

УДК 541.1+541.8+548.48

## ТЕОРИЯ СТАТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ

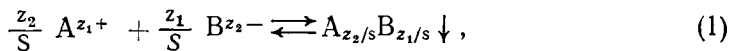
ЖУКОВА Л. А., РАЧИНСКИЙ В. В.

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Теория статики осаждения ионов должна описывать гетерогенное равновесное распределение осаждаемых ионов в системе осадок — раствор. В основе такого описания лежит вывод уравнений изотерм осаждения ионов.

### Уравнение простейшей изотермы осаждения

Ранее [10, 11] был дан вывод простейшей изотермы осаждения для реакции осаждения



где  $A^{z_1+}$  — осаждаемый ион (катион);  $B^{z_2-}$  — ион-осадитель (анион).

Введем обозначения:  $C_A^0$  и  $C_B^0$  — начальные концентрации ионов  $A$  и  $B$  в системе;  $C_A$  и  $C_B$  — равновесные концентрации ионов в составе раствора;  $S_A$  и  $S_B$  — равновесные концентрации ионов в осадке (в расчете на единицу объема раствора).

Изотерма осаждения для осаждаемого иона  $A$  должна выражать зависимость  $S_A = f(C_A)$ . Приведем без воспроизведения вывода уравнение простейшей изотермы осаждения [10]:

$$S_A = G - \frac{H}{C_A^{1/\lambda}}, \quad (2)$$

где

$$G = \frac{C_B^0}{\lambda}, \quad H = L_a^{s/z_1} / \lambda f_2 f_1^{1/\lambda}, \quad (3)$$

$f_1$  и  $f_2$  — коэффициенты активности для ионов в растворе;  $\lambda = z_1/z_2$ ;  $L_a$  — произведение активностей.

Это уравнение графически изображается гиперболической выпуклой кривой, пересекающей ось абсцисс ( $S_A = 0$ ) в точке

$$C_{A, \min} = C_{A, \min}^0 = (H/G)^\lambda = L_a^{s/z_1} / f_1 f_2^\lambda (C_B^0)^\lambda \quad (4)$$

и ограниченной асимптотой

$$S_{A, \max} = G = \frac{C_B^0}{\lambda}. \quad (5)$$

Степень выпуклости изотермы можно охарактеризовать тангенсом угла наклона касательной в точке  $C_{A, \min}$ . Производная от изотермы (2) будет

$$\frac{dS_A}{dC_A} = \frac{1}{\lambda f_2 f_1^{1/\lambda}} \left( \frac{L_a^s}{C_A^{z_1+z_2}} \right)^{1/z_1}. \quad (6)$$

Далее имеем

$$\left(\frac{dS_A}{dC_A}\right)_{C_{A, \min}} = \frac{f_1 f_2^\lambda (C_B^0)^{1+\lambda}}{\lambda^2 L_a^{s/z_2}}. \quad (7)$$

Так как для труднорастворимых осадков величина  $L_a$  очень мала, то  $(dS_A/dC_A)_{C_{A, \min}}$  будет очень велика, и, следовательно, угол наклона касательной в точке  $C_{A, \min}$  будет близок  $90^\circ$ . Таким образом, при образовании труднорастворимых осадков изотерма осаждения должна иметь сильно выпуклый вид. Это очень важный вывод, имеющий значение для теории осадочноионной динамики сорбции и хроматографии [2, 7—11, 13]. Подробный анализ уравнения (2) дан в работах [10, 11]. Отметим только, что уравнение изотермы осаждения в более полной, конкретной форме количественно выражает так называемое правило постоянства произведения растворимости.

### Уравнение изотермы осаждения гидроокиси металла

Осаждение гидроокиси металла является сложным физическим и химическим процессом. При осаждении состав осадка меняется. На начальных стадиях кинетики осаждения в осадок выпадает основная соль, состав которой со временем изменяется. При достаточно длительном времени созревания осадка основная соль переходит в гидроокись металла (ГОМ). Таким образом, ГОМ — это конечная равновесная химическая форма осадка в системе  $M^{z+} - OH^- - Y^{z_0-} - H_2O$ , где  $Y^{z_0-}$  — анион соли  $M_{z_0/s} Y_{z_1/s}$ , из раствора которой осаждается гидроокись. При этом предполагается, что анион  $Y^{z_0-}$  не вступает в реакции комплексообразования с ионом металла  $A^{z+}$  ( $Y^{z_0-}$  — индифферентный анион).

