

分子、离子对及离子状态 在固液吸附中的作用浅析

范秀山 彭国胜

(郑州大学化工学院 郑州 450002)

摘 要 在固液体系的吸附研究中, 由于没有专用的模型, 长期以来一直借用固气体系吸附方程的形式。作者分析了大量的参考文献后, 结合缔合式电解质溶液理论、弱电解质理论和胶体粒子的表面特征, 提出了一个固液吸附的新机理, 明确了溶液中的分子、离子对及水化离子 3 种不同形态在胶体粒子表面上发生吸附的位置, 并就一些典型吸附现象进行了验证。

关键词 吸附; 分子; 离子对; 溶液

尽管吸附的研究历史很长, 但固液吸附研究一直没有大的进展, 始终处于比较混乱的状态, Stern 曾在 1924 年提出一个胶体粒子的双电层模型, 基本解决了胶体粒子表面电位的分布问题。至于吸附量问题, 人们常常借用固体对气体的呼吸关系式(Langmuir, Freundlich, Temkin 和 BET 公式)来处理。仔细研究关于固液吸附的文献可以发现^[1-16], 尽管这些公式是从气体吸附现象导出的, 但对于固液吸附中的专性吸附离子, 却基本上全都得到了满意的结果。这究竟是巧合呢, 还是有更深刻的原因? 值得仔细探讨。

1 气体分子吸附机理浅析

对于气体在固体上的吸附, Langmuir 在 1916 年提出了单分子层吸附模型。他认为: 当气体分子碰撞固体表面时, 有的发生弹性碰撞, 有的发生非弹性碰撞。若为非弹性碰撞, 则气体分子就“逗留”于固体表面上。气体分子在固体表面上的这种“逗留”, 就是吸附现象。

BET 理论认为: 气相中的分子若碰撞在已被吸附分子面上, 则吸附应该是多分子层的。并且假定: 在多分子层吸附中, 第二层以上的吸附气体是液体; 并且第二层以上吸附分子的吸附热等于该物质的液化热。

从以上两种过程可以推测, 气体吸附的本质在于气体分子的运动以及固体表面的表面能。固体表面由于具有与邻近介质不同的能量, 因而具有对外界做功的能力(具体表现为表面张力); 当气体分子做布朗运动时, 部分分子与固体表面发生非弹性碰撞, 导致双方能量的损失: 一方面, 气体分子的自由度降低、分子极化变形, 失去了能量, 吸附于固体表面; 另一方面, 固体表面受吸附气体分子的反作用, 自身的表面能亦降低, 减少或失去了对外做功的能力。因此, 气体的吸附是一个自发过程。吸附的动力在于气体分子的运动(在宏观上表现为温度), 外在条件是固体的表面具有表面能。

2 固液吸附的机理问题

实验中发现, 用固气体系的方程处理固液体系的专性离子吸附问题, 一般均能得到较

好的效果,表明二者在机理上可能有相似之处。然而,要研究固液吸附的机理,一个不可回避的问题是:吸附的推动力是什么?

在目前的固液吸附研究中,对于吸附推动力的认识,一般认为溶液中的离子会与胶体生成某种新物质,或形成某种特殊的结构,总的目标是使体系的能量降低。因此,偶有少数研究者论及到吸附的推动力时,往往归结到化学位上,认为离子的化学位是吸附的推动力。但从一般意义上来讲,化学位的降低是所有自发过程的必然结果,因而不大可能是吸附过程的最直接、最根本的原因。若把一个伴随现象当做发生事件的原因,并由此导出一系列推论,实际上是本末倒置,只会使研究偏离正确的方向越来越远。

在液体中的胶体粒子也具有界面能,这一点是可以肯定的。但两类吸附(固液吸附与固气吸附)之间的主要区别在于:吸附离子在普通溶液中常常以离子形态存在,而在气体吸附中以分子形态存在。如果固液吸附(尤其是专性吸附)与固气吸附具有相同的机理,则在胶体粒子表面发生的也应该是分子吸附而不是离子吸附。问题是,在很稀的电解质溶液中,电解质的“分子”从何而来,这是一个关键问题。如果能够证明,在无限稀释的电解质溶液中仍然可以存在“分子”状态或者与其相近的状态,那就可以推测,在一定条件下,固液吸附与固气吸附就可能具有相似的机理,气体吸附的方程就可以近似应用于固液吸附体系。为此,有必要对溶液的性质做一些研究。

