

Д. Д. ИВАНЕНКО, В. В. РАЧИНСКИЙ, Т. Б. ГАПОН и Е. Н. ГАПОН

### К ДИНАМИКЕ ИОННОГО ОБМЕНА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 9 IV 1948)

1. Динамика сорбции одного парообразного вещества или смеси двух парообразных веществ изучена достаточно детально<sup>(1)</sup>. Аналогичные вопросы динамики сорбции растворенных веществ разработаны слабо, хотя они имеют большое принципиальное значение для понимания ряда процессов, изучаемых физикой, химией, почвоведением. Динамика сорбции растворенных веществ была изучена в работах<sup>(2)</sup> (см. также<sup>(3)</sup>, пункт Д, 1—4). Данный вопрос имеет также непосредственное отношение к разработке теории хроматографического анализа ионов<sup>(4)</sup>. Мы остановились на изучении динамики обмена фосфат-ионов с применением меченого фосфора ввиду интереса проблемы распределения фосфора в растениях<sup>(5)</sup> и почвах.

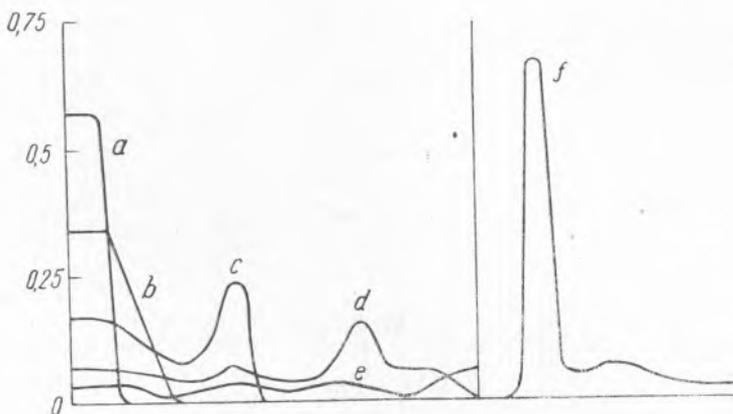


Рис. 1. Распределение фосфат-ионов при динамической сорбции кислой окисью алюминия (*a* — первичное распределение, *b* — распределение в промытой колонке) и элюции 1 N NaOH (*c*, *d*, *e* — распределение в колонке при первой, второй и третьей элюциях, *f* — распределение в элюатах)

В зависимости от типа взаимодействия растворенного вещества с адсорбентом подход к решению задачи динамики сорбции будет различным. Поэтому для получения надежных результатов необходимо для исследования взять адсорбент, на котором данный ион (или вещество) адсорбируется лишь по одному типу. Наибольший принципиальный интерес представляет разделение неорганических веществ путем обмена ионов между обменноспособным адсорбентом и раствором.

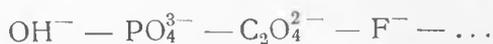
Как известно, в качестве обменноспособных адсорбентов могут быть взяты окись алюминия (6), пермутит (4), синтетические смолы (7).

2. Для изучения динамики обмена фосфат-ионов между адсорбентом и раствором в качестве адсорбента была взята окись алюминия, обработанная азотной кислотой, аналогично методу Шваба (6). Колонки окиси алюминия исследовались на распределение меченого фосфора обычным способом (5). Последовательность работы была следующая. В колонку вводился определенный объем раствора фосфата натрия и изучалось полученное первичное распределение (рис. 1, кривая *a*). Колонка промывалась водой, и снова изучалось распределение адсорбированных фосфат-ионов по длине колонки (рис. 1, кривая *b*). После этого на промытой колонке изучалась элюция фосфат-ионов последовательными порциями 1 *N* раствора NaOH. Рис. 1 дает результаты одного из проведенных опытов. Все значения величин адсорбции и элюции выражены в долях от исходной.

