

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»**

**А.В. ХАДАНОВИЧ, В.Г. СВИРИДЕНКО**

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО  
по изучению темы**

**«ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ, СВОЙСТВА И  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ»**

**раздела «Общие вопросы охраны компонентов  
биосферы»**

*для студентов специальности I – 31 01 01 02 –  
«Биология» (научно – педагогическая деятельность)*

**Гомель 2005**

УДК 544.723:631.41(075.8)

ББК 24.583+40.323 я 73

*X14*

**Рецензенты:**

В.А. Филиппова, доцент, кандидат химических наук  
кафедра общей и бионеорганической химии ГГМУ,  
Н. М. Дайнеко, доцент, кандидат биологических наук  
кафедра ботаники и физиологии растений учреждения  
образования «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

X14Рекомендовано к изданию научно-методическим  
советом учреждения образования «Гомельский  
государственный университет имени Франциска  
Скорины»

Экологическая химия. Природные сорбенты, свойства и  
использование: Практическое пособие для студентов  
специальности I – 31 01 01 02 – «Биология» (научно –  
педагогическая деятельность) / А.В. Хаданович, В.Г.  
Свириденко: Мин-во обр. РБ. – Гомель: УО «ГГУ им. Ф.  
Скорины», 2005. – 56 с.

Практическое пособие ставит своей целью обучение  
навыкам проведения сорбционных экспериментов и  
адресовано студентам специальности «Биология» (научно –  
педагогическая деятельность) для выполнения курсовых и  
дипломных работ, для лабораторных занятий по курсу  
экологической, бионеорганической, физической и  
коллоидной химии.

© А.В. Хаданович, В.Г.Свириденко, 2005

© УО «ГГУ им. Ф.Скорины», 2005

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Теоретическая часть	5
Адсорбция на границе твердое тело – раствор	5
Катионнообменная способность почв	6
Селективность катионного обмена	15
Изотермы катионного обмена	18
Катионный обмен и адсорбция	23
Сорбция тяжелых металлов почвой	29
Практическая часть	37
Работа № 1 Измерение адсорбции уксусной кислоты на поверхности животного угля	37
Работа № 2 Вытеснение с поверхности поглотителя одного вещества другим и влияние растворителя на адсорбцию	40
Работа № 3 Ионнообменная адсорбция	44
Модельные эксперименты по изучению поглощения тяжелых металлов почвенно-поглощающим комплексом дерново-подзолистых почв	50
Модельный эксперимент № 1 Изучение влияния времени контакта раствора с почвой на коэффициент распределения	50
Модельный эксперимент № 2 Исследование сорбции тяжелых металлов почвами	52
Литература	54

## ВВЕДЕНИЕ

Возрастание роли адсорбции в химии, химической промышленности, экологии и других отраслях народного хозяйства привело в последнее время в большинстве промышленно развитых стран к резкому увеличению масштабов и темпов адсорбционных исследований. Наблюдается значительное расширение теоретических исследований в области разработки более совершенных методов в изучении сорбционных процессов.

Миграция рассеянных металлов воздействует на функционирование многих звеньев сложной системы биосферы и определенным образом влияет на человека. Особую значимость имеют исследования путей поступления токсичных веществ и соединений в почву, миграции из почвы в растения и животных, а также методов снижения концентрации этих веществ и их соединений в почве, т.к. почвенные частицы являются их основными сорбентами. Закономерности поглощения тяжелых металлов почвами представляют существенный интерес как с точки зрения теории почвенных процессов, так и для решения прикладных задач прогнозирования накопления и миграции их в почвах и оценки его доступности живым организмам в условиях загрязнения окружающей среды.

В настоящем методическом пособии даются теоретические основы протекания сорбционных процессов на поверхности раздела твердой фазы и раствора, а также некоторые особенности процессов, происходящих при поглощении тяжелых металлов почвами. Практическая часть представлена рядом лабораторных работ и модельными экспериментами, позволяющими изучать процессы сорбции.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Адсорбция на границе твёрдое тело-раствор

Тела с очень большой поверхностью при соприкосновении с газообразной или жидкой фазой способны поглощать часть газообразного вещества или вещества, растворенного в жидкости. Поглощение не всегда имеет одинаковый характер. Так, поглощаемое вещество может диффундировать внутрь поглотителя, как бы растворяясь в нем, или же поглощение может происходить исключительно на поверхности поглотителя.