3 其实溶液中的分子、离子对和离子状态

在过去的100年里,溶液理论取得了长足的进展,除了离子水化理论和 Debye、Huckel、Ongsager 等人发展的强电解质离子互吸理论外,还有 Bjerrum、Fross、Dennison 和 Ramsey 等人提出的离子缔合理论^[17]。

离子缔合理论认为:在溶液中除了存在非缔合式电解质(在溶液中完全电离成离子)以外,还存在着一种性质不同的缔合式电解质,而且大多数电解质都属于这个类型,它又可以细分为两类:

1. 弱电解质:除正、负水化离子外,在溶液中还有共价键形式的未离解分子。如果严格地遵守这个定义,那么全部的酸都属于弱电解质,包括酸性很强的盐酸和过氯酸,但由于后二者的分子形态只在很高浓度的溶液中才出现(例如 HCl 和 HClO₄ 要 > 6mol),而理论研究又很少用到这样高的浓度,因此,把它们看成是非缔合式电解质反而更方便。除碱金属氢氧化物(NaOH, KOH 等)和季铵碱外,其余的碱都是弱电解质,包括常见的 Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Zn(OH)₂ 等等。

2. 具有形成离子对能力的电解质:溶质的一部分正、负离子,通过纯粹的静电吸引,形成正、负离子的缔合物,如果两种离子的化合价数相同,则缔合物(或称离子对)是中性的,离子对的概念可以用来解释许多电解质的性质。

已经出现许多种方法,如电动势法、极谱法、凝固点降低法、萃取法、离子交换树脂法、分光光度测定法、拉曼光谱法以及核磁共振法等等,均可以证明溶液中离子对的存在。

可见,溶液中可能存在着3种物质形态,即分子形态、离子对形态和(水化)离子形态。这就为气体的吸附方程在一定的条件下应用于固液吸附初步找到了理论上的依据。

4 吸附离子的位置及共性

通过许多学者的研究,目前已经基本查清各离子发生吸附时,在 Stern 扩散双电层中

所处的位置。现将部分典型离子的吸附行为作一简单分类,列于表 1。

为了找出其中的规律,我们将两列阳离子进行简单比较。可以发现,二者最主要的区别在于:在化学性质上,发生专性吸附的阳离子在水溶液中能够与 OH⁻生成微碱性金属氢氧化物(Cu(OH)₂、Zn(OH)₂等),而发生电性吸附的阳离子在水溶液中能够与

表 1 几种典型离子的吸附类型属性

	专性吸附离子	电性吸附离子
阳离子	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Cr ³⁺	K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺
阴离子	H ₂ PO ₄ ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , HClO ₄ ⁻
吸附位置	Stern 层	扩散层

OH⁻生成强碱(NaOH、KOH 和 NH₄OH): 将两列阴离子进行比较可以发现,发生专性吸附的阴离子在水溶液中能够与 H⁺生成弱酸(H₃PO₄、HF、H₂SO₄、H₂SO₄存在二级电离常数, K₂=1.2×10⁻², 在分析化学中一般将其归入弱酸类),而发生电性吸附的阴离子则可以与 H⁺生成强酸(HCl、HNO₃、HClO₄)。如果说,与 H⁺或 OH⁻能够形成弱酸或弱碱的离子将发生专性吸附,能够生成强酸或强碱的离子发生电性吸附,则恰好可以得到表 1 的规律。

弱酸弱碱的本质在于它们在溶液中存在未离解的分子。对于溶度积很小的金属氢氧化物来说,除了部分完全电离的离子以外,还存在着相当一部分离子对。因此我们可以进一步推测,发生专性吸附离子的共性是该离子可以形成分子或离子对,而发生电性吸附的离子则相反。

5 吸附水、吸附离子状态及位置

从微观上看,由于胶体粒子带有大量电荷(其电荷数量远高于通常的一价、二价乃至高价离子),故在胶体粒子表面附近,必定存在着很强的电场,造成这部分溶液的性质与本体溶液差别较大。

有计算证明,在发生专性吸附的胶体粒子表面吸附的水,其介电常数只有 5~10,而正常值应为 78(25℃),证明吸附水在很大程度上是定向排列着的^[18]。我们可以合理地假定,这样的“水”已经与常温常压下的水有很大的不同,在性质上更接近有机溶剂。由于其水化作用大大降低,故较难与离子形成水化离子;或者说,单个离子较难存在于这样的“水”溶液中。