Рассмотрим простейший вариант записи реакции осаждения ГОМ:



Согласно (1)  $z_1 = z$ ,  $z_2 = 1$ ,  $s = 1$ .

Имеем следующую систему уравнений, описывающих статику осаждения ГОМ:

$$C_M^0 = C_M + S_M, \quad (9)$$

$$C_{OH}^0 = C_{OH} + S_{OH}, \quad (10)$$

$$\langle M^{z+} \rangle \langle OH \rangle^z = f_M f_{OH}^z C_M C_{OH}^z = L_a, \quad (11)$$

где угловые скобки — символы активности ионов,

$$S_{OH}/S_M = \lambda = z. \quad (12)$$

Из (9), (10), (11), (12) получим изотерму осаждения иона металла в форме ГОМ

$$S_M = G - (H/C_M^{1/z}), \quad (13)$$

где  $G = C_{OH}^0$ ,  $H = L_a^{1/z} / z f_{OH} f_M^{1/z}$ . (14)

Начальная концентрация  $C_{OH}^0$  может быть рассчитана из начального  $pH_0$

$$C_{OH}^0 = (K_w / f_{OH}) \exp 2,3 pH_0. \quad (15)$$

Минимальная концентрация  $C_{M, \min}$ , при которой начнется осаждение ГОМ при заданном  $pH_0$ , будет

$$C_{M, \min} = L_a / f_M f_{OH}^z (C_{OH}^0)^z, \quad (16)$$

или

$$C_{M, \min} = (L_a / f_M K_W^z) \exp(-2,3 \text{pH}_0), \quad (17)$$

т. е.  $C_{M, \min}$  будет экспоненциально убывать с увеличением  $\text{pH}_0$ .

Максимальная «емкость поглощения» иона металла осадком будет определяться выражением

$$S_{M, \max} = (K_W / f_{\text{OH}z}) \exp(2,3 \text{pH}_0). \quad (18)$$

В работах [1, 5, 12] дан вывод зависимости  $C_M$  от величины равновесной  $\text{pH}$ .

Из (11) получим

$$\langle M^{z+} \rangle = \frac{L_a}{K_W^z} \langle H^+ \rangle^z, \quad (19)$$

или

$$C_M = (L_a / f_M K_W^z) \exp(-2,3 \text{pH}). \quad (20)$$

Таким образом, при  $f_M = \text{const}$  (постоянстве ионной силы)  $C_M$  в равновесии с ГОМ есть экспоненциальная функция от  $\text{pH}$ .

Согласно (9) концентрация иона металла в осадке

$$S_M = C_M^0 - (L_a / f_M K_W^z) \exp(-2,3 \text{pH}). \quad (21)$$

Предельно возможная равновесная концентрация иона  $M$  в растворе, как следует из (21), будет при  $\text{pH} = 0$ :

$$C_{M, \text{lim}} = L_a / f_M K_W^z. \quad (22)$$

На рисунке изображена функция  $S_M = f(\text{pH})$  (21). Это график гетерогенного распределения осаждаемого иона в зависимости от равновесного  $\text{pH}$  раствора, в неявном виде — это также изотерма осаждения гидроокиси металла. Зеркальное отражение данного графика представляет собой функцию  $C_M = f(\text{pH})$ . Уравнения (20) и (21) представляют параметрическую форму изотермы осаждения ГОМ, параметрическим аргументом служит величина  $\text{pH}$ .

Расчет равновесной величины  $C_M$  осуществляется на основании закона сохранения массы иона.

Из (9) и (13) имеем

$$C_M + G - (H / C_M^{1/2}) = C_M^0, \quad (23)$$

и после преобразования получим полином относительно неизвестной  $C_M$  степени  $z + 1$ .

