

СВОЙСТВА ДВОЙНОГО СЛОЯ И ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Б. П. Никольский

I

Вопросы о строении и свойствах двойного ионного слоя на границе твердой фазы и раствора тесно связаны с важными в практическом и теоретическом отношении явлениями обменной адсорбции ионов, так как теория последней может развиваться только на основании определенных представлений о природе двойного слоя.

Под обменной адсорбцией мы будем понимать всякое увеличение концентрации в растворе ионов данного рода в присутствии поверхности раздела твердой фазы (адсорбента) и раствора, сопровождающееся эквивалентным уменьшением концентрации ионов другого рода (но того же знака). Согласно Штерну, представлениями которого о двойном слое мы здесь будем пользоваться, адсорбированные ионы можно разделить на две части по характеру связи с поверхностью. Часть адсорбированных ионов может быть связана с адсорбирующей поверхностью, главным образом, благодаря специфическим химическим силам, дипольному действию и поляризации („химическая“ или „специфическая“ адсорбция). При этом возможна поляризация как адсорбируемых ионов, так и поверхностных молекул или ионов адсорбента. В первом случае величина сил, связывающих ионы с поверхностью и характеризующихся величиной специфического адсорбционного потенциала*, зависит от поляризуемости адсорбируемого иона. Поэтому, вообще говоря, эти силы будут больше в случае адсорбции анионов. Во втором случае адсорбционный потенциал зависит от поляризации ионов или молекул, находящихся на поверхности адсорбента, и будет тем больше, чем ближе к поверхности может подойти поляризующий ион и чем больше заряд (валентность) этого иона. Этот случай будет иметь наибольшее значение при адсорбции катионов.

Другая часть адсорбированных ионов удерживается вблизи поверхности только кулоновскими силами притяжения со стороны зарядов, находящихся на поверхности и составляющих внутреннюю обкладку двойного электрического слоя. Согласно Штерну, существование адсорбционного потенциала обуславливает образование мономолекулярной (гельмгольцевской) части наружной обкладки двойного слоя; другая часть ионов, удерживаемая кулоновскими силами, образует диффузную часть наружной обкладки (Гуи и Чапмен). В обменной

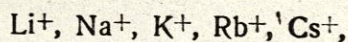
* Адсорбционный потенциал здесь имеется в виду в трактовке Штерна.

адсорбции могут принимать участие ионы как из той, так и из другой части наружной обкладки двойного слоя.

Обратимся прежде всего к случаю силикатных поверхностей, заряженных отрицательно. На таких поверхностях будет иметь место обменная адсорбция катионов, образующих наружный слой ионов. Среди адсорбируемых катионов особое положение занимают ионы водорода, а также трех- и более валентные ионы (Al^{+++} , Fe^{+++} и др.). Ион водорода благодаря ничтожным размерам должен обладать исключительной поляризующей способностью. Поэтому следует ожидать, что во многих случаях энергия адсорбции ионов водорода будет столь велика, что будет превосходить энергию их гидратации. При этом, очевидно, адсорбирующийся ион водорода легко может дегидратироваться и прочно связаться с отрицательным ионом на поверхности адсорбента с образованием нейтральных молекул кислот*.

Таким образом адсорбция ионов водорода может повести к значительному уменьшению числа свободных зарядов на поверхности. Однако этот адсорбированный водород сохраняет способность участвовать в обменной адсорбции, т. е. „вытесняться“ другими катионами. Подобного рода адсорбция ионов водорода на некоторых адсорбентах может идти в весьма значительных размерах даже при таких малых равновесных концентрациях этих ионов, которые имеются в нейтральных и даже щелочных растворах. Такие явления имеют место, например, при адсорбции на поверхностях различных силикатов (например, глин, пермутатов, почвенных частиц и ряда других веществ). В случае почв и различных грязей адсорбирующими веществами являются силикаты (глины), более или менее сложные органические кислоты (гумусовые), а отчасти также полуторные окислы.

