

礦物岩石和礦石电^七渗析^八 研究指導

11

E. B. 罗 日 科 娃 合 著
M. B. 謝列布里亞科娃

地质出版社

礦物岩石和礦石电渗析研究指導

E. B. 罗 日 科 娃 著

M. B. 謝列布里亞科娃

苑 家 良、 陈 学 忠 譯

地 质 出 版 社

1956 • 北 京

Е. В. РОЖКОВА М. Б. СЕРЕБРЯКОВА

**РУКОВОДСТВО
ПО ПРИМЕНЕНИЮ
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД
РУД И МИНЕРАЛОВ**
ГОСГЕОИЗДАТ
МОСКВА 1953

本書介紹的是本世紀二十年代新起的研究礦物、岩石及礦石的一種物理化學法—電滲析法。作者對電滲析的理論基礎，儀器，具體應用以及需要研究的問題的現狀及其用電滲析法解決的途徑等都作了介紹。礦物工作者及化學探礦工作者在精通電滲析理論並掌握操作技術後完全可以用它來解決研究礦產物質組成過程中產生的局部性和共通性的問題。

本書由重工業部有色金屬工業管理局苑家良和陳學忠譯，袁慎林校對。

礦物岩石和礦石電滲析研究指導 39,000字

著 者	Е. В. 羅 日 科 娃
	М. Б. 謝列布里亞科娃
譯 者	苑 家 良 陳 學 忠
出版者	地 質 出 版 社
	北京宣武門外永光寺西街3號
	北京市書刊出版業營業許可證出字第零伍零號
發行者	新 華 書 店
印刷者	地 質 印 刷 廠
	北京廣安門內教子胡同甲32號

編輯：陳培光 技術編輯：張華元 校對：張曉光
印數(京)1—5200冊 一九五六年五月北京第一版
定價(10)0.26元 一九五六年五月第一次印刷
開本31"×43"1/2 印張14

目 錄

序言	4
第一章 电滲析的理論基礎	7
一、必备的电化学理論知識	7
二、电滲析与电解的區別	9
三、半滲透性隔膜的性質	11
第二章 电滲析器	18
第三章 有待研究的問題的現狀及其用电滲析解决的途徑	23
第四章 电滲析法在研究岩石、礦石和礦物方面的应用	28
一、礦石和岩石成分中所含的各种元素迁移率的研究	28
二、礦物相对溶解度的測定	38
第五章 电滲析法应用实例	43
一、膠嶺土的淨化及其交换能力的測定	43
二、組成岩石的各元素迁移条件的研究	46
三、按照鉛在电極室中的出產量測定其原子价	49
四、測定方鉛礦和白鉛礦的相对溶解度	51
参考文献	54

序 言

熟悉礦物原料的物質組成，在擴大和掌握我國原料基地的道路上是最重要的一步。

目前，當着要求礦物學家們對國民經濟予以實際幫助的時候，他們的主要任務已經極明確地提出來了。

礦物學家應當徹底掌握判斷礦床形成條件的具體資料。為此，礦物學家必須研究礦物組份的組成；了解礦物組份分離的條件和順序以及進一步變化的途徑。知道這些因素以後，可以幫助我們正確地鑑定礦體的性質和大小並為下一步普查創造必要的前提。

如果缺乏礦物組成的知識，要想在工業上掌握有用礦物是不可能的。對於礦石礦物組份的自然性質、礦物包裹體的大小、及對圍岩內礦物相互關係和分布狀況缺乏正確的認識，進行選礦也是不可設想的。有用礦物化工處理的合理方法，只能在詳細研究礦物物質組成的基礎上擬定出來。

擺在礦物學家面前的任務沒有像工業現狀要求的那樣廣泛而徹底地獲得解決。關於礦物結構、礦物在表生作用帶形成和變化的條件的許多問題尚未解決。這主要是因為我們沒有可以求得正確解釋自然現象的研究方法。