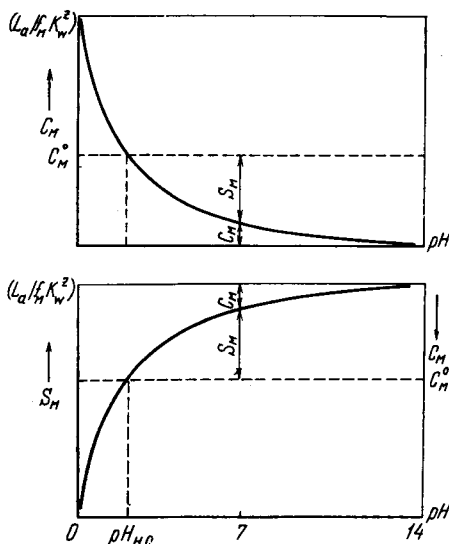
Расчет равновесной величины  $\text{pH}$  производится на основании закона сохранения заряда:

$$[H^+] + z [M^{z+}] = [OH^-] + z_0 [Y^{z_0-}], \quad (24)$$

откуда

$$[H^+] + (z L_a f_H^z / K_W^z) [H^+]^z = (K_W / f_{\text{OH}z}) / [H^+] + z_0 [Y^{z_0-}]. \quad (25)$$

После преобразования также получим полином степени  $z + 1$  относительно искомой концентрации  $[H^+]$

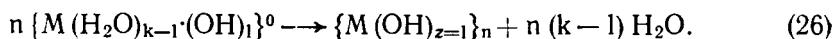


Графическое изображение функции гетерогенного распределения осаждаемого иона в зависимости от равновесного  $\text{pH}$  раствора при осаждении гидроокиси металла.

$$(pH = -\lg \langle H^+ \rangle = -\lg f_H [H^+]).$$

### Уравнение осаждения ГОМ с учетом образования аквагидрокомплексов металла

В последнее время существенно изменились представления о состоянии ионов металлов в растворах. Согласно современным данным [3, 4, 6] все катионы металлов существуют в водных растворах в форме аквакомплексов типа  $\{M(H_2O)_k\}^{z+}$  и аквагидрокомплексов  $\{M(H_2O)_{k-1}(OH)_1\}^{(z-1)\pm}$ , где  $k$  — координационное число. Устойчивость этих комплексов для различных металлов различная. Образование аквагидрокомплексов является результатом ступенчатого замещения одного лиганда ( $H_2O$ ) другим ( $OH^-$ ). То, что обычно называют процессом гидролиза, есть частный случай реакции комплексообразования с участием гидросилиона в качестве лиганда. В силу условия замещения лигандов  $1 \leq k$ . При  $1 < z$  аквагидрокомплекс имеет положительный заряд при  $1 = z$  — комплекс нейтрален, при  $1 > z$  — отрицательный заряд. Возможная полимеризация аквагидрокомплексов связана с установлением при определенной концентрации ионов  $OH^-$  (соответственно pH) достаточной концентрации нейтральных комплексов. Такую полимеризацию нейтральных комплексов с образованием сначала золя, а затем геля (осадка) можно схематически представить следующим образом:



Согласно общей теории расчета химических равновесий можно в общем виде составить систему уравнений осаждения ГОМ, включающих учет нового фактора — образование различных форм аквагидрокомплексов:

уравнение сохранения массы иона  $M$  —

$$\sum_{l=0}^k [\{M(H_2O)_{k-l}(OH)_l\}^{(z-l)\pm}] + S_M = C_M^0. \quad (27)$$

предполагается, что в растворе находятся также неполимеризованные нейтральные комплексы и осадок находится в равновесии со всеми формами аквагидрокомплексов;

уравнение сохранения иона  $OH^-$  —

$$C_{OH}^0 = C_{OH} + S_{OH}, \quad (10)$$

уравнение закона действующих масс для реакции замещения лигандов —

$$\langle \{M(H_2O)_{k-1}(OH)_1\}^{(z-1)\pm} \rangle = \beta_1 \langle \{M(H_2O)_k\}^z \rangle \langle OH^- \rangle^1, \quad (28)$$

где  $\beta_1$  — константа устойчивости комплекса,

уравнение произведения активности ГОМ —

$$\langle \{M(H_2O)_k\}^{z+} \rangle \langle OH^- \rangle^z = L_a, \quad (29)$$

уравнение ионного произведения —

$$\langle H^+ \rangle \langle OH^- \rangle = K_w, \quad (30)$$

уравнение сохранения заряда —

$$[H^+] + \sum_{l=0}^{z-1} (z-l) [\{M(H_2O)_{k-1}(OH)_l\}^{(z-l)+}] = [OH^-] + z_0 [Y^{z_0-}] + \sum_{l=z+1}^k |z-l| [\{M(H_2O)_{k-1}(OH)_l\}^{(z-l)-}]. \quad (31)$$

Здесь также предполагается, что анион  $Y^{z_0-}$  является индифферентным ионом.