Ионы щелочных металлов, а, возможно, также частично и щелочно-земельных, повидимому, не обладают заметной специфической адсорбцией на указанных адсорбентах. Поэтому энергия адсорбции их невелика, вследствие чего не может происходить в сколько-нибудь значительной мере и дегидратация их. Это вывод вполне согласуется с данными Вигнера² и его учеников, которые установили, что способность ионов щелочных металлов адсорбироваться (обменно) возрастает в ряду:



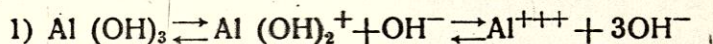
от лития к цезию, т. е. в том же порядке, в каком уменьшается гидратация ионов и, вероятно, радиусы их в гидратированном состоянии. Отсюда Вигнер делает вывод о том, что адсорбируемость этих ионов определяется только теми расстояниями, на которые они могут приблизиться к поверхности в гидратированном состоянии.

Очевидно, что при одновременной адсорбции иона водорода и щелочного иона на рассматриваемых поверхностях условия конкуренции за место на поверхности будут значительно более благоприятны для иона водорода. Поэтому из растворов со сколько-нибудь значительной концентрацией ионов водорода (например при pH-3 и меньше) щелочные ионы адсорбируются лишь в небольшой степени. Если же количество щелочных и водородных ионов в адсорбированном состоянии одного порядка, то равновесная концентрация ионов водо-

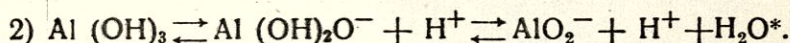
* Может быть это образование плохо диссоциирующих молекул является одной из причин особого поведения водорода по сравнению с рядом щелочных металлов (см. ниже).

рода в растворе оказывается несравненно меньше (например в 10^6 раз), чем ионов щелочного металла. Уменьшение концентрации водородных ионов будет благоприятствовать адсорбции щелочных (и других) ионов. Этим в значительной степени (однако, не вполне) может быть объяснен тот хорошо известный факт, что способность почв адсорбировать различные катионы (например Na^+ , Ba^{++}) весьма сильно увеличивается с повышением pH раствора.

Теперь обратимся к случаю, когда адсорбентом является вещество, обладающее амфотерным характером, например, гидро-окись алюминия. В этом случае знак заряда поверхности меняется при увеличении pH раствора с положительного на отрицательный. Весьма вероятной является следующая схема явлений, происходящих на подобного рода амфолитоидной поверхности³. Поверхностные молекулы гидроокиси алюминия обладают способностью диссоциировать двояким образом:



и



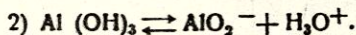
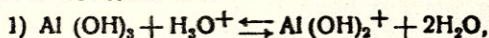
Диссоциация по первому типу, таким образом, связана с уменьшением концентрации водородных ионов (с увеличением pH), а по второму — с возрастанием ее (уменьшением pH).

Очевидно, что при низких значениях pH равновесного раствора будут благоприятные условия для диссоциации по первому типу, а диссоциация второго типа будет подавлена. Поэтому поверхность зарядится в общем положительно. Если же раствор обладает значительной величиной pH, то условия для диссоциации будут обратные, и поверхность зарядится в общем отрицательно. При некотором промежуточном значении pH создадутся условия, одинаково благоприятные для той и другой диссоциации, и мы получим изоэлектрическую точку амфолитоидной поверхности. Недостаточно еще выясненный в настоящее время вопрос о причинах влияния других ионов кроме H^+ и OH^- на положение изоэлектрической точки мы здесь не будем обсуждать.

Таким образом уменьшение концентрации водородных (или увеличение концентрации гидроксильных) ионов сопровождается повышением величины отрицательного заряда поверхности и понижением положительного. Вместе с тем повышается, конечно, адсорбция катионов (например натрия) и падает адсорбция анионов (например, Cl^- , SO_4^{--} и т. д.).

Такая адсорбция катионов, сопровождающаяся выходом из поверхности ионов водорода, или адсорбция анионов, сопровождающаяся выходами ионов гидроксила, должна рассматриваться как обменная адсорбция. Ионы же водорода или гидроксила, входящие в состав поверхностных (недиссоциированных) молекул, мы можем рассматривать как адсорбированные, обладающие большим адсорбционным потенциалом. Поведение ионов водорода здесь вполне аналогично поведению их при адсорбции на силикатных поверхностях.