事實上，到目前為止，礦物學家很少注意研究方法，特別是物理化學的方法；然而後面的這種方法卻廣泛地使用在與礦物學接近的課目內。在這種場合下，我們不能不注意到

电渗析的方法，此法在本世紀二十年代首先由著名的俄國土壤學家 К.К. 盖德羅依茨 (Гедройц) 提出 (1933)。此法廣泛地用于土壤學家的科學研究實踐當中，後來礦物學家也開始利用此法。他們利用此法測定土壤或泥質岩石的交換基體以及同類的吸收綜合體——含水鋁矽酸鹽，而做為被吸收基體時則研究鹼元素和鹼土元素。

現將电渗析法簡單扼要地介紹如下：

將要研究的土壤或黏土的水浮懸液放入半滲透性隔膜之間的电渗析中室內並通入直流電流。進入溶液中的化合物及被吸收基體呈離子狀態超出隔膜，就在這裡集中在特用的電極室內。土壤或黏土的被吸收基體在电渗析過程中被氫置換。根據吸收綜合體的礦物組成和進入溶液中的陽離子性質，經常改變着懸浮液中的氫離子濃度，這對解吸過程有顯著的影响，在懸浮液酸化時（試驗結束時）會使吸收綜合體溶解。

在主要從事于分析難溶吸收綜合體的土壤學家的實際工作中，懸浮液 pH 值的變化在大多數情況下是不能消除的。

采用电渗析來解決與研究礦物原料物質組成有關的各種科學研究問題的嘗試，証明了在整個試驗過程中保持同一 pH 值是必要的。

近年來，蘇聯學者（格里戈洛夫，瑪闊維奇，茹科夫和尼克里斯基，1935；格里戈洛夫，1947；茹科夫，1948），對电渗析理論基礎的研究大大地促進了此法用于新的研究對象的順利發展。

目前，全蘇礦物原料研究所試驗室采用的电渗析法可用來解決下列的科學研究任務：

一、研究包含在水成岩內的少量（吸收的）稀有金屬和

有色金屬的迁移率。

二、在摹拟自然風化过程的条件下，研究組成造岩礦物的各元素的迁移。

三、在接近于自然的条件下，測定礦物的相对溶解度。

本法的可能性远不止于解决上列任务。礦物学家精通电滲析的理論基礎並掌握操作技術后，完全可以用它來解决在研究礦產物質組成过程中產生的各式各样的局部的和共同性的問題。

第一章 电渗析的理論基礎

一、必備的电化学理論知識

在本手冊中僅簡單地說明电化学上的某些問題，如果对这些問題沒有清楚地了解，則对电渗析就很难以掌握。如欲做較詳細的研究，可以參閱專門的文獻（Бродский, 1948）。

电流的化学作用，在定量上可以根据法拉第定律确定。按照这些定律：（1）电流的化学功与迎过的电量成正比；（2）被相同的电量析出的各物質的重量与其化学当量成正比。

根据法拉第的第二定律，为了析出一克当量任何物質，必須有等于 96500 庫倫的电量。这一个数值叫做法拉第数，並以字母 F 表示之。法拉第数也可用其他單位表示：

$$1 \text{ 庫倫} = 1 \text{ 安培} \times 1 \text{ 秒}$$

$$1 \text{ 安培} \cdot \text{小时} = 1 \text{ 安培} \times 60 \text{ 秒} \times 60 \text{ 分} = 3600 \text{ 庫倫}$$

$$F = \frac{96500}{3600} = 26.8 \text{ 安培} \cdot \text{小时} \quad (1)$$

因此，根据法拉第第二定律可以計算出，通过一定电量时在电极上析出何种数量的物質：

$$w_1 = \frac{Ite}{26.8} \text{ 克} \quad (2)$$

式中： w_1 ——应轉移到电极上，或在电极上析出的物質的数量（克）；

e ——物質的当量；

I ——电流強度（安培）；

t ——時間（小時）；

26.8——法拉第數（安培·小時）

實際上，常常有違背法拉第定律的現象，而且，析出物質的數量小於依照公式算出的數量。

“電流效率”就是表示關於電解過程進行的概念。電流效率 A 以實際在電極上析出的或轉移到電極上的物質數量以理論上根據法拉第第二定律（方程式 2）算出的數值除來確定。

