса они вывели функциональную зависимость между составом поглощенных оснований и концентрацией их в растворе. Эта зависимость выражается следующим образом:

$$C'_i = \varphi \left(\frac{C_1^{z_1}}{C_2^{z_2}} \right),$$

где C' — концентрация одного из обменивающихся ионов в пермутите, а C_1 и C_2 — концентрации их в растворе, z_1 и z_2 — их валентности.

Однако в том виде, в каком этот круговой процесс приведен в их работе, он является необратимым, а потому их «вывод» не может приниматься во внимание. Корнфельд¹¹, основываясь также на химическом механизме обмена ионов в пермутите, дала правильный вывод этого же уравнения, пользуясь произведением растворимости обоих пермутитов.

Предполагая, что твердый раствор пермутитов является идеальным, Ротмунд и Корнфельд приписывают приведенной выше зависимости вид закона действующих масс. Полученный ими экспериментальный материал не согласуется с законом действующих масс, но подтверждает вышеприведенную общую функциональную зависимость. К подобным же выводам пришли и некоторые другие авторы, например, Мрцов¹², Фервей¹³.

Керр¹⁴ также рассматривал обмен ионов в почвах и цеолитах, как химическую реакцию. Исходя из кинетических представлений и считая, что скорость реакции (в случае обмена ионов) зависит не только от концентраций вещества в растворе, но и от действующих масс этих веществ в твердой фазе, Керр пришел к тому же самому виду уравнения закона действующих масс, что и Ротмунд и Корнфельд и Ганс (для ионов одинаковой валентности).

В 1932 г. появилась работа Венслоу¹⁵ по изучению равновесия при реакциях обмена оснований на бентонитах, пермутитах, цеолитах и почвенных коллоидах. Эта работа являлась существенным шагом вперед в вопросе вывода количественных законов обмена ионов с точки зрения химического механизма обмена, которой придерживался Венслоу. В своей работе автор вывел для этого случая уравнение закона действующих масс (в несколько особой форме) гораздо более строго, чем предыдущие исследователи. Он показал, что в этом уравнении вместо концентраций должны быть активности ионов. Кроме того, он указал на возможность различным образом приближенно оценивать отношения активностей катионов в поглощенном состоянии (в твердом растворе).

В 1932 г., исходя из адсорбционной точки зрения на явления обмена ионов и пользуясь методами статистической механики, Никольский¹⁶ вывел уравнение изотермы обменной адсорбции для двух ионов равной валентности, а также и уравнение обмена для многих равновалентных ионов. Это уравнение изотермы обменной адсорбции в случае двух равновалентных ионов идентично с уравнением Венслоу, выведенным для химического механизма обмена.

Примерно в это же время, независимо от Никольского, Галеном¹⁷, тоже на основании адсорбционного механизма, было выведено уравнение, которое для одновалентных ионов идентично с указанными выше уравнениями, но для случая, когда один или оба обменивающихся иона многовалентны, значительно отличается от них.

Как показывает анализ уравнения Галена^{18,19}, это уравнение основано на невероятном предположении о диссоциации многовалентных

ионов при адсорбции на одновалентные. Фервей¹³ также вывел уравнение изотермы обменной адсорбции для двух ионов равной валентности, идентичное с уравнением, выведенным Никольским.

В 1936 г. Енин²⁰ опубликовал вывод нового уравнения изотермы обмена ионов на основании кинетических представлений о процессе обмена катионов, который он рассматривает, как процесс обменной адсорбции. Он предложил простую модель этого процесса и на основании этой модели, пользуясь статистическими методами расчета, вывел уравнением обменной адсорбции довольно сложного вида. В некоторых отдельных случаях это уравнение становится идентичным с эмпирическим уравнением Фэгелера.

Громоздкость его формулы, а также и идентичность ее в отдельных случаях с уравнением Фэгелера, которое, как это было показано Никольским¹⁰, теоретически неправильно, заставляет предполагать, что его теория вряд ли будет иметь широкое применение.

Ратнер²¹ также пользовался аналогичными уравнениями для исследования адсорбции ионов радиоактивных элементов (без учета коэффициентов активности).

Во всех указанных здесь работах уравнения изотермы обмена выводились для отдельных частных случаев на основании того или иного механизма обмена ионов. В последнее время Никольский¹⁸ дал вывод общего закона обмена двух ионов, не зависящий от механизма явления. Он воспользовался для этой цели обратимым, круговым, изотермическим процессом, который даст возможность построить все выводы, основываясь только на изменениях, происходящих в растворе, не принимая во внимание процессов, идущих в твердом теле или на его поверхности.

Он пришел к выводу, что количество каждого из двух ионов в поглощенном состоянии является функцией отношения активностей обоих ионов в равновесном растворе, в степенях обратных валентностей, совершенно независимо от того, какова природа самого процесса обмена.

Кроме того, им была разработана классификация явлений обмена и на ее основе даны термодинамически и статистически обоснованные выводы уравнений изотермы обмена для различных механизмов обмена. Эти уравнения были проверены им и его сотрудниками экспериментально^{19, 22, 23}, причем была выяснена существенная роль учета коэффициентов активностей ионов в растворе, пренебрежение которыми приводило прежних исследователей к неправильным выводам. Эти работы также дали возможность вскрыть причину того обстоятельства, что вопрос о механизме явлений обмена остался до сих пор невыясненным, и позволили наметить пути к решению этой проблемы.

Кратко изложенная здесь история развития учения об обмене катионов (преимущественно в алюмосиликатах) показывает, что в настоящее время мы можем попытаться подытожить и обобщить наши сведения в этой области, накопленные до настоящего времени. Такую попытку в части количественных законов обмена ионов и представляет эта статья.

II. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ОБМЕНЕ ИОНОВ

1. Классификация явлений обмена ионов

Принимая во внимание возможность проникновения ионов из раствора внутрь твердой фазы или адсорбции их на ее поверхности, в явлениях обмена двух ионов между твердым телом и раствором следует различать 3 типа обмена.

I тип. Механизм обмена химический, т. е. оба иона равномерно распределяются внутри твердой фазы и образуют в ней род твердого раствора.

Есть много оснований предполагать, что обмен катионов в пермутитах и цеолитах имеет «химическую» природу и может служить примером I-го типа обмена.

II-й тип. Механизм обмена адсорбционный, т. е. оба иона распределяются на поверхности твердого тела, образуя на ней своего рода двухмерный раствор. До известной степени является вероятным, что в почвах, глинах, бентонитах, глауконитах, гумусовых кислотках и силикатах механизм обмена металлических ионов имеет адсорбционный характер и может служить примером II-го типа обмена.

III-й тип. Механизм обмена смешанный, т. е. один из ионов адсорбирован на поверхности твердого тела, а другой ион способен проникать внутрь твердой фазы и стремиться распределиться между всей толщиной этой фазы и раствором. Примером этого типа обмена может служить, помимо прочего, обмен иона водорода с ионами металлов на глауконитах, почвах, платине и других поглотителях, а также обмен различных катионов с ионами ртути между водным раствором и отрицательно заряженной поверхностью металлической ртути. В первом случае ионом, способным проникать в твердую фазу, является ион водорода, а во втором — ион ртути. Такой обмен ионов на ртути был изучен Фрумкинским²¹ (Исследования электрокапиллярной кривой).

В задачи этой статьи будет входить рассмотрение общих соотношений для обмена двух ионов, не зависящих от механизма явления, а также тех соотношений, которые получаются для химического и адсорбционного механизмов.

Обмен ионов третьего типа, т. е. в случае смешанного механизма, имеет ряд существенных особенностей и должен быть рассмотрен в отдельной статье в виде учения об обменной способности алюмосиликатов.

2. Общие соотношения для обмена двух ионов, независящие от механизма обмена

Мы будем здесь рассматривать такие случаи обмена, когда обмениваются ионы только одного заряда (например, катионы) в эквивалентных количествах, т. е. когда общее количество поглощенных из раствора катионов эквивалентно количеству катионов, перешедших из поглотителя в раствор. Никаких других ограничений на нашу систему поглотитель-раствор мы не накладываем; в частности, не будем делать никаких предположений о природе процесса обмена, который может принадлежать к любому из трех типов.

Для того чтобы вывести законы, не зависящие от механизма поглощения ионов твердым телом, можно воспользоваться круговым, обратимым, изотермическим процессом, производимым с равновесной системой твердый поглотитель-раствор, содержащий два обменивающихся иона M^I и M^{II} . Все выводы, которые должны при этом получиться, могут быть построены исключительно на рассмотрении тех изменений, которые производятся в растворе, не считаясь с тем, погодноются ли обменивающиеся ионы поверхностью или всей толщиной твердой фазы.

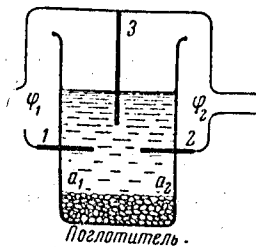


Рис. 1

Представим себе стакан (см. рис. 1), содержащий произвольный катионный поглотитель, находящийся в равновесии с раствором ионов M^I и M^{II} , активности которых в растворе равны a_1 и a_2 , а валентности — z_1 и z_2 . В раствор погружены три электрода (рис. 1), из которых 1-й обратим по отношению к катионам M^I , 2-й — к катионам M^{II} и 3-й — к аниону X (общему для обоих ионов).

Пропуская электрический ток через пары электродов 1, 3 и 2, 3 в том или другом направлении, мы можем произвольным образом менять

активности обоих электролитов в растворе, производя соответствующую электрическую работу. При этом, конечно, будет меняться также и количество каждого из ионов в поглощенном состоянии (g_1 и g_2), так как это количество зависит от активностей обоих ионов в растворе:

$$g_i = f(a_i, a_2^*).$$

Величину g_i (и g_2) мы условимся выражать в виде числа гр.-эквивалентов поглощенных ионов на 1 кг поглотителя.

Представим себе следующий круговой процесс.

1-я стадия. Пропустим некоторое количество электричества в направлении от 1-го электрода к 3-му (во внешней цепи). При этом гальваническим элементом 1—3, имеющим электродвижущую силу φ_1 , будет произведена электрическая работа. Концентрация, а следовательно и активность иона M^I в растворе понизится, вследствие чего некоторое количество ионов M^I перейдет из поглотителя в раствор, а эквивалентное им количество ионов M^{II} из раствора в поглотитель. Чтобы активность 2-го электролита (дающего ионы M^{II}) при этом в растворе не изменилась, мы будем пропускать в соответствующем количестве электрический ток от 3-го электрода ко 2-му, совершая работу против электродвижущей силы 2-го элемента φ_2 .

2-я стадия. Пропуская в соответствующих количествах через гальванические элементы 1 и 2 токи в направлениях, противоположных 1-й стадии, будем уменьшать активность ионов M^{II} в растворе при постоянной активности 1-го электролита (дающего ионы M^I) до тех пор, пока поглотитель не придет в исходное состояние, выделив в раствор ионы M^{II} , поглощенные им в первой стадии и поглотив из раствора эквивалентное количество ионов M^I .