根据“相似者相溶”的原理,与常态水不同的吸附水虽然不能溶解离子,但可以溶解分子或类似分子的物质。如果我们把吸附水看成是性质连续变化的介质,则可将吸附现象看作是简单的离子平衡关系:离子的不同形态(离子态、离子对态和分子态)在不同的介质中稳定地达到平衡,并以不同的形态和数量存在于胶体粒子表面不同的位置。

在 Stern 层以内,吸附物质存在的主要形态是弱酸或弱碱分子,由于同时有 H⁺或 OH⁻被吸附,故将引起溶液 pH 值的变化;在 Stern 层以外、滑动面以内,存在的主要形态是离子对(如氯化物离子对),不引起溶液的 pH 值变化,但可引起少量电性吸附离子发生专性吸附;而在滑动面之外,则主要存在的是离子或水化离子状态,是电性吸附的范围。

由于溶剂(水)的连续性,这种平衡不仅是动态的,而且还是普遍的。即任何一种离子形态都连续地存在于溶剂的各个部分,只是数量有所不同。这种简单的平衡关系,不仅可以解释电性吸附离子的部分专性吸附问题,而且还可以解释:为什么在发生吸附时(哪怕是很强的专性吸附),与之平衡的液相中,吸附离子的浓度总是不等于 0。

这样,我们就可以将看上去非常复杂的吸附现象,看成是由于胶体粒子表面吸附水的性质发生连续变化而产生的新的离子平衡关系。我们估且称之为“变性介质中离子平衡”

机理,所谓的离子吸附只不过是一种特定条件下的溶液平衡而已。

有关强电场及低介电常数下的溶液性质的研究,目前还没有探入地开展,因此我们还只能从大量的实验结果中抽象、概括为以上的机理。但我们仍能从传统的吸附研究中找到一些典型的实验,直接或间接地支持这一机理。

6 几个典型的证据

1. 水的吸附

在所有物质中,水是一种特殊的物质。它在溶液中作为溶剂,可以与许多离子形成水合离子。它可以在溶液中电离,其pK值为14。它可以被看成是弱酸或弱碱,按上面的机理,它在溶液中亦应当发生专性吸附。但由于技术上的原因,很难检测出它在溶液中的吸附情况。不过,胶体吸附水的数量很大是一个明显的事实。作者在合成针铁矿时,用每分钟4000转的离心机分离料浆,得到湿泥状物质。在烘箱中60℃经10天的干燥,失水量约为85%。

由此看来,水发生吸附是非常明显的。而且,由于发生吸附时水进入了固体的近表面,理所当然地应该被看成是专性吸附。

2. 最大吸附量的拐点问题

T. J. Tofflemire 和 M. Chen 曾试图将吸附离子的性质与最大吸附量联系起来,结果发现:一元弱酸的阴离子,其吸附的最大值出现在pKa附近;而对于多元弱酸来说,在pKa值附近发现曲线有拐点,并且吸附拐点处的pH值与弱酸的pKa值之间的相关性很好^[19]。

这个实验有一点非常重要:用于实验的数种被吸附的物质(弱酸)之间,在吸附过程中确实表现出了一种共性(能够以某种方式表现出线性强相关关系)。这一结论从另一个侧面证明了:弱酸的重要特征——在溶液中存在有分子形态——在吸附现象中起着非常重要的作用。

3. H^+/M^{n+} 问题

从大量的研究中,人们发现:阴离子或阳离子,在发生专性吸附时总是伴随着 H^+ 的交换。即每当有一个阳离子发生专性吸附时,就有一定数量的 H^+ 被释放出来,但从另一方面看,也有可能是 OH^- 同时被吸附。二者之间的数量关系在吸附机理研究中有特殊的意义,在这方面曾有许多人进行了大量的研究。该方法称为 H^+/M^{n+} 化学计量法^[19]。

仔细研究后又发现,对于某一专性吸附的阳离子来说,并不存在有固定的 H^+/M^{n+} 比值。且该比值大部分不为整数,一般不超过2.0,这是一个十分重要的现象。目前还没有一个合理的解释。