$$A = \frac{w \cdot 100}{w_1} \% \quad (3)$$

式中： w ——實際上轉移到電極上或在電極上析出的物質數量；

w_1 ——應轉移到電極上或應在電極上析出的物質數量。

在理論上，電流效率應等於 100%；但在實際上，如上所述，總是較小一些，因為與有關離子遷移的同時，只要溶液中其他離子的濃度和遷移率足夠大時，它們也要遷移。

在電解分離物質時，電流效率要看在電極上是否僅發生有用產物的分離，或者同時在電極上還有副過程。如在鹽的水溶液中，除金屬的陽離子外同時還有氫離子。為了電解分離氫和金屬，必須有一定的電位，電位可由聶斯特公式求出：

$$E_1 = \eta + \frac{RT'}{F} \ln \frac{p'}{p} \quad \text{—— 氫} \quad (4)$$

$$E_2 = \frac{RT'}{nF} \ln \frac{p^2}{p^2} \quad \text{—— 金屬} \quad (5)$$

式中： η ——氫的過電壓值⁰；

R ——气体常数；

T' ——绝对温度；

F' ——法拉第数；

n ——金属的原子价；

P' ——氢的压力；

P'' ——溶解金属的电解压；

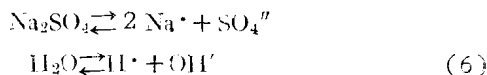
p' 和 p'' ——氢离子和金属离子的渗透压的值。

若 E_2 值较高于 E_1 ，则于阴极上将只有金属放电。若 $E_2 = E_1$ ，则除金属外，氢的离子也放电。若 E_2 值较低于 E_1 ，则将只有氢的离子放电。

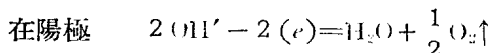
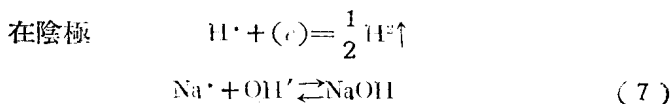
氢的过电压取决于电流密度、溶液温度、离子浓度，并在相当的程度上取决于电极的材料。大家知道，与其他金属比较，在其他相等的条件下，在铂上的过电压值是最小的。

二、电渗析与电解的区别

在硫酸钠的水溶液中，由于电解的关系，生成下列平衡式：



若在此溶液的容器内放入两个白金电极，并通过直流电，则发生电解，形成下列反应：



① 过电压——物质析出的电位与可逆电位相差的值。



因此，若氫过电压的值不大时，則氫在白金陰極上發生放电現象並以气体的形式析出。鈉的离子于接近陰極時並不在陰極上放电，而与氫氧离子組成苛性鈉。

同时氧在陽極上析出，而 SO_4 离子与氫离子生成硫酸。

电解的產物——酸和鹼——自由地向溶液深处擴散，而由于它們之間的反应，又生成硫酸鈉的中和溶液（ $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ）。

电解示意图如 1 a 所示。

在电滲析时应用两个隔膜（薄膜、隔膜），將容器分为三格，电滲析和电解的区别就在这里。在邊緣的格內放有电极，在电解过程中插入的半滲透性隔膜將电解產物隔开，並由于其动电性質，而使电解的过程有了重大的变化。