3-я стадия. Пропуская в соответствующих количествах ток через 1-й гальванический элемент от 3-го электрода к 1-му и через 2-й — от 3-го электрода ко 2-му, увеличим активности обоих катионов до исходной величины таким образом, чтобы при этом не происходило обмена ионов между поглотителем и раствором, что, очевидно, всегда возможно. Таким образом вся система по окончании 3-й стадии процесса окажется в исходном состоянии, и круговой процесс будет замкнут. Отдельные работы в каждой стадии процесса можно найти, зная, что электродвижущие силы φ_1 и φ_2 зависят от активностей 1-го и 2-го электролитов. Сумма всех электрических работ, согласно второму началу термодинамики, должна равняться нулю.

Таким путем получается интегральное уравнение, связывающее между собой величины g_1 (или g_2), a_1 и a_2 . Довольно сложные математические преобразования этого интегрального уравнения, которые мы здесь не будем рассматривать, приводят его к простому дифференциальному уравнению:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial \lg a_1^{1/2}} \right)_{a_2} = - \left(\frac{\partial g_1}{\partial \lg a_2^{1/2}} \right)_{a_1}$$

общее решение которого имеет вид

$$g_1 = g_1 \left(\frac{a_1^{1/2}}{a_2^{1/2}} \right). \quad (1)$$

Таким образом мы пришли к весьма важному выводу о том, что количество каждого из двух обменивающихся ионов в поглощенном со-

*) В этом уравнении безразлично, какую из величин g (g_1 или g_2) написать в левой части, так как в силу эквивалентности обмена $g_1 + g_2 = const.$, следовательно, одна из этих величин однозначно определяет другую

стоянии является функцией отношений активностей этих ионов в равновесном растворе в степенях равных их обратным валентностям.

Из уравнения (1) следует, что

$$\frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} = f(g_1), \quad (2)$$

т. е. что отношение активностей ионов 1-го и 2-го рода в равновесном растворе в степенях их обратных валентностей является функцией количества одного из поглощенных ионов.

В случае если это количество поглощенного иона остается постоянным, т. е. при условии $g = \text{const.}$, уравнение (2) принимает вид

$$\frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} = \text{const.} \quad (3)$$

Прологарифмировав уравнение (3), получим выражение:

$$\lg \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} = \text{const.} \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) справедливы для обмена любой пары ионов. В том весьма важном частном случае, когда одним из обменивающихся ионов является водородный ион, из уравнения (4) получается:

$$\lg \frac{a_{\text{H}^+}}{a^{1/z}} = \text{const.}, \quad (5)$$

так как в этом случае $a_1 = a_{\text{H}^+}$, $z_1 = 1$, и индекс 2 у a_2 и z_2 может быть отброшен.

Из уравнения (5) следует, что при неизменном количестве каждого из поглощенных ионов

$$p\text{H} = -\frac{1}{z} \lg a + \text{const.} \quad (6)$$

Отсюда:

$$\left(\frac{\partial p\text{H}}{\partial \lg a} \right)_g = -\frac{1}{z} \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, что наклон прямой, выражающий зависимость $p\text{H}$ от активности металлического иона в равновесном растворе при постоянном количестве поглощенных металлических ионов ($g = \text{const.}$) определяется только валентностью металлического иона.

Уравнение (4), а также вытекающее из него для частного случая уравнения (6) и (7) чрезвычайно важны в том отношении, что они доступны непосредственной экспериментальной проверке. Таким образом может быть проверено на опыте и основное уравнение (1).

В следующих главах будут изложены опыты, которые подтверждают применимость уравнения (1) к обмену металлических ионов. В этой главе мы рассмотрим результаты проверки выведенных здесь соотношений для случая, когда одним из обменивающихся ионов является ион водорода.

Для этой цели преобразуем уравнение (6) следующим образом. При одном и том же значении g ($g = \text{const.}$) двум различным активностям металлического катиона a' и a'' будут соответствовать два равновесных значения $p\text{H}$: $p\text{H}'$ и $p\text{H}''$.

Из уравнения (6) следует:

$$p\text{H}'' - p\text{H}' = \frac{1}{z} \lg \frac{a'}{a''}. \quad (8)$$

Таким образом при условии постоянства количества поглощенного металлического иона разность pH двух равновесных растворов, соответствующих одному и тому же количеству поглощенных ионов, равна произведению логарифма отношения активностей металлического иона в этих двух растворах на величину, обратную валентности этого иона.

Если мы имеем небуферный раствор и разбавим его водою таким образом, чтобы активность α металлического иона уменьшилась в 10 раз, то:

$$pH'' - pH' = \frac{1}{z}. \quad (9)$$

Уравнение (9) является частным случаем уравнения (8) для десятикратного уменьшения активности металлического иона.

Экспериментальная проверка уравнения (8), а также и (9) была произведена В. И. Инкольеком и его сотрудниками на глауконите, силикагеле и на черноземе²³.

Широко известные исследования А. И. Фрумкина²⁴ над зависмостью поверхностного натяжения ртути на границе с растворами электролитов от поляризации ртути показывают, что уравнение (4) применимо и в этом случае. Здесь один из поглощенных ионов (ион ртути) является электромоторно активным ионом и, следовательно, способен проникать внутрь металлической фазы, в то время как другие катионы (например, ионы щелочных металлов, цинка) адсорбированы на ее поверхности, образуя надежную обкладку двойного слоя (третий тип обмена).

Экспериментальная проверка ур. (8) и (9) производилась следующим образом: Навески водородного поглотителя*) помещались на аналитические воронки и промывались забуференными растворами хлористого бария с определенной концентрацией ионов бария, имеющими различные значения pH . После достижения равновесия поглощенный барий вытеснялся разбавленным раствором соляной (или азотной) кислоты (0,05 н.) и в фильтрате определялось количество бария.

После введения поправки на механически удержанный поглотителем катион производился пересчет на 1 г поглотителя. Представленные в таблицах I и II данные для величины g выражены в грамм-эквивалентах на 1 килограмм поглотителя.

Опыты с глауконитом были произведены Е. А. Матеровой²⁵ потенциометрическим методом.

Таблица I
Силикагель. Опыты с поглощением Ba^{++}

g	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
$pH'' - pH'$ (экспер.) . . .	0,5	0,5	0,55	0,55	0,5
$\frac{1}{2} \lg \frac{\alpha'}{\alpha''}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Примечание. Активности приняты равными концентрациям ионов бария.

*) Водородный поглотитель изготовлялся из натурального продукта (чернозема или силикагеля) путем отмывания поглощенных катионов 0,05 н. HCl.

Таблица II

Глауконит. Опыты с поглощением Ва

g	a'	a''	$\frac{1}{2} \lg \frac{a'}{a''}$	$\text{pH}'' - \text{pH}'$ (экспер.)
0,215	0,01	0,001	0,5	0,5
0,28	0,01	0,001	0,5	0,45
0,31	0,01	0,001	0,5	0,45
0,24	0,1	0,001	1,0	0,95
0,30	0,1	0,001	1,0	0,9
0,24	1	0,001	1,5	1,45
0,3	1	0,001	1,5	1,4

Примечание. Активности приняты равными концентрациям ионов бария.

Для работы по этому методу бралась серия навесок глауконита и помещалась в колбы Эрленмейера. Туда же приливались различные количества раствора гидроокиси бария и такие количества хлористого бария и воды, чтобы концентрация ионов бария во всех равновесных растворах оставалась одинаковой, а объем раствора сохранялся равным 50 см³. Колбы встряхивались на ротационной болталке около часу и на следующий день в них производились измерения pH со стеклянным электродом. На основании отдельных измерений вычерчивалась кривая титрования. Отдельным титрованием со стеклянным электродом, путем непосредственного добавления из бюретки щелочи или кислоты, к раствору соответствующей щелочи или кислоты, проводилась кривая титрования «чистой соли».

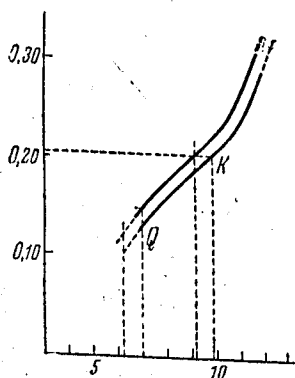


Рис. 2. Зависимость количества поглощенного глауконитом иона натрия в зависимости от pH. По оси ординат отложены величины g ; по оси абсцисс — pH

Количество поглощенного катиона для каждого значения pH было рассчитано по горизонтальному расстоянию кривой титрования чернозема и кривой титрования «чистой соли». Таким способом были получены кривые зависимости от pH поглощения глауконитом ионов бария для четырех равновесных концентраций ионов бария 0,001 м, 0,01 м, 0,1 м и 1 м. Полученные данные приведены в таблице II. Величина g выражена в грамм-эквивалентах на килограмм поглотителя.

Как видно из таблиц I и II, экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с уравнением (8). Подтверждение уравнения (8) мы можем получить также из рассмотрения рис. 2, на котором представлены данные, полученные Битенаж.

На рис. 2 изображена зависимость количества поглощенного глауконитом иона натрия от pH (потенциометрический метод). Зависимость эта изучена при двух равновесных концентрациях ионов натрия в растворе (0,2 м и 0,05 м). Из рис. 2 видно, что обе кривые $g - (\text{pH})$ идут параллельно, как это и требуется уравнением (7) или (8). Расстояние между этими кривыми по горизонтали при всех значениях pH равно 0,6 единицы pH, что в точности соответствует уравне-

нию (8) (если принять в нем отношение активностей равным отношению концентраций):

$$pH'' - pH' = \lg \frac{0,2}{0,05} = 0,6.$$

Из всего сказанного видно, что экспериментальный материал находится в хорошем соответствии с требованиями изложенной здесь общей теорин.

III. ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ИОНОВ (1-й тип обмена)

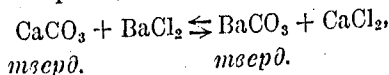
Как было указано выше, в случае пермутита и цеолитов возникает мало сомнений в том, что обмен катионов имеет «химическую» природу. Это значит, что в данном случае поглощенные ионы находятся не на поверхности частиц коллоидного комплекса, а распределяются внутри всей твердой фазы. Оба иона находятся одновременно в одной и той же твердой фазе, образуя твердый раствор.

Представим себе пермутит, насыщенный ионами натрия. Такой пермутит мы обозначим символом PNa . Поместим теперь этот пермутит в раствор хлористого калия. При этом часть ионов натрия в пермутите заместится ионами калия, а вытесненные ионы натрия перейдут в раствор. В результате такого обмена ионов натрия и калия через некоторое время между раствором и пермутитом установится равновесие. Обозначим равновесные активности ионов натрия и калия в растворе через $a_{Na'}$ и $a_{K'}$, а равновесные количества этих ионов, выраженные в грамм-эквивалентах, поглощенные одним килограммом пермутита, через $g_{Na'}$ и $g_{K'}$.

