

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ШАРОВ

**ГЛИНА КАК ПОВЕРХНОСТНЫЙ (КОЛЛОИДНЫЙ) ЭЛЕКТРОЛИТ
И ЕЕ ЭЛЕКТРОЛИЗ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 III 1948)

Схематически структуру глинистых минералов, являющихся солями алюмополикремневых кислот, можно представлять как чередование громоздких алюмосиликатных анионов и ионов Na, K, Mg, Ca в качестве катионов.

Взаимодействие частиц с водой можно рассматривать как поверхностное растворение. При соприкосновении с водой ионы поверхностного слоя частиц гидратируются. Так как степень гидратации тем больше, чем меньше объем иона, алюмосиликатные анионы гидратируются очень слабо и потому связь их с частицей лишь ослабляется, но не нарушается вполне. Катионы же гидратируются значительно и становятся свободными; но так как анионы, компенсирующие их заряды, остаются связанными с частицей, то и катионы сохраняют эту связь, хотя и в очень ослабленной степени.

Состояние гидратированных катионов в тесте глины идентично состоянию ионов в истинном растворе, что выражается в способности их ко всем реакциям последних. На примере глины, насыщенной цветными ионами, эту аналогию можно сделать наглядной. Так например, тесто Si-глины, подобно слабым растворам медной соли, имеет бледно-голубую окраску. При обработке аммиаком оно, подобно растворам соли меди, окрашивается в лазорево-синий цвет вследствие превращения Si-глины в $\text{Si}(\text{NH}_3)_4$ -глину. От раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ тесто Si-глины становится, подобно растворам соли меди, красно-бурым вследствие осаждения в нем железистосинеродистой меди.

Несмотря на аналогию с ионами истинного раствора, катионы глины остаются связанными с поверхностью глинистых частиц как макроанионов. Будучи поставлено в воду, голубое тесто Si-глины сколько угодно долго сохраняет в ней свою голубую окраску, и катионы меди не диффундируют из него в воду. Диффузия происходит только при обмене. Если голубое тесто Si-глины поставить не в воду, а в раствор какой-либо соли, например NaCl, то уже через несколько минут его голубая окраска исчезает, а в растворе появляются ионы меди.

Поскольку катионы глины, с одной стороны, идентичны ионам истинного раствора, а с другой, неразрывно связаны с поверхностью глинистых частиц и порывают эту связь только при обмене или замещении их другими катионами, их можно назвать катионами поверхностного раствора глины.

Этот термин обозначает их состояние конкретнее и полнее, чем термины адсорбированные или обменные катионы, поскольку первый из них указывает лишь на связь с поверхностью частицы, а второй — лишь на

способность к обмену, между тем как катионы поверхностного раствора способны не только к обмену, но и ко всем вообще реакциям ионов раствора и, кроме того, к диффузии, электролизу, кристаллизации и другим свойствам растворов.

Подобно ионам истинного раствора, катионы поверхностного раствора обладают известной свободной подвижностью в поверхностном растворе глины, что выражается в способности их к диффузии из теста одной глины в непосредственно соприкасающееся тесто другой, как это показывает следующий опыт.

Цилиндрические образцы из пластичного теста бентонитовой Си- и Са-глины с влажностью около 80% выдерживались в непосредственном соприкосновении друг с другом в течение 3 недель (500 час.). Для сохранения влажности соприкасающиеся образцы покрывались общей коллоидной пленкой и хранились в воде. По истечении указанного срока пленка была снята, образцы разъединены и образец Са-глины обработан раствором $K_4Fe(CN)_6$: конец его, соприкасавшийся с образцом Си-глины, окрасился в красно-бурый цвет на высоту 0,5 см. Таким образом, скорость диффузии катионов меди в пластичном тесте глины оказалась равной 0,001 см/час. Столь малая скорость диффузии обменных катионов обуславливается неподвижностью собственно глинистых частиц или макроанионов в тесте глины; ею естественно сковывается и движение катионов.

Рассматривая поверхностный раствор глины по аналогии с истинным раствором, естественно полагать, что при действии постоянного электрического тока на тесто глины будет происходить электролиз поверхностного раствора, следующий законам Фарадея, причем прохождение тока через глину будет осуществляться передвижением обменных катионов глины от анода к катоду.

Исходя из аналогии между истинным и поверхностным раствором, можно ожидать, что при параллельном электролизе, например, раствора $CuSO_4$ и теста Си-глины с медными электродами, в тесте Си-глины будет иметь место такой же простой электролитический процесс, заключающийся в растворении меди на аноде и отложении ее на катоде, как в растворе $CuSO_4$.

Опыты такого параллельного электролиза показали, что анодный процесс в обоих случаях действительно вполне идентичен, что же касается катодного процесса, то в тесте Си-глины отложения на катоде металлической меди, в отличие от раствора $CuSO_4$, не происходит. В тесте Си-глины медь отлагается не на катоде, а в тонком прикатодном слое глины, и не в виде металлической меди, а в форме гидроокиси, причем в этой форме ее выделяется столько же, сколько на катоде в растворе $CuSO_4$, т. е. соответственно законам Фарадея.