在电滲析时，于容器邊緣的室內產生的酸和鹼基本上不滲入中央的空間內，因此电解質的濃度在这里減小，而在过程結束时，在中央空間內僅含有純水（圖 1 b）。

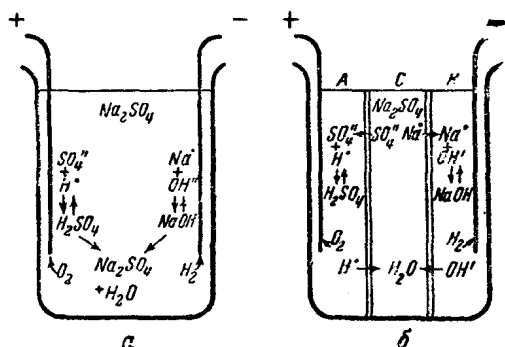


圖 1. 电解和电滲析过程示意图

三、半渗透性隔膜的性质

國立列寧格勒大學膠體化學教研室的工作人員在 И.И. 茹科夫的領導下，對於電滲析中的動電現象做了研究。根據研究的結果發表了一系列的著作，解決了理論性和實際性的原則問題，尤其有關半滲透性隔膜性質問題。

半滲透性隔膜里穿插着近於膠體大小的最小孔隙。孔隙在電滲析的過程中充滿電解質的溶液。在孔隙的毛細管內兩個相（固體－液體）的界面上產生偶電層。偶電層的構造在金屬面上大致如圖 2 a 所示。金屬於溶解時，將本身的離子放入溶液，而帶負電。帶負電的金屬表面靜電上吸引與自己符號相反的在兩相的界面上組成偶電層外層的電荷的離子。

在電介質的情況下，某種符號的帶電離子或定向分子在固體表面上的優先吸附會引起溶液中電荷符號相反的離子的靜電吸引，它們在電介質上造成偶電層（圖 2 б）。偶電層是不均勻的，它由固定的直接附於固相表面的部分和擴散部分組成，後者由於離子的熱運動被衝至某一深度。

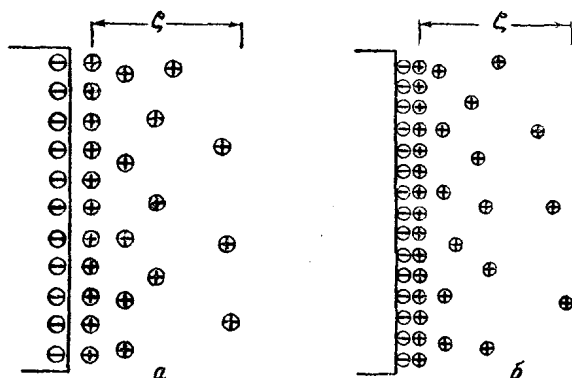


圖 2. 偶電層示意圖

偶電層被冲刷部分的离子密度，随着与兩相分界面距离的增大而减小。偶電層的擴散部分發生電位勢的躍進，即所謂動電電位或電位的躍進。

若將這一個系統放入直流電場，則处于擴散層的离子，將以适于其迁移率和电压梯度^①的速度，向帶有相反电荷的電極移动。

移动的离子在同一方向也帶動部分溶液。液体在電場中沿固体壁的這種移动叫做電內滲，或電滲。

根据偶電層不动部分电荷符号的不同，薄膜叫做帶負電的或帶正電的。

帶負電的半滲透性薄膜的毛細管如圖 3 a 所示。毛細管偶電層外層由帶正電的离子組成。電場重叠時，在液体的陰極迁移的同时，与淨溶液相比較，兩種符号电荷的离子参加薄膜毛細管中電迁移的比率發生了变化，或者应用電化學術語，即陽离子迁移数減少，而陰离子迁移数增大。

帶正電的薄膜引起相反的現象（圖 3 b）。

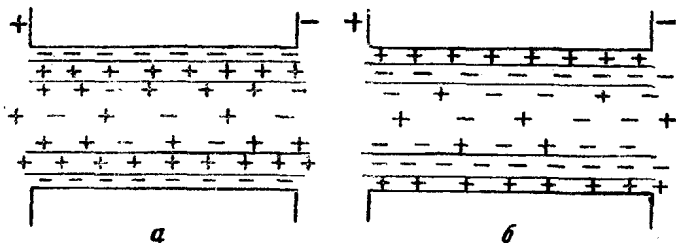


圖 3. 帶正電与帶負電薄膜的毛孔毛細管示意圖

A. И. 尤尔任柯关于隔膜对通过它的离子的影响 (1936) 曾有以下解說。

①發生于電極間單位距离的电压降叫做电压梯度。

一定符号电荷的离子在毛细管中所迁移的电量与被每个离子的电荷和其迁移率所乘的离子浓度成比例。阳离子和阴离子的相对迁移率叫做迁移数。在净溶液中和在带负电薄膜的毛细管中，阴离子迁移数可按式计算：