В приведенной системе уравнений общее число уравнений составляет  $k+4$ , столько же неизвестных величин. К последним относятся: активности или концентрации  $(k+1)$ -го аквагидроксикомплекса иона металла, концентрация иона металла в осадке  $S_M$ , активности или концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , к известным — концентрация  $C_M^0$  и константы устойчивости  $\beta_1 (1 \leq l \leq k)$ ,  $L_a$  и  $K_W$ .

Осуществим последовательный ход решения системы уравнений (27), (28), (29), (30), (31).

Из (28), (29) и (30) получим

$$[M(H_2O)_k^{z+}] = L_a \langle H^+ \rangle^z / f_0 K_W^z, \quad (32)$$

$$[M(H_2O)_{k-1}(OH)_1]^{(z-1)\pm} = \beta_1 L_a \langle H^+ \rangle^{z-1} / f_1 K_W^{z-1}, \quad (33)$$

где  $f_0$  и  $f_1$  — коэффициенты активности аквагидроксикомплексов,  $1 \leq l \leq k$ .

Подставляя (32) и (33) в (27), после преобразований будем иметь

$$S_M = C_M^0 - \frac{L_a \langle H^+ \rangle^z}{K_W^z} \left[ \frac{1}{f_0} + \sum_{l=1}^k \frac{\beta_l}{f_l} \cdot \frac{K_W^l}{\langle H^+ \rangle^l} \right]. \quad (34)$$

Общая концентрация иона металла в растворе

$$C_M = C_M^0 - S_M = \frac{L_a \langle H^+ \rangle^z}{K_W^z} \left[ \frac{1}{f_0} + \sum_{l=1}^k \frac{\beta_l}{f_l} \cdot \frac{K_W^l}{\langle H^+ \rangle^l} \right]. \quad (35)$$

В уравнениях (34) и (35) искомые концентрации являются функциями  $H^+$ . Эти уравнения являются записью параметрической формы уравнения изотермы осаждения ГОМ с учетом образования аквагидроксикомплексов.

Используя (30), (32) и (33), получим следующее уравнение для расчета равновесной величины  $\langle H^+ \rangle$ :

$$\frac{\langle H^+ \rangle}{f_M} + \frac{L_a \langle H^+ \rangle^z}{K_W^z} \left( \frac{1}{f_0} + \sum_{l=1}^{z-1} \frac{\beta_l}{f_l} \cdot \frac{K_W^l}{\langle H^+ \rangle^l} \right) = \frac{K_W}{f_{OH} \langle H^+ \rangle} + z_0 [Y^{z_0-}] + \frac{L_a \langle H^+ \rangle^z}{K_W^z} \sum_{l=z+1}^k \frac{\beta_l}{f_l} \cdot \frac{K_W^l}{\langle H^+ \rangle^l}. \quad (36)$$

Это уравнение — полином  $(z+1)$ -й степени.

Уравнение изотермы осаждения иона металла с учетом образования аквагидроксикомплексов (АГК) может быть выведено по той же схеме, как и без учета образования АГК.

Возьмем соотношение (12), из которого имеем

$$S_M = \frac{S_{OH}}{z} = \frac{C_{OH}^0}{z} - \frac{C_{OH}}{z}. \quad (37)$$

Далее необходимо связать концентрацию  $C_{OH}$  с общей концентрацией иона металла  $C_M$ . Используя (35) и (30), из (37) получим

$$C_M = \frac{L_a}{f_{OH}^z C_{OH}^z} \left[ \frac{1}{f_0} + \sum_{l=1}^k \frac{\beta_l f_{OH}^l}{f_l} C_{OH}^l \right]. \quad (38)$$

Это уравнение — полином  $k$ -й степени относительно  $C_{OH}$  ( $k > z$ ). Решение полинома должно дать  $C_{OH} = F(C_M)$ .