* Иначе это можно написать так:



Увеличение адсорбции катионов на амфолитоидных поверхностях при повышении величины pH равновесного раствора является другой причиной (вполне аналогичной первой) упомянутого выше явления возрастания адсорбции катионов почвами при повышении pH раствора, так как в почвах присутствуют всегда в большем или меньшем количестве амфотерные полуторные окислы $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Следует отметить, что такое постепенно усиливающееся вытеснение ионов водорода по мере увеличения pH равновесного раствора при обменной адсорбции катионов имеет место, конечно, не во всех случаях. Это явление, повидимому, указывает на то, что на рассматриваемых поверхностях (почвы, каолины, гидроокись алюминия) ионы водорода имеют весьма различные адсорбционные потенциалы в разных местах одной поверхности. В случае поверхностей из сернистого мышьяка⁴ и ряда других веществ явления протекают проще. Здесь адсорбированные ионы водорода путем обменной адсорбции почти целиком могут быть вытеснены, например, ионами бария, даже при умеренной концентрации ионов водорода в растворе (при слабокислой реакции его).

Приведенная здесь схема явлений перезарядки поверхности гидроокиси алюминия почти без изменений может быть применена к перезарядке всяких амфолитоидов (например белков). Та же схема может быть обобщена и на случай перезарядки поверхностей, построенных из таких веществ, как AgJ , BaSO_4 , CaCO_3 и т. п., только в этих случаях роль ионов водорода будут играть ионы Ag^+ , Ba^{++} , Ca^{++} , а роль ионов гидроксидов — ионы J^- , SO_4^{--} , CO_3^{--} . Энергичной адсорбции ионов водорода в этих случаях трудно ожидать, так как соответствующие кислоты более или менее легко диссоциируют и хорошо растворимы в воде. Поэтому перезарядка поверхностей происходит здесь не при изменении концентраций ионов водорода и гидроксидов, а при соответствующем изменении концентраций сильно адсорбируемых специфически ионов Ag^+ и J^- или Ba^{++} и SO_4^{--} и т. д. Роль произведения ионов воды K_w здесь играют произведения растворимости.

Многозарядные ионы (например Al^{+++}), подобно иону водорода, вероятно, также обладают способностью специфически адсорбироваться. Но, кроме того, адсорбция таких ионов имеет еще другие особенности. Именно эти ионы легко образуют гидраты окисей (вследствие гидролиза) даже при кислой реакции раствора [например образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может происходить при $\text{pH} > 2,5$; $\text{Al}(\text{OH})_3$ — при $\text{pH} > 4,5$]. Поэтому на поверхности, содержащей адсорбированные ионы подобного рода, например ионы Al^{+++} , может образоваться гидрат окиси алюминия. В зависимости от того, в какой мере адсорбирующая поверхность будет покрыта последним, свойства адсорбента будут более или менее приближаться к свойствам гидроокиси алюминия, которые были разобраны выше. В частности адсорбционная способность по отношению к катионам при умереннокислой реакции в этом случае окажется значительно пониженной, а после обработки поверхности, например, раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, который растворяет гидроокись алюминия и таким образом удаляет ее с поверхности, способность адсорбировать катионы увеличивается. Повышение обменной адсорбции катионов почвами после обработки их гидроокисями щелочноземельных металлов, вероятно, в значительной мере объясняется удалением $\text{Al}(\text{OH})_3$ с адсорбирующей поверхности.

Адсорбирующая поверхность, покрытая гидроокисью алюминия приобретает также и амфолитоидные свойства последней, т. е. получает способность перезаряжаться при изменении концентрации водородных ионов. Это одно из возможных объяснений перезарядки отрицательных поверхностей многозарядными катионами. Другое объяснение этого явления заключается в допущении существования значительного адсорбционного потенциала у этих ионов, о чем говорилось выше (сверхэквивалентная адсорбция).