$$\text{对于净溶液} \quad n_a = \frac{l_a}{l_a + l_k} \quad (9)$$

$$\text{在薄膜的毛细管中} \quad n_a = \frac{c_a \cdot l_a}{c_a \cdot l_a + c_k \cdot l_k + c_{km} \cdot l_{km} + c_{am} \cdot l_{am}} \quad (10)$$

式中，
 n_a —— 阴离子在净溶液中的迁移数；
 n'_a —— 阴离子在薄膜毛细管中的迁移数；
 c_a 和 c_k —— 阴离子和阳离子在薄膜毛细管中的浓度；
 l_a 和 l_k —— 阴离子和阳离子在净溶液中的迁移率；
 l'_a —— 假定的阴离子在毛细管中的平均迁移率
 （在 l_a 和 l_{am} 之间的平均数）。

符号 m 表明， c 和 l 符合于离子在偶电层中的浓度和迁移率。

若薄膜带负电，则 c_a 较小，而 c_k 则大于这些离子在净溶液中的浓度； l_{am} 接近于 0， l_{km} 则大于 l_k 。所以，阴离子在带负电的薄膜毛细管中的迁移数也小于在净溶液中阴离子的迁移数。若在电渗析器的中室内有电解质的混合液，则在薄膜的毛细管中对于带同名电荷的离子迁移数，可按 A.B. 马尔柯维奇推演（1949）的公式计算：

$$n_1 = \frac{c_1 l_1}{c_1 l_1 + c_2 l_2} \quad (11)$$

式中, n_1 ——第一种离子的迁移数;

c_1 和 c_2 ——第一和第二种离子的浓度;

l_1 和 l_2 ——第一和第二种离子的迁移率。

可見, 該离子的浓度与其迁移率的乘积愈大, 則該离子参加薄膜毛细管中电流迁移的部分也愈大。

与动电位有关的薄膜动电性質視制造薄膜的材料本性而定。薄膜可能出于植物、动物和礦物。前两种有羊皮的、玻璃紙的、紗布的、精制膠的和皮制的等; 后一种有玻璃的和陶質的。某些薄膜因介質酸度的关系, 通过自己的等电位点^①时, 能改变电位。羊皮、紗布和陶器(微焙燒物質)是典型的陰極性帶負电的隔膜, 並且不因为介質 pH 而改变自己的負电荷。皮革和精制膠在 pH=2.0—6.0 的範圍內是帶正电的薄膜。

И.И. 茹科夫和 А.И. 尤尔任柯研究(1936)过精制膠薄膜的行为。他們証明: 在酸性介質中, 在 0.01-N 的鹽酸溶液中精制膠薄膜的电位等于 +4 毫伏特, 也就是說, 它帶有正电, 並將 Cl^- 离子的迁移数增加 80.4%。在中性介質中, 动物膠增大陽离子的迁移数, 即起負电隔膜的作用。动物膠的缺点是容易损坏。

根据同样的研究, 由于介質酸度的关系皮革也改变自己的电荷。皮革在机械性質方面是比較坚固的, 因此常在电滲析中使用。根据加工性質, 皮子可能是鉻鞣的, 或用福尔馬林鞣制成。

全苏礦物原料科学研究所的礦物實驗室, 曾用莫斯科皮革科学研究所專門加工的皮革(小牛皮)做陽極隔膜。在液

^①在等电位点 ζ 电位 = 0。

体的电渗迁移方面，这种皮革的电荷曾在不同酸度的介质中 **①**（在賽飛德器）检查过。皮革在低数值的 pH 范围内（2.0—5.25）带有正电。等电位点处于 5.2—6.0 之间；pH 数值较高时，皮革的动电位变为负值。