3. Обмен ионов на кислой колонке окиси алюминия передается схемой:



Расположение анионов в порядке убывания по адсорбируемости их из водных растворов установлено Швабом (6) и дополнено Кубли (8). В интересующей нас области этот ряд имеет вид:



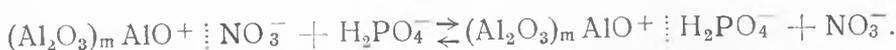
Шваб (6) и Кубли (8) изображают фосфат-ионы как  $PO_4^{3-}$ , что ошибочно. При значениях pH в применяемых водных растворах можно ожидать наличия только двух форм фосфат-ионов:  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ . Если, кроме того, учесть, что после обработки окиси алюминия азотной кислотой в порах адсорбента находится жидкость, имеющая кислую реакцию, то возможность присутствия в растворе ионов  $PO_4^{3-}$  становится еще более сомнительной. Применяя тимол-

блау, Шваб (6) показал, что в зоне поглощения фосфат-ионов кислая колонка окиси алюминия имеет pH, лежащий в интервале 2,8—8,0. Для раствора, примененного в опыте, представленном на рис. 1, pH=6,2. Приведем процентное содержание различных форм фосфат-ионов в растворе фосфата при нескольких значениях pH (9) (табл. 1).

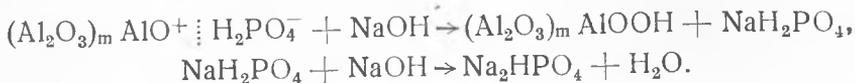
Таблица 1

pH	$H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$
5	0,10	97,99	1,91	0
6	0,01	63,67	36,32	0
7	0	33,90	66,10	0
8	0	4,88	95,12	0
9	0	0,51	99,45	0,04

Поэтому весьма вероятно, что процесс обмена фосфат-ионов на нитрат-анион происходит преимущественно по схеме:



Процесс же элюции идет по другой схеме. В наших опытах был взят избыток щелочи по сравнению с адсорбированным количеством фосфат-ионов, поэтому элюция должна быть передана схемой:



Ионы  $\text{HPO}_4^{2-}$  сносятся в низ колонки и здесь адсорбируются. Так как, грубо говоря, при прочих равных условиях адсорбируемость иона тем больше, чем выше его заряд, то становится понятным возникновение максимумов на кривых *c*, *d*. Эта же причина, очевидно, обуславливает и характер кривой элюции, когда третий элюат содержит 2/3 от первоначального количества, введенного в колонку. Перемена валентности иона в процессе элюции является важным фактором разделения неорганических веществ ионным обменом.

Остановимся кратко на вопросе о значении этих данных для химии почвы и агрохимии. Адсорбция фосфат-ионов почвами представляет комплекс процессов. Наиболее важными из них являются образование труднорастворимых фосфатов типа гидроксил-апатита <sup>(10)</sup> и

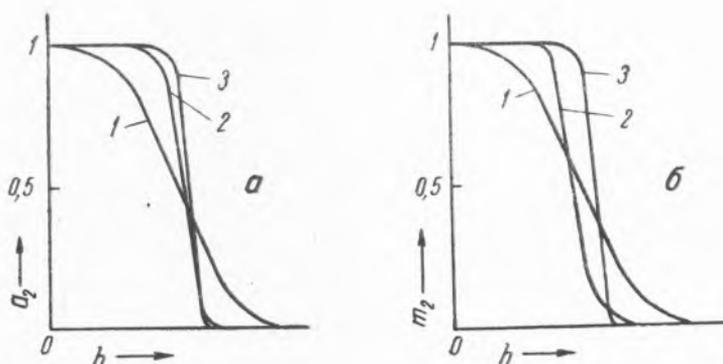
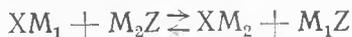


Рис. 2. Первичное распределение иона  $M_2$ , адсорбируемого в динамических условиях: *a* — состав адсорбента, *b* — состав раствора.  $1 - K_{12}=1$ ;  $2 - K_{12}=0,1$ ;  $3 - K_{12}=0,01$ .  $\Delta\gamma_i = 1$

обменная адсорбция фосфат-ионов. О механизме обменной адсорбции фосфат-ионов почвами не существует определенного представления. Наши опыты показывают, что для почв, богатых полуторными окислами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), например красноземов, адсорбция фосфат-ионов представляет обмен фосфат-ионов на ионы гидроксила. Обменно-адсорбированные окисью алюминия фосфат-ионы могут быть нацело элюированы щелочью. Тем самым обратимость обмена фосфат-ионов на окиси алюминия может считаться доказанной.