根据作者的机理,溶液中的“离子对”不仅有氢氧化物,而且还有离子对。例如,对于 Pb^{2+} 来说,其 H^+/M^{n+} 比值为1.4。资料表明,在无限稀释的溶液中, $PbCl_2$ 的pK值为1.5。对此现象可以解释为:溶液中存在3种离子形态,一种是 $Pb(OH)_2$ 分子,它发生专性吸附时,每一个 Pb^{2+} 离子将同时使2个 OH^- 消失,相当于释放2个 H^+ ,吸附的位置位于Stern层;第2种是 $PbCl_2$ 离子对,发生吸附时,不引起 OH^- 或 H^+ 的任何变化,其位置位于Stern层之外、滑动面以内;第3种为水化离子,位于扩散层的滑动面以外以及本体溶液中。三者综合作用的结果,就使 Pb^{2+} 的吸附数量与所放出的 H^+ (吸附的 OH^-)不成整数关系;若有70%的 Pb^{2+} 以 $Pb(OH)_2$ 的形式被吸附,30%的 Pb^{2+} 以 $PbCl_2$ 离子对的形式被吸附,则 H^+/M^{n+} 的比值就应该是1.4。 H^+/M^{n+} 比值不固定,可能是由于不同实验的溶液条件不同,影响了3

种形态的比例。例如对于 Cu^{2+} 来说,当 100%地以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 离子对的方式吸附时,其 H^+/M^{n+} 比值也不应超过 2。这一解释还同时解决了 Cl^- 可能发生的专性吸附问题^[20],在吸附研究中,这一问题受到学者们非常广泛的关注。

相比之下, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在 MnO_2 上吸附时, H^+/M^{n+} 的比值较低,分别为 0.05 ~ 0.25 和 0.12 ~ 0.35,这种情况下,很可能只有很小一部分以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形式吸附进入 Stern 层,少部分 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 以离子对的形式吸附于 Stern 层之外、滑动面以内(这两部分都表现为专性吸附),而绝大部分位于扩散层中的滑动面以外以及本体溶液中,表现为电性吸附(离子交换)。与其它发生专性吸附的阳离子相比, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的值较大,介于弱碱与强碱之间,形成分子或离子对的能力稍差,故应当仅发生少量的专性吸附,这与实验结果是相符合的。

4. $\partial\text{H}/\partial\text{P}$ 现象

作者在研究人工合成针铁矿在 NaCl (最高 0.1M)- NaH_2PO_4 (最高 $1.5 \times 10^{-3}\text{M}$)- H_2O 混合溶液中进行 P 的专性吸附时发现,P 的吸附量与原始溶液的 $\partial\text{H}/\partial\text{P}$ 值高度相关。当 $\partial\text{H}/\partial\text{P}$ 值最小时,P 发生了最大量的吸附。

分析 $\partial\text{H}/\partial\text{P}$ 的物理意义可知,该项指的是溶液对吸附离子的缓冲能力。当 $\partial\text{H}/\partial\text{P}$ 最小时,相当于溶液对 H^+ 的缓冲能力最大,这时可以发生最大量的专性吸附。缓冲溶液理论表明,只有当溶液中存在共轭酸分子(H_3PO_4)时才具有缓冲能力,共轭酸的数量越多,则缓冲能力越大。当共轭酸的浓度与该盐(NaH_2PO_4)的浓度相同时,具有最大的缓冲能力。由此也可以看出,溶液中发生吸附离子的形态与数量都与吸附过程具有相当密切的关系。

综上所述,在固液体系的吸附中,如果认为分子或“离子对”发生了专性吸附,则至少可以定性解释许多吸附现象,并具有以下优点:

(1)为固气吸附体系的几个方程用于固液吸附初步找到了理论上的依据。由于离子对中有很大一部分是中性物质,在许多方面表现出分子的特征,其在溶液中的特征与气体分子(在真空中)的特征十分相似,其吸附机理也相似,故在溶液中发生专性吸附时,套用 Langmuir 等方程可以得到满意的结果。

(2)可以较好地符合目前所得到的大部分实验结果。因为这一规律正是从大量的实验事实中总结出来的。

(3)可以进行简单的定性预测。根据以上推测,凡是能够在水中形成分子或离子对的弱酸及其盐或其它物质,都应当发生专性吸附。已知常见的弱酸有醋酸、草酸、蚁酸、硼酸、硼酸等,其中硼酸和硼酸,已经有人证明的确为专性吸附^[9,21]。

对大量的实验结果的分析表明:胶体粒子周围的吸附水,是影响固液吸附的重要因素。离子在溶液中的存在状态与它的吸附性质有密切的关系。只有那些能够在溶液中形成分子或离子对的物质,才可以发生专性吸附,否则只能发生电性吸附。而作者提出的“变价介质中离子平衡”机理,亦可以较好地定性解释许多已知的吸附现象。

参考文献

- 1 张益民, 罗代雄, 何尚仁等. 银北土壤对磷的吸附与解吸初探. 宁夏农林科技, 1993, (4): 17 ~ 21
- 2 何文寿. 宁夏灌淤土对磷吸附的初步研究. 土壤学报, 1992, 29(2): 142 ~ 149
- 3 潘洁, 陆文龙, 王德芳. 天津几种潮土吸磷与解磷特性研究. 天津农业科学, 1995, 1(3): 1 ~ 2