Обратимся теперь к вопросу о величине заряда поверхности и среднем расстоянии между соседними зарядами. Соответствующие расчеты обычно производят⁵, исходя из представления о двойном слое как о конденсаторе. В случае шаровой поверхности для такого конденсатора можно написать;

$$e = \frac{D\rho^2\zeta}{\delta},$$

где e — заряд конденсатора, ρ — радиус шара, D — диэлектрическая постоянная, δ — расстояние между обкладками конденсатора и ζ — электрокинетический потенциал. Так как поверхность

$$S = 4\pi\rho^2,$$

то

$$\frac{e}{S} = \frac{D\zeta}{4\pi\delta}.$$

Если принять (как обычно) $D = 80$, $\zeta = 0,07/300$ CGSE и $\delta = 5 \text{ м}\mu = 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, то

$$\frac{e}{S} \approx 3000 \text{ CGSE/см}^2$$

или $6,3 \cdot 10^{12}$ элементарных зарядов на 1 см^2 . Следовательно, линейная плотность составляет $\sqrt{6,3 \cdot 10^{12}} = 2,5 \cdot 10^6$ зарядов на 1 см . Отсюда среднее расстояние между соседними зарядами равно $1 : 2,5 \cdot 10^6 \cdot 4 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 4 \text{ м}\mu$. Таким образом мы видим, что вычисленные по указанному способу расстояния между зарядами на поверхности близки к расстоянию между обкладками конденсатора и, вероятно, даже превосходят его, а при этих условиях примененная выше формула конденсатора не верна. Поэтому подобного рода расчеты, основанные на теории простого конденсатора, должны считаться весьма ненадежными*.

II

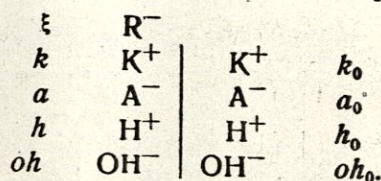
Для познания строения и свойств двойного слоя несомненно большое значение имеет явление, известное под названием эффекта Вигнера⁶ и тесно связанное со свойствами ионов в двойном слое. Сущность этого явления заключается в следующем: если выделить (путем ультрафильтрации или центрофугирования) ультрафильтрат из дисперсной системы, то оказывается, что, вообще говоря, активность ионов водорода в этом ультрафильтрате (h_0) не равна активности их в первоначальной дисперсной системе (h). При этом оказалось, что в случае отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы обычно, но не всегда, $h > h_0$, а в случае положительных — по

* Следует отметить, что взятые для расчета данные для D и ζ являются наиболее благоприятными для теории конденсатора.

большей части $h < h_0$. Активности ионов водорода в опытах Вигнера и Пальмана измерялись с помощью водородного или хингидронного электродов, а также инверзометрически. Существенное содержание эффекта Вигнера и заключается в констатировании неравенства

$$h \neq h_0.$$

Вигнер и Пальман объясняют это неравенство тем, что на электрод, посредством которого измеряется активность ионов водорода, действуют не только H^+ -ионы интермицеллярной жидкости, но и ионы, находящиеся в наружной (диффузной) обкладке и даже во внутренней обкладке двойного слоя частиц дисперсной фазы. Однако представляется весьма интересным подойти к объяснению этих явлений с термодинамической точки зрения; для этого рассмотрим равновесие, имеющее место на ультраfiltре при получении ультрафильтрата. Ультрафильтр представляет собой мембрану, непроницаемую для частиц дисперсной фазы, на которой в общем случае должно иметь место доннановское равновесие такого характера:



Здесь R — непроходящий через мембрану анион (частица), ξ — его концентрация (эквивалентная), K^+ и H^+ — присутствующие в растворе и в наружной оболочке двойного слоя какой-либо катион (однозарядный) и ион водорода, A^- и OH^- — присутствующие в растворе какой-либо анион и ион гидроксила; k , h , a , oh — концентрации соответствующих ионов в дисперсной системе и k_0 , h_0 , a_0 и oh_0 — то же в ультрафильтрате. Благодаря тому, что ионы R не могут диффундировать через мембрану, между растворами по обе стороны от нее установится разность электрических потенциалов π , равная разности химических потенциалов ионов каждого рода, деленной на число Фарадея

$$\pi = \frac{\Delta\mu_k}{F} = -\frac{\Delta\mu_a}{F},$$

где μ_k и μ_a — химические потенциалы катионов и анионов. Предполагая в первом приближении, что отношения активностей ионов равны отношениям их концентраций, можем написать:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) i,$$