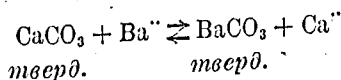
Выяснение отношения между этими величинами составляет ближайшую нашу задачу.

Так как в пермутитах механизм обмена следует признать «химическим», то при этом возможны два случая:

1. Образуются два пермутита PNa и PK , которые образуют две твердых фазы, аналогично реакции



или

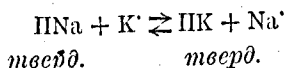


Для этой реакции закон действующих масс даст:

$$\frac{a_{Ca''}}{a_{Ba''}} = const.$$

т. е. отношение активностей обменивающихся ионов в процессе обмена остается неизменным, независимо от количества этих ионов в осадках.

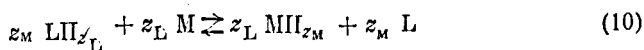
В этом случае для пермутита должны получиться точно такие же соотношения:



и

$$\frac{a_{Na'}}{a_{K'}} = const.$$

В общем виде обмен двух ионов любой валентности в пермутите выражается следующим образом. Если анион, образуемый пермутитом или цеолитами (в твердой фазе), обозначить символом Π , то поглощение какого-либо z_M валентного катиона M , который вытесняет из пермутита другой z_L — валентный катион L , можно изобразить уравнением:



тв. ф.

тв. ф.

Анион пермутита рассматривается здесь как одновалентный, в согласии с экспериментальными данными Венслоу¹⁵ и других исследователей, и следовательно по закону действующих масс:

$$\frac{a_L}{a_M} = \text{const.}$$

Однако опыт показывает, что последнее соотношение двух пермутитов не имеет места. Мы можем изменять равновесные активности катионов в любых отношениях, и при этом постепенно будет изменяться и отношение g_L к g_M (8), (10) и (11). Следовательно пермутиты $L\Pi_{z_L}$ и $M\Pi_{z_M}$ не образуют двух различных фаз*).

2. Оба пермутита $L\Pi_{z_L}$ и $M\Pi_{z_M}$ образуют не две твердых фазы, а одну (твердый раствор). Легко показать, что в этом случае различным отношениям активностей ионов L и M в растворе будут соответствовать различные отношения их количеств в поглощенном состоянии.

Покажем прежде всего, что общий закон обмена ионов (1) в этом случае имеет место. Для этой цели воспользуемся методом, сходным с тем, которым пользовалась Корифельд¹¹ для вывода уравнения (1) в случае химического механизма обмена двух ионов.

В ничтожной степени пермутит растворим в воде, причем при растворении он полностью диссоциирует на ионы. Поэтому произведение растворимости для пермутита будет равно $a_M \cdot a_{\Pi}^{z_M}$, где a_M и a_{Π} — активности катионов M и анионов Π в растворе. Так как этот пермутит входит в состав твердого раствора, то очевидно, что его произведение растворимости не будет постоянным, а будет зависеть от состава твердого раствора, т. е. от количества поглощенных ионов M (g_M грамм-эквивалентов на κ_2) или L (g_L). При этом:

$$g_M + g_L = \text{const.}$$

То же самое можно, конечно, сказать и о произведении растворимости L -пермутита $a_L \cdot a_{\Pi}^{z_L}$. Следовательно:

$$a_M \cdot a_{\Pi}^{z_M} = f_1(g_M).$$

и

$$a_L \cdot a_{\Pi}^{z_L} = f_2(g_M).$$

Отсюда

$$\frac{a_M^{1/z_M}}{a_L^{1/z_L}} = \frac{[f_1(g_M)]^{1/z_M}}{[f_2(g_M)]^{1/z_L}} = f_3(g_M).$$

* Ротмунд и Корифельд¹⁰ считают, что их опыты указывают, в случае поглощения пермутитом ионов таллия, на образование твердых растворов с ограниченной растворимостью. Однако точность этих опытов слишком мала, чтобы считать их данные достаточно убедительными.

или

$$g_M = g_M \left(\frac{a_M^{1/z_M}}{a_L^{1/z_L}} \right)$$

и

$$g_L = g_L \left(\frac{a_M^{1/z_M}}{a_L^{1/z_L}} \right),$$

что и требовалось доказать.

Основное уравнение обмена для химического механизма можно вывести с помощью химических потенциалов Гиббса.

Так как ионы и в жидком и в твердом растворе находятся в той или иной степени в свободном состоянии (иначе ионы не могли бы проникать внутрь цеолита или пермутита), то реакцию обмена ионов можно написать так:



где индекс «тв.» показывает, что соответствующий ион находится в твердом растворе.

Изменение свободной энергии (при постоянном давлении) при реакции равняется:

$$\Delta\phi = z_L(\mu_M - \mu_M^i) - z_M(\mu_L - \mu_L^i),$$

где μ_M и μ_L химические потенциалы ионов в жидком растворе, а μ_M^i и μ_L^i — в твердой фазе.

Общая электрическая работа здесь равна нулю, так как через границу твердой и жидкой фаз, на которой имеется разность электрических потенциалов, ионы M и L при обмене проходят в противоположных направлениях в эквивалентных количествах.

Для химических потенциалов можно написать:

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M,$$

$$\mu_M^i = \mu_M^{o'} + RT \ln a_M',$$

$$\mu_L = \mu_L^o + RT \ln a_L,$$

$$\mu_L^i = \mu_L^{o'} + RT \ln a_L',$$

где величины, отмеченные штрихом, относятся к твердой фазе.

Так как при равновесии $\Delta\phi = 0$, то отсюда получается

$$\Delta\phi = z_L(\mu_M - \mu_M^{o'}) - z_M(\mu_L - \mu_L^{o'}) + RT \ln \frac{(a'_L)^{z_M} \cdot a_M^{z_L}}{(a'_M)^{z_L} \cdot a_L^{z_M}} = 0$$

и

$$\frac{(a'_L)^{z_M}}{(a'_M)^{z_L}} = k \frac{a_L^{z_M}}{a_M^{z_L}}, \quad (12)$$

или, после возведения уравнения (12) в степень $z_M \cdot z_L$:

$$\frac{(a'_L)^{1/z_L}}{(a'_M)^{1/z_M}} = k_1 \frac{a_L^{1/z_L}}{a_M^{1/z_M}}, \quad (13)$$

где

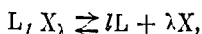
$$k = k_1^{z_M \cdot z_L} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}},$$

а

$$\Delta \Phi^0 = z_L (\mu_M^0 - \mu_M^{\circ'}) - z_M (\mu_L^0 - \mu_L^{\circ'})$$

есть стандартное средство реакции обмена ионов.

Теперь весь вопрос сводится к нахождению отношения активностей ионов в жидком и твердом растворах. Что касается жидкого раствора, то для разбавленных растворов (с ионной силой порядка 0,1 и меньше) отношение активностей можно заменить отношением концентраций ионов, если только опыты ведутся в условиях постоянства ионной силы раствора. В прочих случаях отношение активностей ионов можно заменить отношением активностей соответствующих солей, которые можно определить экспериментально. Если в растворе находится z_X -валентный анион X , активность которого равна x , то активность соли $L_l X_\lambda$, которая в растворе диссоциирует по уравнению.



будет:

$$a_\lambda = a_2^{l+\lambda} = a_L^l \cdot a_X^\lambda. \text{ Активность соли } M_m X_\mu \text{ равна:}$$

$a_\mu = a_1^{m+\mu} = a_M^m \cdot a_X^\mu$. Здесь a_1 и a_2 средние активности ионов соответствующих солей в растворе.

Очевидно, что в силу электронейтральности молекул электролитов

$$mz_M = \mu z_X \text{ и } lz_L = \lambda z_X.$$

Отсюда:

$$\frac{a_L^{1/z_L}}{a_M^{1/z_M}} = \frac{\frac{1}{l \cdot z_L}}{\frac{1}{m z_M}} = \frac{a_\lambda^{l+\lambda}}{a_1^{m+\mu}} = \frac{a_2^{\frac{1}{z_L} + \frac{1}{z_X}}}{a_1^{\frac{1}{z_M} + \frac{1}{z_X}}}. \quad (14)$$

Разберем отдельные частные случаи.

а) Все три иона L , M и X одновалентны. Тогда

$$z_L = z_M = z_X = l = m = \mu = \lambda = 1$$

и уравнение (14) принимает следующий вид:

$$\frac{a_L}{a_M} = \frac{a_\lambda}{a_\mu} \frac{a_2^2}{a_1^2}.$$

б) Если все три иона двухвалентны, то

$$z_L = z_M = z_X = 2; \quad l = m = \mu = \lambda = 1$$

и

$$\frac{a_L^{1/2}}{a_M^{1/2}} = \frac{a_\lambda^{1/2}}{a_\mu^{1/2}} = \frac{a_2}{a_1}.$$

с) Ионы M и L одновалентны, а ион X — двухвалентен. Тогда

$$z_M = z_L = 1, \quad z_X = 2, \quad l = m = 2; \quad \lambda = \mu = 1;$$

И

$$\frac{a_L^{1/2}}{a_M^{1/2}} = \frac{a_\lambda^{1/2}}{a_\mu^{1/2}} = \frac{a_2^{3/2}}{a_1^{3/2}}.$$

д) Катионы L и M двухвалентны, а анион X одновалентен, тогда:
 $z_L = z_M = 2; z_X = 1; l = m = 1; \lambda = \mu = 2$

И

$$\frac{a_L^{1/2}}{a_M^{1/2}} = \frac{a_\lambda^{1/2}}{a_\mu^{1/2}} = \frac{a_2^{3/2}}{a_1^{3/2}}.$$

е) Если ионы M и X одновалентны, а ион L двухвалентен, то
 $z_M = z_X = 1; z_L = 2; l = m = \mu = 1; \lambda = 2$

И

$$\frac{a_L^{1/2}}{a_M^{1/2}} = \frac{a_\lambda^{1/2}}{a_\mu^{1/2}} = \frac{a_2^{3/2}}{a_1^{3/2}}.$$

Таким образом уравнение (14) позволяет найти отношение активностей катионов в растворе, входящее в уравнение (13), если известны активности находящихся в растворе солей этих ионов, которые могут быть определены экспериментально.

Что касается активностей катионов в твердой фазе, то определение их является гораздо более трудной задачей, чем определение их в жидкой фазе. До настоящего времени мы не имеем методов определения активностей ионов в твердых растворах такого рода.

