

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 реактивов, и если адсорбент обладает большой емкостью, то требуются значительные затраты времени для определения емкости поглощения.

Стандартный метод Е. В. Бобко и Д. Л. Аскинази <sup>(1)</sup> 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. Алешиным <sup>(2)</sup> 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 устраняет ошибки, связанные с отмыванием адсорбента, и сокращает процесс определения емкости поглощения.

Метод ди-Глериа <sup>(3)</sup>, 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 формирования 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  $K_{12}$ .

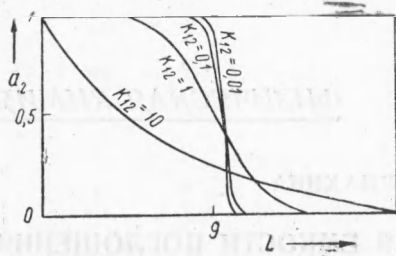


Рис. 1. Изменение молярной доли иона  $M_2$  в пермутите ( $a_2$ ) с длиной слоя при различных  $K_{12}$

Расчет показал, что для  $K_{12} = 0,01$ , можно получить выходную кривую в объеме фильтрата, равном объему пор колонки (расчет на 9 слоев и 9 порций исходного раствора). С увеличением  $K_{12}$  выходные кривые становятся более пологими и достигают максимума при более значительных объемах фильтратов (рис. 2). Поэтому

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  $\text{Cu}^{2+}$  (на пермутитах  $K_{12} = 0,68$ ).

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  $\text{Cu}^{2+}$  почвами нашими исследованиями не подтвердились.

Методика. Навеска адсорбента переносится в адсорбционную трубку и утрамбовывается в несколько приемов. Величина навески зависит от размеров адсорбционной трубки; следует стремиться, чтобы слой адсорбента имел 3–4 см в высоту. Нами использованы адсорбционные трубки с пористым стеклянным дном диаметра около 2 см и брались навески 5–15 г. Через адсорбенты просасывался раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , концентрация которого подбиралась соответственно пред-

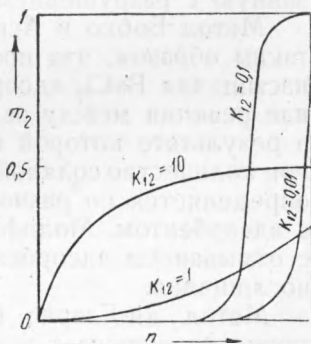


Рис. 2. Изменение молярной доли иона  $M_2$  в фильтрате ( $m_2$ ) при различных  $K_{12}$

полагаемой емкости поглощения так, чтобы равновесие устанавливалось при пропускании 200—250 мл раствора и в то же время проскок  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  в фильтратах титровались при помощи микробюретки на 2 см<sup>3</sup>. 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: Каменно-степной, Кемеровской, Сумской, Шатиловской; подзолы опытной станции ТСХА и Долгопрудного опытного поля. Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2.

Полученные результаты сопоставлены с методами Бобко — Аскинази и ди-Глериа (модифицированными). Наши опыты не показали повышенных данных для почв, несмотря на использование иона  $\text{Cu}^{2+}$ . 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

Выходные кривые

Адсорбент	Навеска в г	Количество $\text{Cu}^{2+}$ 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	0,093	0,482	0,571	0,590	0,600	0,635	
Глауконит	15	0	0	0	0	0,108	0,295						
Чернозем (Сумы) . .	10	0	1,791	2,662	2,667	2,666	2,681	2,199					
" (Бударино)	12	0	0	1,014	2,647	2,180	2,180	0,443					
" (Кам. степь)	10	0	0	1,255	2,160	0	0,123	1,077					
" (Шатилово)	10	0	0	0	0	0	1,048	0,261	0,585	0,585	0,590	0,605	
" (Кемерово)	12	0	0	0,069	0,507	0,970	1,048						
Подзол ТСХА . . .	15	0	0	0	0,148	0,251	0,256						
" ДОП . . .	15	0	0,374	0,497	0,522	0,526	0,546						

Таблица 2

Емкость сорбентов, вычисленная по выходным кривым

Адсорбент	Статическая емкость		Емкость по выходным кривым
	по ди-Глериа (модификация Гапона и Беленькой)	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

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