где c и c_0 — концентраций ионов данного рода слева и справа от мембраны. Отсюда легко вывести известные доннановские условия равновесия:

$$ka = k_0a_0; ha = h_0a_0 \text{ и } k \cdot oh = k_0 \cdot oh_0.$$

Из этих уравнений с помощью условий электронейтральности:

$$\xi + oh + a = h + k, \quad oh_0 + a_0 = h_0 + k_0$$

и уравнения

$$h \cdot oh = K_w$$

нетрудно показать, что

$$\left(\frac{h}{h_0}\right)^2 = 1 + \frac{\xi}{a + oh}$$

Так как величины ξ , a и oh существенно положительны, то очевидно,

$$h > h_0,$$

а следовательно,

$$k > k_0, a < a_0 \text{ и } oh < oh_0,$$

т. е. концентрации всех катионов будут в ультрафильтрате ниже, а анионов — выше, чем в дисперсной системе. Таким образом, термодинамика приводит к заключению, что эффект Вигнера должен иметь место и притом в неравенстве $h \neq h_0$ должен быть поставлен знак $h > h_0$, если дисперсная фаза заряжена отрицательно. В случае, если последняя заряжена положительно, то знак неравенства, конечно, меняется на обратный.

То же самое рассуждение можно применить и к случаю отделения равновесного раствора путем центрифугирования, так как ионы R^- здесь также не могут свободно диффундировать, как и в случае наличия мембраны, а это вызывает такое же самое распределение ионов между суспензией и центрифугатом. Задачу мембраны — препятствовать свободному распределению ионов R^- — здесь выполняет центробежная сила.

Изложенная термодинамическая теория объясняет большую часть опытов Вигнера и Пальмана. В частности она объясняет уменьшение величины эффекта при добавлении к дисперсной системе нейтральных солей (NaCl). Действительно, в последнем уравнении при этом увеличивается величина a , следовательно отношение $\frac{h}{h_0}$ уменьшается.

Как уже упоминалось выше, указанные авторы нашли, что в некоторых случаях $h < h_0$ при отрицательном заряде дисперсной фазы и $h > h_0$ при положительном. Эти данные, повидимому, стоят в противоречии с термодинамической теорией и поэтому требуют дальнейшего тщательного исследования. При этом следует иметь в виду, что потенциометрическое изучение эффекта Вигнера встречает весьма значительные затруднения методического характера, благодаря трудности элиминирования диффузионных потенциалов, которые могут здесь достигать высоких значений, а также весьма малых концентраций ионов, вследствие чего растворы весьма мало забуферены относительно всех этих ионов.

III

Явления обменной адсорбции позволяют также сделать некоторые выводы относительно величины первичных частиц адсорбента (определить верхний предел) и относительно величины адсорбирующей поверхности. Для примера проведем такие вычисления для свежееосажденной гидроокиси алюминия и для каолина.

1. Гидроокись алюминия. Осажденный из концентрированного раствора $Al_2(SO_4)_3$ гидрат окиси алюминия содержит до 15% адсорбированного сульфат-иона (по отношению к количеству его в сульфате алюминия⁷⁾). Следовательно, число атомов алюминия, связанных с сульфат-ионом в семь раз меньше общего их числа, если предположить, что при адсорбции три сульфат-иона связаны с двумя атомами алюминия. Отсюда следует, что на поверхности частиц гидро-

окиси алюминия находится по меньшей мере $\frac{1}{7}$ часть всех молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полагая частицу шарообразной, можем написать:

$$\frac{\text{объем}}{\text{поверхность}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} = \frac{r}{3} = 7,$$

где r — радиус частиц, измеренный в молекулярных диаметрах гидроокиси алюминия. Таким образом

$$r_{\text{max}} = 21 \text{ молекулярному диаметру гидроокиси алюминия.}$$

Если считать диаметр молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$ равным $\delta = 5 \text{ \AA}$, то верхний предел диаметра первичных частиц гидроокиси алюминия

$$d_{\text{max}} = 210 \text{ \AA}.$$

Объем частицы равен $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi 21^3 \approx 40\,000$ молекулярных объемов, т. е. частица содержит около 40 000 молекул.