Венслоу¹⁵ предположил, что активности ионов в твердом растворе пропорциональны их молярным долям. Если мы имеем в качестве поглощенных ионов ионы M и L, то активности их в твердом растворе по предположению Венслоу:

$$a_M \approx \frac{\frac{1}{z_M} \cdot g_M}{\frac{1}{z_M} \cdot g_M + \frac{1}{z_L} \cdot g_L} \quad \text{и} \quad a_L \approx \frac{\frac{1}{z_L} \cdot g_L}{\frac{1}{z_M} \cdot g_M + \frac{1}{z_L} \cdot g_L}$$

(величины g выражены в грамм-эквивалентах на 1 кг пермутита) z_M и z_L — валентности ионов M и L.

Сумма, стоящая в знаменателе дробей, представляет собою общее число молей поглощенных катионов. Эта сумма может изменяться от $\frac{g}{z_M}$ до $\frac{g}{z_L}$ ($g = g_L + g_M$ — обменная способность*). Для ионов равной валентности ($z_M = z_L$) она постоянна. Подставляя эти значения активностей в уравнение (13), получим уравнение Венслоу:

$$\left(\frac{1}{z_M} \cdot g_M + \frac{1}{z_L} \cdot g_L \right) \frac{1}{z_M} \cdot \frac{1}{z_L} \cdot \frac{g_L^{1/z_M}}{g_M^{1/z_M}} = k_1 \frac{a_L^{1/z_L}}{a_M^{1/z_M}}. \quad (15)$$

*) Под обменной способностью поглотителя мы понимаем число грамм-эквивалентов, способных к обмену металлических катионов, которые в данных условиях опыта содержатся в поглощенном состоянии в 1 кг поглотителя.

Рассмотрим вопрос об активности ионов в твердой фазе с точки зрения влияния обмена ионов на коэффициенты активностей ионов в этой фазе. Отношение активностей, входящее в левую часть уравнения, может быть написано в следующем виде:

$$\frac{(a_L^1)^{1/z_L}}{(a_M^1)^{1/z_M}} = \frac{a_L^{1/z_L}}{a_M^{1/z_M}} \cdot \frac{f_L^{1/z_L}}{f_M^{1/z_M}}. \quad (16)$$

В этом уравнении f_L и f_M — коэффициенты активностей ионов L и M в твердой фазе. Величины g_M и g_L мы можем теперь рассматривать как концентрации ионов в твердом растворе, выраженные в грамм-эквивалентах на 1 гс поглотителя (исходного). Так как объем пермута едва ли заметно изменится при замене одних ионов другими, то величины g_M и g_L в то же время пропорциональны и объемным концентрациям ионов в твердом растворе.

Пользуясь теоремой Больцмана, можно показать, что отношение коэффициентов активностей, входящее в уравнение (16), так же как и сами коэффициенты активностей, могут меняться при обмене ионов (при постоянной температуре и давлении) только в том случае, если при этом меняется энергия (свободная) взаимодействия ионов данного рода со средой, т. е. с окружающими положительными и отрицательными ионами и молекулами.

Отрицательные ионы в пермутите входят в состав неподвижного скелета. Взаимодействие с этими анионами какого-либо данного катиона (например, одного из катионов M), находящегося в определенном месте твердого раствора, едва ли может в значительной степени зависеть от замещения прочих катионов, окружающих данный, на катионы другого рода. Наибольшее значение для энергии имеет взаимодействие рассматриваемого нами катиона с ближайшим к нему анионом. Это взаимодействие зависит от расстояния между катионом и анионом и от поляризуемости последнего, т. е. от факторов, которые вряд ли скольконибудь значительно меняются от замещения окружающих катионов одного рода на катионы другого рода.

В рассматриваемом нами случае взаимодействия нашего иона с прочими анионами и катионами будет, вообще, несравненно меньше, чем, например, в случае решетки хлористого натрия, так как здесь расстояния между ионами одинакового знака много больше (почти в 2 раза) и, кроме того, между ионами находится среда с диэлектрической постоянной порядка 5—10 единиц (вместо единицы у хлористого натрия). Поэтому изменения этого взаимодействия при обмене ионов также будут невелики.

Все эти соображения позволяют с большой вероятностью считать, что средние энергии взаимодействия ионов M и L со средой, в первом приближении, будут оставаться в процессе обмена катионов почти неизменными, а следовательно почти неизменными будут и коэффициенты активности ионов M и L.

Таким образом в уравнении (16) в первом приближении

$$\frac{f_L^{1/z_L}}{f_M^{1/z_M}} = \text{const. и } \frac{(a_L^1)^{1/z_L}}{(a_M^1)^{1/z_M}} = \frac{g_L^{1/z_M}}{g_M^{1/z_M}} = \text{const.} \quad (17)$$

Из уравнения (13) и (17) получаем:

$$\frac{g_L^{1/z_L}}{g_M^{1/z_M}} = k \frac{a_L^{1/z_L}}{a_M^{1/z_M}}, \quad (18)$$

или

$$\frac{g_{L}^{z_M}}{g_M^{z_L}} = k_1 \frac{a_{L}^{z_M}}{a_M^{z_L}}. \quad (19)$$

Уравнения (18) и (19) представляют собою общее уравнение изотермы обмена ионов в случае химического механизма. Оно отличается от уравнения Венслоу (15) отсутствием двухчленного переменного множителя. Если приведенные выше соображения о коэффициентах активностей верны, то в первом приближении мы должны считать активности катионов в пермутитах пропорциональными не молярным долям, а величинам g_M и g_L , которые пропорциональны объемным концентрациям.

IV. АДсорбЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ИОНОВ (2-й тип обмена)

Мы уже упоминали о том, что имеются основания, позволяющие с известной вероятностью считать, что металлические катионы на таких поглотителях как почвы, глины, бентонит, глауконит, гумусовые кислоты и силикатный поглотитель поглощаются путем обменной адсорбции на поверхности коллоидных частиц поглотителя. Если два металлических катиона L и M одновременно адсорбируются на поверхности адсорбента, то мы имеем 2-й тип обмена ионов, к рассмотрению которого мы и перейдем.

Прежде всего покажем, что и в этом случае должен соблюдаться основной закон обмена ионов, выражаемый уравнением (1).

Для этого мы воспользуемся адсорбционным уравнением Гиббса*).

$$d\sigma = -\Gamma_L \cdot d\mu_L - \Gamma_M \cdot d\mu_M,$$

где Γ_M и Γ_L удельные адсорбции ионов (в молях на см²).

Если мы обозначим поверхность 1 кг адсорбента через S , то:

$$\Gamma_i = \frac{g_i}{z_i S},$$

т. е. удельная адсорбция i -го иона (Γ_i) равняется количеству грамм-эквивалентов этого иона, адсорбированных 1 кг поглотителя (g_i), деленному на валентность i -го иона и на величину поверхности 1 кг адсорбента.

Так как химический потенциал i -го иона в растворе

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i^0 — константа, то

$$d\mu_i = RT d \ln a_i.$$

Отсюда

$$d\sigma = -\frac{RT}{z_L S} \cdot g_L \cdot d \ln a_L - \frac{RT}{z_M S} \cdot g_M d \ln a_M.$$

$d\sigma$ представляют из себя полный дифференциал. Поэтому

$$\frac{1}{z_L} \left(\frac{\partial g_L}{\partial \ln a_M} \right)_{a_L} = \frac{1}{z_M} \left(\frac{\partial g_M}{\partial \ln a_L} \right)_{a_M}. \quad (20)$$

*) Приводимый ниже вывод принадлежит А. Н. Фрумкину.

Обмен ионов обычно протекает при условии $g_L + g_M = \text{const.}$, т. е. при постоянстве обменной способности, как это имеет место при работе с небуферными растворами. Поэтому

$$dg_L = -dg_M.$$

Теперь из уравнения (19) получается

$$\left(\frac{\partial g_L}{\partial \ln a_M^{z_L}} \right) a_L = - \left(\frac{\partial g_L}{\partial \ln a_M^{z_M}} \right) a_M. \quad (21)$$

Общее решение этого дифференциального уравнения будет

$$g_L = g_L \left(\frac{a_L^{1/z_L}}{a_M^{1/z_M}} \right). \quad (22)$$

Конкретный вид функции (22) для адсорбционного механизма впервые был найден (для равновалентных ионов) одним из нас с помощью статистической механики в 1932 г.¹⁶ и, независимо, Гапоном¹⁷. Рассмотрим сначала статистический вывод, а затем распространим его на обмен ионов любой валентности.

Представим себе см² адсорбирующей поверхности в равновесии с раствором двух ионов М и L, которые сначала будем считать одновалентными. Если мы будем наблюдать за каким-нибудь одним ионом М в течение долгого времени, то за это время наш ион будет находиться то на поверхности (в адсорбированном состоянии), то в растворе, объем которого выберем равным единице.

Обозначим ту часть времени, которую ион проводит в растворе через W и на поверхности — через W' (дроби W и W' можно определить как вероятности пребывания иона в растворе и на поверхности). Обозначим число активных мест на поверхности, на которых могут адсорбироваться катионы через N^* . Из всех N мест ионами М занято N_M мест, а ионами L занято N_L мест:

$$N_M + N_L = N.$$

Часть адсорбированных ионов М и L находится в диффузном ионном слое. Остальные ионы непосредственно соприкасаются с поверхностью адсорбента, находясь в так называемом мономолекулярном слое. Мы здесь будем рассматривать такой случай, когда в среднем значительное большинство адсорбированных ионов находится в мономолекулярном слое, т. е. когда растворы не слишком разбавлены.

Обозначим среднее число мест в мономолекулярном слое, не занятых адсорбированными ионами (в состоянии равновесия) через n . Следовательно, n различных ионов находится в диффузном слое. Только на эти n мест могут адсорбироваться из раствора ионы М и L. Следовательно, вероятность адсорбции рассматриваемого нами иона будет пропорциональна n .

Вероятность пребывания иона в растворе будет пропорциональна числу свободных мест в растворе, которое мы обозначим через v . Если бы наш ион в адсорбированном состоянии обладал такой же энергией, как и в растворе, то, очевидно, было бы справедливо равенство (ср. Штерн²⁸):

$$\frac{W}{W'} = \frac{n}{v}.$$

*) Если нет специфической адсорбции, то N — число отрицательных зарядов на единице поверхности.

Если же ион M в адсорбированном состоянии обладает средней энергией E_M (на 1 моль) по сравнению с его энергией в растворе, который мы временно будем считать идеальным раствором, то по теореме Больцмана:

$$\frac{W}{W'} = \frac{n}{v} \cdot e^{-\frac{E_M}{RT}}. \quad (23)$$

По Штерну величина $E_M = \Phi_M + F\varphi_M$, где Φ_M — специфический адсорбционный потенциал ионов M , т. е. работа, совершаемая одним моном этих ионов при переходе из адсорбированного состояния в раствор за вычетом работы сил взаимодействия электрических зарядов, которая равна $F\varphi_M$ (φ_M — электрический потенциал в слое адсорбированных ионов M по отношению к раствору, потенциал которого принимается равным нулю).