Явление поглощения одним веществом других веществ называется сорбцией. Сорбция, происходящая только на поверхности тела, называется адсорбцией, в отличие от поглощения в толще поглотителя, называемого абсорбцией.

Сорбция связана и с конденсацией газа в капиллярах пористых поглотителей; в этом случае говорят о капиллярной конденсации.

Адсорбция зависит от поглотителя и поглощаемого вещества, от температуры и давления газа или концентрации растворов.

Частицы на поверхности твердых тел, подобно молекулам жидкости в поверхностном слое, имеют неуравновешенную часть силового поля, направленную в сторону другой фазы, например, жидкости. Твердые тела поэтому, подобно жидкостям, обладают некоторым запасом свободной поверхностной энергии и стремятся уменьшить величину энергии за счет адсорбции веществ, понижающих поверхностное (межфазное) натяжение. Однако для твердых фаз неизвестны способы непосредственного измерения поверхностного натяжения, что препятствует применению к ним основного термодинамического уравнения Гиббса, имеющего универсальное значение. Обычные твердые адсорбенты — глины, уголь, силикагель, иониты — представляют собой пористые тела или мелко раздробленные порошки. Эти адсорбенты пронизаны очень

большим числом капилляров и трещин и поэтому определить их удельную поверхность трудно. Величину адсорбции измеряют поэтому по разности концентраций адсорбированного вещества в растворе до и после адсорбции и адсорбцию выражают числом молей адсорбированного вещества не на единицу поверхности, а на единицу массы адсорбента. Адсорбция на твердом теле может происходить за счет неспецифических Вандерваальсовых сил или электрических зарядов ионов или диполей, а также за счет образования ковалентных связей. Четкую границу между двумя этими видами адсорбции, физической и химической (хемосорбцией) провести трудно. При адсорбции из растворов приходится учитывать взаимодействие адсорбента не только с растворенным веществом, но и с растворителем.

### **Катионообменная способность почв**

Обменные катионы в почвах главным образом представлены элементами первой и второй групп периодической системы. В кислых почвах значительную, а иногда преобладающую роль играют ионы  $H^+$  и  $Al^{3+}$ . В обменной форме в почвах находятся и многие микроэлементы: ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.; эти формы микроэлементов учитываются при оценке их доступности растениям, но на физические и физико-химические свойства твердых фаз почвы и почвенного раствора они практически не влияют. Катионный обмен наиболее подробно изучен для катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  и  $Na^+$ .

Открытое Г. С. Томпсоном и впервые изученное Дж. Уэем явление обмена катионов в почвах оказало исключительно большое влияние на развитие химии почв и генетического почвоведения и привело к созданию искусственных ионообменников (ионитов), широко используемых в современной химии и химической технологии. Основы учения об ионном обмене и его использования в теоретическом и прикладном почво-

ведении создал выдающийся советский ученый академик К. К. Гедройц.

К. К. Гедройц рассматривал ионный обмен, как один из видов поглотительной способности почв. Он предложил различать следующие виды поглотительной способности:

*механическая поглотительная способность* — свойство почвы задерживать частицы, взмученные в фильтрующейся через почву воде;

*физическая поглотительная способность* — концентрирование или разжижение растворенных в почвенном растворе веществ у поверхности соприкосновения твердых частичек почвы с почвенной влагой, обусловленное поверхностной энергией почвенных частиц;

*физико-химическая*, или обменная поглотительная способность, — свойство почвы обменивать некоторую часть содержащихся в твердых фазах катионов на эквивалентное количество катионов, находящихся в соприкасающемся с нею растворе;

*химическая поглотительная способность* — образование в почвенном растворе нерастворимых или малорастворимых солей, которые выпадают в осадок и примешиваются к твердым фазам почвы;

*биологическая поглотительная способность* обязана населяющим почвы растениям и микроорганизмам и заключается в поглощении живыми организмами различных веществ из почвенного раствора.

Эти виды поглотительной способности и основные закономерности обмена изложены К. К. Гедройцем в книге «Учение о поглотительной способности почв» (1922).

