Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Ю. ЕЛОВИЧ

ИНВЕРСИЯ АДСОРБЦИОННЫХ РЯДОВ В ИОННОМ ОБМЕНЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 IX 1954)

Ионнообменная хроматография получила широкое применение в теоретических и прикладных вопросах. В ряде экспериментальных работ исследуется вопрос о порядке, в котором располагаются по своей адсорбционной силе ионы элементов различной валентности. Установление рядов должно обеспечить выбор условий для разделений ионов в таких видах хроматографии, как, например, вытеснительная или фронтальный анализ. Вместе с тем желательно разобраться в факторах, ограничивающих применение рядов в определенных случаях.

В дальнейшем мы будем вести рассуждения при некоторых упрощающих предположениях. Так, мы будем предполагать, что наш ионнообменный адсорбент устойчив в кислой и щелочной областях pH, как это свойственно многим органическим ионитам. Далее мы считаем, что адсорбент имеет только одну сильно кислую функциональную группу и находится в равновесии с раствором. Вопрос о рядах мы будем разбирать только для случая катионов в кислой водной среде, хотя наше рассуждение в принципе можно распространить и на анионы. В качестве уравнения изотермы ионного обмена мы будем пользоваться уравнением Б. П. Никольского.

Рассмотрим случай адсорбции двух катионов из водной среды на данном адсорбенте

$$\frac{q_{\text{H}}}{q_1^{1/z_1}} = k_1 \frac{a_{\text{H}}}{a_1^{1/z_1}}\ ; \quad \frac{q_{\text{H}}}{q_2^{1/z_2}} = k_2 \frac{a_{\text{H}}}{a_2^{1/z_2}}\ , \tag{1}$$

где q_{H} — количество адсорбированных ионов водорода; q_1 и q_2 — количество катионов Me_1 и Me_2; z_1 и z_2 — валентность ионов Me_1 и Me_2; a_{H}, a_1 и a_2 — соответственно, активности ионов водорода, Me_1 и Me_2 в равновесных концентрациях; k_1 и k_2 — константы обмена пар ионов $\text{H} - \text{Me}_1$ и $\text{H} - \text{Me}_2$.

Отсюда получаем значения адсорбированных количеств:

$$q_1 = \frac{a_1}{k_1^{z_1}} \left(\frac{q_{\text{H}}}{a_{\text{H}}}\right)^{z_1}; \quad q_2 = \frac{a_2}{k_2^{z_2}} \left(\frac{q_{\text{H}}}{a_{\text{H}}}\right)^{z_2}. \tag{2}$$

Отношение величин адсорбированных количеств:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{a_2}{a_1} \frac{k_1^{z_1}}{k_2^{z_2}} \left(\frac{q_{\text{H}}}{a_{\text{H}}}\right)^{z_2 - z_1}. \tag{3}$$

Условие равенства адсорбированных количеств $q_1 = q_2$ имеет вид

$$\frac{1}{z_2 - z_1} \lg \left(\frac{a_1}{a_2} \frac{k_1^{z_1}}{k_2^{z_2}}\right) - \lg q_{\text{H}} = \text{pH}. \tag{4}$$

Ряд авторов, как, например, К. Гедройц [1], Иенни [2], определявших последовательность адсорбционного ряда статическим путем, проводили адсорбцию из растворов одинаковой концентрации. Процент адсорбции и принимался за характеристику положения в адсорбционном ряду. Тогда, если принять во внимание равенство $c_1' = c_0''$, наше уравнение (3) получит вид

$$\frac{1}{z_2 - z_1} \lg \left(\frac{f_1}{f_2} \frac{k_1^{z_2}}{k_2^{z_1}} \right) - \lg q_{\text{H}} = \text{pH} \tag{5}$$

и будет обозначать условие равенства процентов адсорбции из растворов одинаковой концентрации.

Если равенства (4) и (5) не соблюдаются, q_2 / q_1 может быть как меньше, так и больше единицы, и положение адсорбирующихся катионов в адсорбционном ряду может изменяться на противоположное; точка инверсии будет при соблюдении условия $q_1 = q_2$.

Для ионов равных валентностей ($z_2 = z_1$) уравнение (5) принимает вид

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{k_2}{k_1}. \tag{6}$$

это означает, что при $z_2 = z_1$ точка инверсии не зависит от pH.

Если подобрать отношение коэффициентов активности так, чтобы оно было равно отношению констант обмена, то мы получим одинаковую величину адсорбции. Изменив отношение коэффициентов активности путем, например, изменения температуры, получим соответствующее изменение в величинах адсорбции.

Пусть $z_2 = 2$; $z_1 = 1$; тогда

$$\lg \left(\frac{f_1}{f_2} \frac{k_1^2}{k_2^2} \right) - \lg q_{\text{H}} = \text{pH}; \tag{7}$$

$z_2 = 3$; $z_1 = 1$; тогда

$$\lg \left(\frac{f_1}{f_2} \frac{k_1^3}{k_2} \right) - \lg q_{\text{H}} = \text{pH}, \tag{8}$$

т. е. точка инверсии зависит от pH раствора.

Применяя наши уравнения к хроматографической операции фронтального анализа, используем уравнение Шилова для описания движения фронта адсорбции:

$$u_1 = v \frac{c_0'}{\alpha c_0' + q_1}; \qquad u_2 = v \frac{c_0''}{\alpha c_0'' + q_2}, \tag{9}$$

где u_1 и u_2 — соответственно, скорость движения фронта ионов Me_1 и Me_2; c_0' и c_0'' — соответственно, входная концентрация ионов Me_1 и Me_2; q_1 и q_2 — соответственно, адсорбированное на единице шихты количество Me_1 и Me_2; v — скорость движения жидкости в колонке.

Подставив в (9) значения адсорбированных количеств из уравнений (2) и приравнивая u_1 и u_2, получаем для точки инверсии уравнение, идентичное (5).

Таким образом, для фронтального анализа смеси 3 ионов мы можем иметь условия для движения с одинаковой скоростью двух ионов или для движения с разными скоростями.

Известно, что в адсорбционном ряду для адсорбента KS, Sr вытесняет Cs.

Н. П. Шараповой были проведены опыты для смеси ионов Cs и Sr на катионите KS.

Были применены растворы хлористых солей, имевших концентрацию для Cs 0,000022 *н*, для Sr 0,035 *н*, при концентрациях H^+, равных 0,248 *н* и 0,45 *н*.

На рис. 1 показано, что в первом случае обе волны Cr и Sr идут совместно, не разделяясь, в то время как при $[H^+] = 0{,}45$ *н* впереди идет ион Sr.

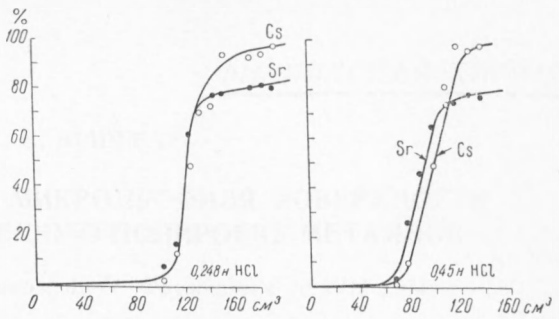


Рис. 1

Таким образом, меняя pH растворов для ионов разной валентности, можно изменять порядок вытеснения одного иона другим.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. К. Гедройц, Учение о поглотительной способности почв, 1932. [2] H. Jenny, J. Phys. Chem., **36**, 2217 (1932).