Перейдя теперь от продолжительных наблюдений за одним ионом к среднему мгновенному распределению всех ионов между раствором и поверхностью, мы можем написать:

$$\frac{W}{W'} = \frac{N_M}{N'_M} = \frac{n}{v} \cdot e^{-\frac{E_M}{RT}};$$

где N'_M число ионов M в растворе.

Точно также для иона L :

$$\frac{N_L}{N'_L} = \frac{n}{v'} \cdot e^{-\frac{E_L}{RT}}.$$

Дели одно уравнение на другое, получим

$$\frac{N_L}{N_M} = k \frac{N'_L}{N'_M} = k \frac{C_L}{C_M},$$

где константа k определяется уравнением:

$$\ln k = \frac{\Phi_M - \Phi_L + F(\varphi'_M - \varphi_L)}{RT} + \text{const.} \quad (24)$$

Переходя к одному килограмму адсорбента, получим

$$\frac{N_L}{N_M} = \frac{g_L}{g_M},$$

откуда

$$\frac{g_L}{g_M} = k \frac{C_L}{C_M} = \frac{C_L}{C_M} \cdot e^{-\frac{E_L - E_M}{RT}}. \quad (25)$$

Мы условились считать раствор идеальным. Нетрудно, однако, показать, что в случае реального раствора мы должны лишь заменить концентрации активностями, а величины E_L и E_M должны быть определены по отношению к идеальному раствору*)

$$\frac{g_L}{g_M} = k \frac{a_L}{a_M}. \quad (26)$$

*) В случае реальных растворов величины свободных энергий E_M и E_L , которые берутся по отношению к раствору, можно представить

Уравнение (25) выведено для обменной адсорбции двух одновалентных ионов.

Обобщим теперь его для ионов любой валентности, воспользовавшись для разнообразия несколько иным методом.

Представим себе адсорбирующую поверхность в адсорбционном равновесии с раствором (идеальным) ионов M и L с валентностями z_M и z_L . Пусть из общего числа N активных мест в данный момент в среднем N_M мест занято адсорбированными ионами M и N_L мест занято ионами L . Число свободных мест обозначим через n .

Скорость V процесса адсорбции ионов M пропорциональна концентрации их в растворе и вероятности W_M того, что ион M , двигающийся из раствора к поверхности, встретит z_M свободных, активных мест, расположенных одно возле другого:

$$V \sim C_M W_M.$$

Эта вероятность W_M , в свою очередь, равна произведению двух вероятностей: 1) вероятности α того, что z_M произвольно выбранных активных мест одновременно окажутся свободными и 2) вероятности β того, что все эти z_M свободных мест будут находиться рядом.

$$W = \alpha\beta. \text{ Первая вероятность: } \alpha = \left(\frac{n}{N}\right)^{z_M}; \text{ вторая вероятность } \beta = \frac{\nu}{N},$$

где ν — число возможных различных смежных расположений z_M свободных активных мест, при которых возможна адсорбция z_M -валентного иона в данной точке поверхности.

Следовательно

$$V \sim \left(\frac{n}{N}\right)^{z_M} \cdot \frac{\nu}{N} C_M \cdot n^{z_M} \cdot C_M.$$

Скорость V' процесса десорбции адсорбированных ионов M должна быть пропорциональна N_M числу адсорбированных ионов M :

$$V' \sim N_M.$$

В случае равновесия $V = V'$, откуда $n^{z_M} \cdot C_M \sim N_M$, или

$$N_M = k_1 \cdot n^{z_M} \cdot C_M. \quad (27)$$

где k_1 — константа.

Совершенно таким же образом найдем, что для иона L

$$N_L = k_2 n^{z_L} \cdot C_L. \quad (28)$$

Извлекая из уравнения (27) корень степени z_M , а из (28) корень степени z_L и дели одно уравнение на другое, получим

$$\frac{N_L^{1/z_L}}{N_M^{1/z_M}} = k^1 \frac{C_L^{1/z_L}}{C_M^{1/z_M}}.$$

как разность двух величин E^0 — энергии адсорбированных ионов по отношению к идеальному раствору и E' — энергии этих ионов в реальном растворе по отношению к идеальному. Величина $e^{\frac{E'}{RT}}$ представляет собою коэффициент активности иона в реальном растворе.

А так как $g_i \sim N_i$, то

$$\frac{g_L^{1/Z_L}}{g_M^{1/Z_M}} = k \frac{C_L^{1/Z_L}}{C_M^{1/Z_M}} \quad (29)$$

Так же, как и в предыдущем случае, для реального раствора уравнение (29) перейдет в

$$\frac{g_L^{1/Z_L}}{g_M^{1/Z_M}} = k \frac{a_L^{1/Z_L}}{a_M^{1/Z_M}} \quad (30)$$

Это и есть общее уравнение для обменной адсорбции двух ионов.

При выводе уравнений (30) и (26) предполагалось, что между адсорбированными катионами нет заметного взаимодействия или что, если оно и есть, то в процессе обмена катионов оно заметно не изменится. Это предположение можно считать довольно вероятным (по крайней мере при постоянстве обменной способности $g \neq g_M + g_L$) в силу соображений, вполне аналогичных тем, которые были развиты в предыдущей главе по поводу коэффициентов активностей ионов в пермутитах и цеолитах.

Обратимся теперь к работам Галона²⁷. Исходя из простых кинетических представлений о процессе обменной адсорбции, Галон вывел для одновалентных ионов уравнение, вполне аналогичное уравнению (25).

В случае обменной адсорбции z -валентных катионов на одно активное место приходится $1/z$ часть адсорбированного катиона. На основании этого Галон изображает схему процесса уравнением

$$x M_{1/z_M} + \frac{1}{z_L} L \rightleftharpoons x L_{1/z_L} + \frac{1}{z_M} M, \quad (31)$$

где x — символ активного места на отрицательно заряженной поверхности. В соответствии с этим уравнением, для состояния равновесия получается уравнение:

$$\frac{g_L}{g_M} = k_2 \frac{C_L^{1/z_L}}{C_M^{1/z_M}}, \quad (32)$$

которое коренным образом отличается от уравнения (29).

Рассуждения Галона сходны с теми, которыми пользовался Лэнгмюр²⁸ при выводе изотермы адсорбции молекул кислорода, занимающих на адсорбирующей поверхности два места, аналогично иону кальция. Однако аналогия этих двух процессов этим и ограничивается, так как молекула кислорода при адсорбции распадается на два атома, чего очевидно не может быть с ионом кальция. Тем не менее уравнение Галона (32) содержит в себе именно такое невероятное предположение о диссоциации многовалентных ионов при адсорбции на одновалентные, как это видно уже из способа написания уравнения (31), на основании которого Галоном выведено уравнение (32). Действительно, уравнение (32) Галона можно вывести тем же самым методом, каким мы вывели уравнение (29), но только сделав предположение, что ионы M при адсорбции распадутся на z_M , а ионы L на z_L одновалентных ионов. В силу этого мы должны признать уравнение Галона теоретически неправильным. Однако некоторые экспериментальные работы учеников Галона показывают, что при известных условиях его уравнением можно пользоваться в качестве эмпирического уравнения, в которое входят не активности, а концентрации.

Мы видим, что адсорбционный механизм обмена ионов приводит к уравнению (29), тождественному с уравнением, выведенным для химического механизма обмена.

Таким образом, несмотря на коренное различие сущности процессов обмена ионов, равновесие при химическом обмене и обменной адсорбции подчиняется одному и тому же закону. Этим в значительной степени объясняется тот факт, что почти столетний спор о механизме обмена ионов до сих пор не решен. Его очевидно и нельзя решить, изучая равновесия при обмене двух металлических ионов.

Хотя для 1-го и 2-го типов обмена ионов равновесие определяется одними и теми же законами, для 3-го типа (смешанный механизм) законы равновесия выражаются иными уравнениями. Поэтому мы можем попытаться решить вопрос о сущности поглощения ионов данного рода данным поглотителем, исследуя случаи обмена этого иона с таким другим ионом, механизм поглощения которого будет иным, чем у данного иона, т. е. исследуя случаи смешанного механизма обмена. Таким именно образом с известной вероятностью было установлено, что для целого ряда поглотителей следует принять адсорбционный механизм поглощения металлических катионов и химический механизм — для поглощения иона водорода. Более подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящей статьи и будет дано в другом месте.

Весьма важным является не изучавшийся до сих пор вопрос о влиянии изменения общего количества поглощенных катионов ($g = g_L + g_M$) на величину константы обмена. Изменения величины g для ряда поглотителей (почвы, глауконит и др.) можно достигнуть, например, путем изменения pH при одной и той же ионной силе растворов или, наоборот, путем изменения концентрации (ионной силы) раствора при постоянном значении pH. Если возникающие при увеличении g новые «активные места» (отрицательные заряды внутри или на поверхности твердой фазы) обладают теми же свойствами, как и ранее существовавшие, и если увеличение концентрации (объемной или поверхностной) отрицательных и положительных ионов в поглотителе слабо скажется на энергии поглощенных катионов, то следует ожидать, что константа обмена k почти не будет меняться с изменением g . В противном случае k может сильно зависеть от g . Предварительные данные, полученные недавно Е. А. Матеровой и В. И. Парамоновой, показывают, что константа обмена k , повидимому, может заметно меняться с изменением pH при постоянной концентрации равновесного раствора. Дальнейшее экспериментальное исследование этого вопроса очень существенно, так как таким путем мы можем надеяться получить более ясные представления о свойствах ионов в поглощенном состоянии.

V. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОБМЕНУ ИОНОВ

Изложенные выше теоретические представления приводят нас к выводу, что в 1-м и во 2-м случаях обмена металлических ионов, т. е. при химическом и адсорбционном механизме явления равновесия управляется одним и тем же законом, который является, по существу, законом действующих масс. Если между поглотителем и раствором, содержащим два иона — 1-й и 2-й, устанавливается обменное равновесие, то согласно уравнениям (18) и (30) и в том и в другом случае

$$\frac{g_1^{1/Z_1}}{g_2^{1/Z_2}} = k \frac{a_1^{1/Z_1}}{a_2^{1/Z_2}} \quad (33)$$

Несмотря на многочисленные работы, посвященные количественному экспериментальному исследованию явлений обмена, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 25, 26, 29, 30, 31, 32 и др., мы располагаем в настоящее время очень скудным материалом для проверки уравнения (33). Большинство этих работ поставлены неудовлетворительно с точки зрения изложенных выше теоретических представлений, так как в них не учитывалось влияние различных факторов на обмен. В особенности существенным является то

обстоятельство, что почти во всех этих работах общая концентрация электролитов в растворе изменялась в весьма широких пределах.

Так например Ротмунд и Корифельд¹⁰ обрабатывали пермутиты азотнокислыми солями натрия, лития и таллия. Концентрация растворов колебалась от 2,55 н. до 2 н. для LiNO_3 , от 0,1 н. до 1 н. для NaNO_3 и т. д. Рассчитанные по уравнению Ганса константы равновесия имели величины от 15 до 208.

