

Б. Я. РОЗЕН

## АДСОРБЦИЯ ИОДА И БРОМА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА МИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 19 IX 1951)

Известно, что в соляных озерах иод исчезает из рапы и концентрируется в придонных отложениях. Все илы морей содержат иод в количествах, в несколько тысяч раз превышающих содержание его в морской воде.

Геохимия и пути миграции, так же как и пути концентрации, иода и брома различны. Очевидно, различный характер носит и адсорбция иода и брома. Подробное изучение адсорбции иода и брома в природных условиях имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение, так как дает возможность выявить причины потерь сырья в иодо-бромном производстве. Настоящая работа является первым систематическим исследованием в этой области.

Поглощение иода и брома из морских и озерных вод и соленых подземных рассолов илами и почвами происходит, повидимому, не только в ионной форме, но и в молекулярном виде. Так, Л. С. Селиванов <sup>(1)</sup> наблюдал адсорбцию бромистого калия на торфе, Я. С. Бурксер <sup>(2)</sup> еще в 1916 г. наблюдал появление свободного иода в подземных рассолах Соляного Яра (Краснодарский край) в результате окисления его под действием солнечного света. При выходе этих вод на поверхность они принимали бледножелтую окраску. Кроме того, многими исследователями <sup>(3,4)</sup> отмечается присутствие иода и брома в воздухе.

Сравнение результатов адсорбции иода из различных буровых вод, имеющих близкое или одинаковое содержание иода, на одном и том же сорте активированного угля, при одной и той же температуре, проведенное автором настоящего исследования <sup>(5)</sup>, показывает, что значительное влияние на адсорбцию иода оказывают, наряду с органическими примесями, и минеральные соли.

Поэтому мы считали целесообразным проследить характер адсорбции иода и брома на глинах и илах, изучив одновременно влияние на их адсорбцию ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $SO_4^{--}$  и  $Cl^-$ .

Однако прежде чем приступить к исследованию адсорбции иода и брома на глинах, представляющих собой сложные алюмосиликаты, мы задались целью исследовать характер поглощения иода и брома на отдельных компонентах алюмосиликатов, т. е. окиси алюминия и окиси кремния, учитывая, что эти окиси встречаются в свободном виде в разных грунтах и илах, подстилающих дно водоемов (песок, диаспор, бемит, гидраргиллит).

Кишпатич и Тучан <sup>(6,7)</sup> обнаружили в морских илах гидроокись алюминия. Они показали, что нерастворимые осадки выветривания

морских отложений глинистых известняков и доломитов, так называемая Terra Rossa, содержат глинозем.

К выделению свободной гидроокиси алюминия, согласно воззрениям В. И. Вернадского, приводит образование глауконита на дне морей и океанов. Природные процессы, приводящие к накоплению гидроокиси алюминия, сложны, разнообразны и могут останавливаться на различных стадиях, не доходя до конца.

Наибольшее распространение имеет субэдральное выветривание алюмосиликатных пород. Алюмосиликаты, устойчивые в глубине земной коры, на ее поверхности со временем разлагаются под действием воды, углекислоты и биоорганизмов. При этом кремнезем входит в состав каолинита, который в виде золя уносится водой, а глинозем, давая мало растворимые студни гидратов и алюминатов (там, где он соприкасается с многовалентными ионами, кроме ионов кремневой кислоты), оседает.

Изучение характера адсорбции молекулярного иода и брома из водных растворов с добавками 1, 3, 5 и 10% солей, являющихся главнейшими компонентами морских, озерных и подземных соленых вод (хлориды и сульфаты натрия, калия и кальция), производилось нами на следующих адсорбентах: 1) кварцевом песке (окиси кремния), 2) глиноземе (окиси алюминия), 3) гидроокиси алюминия (старой).

Преимущественной фракцией для окиси и гидроокиси алюминия была фракция  $< 0,01$  мм, для окиси кремния  $< 0,1$  мм. Концентрация иода в водных растворах не превышала  $0,001 N$ , а брома  $0,0025 N$ , т. е. приближалась к максимальным концентрациям иода и брома в природных водах.

Окись алюминия была выбрана близкой по своему составу к моногидрату, т. е. отвечающая природному диаспору ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ). Старая гидроокись алюминия, взятая для опытов, по своему составу напоминала природный гидрагиллит, т. е.  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ .

Опыты по изучению адсорбции иода и брома производились по стандартной общепринятой методике.

В проведенных нами опытах наблюдалось увеличение адсорбции иода и брома в присутствии солей:  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$  на всех взятых для опыта адсорбентах, изменяющееся соответственно ряду:  $K > Na$ ;  $Mg > Ca$  и  $SO_4 > Cl$ .

Так например, в присутствии 1%  $KCl$  для иода  $K=0,173$ ,  $a=3,81$  мг/г; для брома  $K=0,044$ ,  $a=2,05$  мг/г; в присутствии 1%  $NaCl$  для иода  $K=0,141$ ,  $a=3,20$  мг/г; для брома  $K=0,042$ ,  $a=1,45$  мг/г ( $K$  — константа уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха,  $a = Kc^w$ ).

Изучение влияния характера адсорбента на адсорбцию иода и брома показывает, что окиси кремния и окиси алюминия обладают почти одинаковой адсорбционной емкостью. На гидроокиси алюминия же иод поглощается в больших количествах ( $K=0,124$ ,  $a=2,58$  мг/г), чем на окиси алюминия ( $K=0,115$ ,  $a=1,5$  мг/г), а бром адсорбируется, наоборот, на гидроокиси алюминия в меньших количествах ( $K=0,023$ ,  $a=0,90$ ), чем на окиси алюминия ( $K=0,036$ ,  $a=1,12$ ).

Различный характер адсорбции молекул иода и брома на гидроокиси алюминия объясняется, повидимому, пористостью этого адсорбента. Адсорбция иода и брома из водных растворов в присутствии добавок минеральных солей увеличивается с ростом их концентрации, однако, до определенного предела — до 10%. При добавке 10% и выше для всех солей наблюдается понижение активации адсорбции.

Отмечено также меньшее поглощение брома по сравнению с иодом как из чистых водных растворов, так и водных растворов с добавками солей на всех взятых для опыта адсорбентах. Аналогичное явление наблюдалось В. А. Панковым<sup>(8)</sup>, изучавшим адсорбцию иода и брома:

на активированном угле, который указывает, что бром связывается с поверхностью угля менее прочно, чем иод.

Результаты проведенных нами опытов с несомненностью доказывают важность влияния минеральных солей на поглощение иода и брома в природных условиях. До сих пор этому фактору не придавалось значения.

Поступило  
5 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. С. Селиванов, Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, **5**, 113 (1939); **7**, 55 (1944).  
<sup>2</sup> Я. С. Бурксер, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, **4**, 2, 447 (1930). <sup>3</sup> Я. С. Бурксер и В. Бурксер, ЖПХ, **10**, 2153 (1937). <sup>4</sup> Я. С. Бурксер, В. Бурксер и Н. Капустин, Сборн. акад. В. И. Вернадскому, **1**, 361, 1936. <sup>5</sup> Б. Я. Розен, Адсорбция иода из подземных соленых вод и рассолов, Диссертация, 1943.  
<sup>6</sup> М. K i s p a t i č, Neues Jahrb. f. Min., **34**, 275 (1912). <sup>7</sup> F. T u č a n, *ibid.*, **34**, 401 (1912). <sup>8</sup> В. Панков, ЖПХ, **8**, 238 (1935).