Различие катодного процесса объясняется различием скорости диффузии и передвижения ионов под действием тока в обеих средах. В тесте Си-глины скорость движения ионов меди настолько мала, что не в состоянии обеспечить у катода концентрации этих ионов, достаточной для кристаллизации металлической меди на катоде. Поэтому, вместо разряда ионов меди, в тесте Си-глины у катода происходит разряд водородных ионов воды, в результате которого освобождаются гидроксильные ионы воды, которые соединяются с притекающими к катоду ионами меди в гидроокись, осаждающуюся в прикатодном слое глины.

Так как прикатодный слой окрашивается при этом в синевато-зеленоватый цвет, оказывается возможным количественно отделить его от остальной массы глины и определить в нем содержание меди, как это было сделано в следующем опыте.

Ток силой 20 mA при напряжении 10 V в течение 2 час. пропускался через брусок призматической формы размером $3 \times 4 \times 2$ см из пла-

стичного теста бентонитовой Си-глины, зажатого между медными электродами с площадью 3×4 см², соответствовавшей широким бокам образца, и через раствор CuSO₄, последовательно включенный в одну цепь вместе с серебряным кулометром.

Взвешивание медных электродов и определение меди в тонком прикатодном слое дали следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

Параллельный электролиз 0,7 N теста Си-глины
и 1 N раствора CuSO₄

Наименование электролитов	мг	м-экв
10% раствор AgNO ₃ в серебряном кулометре:		
выделилось серебра на катоде	167,9	1,56
1 N раствор CuSO ₄ с медными электродами:		
растворилось меди на аноде	51,5	1,62
выделилось меди на катоде	50,9	1,60
0,7 N тесто Си-глины с медными электродами:		
растворилось меди на аноде	48,6	1,53
выделилось меди в форме гидроокиси в прикатодном слое глины	49,8	1,57

Табл. 1 показывает, что при параллельном электролизе раствора CuSO₄ и теста Си-глины с медными электродами в обоих электролитах на анодах растворяется столько же меди, сколько выделяется на катодах: в форме металлической меди в растворе CuSO₄ и в форме гидроокиси меди в тонком прикатодном слое с изменившейся синеватой окраской в тесте Си-глины. Следовательно, электролиз теста Си-глины следует законам Фарадея.

Пользуясь цветной реакцией между Си-глиной и раствором K₄Fe(CN)₆, можно не только показать передвижение ионов в тесте глины при электролизе, но и измерить их скорость. Если из теста Си-глины и какой-либо другой, например Ва-глины, сделать образцы одинаковой призматической формы, сложить их вплотную друг с другом и зажать между пластинками электродов, сделав электрод, прилегающий к Си-глине, анодом, а электрод, прилегающий к Ва-глине, катодом, то при прохождении через них тока ионы меди из образца Си-глины будут переходить в образец Ва-глины и передвигаться здесь по направлению к катоду. Если после действия тока разъединить образцы и обработать образец Ва-глины раствором K₄Fe(CN)₆, то сторона образца, в которой передвигались ионы меди, окрасится в красно-бурый цвет. Измерив ширину окрашенной полосы, мы определим расстояние, на которое продвинулись ионы меди за время электролиза, а разделив это расстояние на время действия тока, определим скорость, с какой они двигались.

С ионами многих других элементов, например щелочноземельных — Mg, Ca, Sr, Ba, раствор K₄Fe(CN)₆ дает белые осадки. Этим также можно воспользоваться для определения скорости движения этих ионов, если производить определение в тесте Си-глины.

Если в описанном выше опыте переменить места электродов, сделав электрод, прилегающий к Ва-глине, анодом, а к Си-глине, катодом, то ионы бария будут передвигаться из образца Ва-глины в образец Си-глины. При обработке последнего раствором K₄Fe(CN)₆ та сторона его, в которой передвигались ионы бария, окрасится в более светлый

цвет, чем противоположная сторона, где были только ионы меди. Измерив ширину светлоокрашенной полосы, хорошо обозначающейся на темном красно-буром фоне, можно определить скорость ионов бария. Совершенно так же можно определить скорость других ионов, образующих с $K_4Fe(CN)_6$ белые осадки, как, например, Mg, Ca.

Для получения сравнимых результатов эти определения необходимо производить в образцах одинаковой влажности. Сделанные этим методом определения скорости адсорбированных ионов Ca, Mg, Ba и Cu в тесте бентонитовой глины с влажностью 80% показали, что при градиенте падения потенциала в 1 V на 1 см она примерно в 17 раз меньше максимальной скорости тех же ионов в безгранично разбавленном истинном растворе, причем отношение скоростей разных ионов в тесте глины примерно такое же, как и в истинном растворе. Например, скорости адсорбированных ионов меди и бария в тесте исследованной глины составляли $2,8 \cdot 10^{-5}$ и $3,3 \cdot 10^{-5}$ см/сек.; в безгранично разбавленном истинном растворе скорости этих ионов, вычисленные из определений электропроводности, как известно, соответственно равны $4,7 \cdot 10^{-4}$ и $5,7 \cdot 10^{-4}$ см/сек.

Поступило
9 I 1948