В работе Гюнтера-Шульце³¹ общая концентрация растворов колебалась от 0,01 н. до 11,8 н. Совершенно очевидно, что это сказывалось на экспериментальных результатах.

Коэффициенты активностей ионов при этих условиях изменялись очень значительно, но оставались неизвестными. Поэтому проверка уравнения³³ могла производиться только при условии подстановки в это уравнение концентраций вместо активностей. Кроме того, в этих работах часто исследовался обмен только при сравнительно небольших изменениях отношения концентраций ионов. Наконец, количества поглощенных катионов g_1 и g_2 зачастую определялись по изменению концентрации растворов при обмене, что вело к большим ошибкам в концентрированных растворах из-за адсорбции воды, а в разбавленных — из-за неточности аналитических определений. Все эти обстоятельства (и ряд других) заставляют отказаться от попыток проверки теории на этом экспериментальном материале и ограничиться лишь следующими общими выводами из него:

1) В случае обмена двух равновалентных ионов количество каждого из них в поглощенном состоянии не меняется при разбавлении равновесного раствора, в согласии с уравнением:

$$g_1 = g_1 \left(\frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}} \right). \quad (34)$$

Это подтверждается работами Раманна¹⁰, Ротмунда и Корифельд¹⁰, Припичниковой³² и др.

2) В случае обмена одно- и двухвалентного ионов, количество их в поглощенном состоянии меняется при разбавлении равновесного раствора, как это и должно быть согласно уравнению (34).

Подтверждение этого факта мы находим у многих авторов^{9, 10, 30, 32}.

3) Многими авторами, например, Ротмундом и Корифельд¹⁰, Раманном¹⁰, Гюнтер-Шульце³¹ и Ярусовым и Дмитриенко¹² были установлены более или менее значительные отступления полученных экспериментальных данных от теоретического уравнения (29), в котором не приняты во внимание коэффициенты активностей ионов в растворе. Эти отступления могут зависеть как от несовершенства теории, так и от игнорирования изменений коэффициентов активностей в растворе. Какая из этих двух причин в действительности вызывает отклонения от теории, можно решить с помощью таких опытов, которые проведены в условиях постоянства коэффициентов активностей ионов, или в таких, в которых изменения этих коэффициентов известны. Сейчас мы рассмотрим результаты таких опытов.

Рассмотрим два частных вида общего уравнения (34), которые в настоящее время только и имеют практическое значение: 1) оба иона имеют одинаковую валентность; 2) один ион двухвалентный, а другой — одновалентный.

1. Обмен ионов равной валентности

В этом случае $z_1 = z_2$ и уравнение (34) принимает простой вид:

$$\frac{g_1}{g_2} = k \frac{a_1}{a_2} = k \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{C_1}{C_2}. \quad (35)$$

Для ионов равной валентности, особенно для ионов одновалентных отношение $\frac{f_1}{f_2}$ обычно мало меняется с концентрацией. Поэтому следует ожидать, что в уравнении

$$\frac{g_1}{g_2} = k' \frac{C_1}{C_2}, \quad (36)$$

в котором

$$k' = k \frac{f_1}{f_2}$$

величина k' будет близка к постоянству. Это и было обнаружено Ротмундом и Корнфельдом¹⁰ для обмена ионов щелочных металлов. Постоянство величины k' должно соблюдаться строже в таких опытах, при которых коэффициенты активностей ионов в растворе остаются постоянными. Этого можно достигнуть, производя опыты обмена катионов при постоянной ионной силе раствора.

Такие опыты были произведены Парамоновой²³, которая изучила обмен ионов калия и аммония на обыкновенном черноземе. Для этой цели были приготовлены исходные 0,1-молярные растворы хлоридов калия и аммония, которые смешивались между собою в различных пропорциях. Как оба исходных раствора, так и их смеси имели одну и ту же ионную силу, равную 0,1. Этими растворами промывались на фильтрах навески чернозема до тех пор, пока последний не приходил в равновесие с промывающим его раствором, что определялось по исчезновению в фильтрах реакции на кальций. После этого избыток раствора удалялся с навесок и из воронок легким отсасыванием. Количество механически задержанного почвой и воронкой раствора определялось по весу. Ионы калия и аммония вытеснялись из навески чернозема путем промывания его 0,05 н. азотной кислотой (до исчезновения реакции на аммоний). Вытесненные из почвы калий и аммоний определялись в фильтрах.

После введения поправки на механически задержанный почвой и воронкой раствор вычислялось количество поглощенных ионов калия (g_K) и аммония (g_{NH_4}) на 1 кг почвы, выраженное в грамм-эквивалентах. Полученные данные приведены в табл. III вместе с результатами расчетов по уравнению (37):

$$\frac{g_K}{g_{NH_4}} = k' \frac{C_K}{C_{NH_4}} \quad (37)$$

и по вытекающим из него уравнениям (38) и (39).

В этом уравнении C_K и C_{NH_4} — равновесные концентрации калия и аммония в растворе — являются в то же время концентрациями этих ионов в исходном растворе, так как насыщение почвы производилось до установления равновесия с исходным раствором.

Прибавив к правой и левой части уравнения (37) по единице, мы получим:

$$\frac{g_K + g_{NH_4}}{g_{NH_4}} = 1 + k' \frac{C_K}{C_{NH_4}}$$

Обозначим общее количество поглощенных катионов, выраженное в грамм-эквивалентах на 1 кг поглотителя, через g :

$$g = g_K + g_{NH_4}$$

Тогда

$$\frac{1}{g_{NH_4}} = \frac{1}{g} + \frac{k'}{g} \cdot \frac{C_k}{C_{NH_4}} \quad (38)$$

Написав уравнение (37) в виде

$$\frac{g_{NH_4}}{g_k} = \frac{C_{NH_4}}{kC_k},$$

мы совершенно таким же способом получим

$$\frac{1}{g_k} = \frac{1}{g} + \frac{1}{k'g} \cdot \frac{C_{NH_4}}{C_k} \quad (39)$$

Величина g в опытах Парамоновой равнялась 0,571.

На рис. 3 эти данные приведены в виде графика уравнения (37), а на рис. 4 — уравнений (38) и (39).

Из рисунков видно, что экспериментальные данные прекрасно согласуются с теоретическими уравнениями, в которых для константы обмена получается $k' = 0,84$, откуда следует, что ион калия адсорбируется на черноземе приблизительно на 16% слабее иона аммония (при комнатной температуре из 0,1 м раствора).

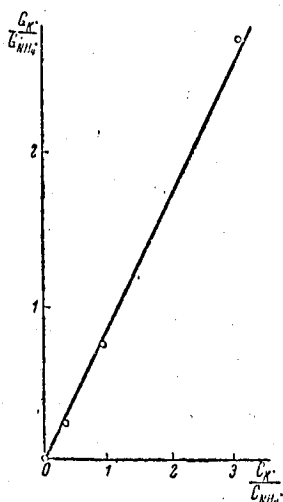


Рис. 3. Обмен ионов калия и аммония на черноземе

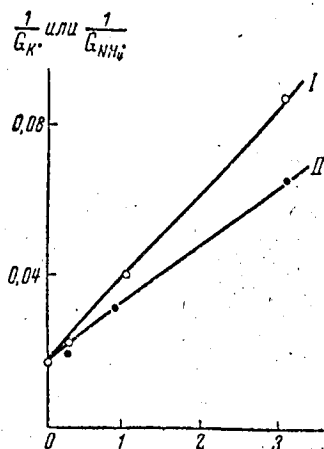


Рис. 4. Обмен ионов калия и аммония на черноземе. Прямая I соответствует уравнению (39); ординаты — $\frac{1}{g_k}$, абсциссы — $\frac{C_{NH_4}}{C_k}$. Прямая II соответствует уравнению (38); ординаты — $\frac{1}{g_{NH_4}}$, абсциссы — $\frac{C_k}{C_{NH_4}}$.

Таким образом опыты с обменом ионов калия и аммония на черноземе при постоянной ионной силе подтверждают теоретические выводы. Дальнейшее подтверждение теории мы находим в работе Венслоу³⁴, который исследовал обмен ионов кадмия и бария на бентоните. Здесь обмен также должен происходить согласно уравнению (35). Венслоу

Таблица III

Обмен ионов K^+ и NH_4^+ на черноземе при постоянной ионной силе растворов, равной 0,1

$C_K \times 1000$	$C_{NH_4} \times 1000$	$g_K \times 100$	$g_{NH_4} \times 100$	$\frac{1}{g_K}$	$\frac{1}{g_{NH_4}}$	$\frac{C_K}{C_{NH_4}}$	$\frac{C_{NH_4}}{C_K}$	k'
0	102,0	0	56,9	∞	1,76	0	∞	—
24,7	77,0	11,6	45,2	8,62	2,21	0,321	3,12	0,81
48,2	51,4	24,7	38,3	4,05	3,10	0,938	1,066	0,82
77,0	24,7	42,0	15,3	2,38	6,54	3,12	0,321	0,83
102,3	0	57,4	0	1,74	∞	∞	0	—

встряхивал навески бентонита с растворами хлористого бария и хлористого кадмия и определял количества поглощенных катионов по изменению концентрации их в растворе. Он изучал обмен и при постоянной ионной силе, и при переменной. Отношение коэффициентов активностей было им взято из работы Скотчарда и Тефта³⁵, исследовавших активности бария и кадмия в смеси их растворов.

Согласно уравнению (14) и примеру, разобранным на стр. 1548,

$$\frac{f_{Ba^{2+}}}{f_{Ca^{2+}}} = \frac{f_{BaCl_2}^3}{f_{CaCl_2}^3},$$

где f_{BaCl_2} и f_{CaCl_2} — средние коэффициенты активностей ионов соответствующих электролитов.

Результаты опытов Венслоу приведены в таблицах IV и V.

В опытах при постоянной ионной силе раствора (таблица IV) константа k' уравнения (36) показывает вполне удовлетворительное постоянство. Почти то же можно сказать и о значениях константы k уравнения (35) при переменной ионной силе (таблица V) за исключением последней цифры, которая сильно отклоняется от среднего из четырех предыдущих, вероятно, вследствие случайной ошибки; первая цифра (1,04) также не может считаться надежной, ввиду очень малой концентрации раствора. Пужно, однако, признать, что данные Венслоу при переменной ионной силе слишком малочисленны, вследствие чего им нельзя придавать большого значения, принимая во внимание малую точность определения констант. Его опыты при постоянной ионной силе гораздо более убедительны.

