

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

[Е. Н. ГАПОН] и Е. С. ЖУПАХИНА

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 IV 1950)

В настоящее время общепризнаны методы, при помощи которых емкость поглощения определяется в статических условиях. Они имеют тот недостаток, что для насыщения адсорбента расходуется большое количество реагентов, и если адсорбент обладает большой емкостью, то требуются значительные затраты времени для определения емкости поглощения.

Стандартный метод Е. В. Бобко и Д. Л. Аскинази (1) заключается в том, что адсорбент на воронке насыщается Ba^{2+} , который, после отмывания водой задержанного в порах $BaCl_2$, вытесняется кислотой и определяется в фильтрате весовым методом. Отмывание адсорбента на воронке длительно и, кроме того, делает возможной ошибку, связанную с разрушением при этом поглощающего комплекса.

Метод Бобко и Аскинази был модифицирован С. Н. Алешиним (2) таким образом, что процесс отмывания адсорбента исключался: после насыщения $BaCl_2$ адсорбент обрабатывается H_2SO_4 . Происходит обменная реакция между задержавшимся в порах $BaCl_2$ и серной кислотой, в результате которой выпадает осадок $BaSO_4$ и образуется эквивалентное количество соляной кислоты, возмещающее расход серной. Емкость определяется по разности титров кислоты до и после взаимодействия с адсорбентом. Модификация Алешина устраниет ошибки, связанные с отмыванием адсорбента, и сокращает процесс определения емкости поглощения.

Метод ди-Глерия (3), модифицированный Гапоном и Беленькой, также не включает в себя отмывание адсорбента. Он состоит в том, что адсорбент насыщается $BaCl_2$, после чего отмывается HNO_3 до полного вытеснения Ba^{2+} , а в фильтрате определяется одновременно с Ba^{2+} также и Cl^- , а следовательно, и эквивалентное ему количество Ba^{2+} , задержанного механически. Разность Ba^{2+} и Cl^- в фильтрате дает емкость поглощения.

Сущность динамического метода заключается в том, что через уплотненный слой адсорбента просасывается раствор насыщающего иона до установления адсорбционного равновесия между исходным раствором и адсорбентом. По мере просасывания раствора через колонку в ней формируется адсорбционный слой, т. е. в верхней ее части наступает полное насыщение адсорбента, затем фронт адсорбции передвигается вниз по колонке. Конфигурация сорбционного слоя как и скорость его формирования, есть функция константы обмена ионов K_{12} (рис. 1). Когда фронт достигает конца колонки, наступает „проскок“ насыщающего иона в фильтрат. Проскок характеризует

динамическую емкость поглощения данного адсорбента. С момента сформирования насыщенного слоя динамика сорбции происходит при режиме параллельного переноса фронта сорбции. Дальнейшее просасывание исходного раствора приводит к тому, что по всей толще сорбента достигается полное насыщение, т. е. наступает равновесие. С этого времени концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора. Форма выходной кривой, следовательно, также есть функция константы обмена K_{12} .

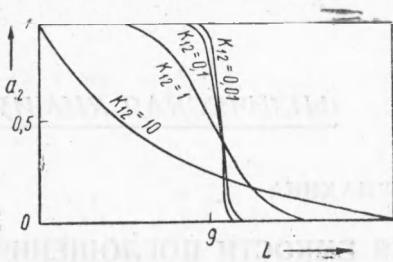


Рис. 1. Изменение молярной доли иона M_2 в пермутите (a_2) с длиной слоя при различных K_{12}

практически для определения емкости поглощения удобнее применять ионы, K_{12} которых не превышает 1.

Сущность динамического метода не меняется от вида вытесняющего иона. Важно, чтобы этот ион не присутствовал ранее в адсорбенте, обладал большой энергией поглощения, т. е. характеризовался $K_{12} < 1$, и свободно определялся аналитически.

Исходя из этих условий, мы остановились на Cu^{2+} (на пермутатах $K_{12} = 0,68$).

Соли меди применялись для определения емкости поглощения и ранее. Было описано применение нитрата меди⁽⁴⁾. Силинг⁽⁵⁾ использовал растворы ацетата меди как наименее кислые. Метод, предложенный Силингом, рекомендуется им как „экспресс-метод“ определения емкости поглощения почв. Он заключается в том, что почва встряхивается с раствором специально приготовленного ацетата меди, pH которого равно 4,6. Медь в фильтрате определяется колориметрически в виде медно-аммиачного комплекса сравнением с серией стандартных растворов. Емкость вычисляется по изменению концентрации меди.

Результаты, полученные этим методом, сопоставлены Силингом с двумя другими „обменными“ методами. Однако возможность сравнения исключается тем, что в рассматриваемом методе, в отличие от прочих применялись буферные растворы. Кроме того, результаты „обменных“ методов часто расходятся между собой больше, чем с колориметрическим медным методом. Указания же некоторых авторов относительно необменного поглощения Cu^{2+} почвами нашими исследованиями не подтвердились.