Тогда

$$S_M = \frac{C_{OH}^0}{z} - \frac{F(C_M)}{z}. \quad (39)$$

Как видно, изотерма осаждения ГОМ с учетом образования АГК будет более сложной, и в явном виде ее выразить нельзя. Можно показать, однако, что общая форма кривой, выражаемой уравнением (39), будет сходной с изотермой, полученной без учета АГК, т. е. она будет иметь гиперболический, выпуклый вид.

### Уравнение изотермы осаждения соли многоосновной кислоты

Пусть осаждение катиона происходит анионом многоосновной кислоты  $H_nB$ , где  $n$  — основность кислоты, с образованием соединения типа  $A_{z_2/s}B_{z_1/s}$  ( $z_2 = n$ ).

Запишем основную систему уравнений для вывода уравнения изотермы осаждения:

$$[A^{z_1+}]^{z_2/s} [B^{z_2-}]^{z_1/s} f_1^{z_2/s} f_2^{z_1/s} = L_a, \quad (40)$$

$$C_A^0 = C_A + S_A, \quad (41)$$

$$C_B^0 = C_B + S_B, \quad (42)$$

$$S_B/S_A = z_1/z_2 = \lambda. \quad (43)$$

Уравнение изотермы осаждения соли многоосновной кислоты выведем с учетом образования АГК металла А и ступенчатой диссоциации (или протонизации) многоосновной кислоты.

Рассчитаем концентрацию  $[B^{z_2-}] = [B^{n-}]$ , входящую в (40). Аналитическая концентрация кислоты в растворе должна равняться сумме концентраций всех ее форм:

$$C_B = \sum_{l=0}^n \{[H_{n-l} B]\}^{l-}. \quad (44)$$

Используя обобщенные константы диссоциации, для (44) находим

$$C_B [B^{n-}] \left( \frac{\langle H^+ \rangle^n}{K_n^0} + \sum_{l=1}^n \frac{K_l^0}{K_n^0} \langle H^+ \rangle^{n-l} \right). \quad (45)$$

Аналитическая концентрация металла в растворе с учетом образования аквагидрокомплексов будет

$$C_A = C_M = \sum_{l=0}^k [ \{M(H_2O)_{k-l}(OH)_l\}^{z_1-l} ]. \quad (46)$$

Запишем также выражение обобщенной константы комплексообразования

$$\beta_l = [ \{M(H_2O)_{k-l}(OH)_l\}^{z_1-l} ] / [ \{M(H_2O)_k\}^{z_1+} \langle OH^- \rangle^l ], \quad (47)$$

где  $1 \leq l \leq k$ . Отношение коэффициентов активностей для двух последовательных комплексов принимаем близким 1.

Для (46), используя (47), получим

$$C_A = [ \{M(H_2O)_k\}^{z_1+} \left( 1 + \sum_{l=1}^k \beta_l \cdot \frac{K_W^l}{\langle H^+ \rangle^l} \right) ], \quad (48)$$

откуда

$$[A^{z_1+}] = \frac{C_A}{1 + \sum_{i=1}^k \beta_i \frac{K_W^1}{\langle H^+ \rangle^i}} \quad (49)$$

С другой стороны, из (45) имеем

$$[B^{z_2-}] = [B^{n-}] = C_B \left/ \left( \frac{\langle H^+ \rangle^{z_2}}{K_{z_2}^0} + \sum_{i=1}^{z_2} \frac{K_1^0}{K_{z_2}^0} \langle H^+ \rangle^{z_2-i} \right) \right. \quad (50)$$

Подставляя (49) и (50) в (40), получим

$$C_A^{z_2/s} C_B^{z_1/s} = \frac{L_a}{f_1^{z_2/s} f_2^{z_1/s}} \left( 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i \frac{K_W^1}{\langle H^+ \rangle^i} \right)^{z_2/s} \left( \frac{\langle H^+ \rangle^{z_2}}{K_{z_2}^0} + \sum_{i=1}^{z_2} \frac{K_1^0}{K_{z_2}^0} \langle H^+ \rangle^{z_2-i} \right)^{z_1/s} \quad (51)$$