2. Обмен однозарядного и двухзарядного ионов

Пусть $z_1 = 1$, а $z_2 = 2$. Тогда уравнение (34) примет вид:

$$\frac{g_1}{g_1^{1/2}} = k \frac{a_1}{a_2^{1/2}} = k \frac{f_1}{f_2^{1/2}} \cdot \frac{C_1}{C_2^{1/2}}. \quad (40)$$

Для проверки этого уравнения Никольским и Чулковым был изучен обмен ионов натрия и кальция на глауконите при постоянной ионной силе растворов, равной 0,06. В этом случае уравнение (40) можно написать в таком виде:

$$\frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Ca^{2+}}}} = k \frac{f_{Na^+}}{\sqrt{f_{Ca^{2+}}}} \cdot \frac{C_{Na^+}}{\sqrt{C_{Ca^{2+}}}} = k' \frac{C_{Na^+}}{\sqrt{C_{Ca^{2+}}}}. \quad (41)$$

Таблица IV

Обмен ионов бария и кадмия на бентоните.
Опыты при постоянной ионной силе, равной 0,15.
 m — навеска бентонита (переменная)

№ опыта	$C_{Cd^{++}} \times 1000$	$C_{Ba^{++}} \times 1000$	$m \cdot g_{Cd^{++}} \times 100$	$m \cdot g_{Ba^{++}} \times 100$	$k' = \frac{g_{Cd^{++}} \cdot C_{Ba^{++}}}{g_{Ba^{++}} \cdot C_{Cd^{++}}}$
1	89,0	12,4	11,0	7,6	0,202
2	81,7	19,3	18,3	20,7	0,209
3	76,8	24,4	23,2	35,6	0,207
4	72,6	28,4	27,4	51,6	0,208
5	68,7	31,7	31,3	68,3	0,211
6	59,7	39,7	20,3	60,3	0,224
7	49,6	50,9	10,4	49,1	0,217
8	35,2	64,5	4,8	35,5	0,248
Среднее . . .					0,216

Таблица V

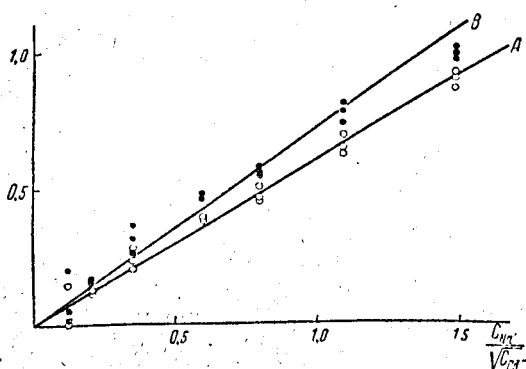
Обмен ионов бария и кадмия на бентоните.
Опыты при переменной ионной силе.
 m — навеска бентонита (переменная)

Ионная сила	$C_{Ba^{++}} \times 1000$	$C_{Cd^{++}} \times 1000$	$m \cdot g_{Cd^{++}} \times 100$	$m \cdot g_{Ba^{++}} \times 100$	k'	$\frac{f_{Ba^{++}}}{f_{Cd^{++}}}$	$k = k' \frac{f_{Ba^{++}}}{f_{Cd^{++}}}$
0,0075	2,13	2,83	2,17	2,87	0,57	2,0	1,04
0,030	7,64	12,16	7,84	12,36	0,40	3,5	1,40
0,15	32,0	68,5	21,5	63,5	0,215	8,4	1,80
0,30	72,5	128	18,2	81,8	0,125	14	1,75
1,50	465	543	6	94,0	0,055	75	(4,12)

Для работы был взят глауконит, насыщенный натрием. Навески глауконита обрабатывались в аналитических стаканах путем последовательных декантаций растворами хлористого натрия, хлористого кальция и их смесей. В качестве исходных растворов служили хлористый кальций 0,04 н. и хлористый натрий 0,06 н. При смешении этих растворов в любых пропорциях ионная сила оставалась постоянной. Раствор, механически удержанный глауконитом и стаканом, учитывался по весу. Вытеснение поглощенных глауконитом катионов производилось с помощью раствора ацетата аммония. В этом растворе определялись кальций и натрий. Полученные в этой работе данные приведены в таблице VI и представлены графически на рис. 5 (белые кружки).

На этом рисунке прямая A рассчитана по экспериментальным данным по способу наименьших квадратов*), причем оказалось, что $k' = 0,612$.

Из рисунка видно, что экспериментальные точки в среднем хорошо ложатся на прямую. Это обстоятельство является весьма существенным подтверждением всей теории, так как именно в этом случае (одно- и



двухвалентные ионы) получались обычно наиболее значительные отклонения от классического закона действующих масс (ср., например, Ротмунд и Корнфельд¹⁰). Рисунок 5 показывает, что закон действующих масс в форме уравнения (41) выполняется при постоянной ионной силе растворов и что, следовательно, отклонения от него в работах прежних исследователей вероятно всего можно отнести за счет изменения коэффициентов активностей ионов в жидком растворе. Тем самым получают известное экспериментальное подтверждение высказанные выше соображения относительно постоянства коэффициентов

Рис. 5. Обмен ионов натрия и кальция на черномозге при постоянной ионной силе, равной 0,6.
и. Ординаты для прямой A (белые кружки):

$$y = \frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Ca^{++}}}}$$

Ординаты для прямой B (черные кружки):

$$x = \frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Ca^{++}}} \sqrt{g_{Na^+} + \frac{1}{2} g_{Ca^{++}}}}$$

активностей ионов в поглощенном состоянии (при $g = const$).

Прямая B на рис. 5 рассчитана также по способу наименьших квадратов, но только по черным точкам, которые представляют собою величины

$$\frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Ca^{++}}} \cdot \sqrt{g_{Na^+} + \frac{1}{2} g_{Ca^{++}}}},$$

входящие в уравнение (15) Венслоу и рассчитанные по тем же самым экспериментальным данным (таблица VI).

*) В данном случае прямая должна проходить через начало координат. Поэтому расчет прямой по способу наименьших квадратов производился с помощью простого уравнения для углового коэффициента прямой

$$k' = \frac{\sum \left(\frac{C_{Na^+}}{\sqrt{C_{Ca^{++}}}} \right)_i \cdot \left(\frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Ca^{++}}}} \right)_i}{\sum \left(\frac{C_{Na^+}}{\sqrt{C_{Ca^{++}}}} \right)_i^2},$$

где i — номер опыта.

Таблица VI

Обмен ионов кальция и натрия на глауконите при постоянной ионной силе раствора, равной 0,06

Навеска глауконита 5 грамм

№№ ОПЫТОВ	C_{Na^+}	$C_{Ca^{++}}$	$g_{Na^+} \times$ $\times 5$	$g_{Ca^{++}} \times$ $\times 5$	$\frac{C_{Na^+}}{\sqrt{C_{Ca^{++}}}}$	$\frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Ca^{++}}}}$	$\frac{g_{Na^+}}{\sqrt{g_{Na^+} \sqrt{g_{Na^+} + \frac{1}{2} g_{Ca^{++}}}}}$
1	0,0196	0,026	0,140	0,856	0,122	0,156	0,211
2	0,0198	0,026	0,015	0,986	0,122	0,015	0,021
3	0,0196	0,026	0,023	0,979	0,122	0,023	0,032
4	0,0297	0,0195	0,122	0,880	0,212	0,130	0,176
5	0,0297	0,0195	0,113	0,889	0,212	0,120	0,160
6	0,0396	0,0130	0,262	0,739	0,347	0,306	0,387
7	0,0396	0,0130	0,218	0,784	0,347	0,247	0,326
8	0,0396	0,0130	0,197	0,805	0,347	0,219	0,280
9	0,0495	0,0065	0,328	0,674	0,615	0,40	0,429
10	0,0495	0,0065	0,324	0,678	0,615	0,395	0,485
11	0,0528	0,0043	0,390	0,639	0,806	0,48	0,579
12	0,0528	0,0043	0,375	0,625	0,806	0,47	0,570
13	0,0528	0,0043	0,378	0,520	0,806	0,52	0,556
14	0,0555	0,0025	0,477	0,525	1,11	0,66	0,765
15	0,0555	0,0025	0,507	0,502	1,11	0,71	0,817
16	0,0555	0,0025	0,439	0,455	1,11	0,65	0,798
17	0,0570	0,0014	0,599	0,412	1,50	0,93	1,04
18	0,0570	0,0014	0,574	0,414	1,50	0,89	1,02
19	0,0570	0,0014	0,604	0,413	1,50	0,94	1,04

Из рисунка видно, что экспериментальные данные лучше согласуются с уравнением (41) (прямая A и белые кружки), чем с уравнением Вен-слоу. Если это заключение подтвердится также и для пермутитов и цеолитов, то мы сможем считать, что опыт подтверждает представление, согласно которым и при химическом и при адсорбционном механизме обмена активности ионов в поглощенном состоянии пропорциональны (по крайней мере при $g = const.$) общему количеству каждого из ионов (по крайней мере при $g = const.$) общему количеству каждого из поглощенных ионов, а не их молярным долям, как предположил Вен-слоу¹⁵.

VI. ОБМЕН МНОГИХ ИОНОВ

Когда в обмене между поглотителем и раствором участвует более двух ионов, то поглощение каждого из них будет зависеть от концентраций всех ионов в растворе. В настоящее время мы почти не располагаем экспериментальными данными для такого рода обмена, но весьма вероятным является предположение о том, что процессы обмена каждой пары ионов идут независимо один от другого*). В таком случае обмен каждой пары ионов должен подчиняться уравнению (34), как в случае обменной адсорбции, так и в случае химического поглощения

*) Сейчас нами ставятся опыты для выяснения этого вопроса.

(но не в случае смешанного механизма обмена). Рассмотрим несколько подробнее наиболее простой случай, когда все ионы, участвующие в обмене, имеют одинаковую валентность.

Для удобства введем обозначения:

$$\frac{a_i}{a_1} = \gamma_{ij} \quad (42)$$

и

$$\frac{k_i}{k_j} = k_{ij}, \quad (43)$$

где одной из констант k_i или k_j мы можем приписать любое численное значение, а k_{ij} — константа обмена i -го и j -го ионов.