Методика. Навеска адсорбента переносится в адсорбционную трубку и утрамбовывается в несколько приемов. Величина навески зависит от размеров адсорбционной трубы; следует стремиться, чтобы слой адсорбента имел 3—4 см в высоту. Нами использованы адсорбционные трубы с пористым стеклянным дном диаметра около 2 см и брались навески 5—15 г. Через адсорбенты просасывался раствор $Cu(NO_3)_2$, концентрация которого подбиралась соответственно пред-

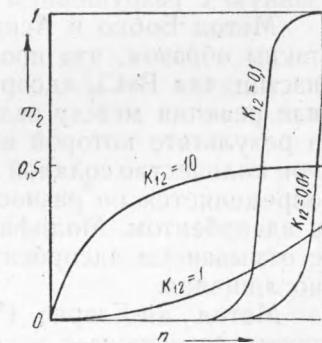


Рис. 2. Изменение молярной доли иона M_2 в фильтрате (m_2) при различных K_{12}

шолагаемой емкости поглощения так, чтобы равновесие устанавливалось при пропускании 200—250 мл раствора и в то же время просок Cu^{2+} в первой порции фильтрата еще не наступал бы. Фильтраты собирались отдельными порциями в мерные колбы по 25 мл, медь в них определялась иодометрически, титрованием 0,1 N раствором тиосульфата натрия. Малые количества Cu^{2+} в фильтратах титровались при помощи микробюретки на 2 cm^3 . Количество поглощенной меди может быть определено графически по выходной кривой или по разности титров исходных и равновесных растворов.

Данным методом исследованы следующие адсорбенты: пермутит зернистый (диаметр зерна от 0,25 до 0,5 мм); пермутит пылевидный (диаметр зерна $< 0,25$ мм); глауконит; черноземы опытных станций: Каменностепной, Кемеровской, Сумской, Шатиловской; подзолы опытной станции ТСХА и Долгопрудного опытного поля. Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2.

Полученные результаты со-поставлены с методами Бобко—Аскинази и ди-Глерия (модифицированными). Наши опыты не показали повышенных данных для почв, несмотря на использование иона Cu^{2+} . Напротив, для подзолов (исследовалось несколько почв) емкость поглощения оказалась преуменьшенной, что, очевидно, объясняется возрастанием ошибки в процентном отношении к малой емкости поглощения. Таким образом, к адсорбентам с малой емкостью поглощения динамический метод, повидимому, неприменим.

Следует отметить, что для адсорбентов, обладающих интракристаллическим обменом, играет роль величина зерна, так как установление равновесия внутри зерна идет медленно и изменение концентрации фильтрата уловить при этом трудно. Емкость поглощения оказывается умень-

Таблица 1

Адсорбент	Навеска в г	Выходные кривые										Количество Cu^{2+} в мг-экв. в фильтратах	
		0—25	25—50	50—75	75—100	100—125	125—150	150—175	175—200	200—225	225—250	250—275	275—300
Пермутит зернистый	4	0	0	0,014	2,017	2,928	3,006	1,279	2,470	2,588	2,627	2,667	2,681
” пылевидный	5	0	0	0	0	0	0	0,093	0,571	0,590	0,600	0,635	0,635
Глауконит	15	0	0	0	0	0	0,108	0,295	0,482	0,590	0,600	0,635	0,635
Чернозем (Сумы)	10	1,791	2,662	2,667	2,647	2,666	2,681	2,499	2,499	2,499	2,499	2,499	2,499
” (Бударино)	12	0	0	1,014	2,460	2,460	2,460	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123
” (Кам.степь)	10	0	0	0	1,255	1,255	1,255	0	0	0	0	0	0
” (Шатилово)	10	0	0	0	0	0	0	0,443	0,443	0,443	0,443	0,443	0,443
” (Кемерово)	12	0	0	0	0	0,069	0,507	0,970	1,048	1,048	1,077	1,077	1,077
Подзол ТСХА	15	0	0	0	0	0,148	0,251	0,251	0,256	0,256	0,261	0,261	0,261
” ДОП . . .	15	0,374	0,497	0,522	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526

8*

723

Таблица 2

Емкость сорбентов, вычисленная по выходным кривым

Адсорбент	Статическая емкость		Емкость по выходным кривым
	по ди-Глерия (модификация Гапона и Беленской)	по Бобко — Аскинази (модификация Алешина)	
Пермутит зернистый . . .	3,45	3,45	2,60
пылевидный . . .	3,45	3,45	3,55
Глауконит	0,24	0,19	0,25
Чернозем (Сумы)	0,30	0,30	0,35
(Бударино)	0,49	—	0,59
(Шатилово)	—	0,39	0,37
(Кемерово)	—	0,36	0,34
(Кам. степь)	—	0,55	0,54
Подзол ТСХА	—	0,09	0,06

шенной, что хорошо видно на пермутите зернистом (диаметр зерна от 0,25 до 0,5 мм). Такие адсорбенты следует предварительно измельчать. Что касается черноземов и других адсорбентов со значительной емкостью поглощения, т. е. тех, для которых статические методы требуют больших затрат времени, то для них динамический метод дает лучшие результаты. Так, все определение можно провести в несколько часов и тем быстрее (для почв), чем легче механический состав.

Поступило
31 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Бобко и Д. Л. Аскинази, Об определении емкости поглощения и ненасыщенности почв, 1925. ² С. Н. Алешин, Удобрение и урожай, 1930, стр. 488. ³ Di-Gleria, Verhandl. d. 2. Kommission Intern. Boden. Gesellsch., 1928. ⁴ E. A. Fieger, J. Gray and J. F. Reed, Ind. and Eng. Chem., An. Ed., 6, 281 (1934). ⁵ D. H. Siling, Journ. Am. Soc. Agronomy, 33, 24 (1941).