2. Каолин с большой адсорбирующей способностью (Глуховский ⁸). Максимальная адсорбция каолина составляет около 1 *m-Eq* катионов на один грамм каолина.

Если принять молекулярный вес каолина равным 260, то можно сказать, что один эквивалент катионов адсорбируется приблизительно четырьмя молями каолина. Если каждый эквивалент адсорбированных катионов связан с одним молеком поверхностных молекул, то отношение числа молекул каолина, находящихся на поверхности, к общему их числу равно по меньшей мере $\frac{1}{4}$, т. е.

$$\frac{r}{3} = 4$$

или

$$r_{\text{max}} = 12 \text{ молекулярным диаметрам.}$$

Принимая опять $\delta = 5 \text{ \AA}$, получим:

$$d_{\text{max}} = 120 \text{ \AA}.$$

Отсюда получается верхний предел для объема первичной частицы, равный $\frac{4}{3}\pi r^3 \approx 7000$ молекулярных объемов, т. е. первичная частичка каолина содержит максимум 7000 молекул.

Минимальная величина адсорбирующей поверхности одного грамма каолина получается из этих данных (при $\delta = 5 \text{ \AA}$) равной

$$10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot (5 \cdot 10^{-8})^2 \approx 150 \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 150 \text{ м}^2.$$

Несмотря на большое количество допущений, лежащих в основе этих вычислений, полученные цифры для предельных значений величины частиц и адсорбирующей поверхности в разобранных двух случаях не только не бессмысленны, но даже кажутся весьма вероятными. Интересно отметить, что обычный механический анализ дает для каолина несравненно большие величины частиц. Таким образом эти частицы обладают значительной внутренней дисперсностью и представляют собой вторичные агрегаты, состоящие из большого числа первичных частиц.

Хотя количественное изучение явлений обменной адсорбции ионов (электролитов) имеет более чем восьмидесятилетнюю историю ⁹, а число экспериментальных работ в этой области весьма велико

(особенно в почвенно-химической литературе), тем не менее до сих пор нет почти никакой количественной теории этих явлений. Вигнером и Енни¹⁰ была сделана попытка применения видоизмененного уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха к обмену катионов в пермутите. Ими было показано, что в условиях их опытов обменная адсорбция катионов не зависит от абсолютных концентраций конкурирующих ионов в растворе, но только от их отношения¹¹. Примененное ими уравнение может быть написано в таком виде:

$$y_1 = k' \gamma_{12}^{\frac{1}{p}},$$

где y_1 — количество адсорбированного первого иона, p и k' — константы, γ_{12} — отношение концентраций первого и второго ионов в равновесном растворе. Вагелер¹² в 1928 г. дал другое эмпирическое уравнение для адсорбции ионов (в почвах):

$$y_1 = \frac{x_1 T}{x_1 + q T},$$

где y_1 — количество катиона, адсорбированного единицей веса адсорбента, x_1 — общее начальное количество катиона в растворе (при данной концентрации последнего), T — максимальная адсорбция и q — константа. Это уравнение близко к уравнению Паули и Валько¹³ „закона действующих масс идеальных реакций на коллоидных поверхностях“, которое по форме совпадает с уравнением Вагелера, но x означает в нем концентрацию ионов в равновесном растворе*.

Можно вывести теоретически уравнение для изотермы обменной адсорбции, исходя из статистического рассмотрения равновесия при обменной адсорбции. Вывод этот, который будет дан в другом месте, включает два основных допущения:

1. Предполагается, что почти все адсорбированные ионы сосредоточены в ближайшем к поверхности мономолекулярном слое, что и может иметь место при не очень малых равновесных концентрациях ионов.

2. Ион может адсорбироваться из раствора только на месте незанятом в данный момент другими ионами.