贯穿薄膜的孔隙半径大小也影响隔膜动电位的变化和在孔隙中的迁移数的变化。

O. H. 格利哥罗夫曾利用火棉胶这种材料可以获得带有各种直径孔隙的薄膜制造带负电的薄膜（1945）。测定 Cl' 迁移数和液体电渗迁移的试验，曾用平均直径由 0.86 微米至 0.1 毫微的薄膜。

试验证明， Cl' 迁移数在 0.01-N KCl 溶液中随薄膜孔隙直径的减小（由 0.1 微米起）而减小，而在孔隙直径为 1 毫微时， Cl' 迁移数可达 0.2。用气孔直径大于 0.1 微米薄膜时则不改变 Cl' 的迁移数。

O. H. 格利哥罗夫、A. B. 马尔柯维奇、И. И. 茹科夫和 B. И. 尼柯里斯基曾研究（1935）薄膜孔隙直径对于迁移数变化的影响。

若研究孔隙直径很大（圖 4.5）和孔隙直径接近于偶电层厚度（圖 4.6）的带负电的薄膜，则可见，毛细管的直径显著超过偶电层厚度时，在毛细管中和在净溶液中的阳离子和阴离子浓度的差别是微小的。此时，在隔膜中的迁移数和在净溶液中的迁移数相等。这种薄膜在电化学上就被称为不活跃物。若减小毛细管直径，由于其中阳离子浓度的增大及阳离子迁移数增大，则阴离子迁移数减小。

①用賽飛德器测定皮革的电荷的方法，载于 O. H. 格利哥罗夫的一篇文章中（1935）

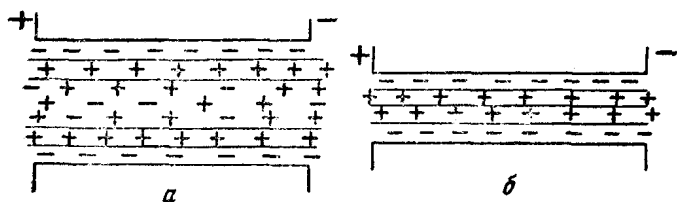


圖 4. 帶負電薄膜的各種直徑氣孔的毛細管略圖

若毛細管直徑減小到偶電層厚度，陽離子的遷移數就可達到自己的極限（即為一），陰離子遷移數則等於 0，即薄膜僅對陽離子是可以滲透的。在電化學上這種薄膜叫做理想的活潑物。對陰離子和陽離子皆可滲透，但改變其遷移數的薄膜，在電化學上稱為活潑物。應用具有同一種符號電荷的，但具有不同直徑氣孔的薄膜時獲得的效果與利用帶各種電荷的薄膜時一樣（格利哥羅夫和阿發娜西叶娃，1946）。

A. B. 馬爾柯維奇曾研究（1949）電滲析 KCl 溶液時上述三類薄膜在三室電滲析器內的作用。

對於用電化學活潑薄膜電滲析 KCl 溶液，馬爾柯維奇擬定了在中室內的分子平衡。若 Cl^- 通過陽極薄膜的遷移數較大於 K^+ 通過陰極薄膜的遷移數時，則中室內鹽濃度減小，則介質鹼化。若遷移數的值相反，則中室內的鹽濃度減小，介質酸化。

馬爾柯維奇研究電化學不活潑薄膜的作用時，曾研究了兩種情形：（1）所有三個室充滿同一種電解質；（2）陽極室充滿酸，陰極室充滿鹼，而中室則是鹽的溶液。酸和鹼在自己的組成中有一般的帶中室電解質的離子。

只有第二種情形對於本手冊的作者才是有意義的。假定，在這一情況下陽極薄膜的孔隙被某一濃度的酸與陽極室的酸浸透；陰極薄膜被同一濃度的鹼及陰極室的鹼浸透。