Из (42) и (43) следует

$$S_A = \frac{C_B^0}{\lambda} - \frac{C_B}{\lambda} \quad (52)$$

Выражая  $C_B$  как функцию  $C_A$  согласно (51) и подставляя ее в (52), находим искомую изотерму осаждения соли многоосновной кислоты в той же форме (2), но только с другой физической интерпретацией параметра  $H$ :

$$H = \frac{L_a}{\lambda f_2 f_1^{1/\lambda}} \left( 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i \frac{K_W^1}{\langle H^+ \rangle^i} \right)^{z_1/s} \left( \frac{\langle H^+ \rangle^{z_2}}{K_{z_2}^0} + \sum_{i=1}^{z_2} \frac{K_1^0}{K_{z_2}^0} \langle H^+ \rangle^{z_2-i} \right)^{z_1/s} \quad (53)$$

Различие между простейшей изотермой осаждения и изотермой осаждения многоосновной кислоты заключается в сложной зависимости параметра  $H$  от рН раствора.

Изотерма осаждения соли многоосновной кислоты, полученная с учетом образования АГК, является наиболее общим уравнением, описывающим статическое осаждение ионов. Она учитывает гидролитические процессы, протекающие как с катионом, так и анионом.

Расчет любого химического равновесия осложняется прежде всего тем, что, как правило, точный механизм химических реакций в системе до конца неизвестен, поэтому точная система уравнений равновесия не может быть составлена. Кроме того, точные данные о константах равновесия для записанных реакций часто отсутствуют. Не меньшие трудности возникают и с учетом коэффициентов активности. Все это имеет место и при решении рассматриваемой задачи, что обуславливает проблематичность расчета изотермы осаждения ионов для реальных конкретных систем. Тем не менее теоретическое рассмотрение задачи осаждения ионов в упрощенном виде имеет большое познавательное значение. Основные закономерности процесса, как правило, вытекают из упрощенного рассмотрения задачи, когда учитываются ведущие факторы процесса.

Теоретические формы изотерм осаждения ионов могут быть положены в основу физико-математического моделирования процессов осаждения ионов. Задавая абстрактные условия и значения констант, входящих в уравнение изотермы осаждения, можно выявлять степень влияния различных факторов на осаждение.

Наконец, теоретические уравнения изотерм осаждения могут быть использованы для развития теории динамического осаждения и осадочной хроматографии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аксельруд Н. В., Фиалков Я. А. Производство растворимости гидроокисей металлов. «Укр. хим. журн.», 1950, т. 16, № 2, с. 283—296. —
2. Гапон Е. Н., Гапон Т. Б. Хроматографический анализ осадков. «Докл. АН СССР», 1948, т. 60, № 3, с. 401—404. —
3. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., «Мир», 1968. —
4. Басоло Ф., Пристон Р. Механизмы неорганических реакций. М., «Мир», 1971. —
5. Коренман И. М. Осаждение гидроокисей в зависимости от pH раствора. «Журн. общ. хим.», 1951, т. 21, № 1, с. 10—18. —
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. I—III. М., «Химия», 1969. —
7. Лурье А. А. Вопросы теории осадочноионной сорбции и хроматографии. Канд. дисс. М., 1965. —
8. Лурье А. А. Осадочная хроматография. «Успехи химии», 1968, т. 37, № 1, с. 104—129. —
9. Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Осадочная хроматография. М., Изд-во АН СССР, 1963. —
10. Рачинский В. В., Лурье А. А. Изотерма осаждения. «Докл. АН СССР», 1963, т. 152, № 6, с. 1365—1368. —
11. Рачинский В. В., Лурье А. А. Теория осадочноионной сорбции и хроматографии. «Изв. ТСХА», 1964, вып. 4, с. 198—205; 1966, вып. 4, с. 179—191. —
12. Фиалков Я. А., Аксельруд Н. В. Изучение равновесий в системах: соли металлов — окислы металлов — вода. Расчет значений pH и концентраций ионов. «Укр. хим. журн.», 1950, т. 16, № 1, с. 75—82. —
13. Эристави В. Д. Некоторые теоретические вопросы осадочной хроматографии и применение метода в неорганическом анализе. Докт. дис. Тбилиси, 1974.

*Статья поступила 24 октября 1977 г.*

## SUMMARY

The general conclusion and analysis of equations of ion sedimentation isotherms is presented: the simplest isotherm of salt sedimentation; the isotherm of metal hydroxide sedimentation without and with regard for the formation of aquahydrocomplexes; the isotherm of sedimentation of polybasic acid salt with regard for the formation of aquahydrocomplexes of metal ions in the solution.