- 4 王建林, 刘芷宇. 重金属在根际中的化学行为 I. 土壤中铜吸附的根际效应. 环境科学学报, 1991, 11(2): 178 ~ 185
- 5 张杨珠, 刘学军, 肖永兰等. 耕型红壤和红壤性水稻土铜的化学行为及施铜效应 I. 土壤对铜的吸附和解吸特征. 湖南农业大学学报, 1999, 25(1): 21 ~ 26
- 6 Ansari M.T., Xu Jianmin, Yuan Keneng. Surface Charge Characteristics and Zinc Adsorption of Organo-mineral Complexes in Soils. 浙江农业大学学报, 1994, 20(3): 228 ~ 234
- 7 林玉锁. Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较. 土壤, 1994, 26(5): 228 ~ 234
- 8 周伟, 李继云. 北京地区几种典型土壤吸附 Zn 的研究. 环境科学, 1996, 17(6): 43 ~ 45
- 9 朱端卫, 皮美美, 刘武定. 硼在土壤中的吸附-解吸及其对植物吸收硼的影响. 土壤学报, 1998, 35(1): 70 ~ 75
- 10 汪新民. 土壤对铝的吸附与土壤供铝能力. 安徽农学院学报, 1990, 17(4): 280 ~ 287
- 11 李日邦. 土壤吸附氟的能力及其生态学意义. 环境科学学报, 1991, 11(3): 363 ~ 268
- 12 沈阿林, 崔转玲, 姚同山等. 几种土壤对氟的吸附和解吸. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(1): 9 ~ 14
- 13 章永良. 土壤中六个价铬的吸附与提取. 环境化学, 1990, 9(4): 43 ~ 48
- 14 何孟常, 彭群峰, 周娟娟等. 4 种主要土壤对三价铬的吸附及动力学特征研究. 湖南农学院学报, 1995, 21(1): 35 ~ 39
- 15 邵孝侯, 胡霭堂, 秦怀英. 镉在土壤上的吸附和解吸特征研究. 环境化学, 1991, 10(1): 76 ~ 80
- 16 廖敏, 谢正苗, 黄昌勇. 镉在红壤中的吸附特征. 浙江农业大学学报, 1998, 24(2): 199 ~ 202
- 17 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 北京: 科学出版社, 1983, 118 ~ 148
- 18 Dunan J. Shaw (张中路, 张仁佑译). 胶体与表面化学导论 (第三版). 北京: 化学工业出版社, 1989, 170
- 19 M.A. 安德森, A.J. 鲁宾主编 (刘蓬生等译). 水溶液吸附化学. 北京: 科学出版社, 1989, 50 ~ 52
- 20 于天仁, 季国亮, 丁昌璞编. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996, 99
- 21 华路, 张国祥, 褚衍杰等. 土壤对无机外源砷的缓冲动力学研究. 土壤学报, 1996, 33(4): 337 ~ 343

(上接第 35 页)

参考文献

- 1 吴翊等. 应用数理统计. 北京: 国防大学出版社, 1995, 8: 254 ~ 261
- 2 张福锁. 植物营养生态生理学和遗传学. 北京: 中国科技出版社, 1993, 7: 225 ~ 226
- 3 谢承陶. 盐渍土改良原理与作物抗性. 北京: 中国农业出版社, 1993, 120 ~ 128
- 4 许月蓉. 不同施肥条件下潮土中微生物量及其活性. 土壤学报, 1995, 32(3): 349 ~ 352
- 5 沈其荣等. 有机无机肥配合施用对滨海盐土土壤生物态氮及土壤供氮特征的影响. 土壤学报, 1994, 31(3): 287 ~ 292
- 6 彭琳. 黄土区有机肥与化肥配施效果. 土壤肥料, 1983, (5): 26 ~ 28
- 7 刘杏兰. 有机 - 无机肥配施的增产效应及对土壤肥力影响的定位研究. 土壤学报, 1996, 33(2): 138 ~ 147
- 8 谢承陶. 盐渍土改良原理与作物抗性. 北京: 中国农业出版社, 1993, 116 ~ 137
- 9 杨玉爱. 我国有机肥料研究及展望. 土壤学报, 1996, 33(4): 414 ~ 421
- 10 赵可夫. 植物抗盐生理. 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 24 ~ 27, 82 ~ 91