Выведенное уравнение имеет такой вид (для обменной адсорбции двух катионов одинаковой валентности):

$$\frac{y_1}{y_2} = k_{12} \gamma_{12}$$

или, если $y_1 + y_2 = z$, то

$$y_1 = \frac{k_{12} \gamma_{12} z}{1 + k_{12} \gamma_{12}} = \frac{z}{k_{21} \gamma_{21} + 1}; \quad \gamma_{21} = \frac{1}{\gamma_{12}} \quad \text{и} \quad k_{21} = \frac{1}{k_{12}}.$$

Здесь y_1 и γ_{12} имеют прежние значения, y_2 — количество адсорбированного 2-го иона, z — максимальная адсорбция (адсорбционная емкость) и k — константа, причем

$$k_{12} = e^{\frac{\psi_1 + v F \psi_1 - \psi_2 - v F \psi_2}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

где ψ — специфический адсорбционный потенциал иона, v — валентность ионов (значность), φ — электрический потенциал в мономолеку-

* Этот закон идентичен с уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра.

лярном слое адсорбированных ионов, F — число Фарадея; индексы 1 и 2 относятся соответственно к 1-му и 2-му роду ионов; ΔE — разность энергий адсорбции обоих ионов из раствора.

Это уравнение по форме тождественно с уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра, но в нем вместо концентрации (упругости) входит отношение концентраций конкурирующих ионов γ_{12} . Из него, очевидно, следует, что при не очень малых абсолютных величинах концентраций ионов адсорбция действительно должна зависеть только от отношения концентраций γ_{12} . Кроме того, из него можно сделать такой вывод. При очень больших значениях γ_{12} можно написать:

$$y_{12} = z = z\gamma_{12}^0.$$

При очень малых значениях γ_{12} :

$$y_1 = kz\gamma_{12}.$$

Очевидно, что при промежуточных значениях γ_{12} в узких пределах будет приложимо и уравнение Вигнера:

$$y_1 = k'\gamma_{12}^{\frac{1}{p}}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Stern O., Ztschr. Elektrochem. 30, 508, 1924.
2. Wiegner G., Zsigmondy-Festschrift. Ergänzungsband zur Koll.-Ztschr. 36, 341, 1925; Travaux de Chim. alimentaire et d'Hygiène 22, 327, 1931; Jenny H., Kolloidchem., Beih. 23, 428, 1927; Wiegner G. u. Müller K., Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde (A) 14, 321, 1920.
3. Никольский Б. П. и Парамонова В. И., Журн. физ. хим. 2, 687, 1931; Ztschr. phys. Chem. (A) 159, 47, 1932.
4. Рабинович, О коагуляции коллоидов электролитами 1, Ztschr. phys. Chem. 116, 97, 1925. См. также и другие работы этой серии; литература, например, в Журн. физ. химии, 2, 662, 1931 или Ztschr. phys. Chem. (A) 154, 255, 1931.
5. См., например, Wiegner G., Zsigmondy-Festschrift, 1. с., а также Zsigmondy-Kolloidchem. и другие руководства по колл. химии.
6. Wiegner G., Koll.-Ztschr. 51, 49, 1930; Wiegner G. u. Pallman, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde (A) 16, 1, 1930; Verh. d. II Komm. d. Internat. Bodenk. Ges., Budapest (B) 92, 1929; Pallmann H., Kolloid-Chem. Beih. 30, 334, 1930; Behrens, Koll.-Ztschr., 52, 61, 1930.
7. Nicolsky B. and Paramonova, V., Ztschr. phys. Chem. (A) 159, 47, 1932; Журн. физ. хим. 2, 687, 1931.
8. Ср. Wiegner, Zsigmondy-Festschrift, 1. с.
9. Первыми значительными работами в этой области можно считать работы Way J. Th., J. Roy. Agric. Soc. 11, 313; 23, 113; 15, 491, произведенные в 1850 — г.
10. Jenny, Kolloidchem. Beih. 23, 443, 1927; Wiegner und Jenny, Koll.-Ztschr. 42, 268, 1927.
11. См. Wiegner und Müller, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde (A) 14, 321, 1929.
12. Цитировано по Vageler, Der Kationen und Wasserhaushalt des Mineralbodens 53, Berlin, Verl. Julius Springer, 1932.
13. Pauli und Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, Verl. Julius Springer, 1929, 112 и след.