4. В статических условиях к обмену двух одновалентных ионов



приложимо уравнение изотермы обмена <sup>(4)</sup>:

$$\frac{S_1}{S_2} = K_{12} \frac{C_1}{C_2}, \quad (1)$$

где  $S_1$ ,  $S_2$  — равновесные адсорбированные количества ионов в мг-экв/г;  $C_1$ ,  $C_2$  — равновесные концентрации ионов в мг-экв/мл. В обозначениях <sup>(4)</sup> уравнение (1) будет иметь вид:

$$\frac{1 - a_2^0 - d_2}{a_2^0 + d_2} = K_{12} \frac{\Delta\gamma m_1^0 + d_2}{\Delta\gamma m_2^0 - d_3}. \quad (2)$$

Отсюда можно вычислить  $d_2$ , а затем и значения равновесных молярных долей ионов в адсорбенте ( $a_1$ ,  $a_2$ ) и растворе ( $m_1$ ,  $m_2$ ).

Переход от расчета в статических условиях к динамическим дан ранее (4) (рис. 2 и 3). Сравнение теоретических кривых для  $K_{12}=0,01$

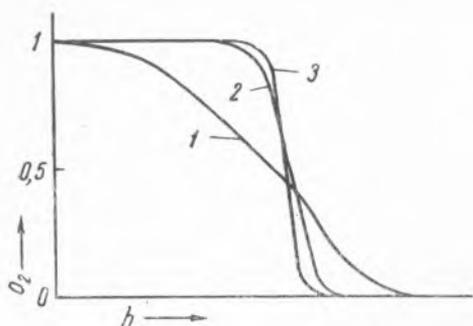


Рис. 3. Распределение иона  $M_2$  в промытой колонке (состав адсорбента).  
1— $K_{12}=1$ ; 2— $K_{12}=0,1$ ; 3— $K_{12}=0,01$

с экспериментальными (рис. 1, а, б) показывает их удовлетворительное согласие. В нашем опыте  $\Delta\gamma$  близко к 1. Значение величины ионного отношения  $\Delta\gamma$  было найдено следующим образом. В самом верхнем слое колонки после просасывания раствора соли количество фосфат-ионов складывается из адсорбированных фосфат-ионов и из фосфат-ионов, находящихся в „поровом“ равновесном растворе. После промывания водой верхний слой содержит только адсорбированные фосфат-ионы. Сравнение со-

держания фосфат-ионов в верхнем слое адсорбента до промывания и после промывания дает значение  $\Delta\gamma = 0,6 - 0,7$ .

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Поступило  
26 III 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935; М. М. Дубинин и С. Явич, ЖПХ, 9, 1191 (1936); М. М. Дубинин и М. Хренова, ЖПХ, 9, 1204 (1936). <sup>2</sup> С. А. Вознесенский, А. В. Евланова и Р. В. Суворова, ЖПХ, 11, 1179 (1939); Н. Л. Радимов, ЖОХ, 9, 12 (1939); Ф. Г. Прохоров и К. А. Янковский, Зав. лабор., 13, 656 (1947). <sup>3</sup> Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 115 (1947). <sup>4</sup> Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон и Ф. М. Шемякин, ДАН, 58, 595 (1947); Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон, ДАН, 59, 925 (1948). <sup>5</sup> В. М. Клечковский, Д. Д. Иваненко, В. Б. Багаев и В. В. Рачинский, ДАН, 58, 93 (1947). <sup>6</sup> G. M. Schwab u. G. Dattler, Ang. Chem., 50, 691 (1937); 51, 709 (1938). <sup>7</sup> R. J. Myers, Advance in Colloid Sci., 1, 317 (1942); G. Hesse, Adsorptionsmethoden in chem. Lab., 1943, S. 47. <sup>8</sup> Н. Kubli, Helv. Chim. Acta, 30, 453 (1947). <sup>9</sup> В. М. Гортиков, 1-й Всесоюз. гидролог. съезд, Л., сб. 5, Минеральные воды, 1934, стр. 144. <sup>10</sup> Е. Н. Гапон и Т. Н. Черникова, Доклады Моск. с.-х. академ. им К. А. Тимирязева, 2, 123 (1945).