Если мы положим $k_1 = 1$, то величина $k_i = k_{i1}$ будет представлять собою константу обмена ионов i -го рода на ионы 1-го рода. Поэтому, на основании уравнения (43) мы можем сказать, что константа обмена k_{ij} любых двух из n обменивающихся ионов будет равна отношению констант обмена каждого из этих двух ионов на какой-нибудь третий ион. В силу этого предположение о независимости процессов поглощения двух ионов от прочих ионов можно проверить, определяя константы обмена по отдельности для 1-го и 2-го ионов, для 2-го и 3-го и для 1-го и 3-го на одном и том же поглотителе. Для этих трех констант должно быть верным соотношение:

$$k_{12} \cdot k_{23} = k_{13}.$$

Согласно уравнению (35) и предположению о независимости обмена двух ионов от остальных, присутствующих в растворе, для каждой пары ионов можно написать:

$$\frac{g_i}{g_j} = k_{ij} \gamma_{ij} = \frac{k_i \cdot a_i}{k_j \cdot a_j}.$$

Напишем такие уравнения для каждого из n родов ионов, находящихся в растворе при обмене их на ионы 1-го рода ($j = 1$):

$$\frac{g_n}{g_1} = \frac{k_n}{k_1} \cdot \frac{a_n}{a_1},$$

$$\frac{g_{n-1}}{g_1} = \frac{k_{n-1}}{k_1} \cdot \frac{a_{n-1}}{a_1},$$

$$\dots$$

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{a_2}{a_1},$$

$$\frac{g_1}{g_1} = \frac{k_1}{k_1} \cdot \frac{a_1}{a_1}.$$

Последнее уравнение представляет собою очевидное тождество. Сложив между собою все эти уравнения, получим

$$\frac{\sum_1^n g_i}{g_1} = \frac{g}{g_1} = \frac{\sum_1^n k_i a_i}{k_1 a_1} = \sum_1^n k_{i1} \gamma_{i1} = 1 + \sum_2^n k_{i1} \gamma_{i1} \quad (44)$$

где $g = \sum_{i=1}^n g_i$ — есть обменная способность поглотителя по отношению к смеси n катионов при данных условиях.

Если обмен протекает в небуферных растворах, как это обычно и бывает, то в процессе обмена pH раствора будет несколько меняться (в случае адсорбционного механизма), но g будет величиной практически постоянной, так как обмен металлических катионов при этих условиях будет эквивалентным (39).

Уравнение (44) можно представить в виде

$$g_1 = \frac{g}{1 + \sum_{i=2}^n k_{i1} \gamma_{i2}}, \quad (45)$$

из которого для обмена двух ионов ($n=2$) получается

$$g_1 = \frac{g}{1 + k_{21} \gamma_{21}} = \frac{g \cdot k_{12} \gamma_{12}}{1 + k_{12} \gamma_{12}}, \quad (46)$$

или

$$\frac{1}{g_1} = \frac{1}{g} + \frac{k_{21}}{g} \cdot \gamma_{21}. \quad (47)$$

Уравнением (47) мы уже пользовались в предыдущем параграфе при рассмотрении данных для обмена ионов калия и аммония на черноземе (рис. 4). Это уравнение показывает, что в случае обмена как химического, так и адсорбционного, равновалентных ионов 1-го и 2-го, величина $\frac{1}{g_1}$ должна являться линейной функцией от γ_{21} , как это и получилось на рис. 4.

Уравнение (46) по форме аналогично адсорбционному уравнению Лэнгмюра, но отличается от него тем, что в него вместо концентрации адсорбируемого вещества входит отношение концентраций (вернее активностей) поглощаемых ионов в растворе. Математические свойства уравнения (46) конечно те же, что и уравнения Лэнгмюра и потому все разобранные здесь соотношения для многих ионов будут верны, конечно, только в том случае, если механизм поглощения всех этих ионов одинаков (либо химический, либо адсорбционный). При смешанном механизме обмена выведенные здесь уравнения могут применяться только к тем ионам, поглощение которых принадлежит к одному типу (1-му или 2-му). Поэтому, например, для обмена ионов водорода и 2-х металлических ионов на таких объектах, как глауконит, эти уравнения пригодны лишь для обмена металлических ионов.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимость углубленной разработки теории обмена ионов между твердыми поглотителями и растворами, в первую очередь обмена катионов (оснований) в настоящее время настоятельно диктуется запросами жизни.

Особенно существенна разработка такой теории для процессов умягчения с помощью пермутитов, глауконитов и других поглотителей, а также и для решения вопросов о генезисе содовых, глауберовых и некоторых других озер и вод источников, и для решения других геохимических проблем.

Разработка этой теории является весьма важной для почвоведения, где обмен катионов со времени Гедройца является одним из красноречивых камней. Знание теории этих явлений могло бы избавить почво-

ведов от многих ошибок, в которые они поневоле впадают, дало бы возможность более рационально поставить исследование различных почвенных процессов и оказало бы им существенную помощь в деле овладения этими процессами для сельскохозяйственных целей.

В этой статье сделана попытка изложить общую теорию явлений обмена, охватывающую в существенных чертах два из трех основных типов этих явлений, которые можно установить для алюмосиликатных и подобных им поглотителей. В настоящее время построение такой теории оказалось возможным благодаря разнообразным сведениям об этих явлениях, полученных учеными, работающими в различных областях знания, в которых обмен ионов играет существенную роль. Среди этих работ наиболее важными являются работы советских ученых Гедройца (в области обмена ионов в почвах) и Фрумкина (в области электрокапиллярных явлений и теории электродных процессов).

Пользуясь методами термодинамики и статистики можно с помощью немногих более или менее обоснованных допущений теоретически установить основные закономерности как самого общего характера, так и более частные для каждого из трех типов обмена ионов. Эти закономерности объясняют все наиболее существенные факты, известные в области явлений обмена катионов в алюмосиликатах и устанавливают взаимную связь между ними.

Теория показывает, что 1-й и 2-й типы обмена управляются тождественными законами, что, очевидно, и было главной причиной трудности решения вопроса о принадлежности обмена к тому или другому типу. Это тождество законов связано с тем обстоятельством, что законы обмена зависят не от расположения обменивающихся ионов в двух, или трехмерном пространстве, а только оттого, каким образом изменяются во время этого процесса силы взаимодействия ионов между собой и со средой. Так как имеются основания считать эти силы почти независимыми от обмена ионов как для 1-го, так и для 2-го типов обмена, то естественно, что законы обмена в обоих случаях оказываются одинаковыми.

Теоретические представления, изложенные в этой работе, были подвергнуты экспериментальной проверке для двух частных видов общего уравнения: 1) когда оба обменивающихся иона имеют одинаковую валентность и 2) когда один из ионов одновалентен, а другой двухвалентен.

Первый вид уравнения был проверен Парамоновой на черноземе для ионов калия и аммония, а также Венслоу на бентоните для ионов кальция и бария, а 2-й случай был проверен опытами Никольского и Чулкова с обменом ионов кальция и натрия на глауконите. Во всех случаях экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией.

Изложенная здесь теория указывает нам и пути дальнейших исследований в области обмена ионов. Из тех вопросов, разрешение которых стоит на очереди, можно отметить:

1) вопрос о независимости коэффициентов активностей поглощенных ионов от замещения одних ионов другими при различных типах обмена;

2) вопрос об обмене трех ионов и ионов тяжелых металлов, законы обмена которых могут оказаться более сложными, чем законы обмена щелочных и щелочно-земельных ионов;

3) вопрос о влиянии температуры на константу обмена, связанный с энергиями поглощенных ионов;

4) вопрос о зависимости констант обмена двух ионов от величины обменной способности (от общего количества поглощенных оснований).

Кроме того большой интерес представляет тщательное исследование законов обмена ионов при переменной ионной силе растворов, а также исследование обмена ионов на разнообразных поглотителях.

Не рассматривавшийся подробно в этой статье 3-й тип обмена ионов (смешанный механизм) имеет большое самостоятельное теоретическое и практическое значение и должен быть рассмотрен в отдельной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шукарев и Толмачева. Ж. Р. Х. О. 62, 777, 1930; Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей. Изд. Центр. Ин-та Курорт. 1937 г.—2. Гольдшмидт. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л. 1933 г.—3. Шукарев, Химическая характеристика Сакской рапы и грязи. Сборник Саки-курорт 1935 г., стр. 25.—4. Way, Roy. Agric. Soc. Engl., 11, 313, 1850; 13, 123, 1852; цитируется по Rothmund u. Kornfeld, Z. anorg. Chem. 103, 129, 1918.—5. Wiegner u. Jenpy, Koll. Z. 42, 268, 1927.—6. Gans, Centralbl. f. Min. Geol. u. Pal. 1913, 599; 1914, 728.—7. Гедройц. Учение о поглотительной способности почв. Сельхозгиз. 1931 г.—8. Vageler u. Woltersdorf, Z. Pfl. Dung. Bodenk. A15, 329, 1930; A16, 184, 1930.—9. Рабинерсон. Проблемы коллоидной химии; Рабинерсон и Иванова, Koll. Z. 63, 165, 1933.
10. Rothmund u. Kornfeld, Z. anorg. Chem. 103, 129, 1918; 108, 215, 1919.—11. Kornfeld, Z. f. Elektroch. 23, 173, 1917.—12. Ярусов и Дмитриенко. Труды ВИА, 2, 1933.—13. Verveu, Chem. Weekbl. 31, 789, 1934.—14. Kerr, Soil Science 26, 385, 1928; J. Am. Chem. Soc. of Agrop. 20, 302, 1928.—15. Vanselow, Soil Science 33, 95, 1932; J. Am. Chem. Soc. 54, 1307, 1932.—16. Никольский, Почвоведение, 1934, 180.—17. Гапон, Ж. О. Х. вып. 9, 1937.—18. Никольский, Теоретич. и эксперимент. исследование обмена ионов в гетерогенной среде. Докторск. диссертация.—19. Парамонова и Чулков. Кол., Журн. 5, 1939.
20. Jenpy, J. Phys. Chem. 4, 501, 1934.—21. Ratner, Acta physicochim. 4, 889, 1936.—22. Парамонова, Кол. Ж. 4, 1938.—23. Парамонова, Обмен ионов в алюмосиликатах и зависимость обменной способности от концентрации водородных ионов. Диссертация.—24. Фрумкин, Philos. Mag. 11, 363, 385, 1930; Erg. ex. Naturw. 1928, 235.—25. Парамонова и Матерова (печатается); Парамонова, Григоров, Никольский (печатается); Григоров, Никольский (печатается).—26. Stern, Z. f. Elektroch. 30, 508, 1924.—27. Гапон, Ж. О. Х. 3, 144, 1933; Почвоведение 1934, 190.—28. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221, 1916; 40, 1361, 1918; Phys. Rev. 8, 149, 1916.—29. Wiegner, Centralbl. f. Min. Geol. u. Pal, 1914, 262; Wiegner u. Muller, Z. Pflanz. Dung. u. Bodenk. A14, 321, 1920.
30. Ramann u. Spengel. Z. anorg. Chem. 95, 115, 1916; 105, 81, 1919; 114, 91, 1920.—31. Gunther Schulze, Z. phys. Chem. 89, 168, 1914; Z. f. Elektroch. 28, 85, 1922.—32. Прянишникова, Труды ВИА, 2, 1933; Гунар, Сборник «Почвенный поглощающий комплекс». Изд. ВИА. Москва 1937, стр. 97.—33. Парамонова, Кол. Ж. 4, 651, 1938.—34. Vanselow, J. Am. Chem. Soc. 54, 1307, 1932.—35. Scatchard a. Taft, J. Am. Chem. Soc. 52, 2272, 1930.—36. Никольский и Парамонова (печатается).