Катионообменная способность относится к числу фундаментальных свойств почвы. Ее роль и значение в неполном объеме можно охарактеризовать следующими положениями.

1. Влияние на физические свойства. От состава обменных катионов зависит пептизируемость почв, их агрегированность. Обменный  $\text{Na}^+$  вызывает пептизацию тонкодисперсной части почв, образование почвенной

корки, ухудшает структуру. Обменный  $\text{Ca}^{2+}$  повышает степень агрегированности, способствует формированию водопроходной структуры.

2. От состава обменных катионов зависит поглощение органических веществ твёрдыми фазами, образование органоминеральных соединений.

3. Реакции обмена катионов влияют на рН почвенного раствора и его солевой состав.

4. Обменные катионы — один из непосредственных источников элементов минерального питания растений. В частности, обеспеченность почв калием определяется по содержанию обменного калия.

5. Состав обменных катионов — один из важнейших показателей, используемых при диагностике и классификации почв. Еще в работе В. В. Докучаева «Материалы к оценке земель Нижегородской губернии» указывалось, что поглотительная способность почв должна оказать большую услугу как масштаб для предварительного разделения почв на группы, при определении колебаний в пределах данной группы и для установки границ между соседними группами почв. Впервые предложил использовать обменные катионы для генетической классификации почв К. К. Гедройц. В современной практике широко используется деление почв на насыщенные и ненасыщенные основаниями; при подразделении почв по степени солонцеватости учитывается доля  $\text{Na}^+$  в составе обменных катионов (процент обменного натрия — exchangeable sodium percentage — ESP).

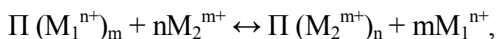
6. Состав обменных катионов и его ожидаемое изменение учитывается при составлении проектов промывок Засоленных почв и полива почв минерализованными водами.

7. Законы катионного обмена являются теоретической основой для некоторых видов химической мелиорации почв — известкования кислых почв и гипсования солонцов.



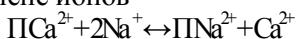
Катионный обмен — частный случай ионного обмена, под которым в химии понимают обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами.

Реакцию обмена катионов  $M_1^{n+}$  и  $M_2^{m+}$  формально можно записать так:

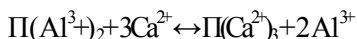


где П — почвенный поглощающий комплекс. Эта форма записи показывает, что составная часть почвы — ее поглощающий комплекс, обозначаемый символом П или ППК, отдает в раствор катионы в обмен на эквивалентное количество катионов другого рода.

Например, при обмене ионов



или



Материальным носителем катионообменной способности почв является ППК - *Почвенный поглощающий комплекс* — это совокупность минеральных органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью. Согласно определению в ППК входят и способные к обменным реакциям катионы; в противном случае этот комплекс не смог бы выделить в ходе реакции эквивалентное количество катионов в обмен на катионы почвенного раствора. Не все твердые фазы почв способны проявлять катионообменную способность. Практически не обладают обменной способностью такие минералы, как кварц; очень слабо проявляется это свойство вообще во фракциях механических элементов крупнее 0,002 - 0,005 мм. Главным образом способность к поглощению и обмену катионов сосредоточена в илистой фракции почв.

Те катионы, которые входят в состав ППК и могут быть замещены катионами другого рода при взаимодействии с нейтральными растворами солей, называют *обменными катионами*; в качестве синонима употребляется термин

*поглощённые катионы*. При характеристике ППК и обменных реакций часто используют термин *обменные основания* под которым понимают только обменные катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , тогда как в число обменных катионов входят, кроме того,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. Таким образом, обменные основания составляют только часть обменных катионов, хотя в большинстве степных и сухостепных почв весь фонд обменных катионов практически представлен обменными основаниями. Термин «обменные основания» нельзя признать удачным; основаниями, если пользоваться определением Бренстеда — Лоури, называют вещества, способные соединяться с ионами водорода. По Аррениусу, основание — вещество, повышающее в растворе концентрацию гидроксильных ионов. Основаниями, следовательно, являются не сами катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и т. д., а их гидроксиды. Однако в литературе по почвоведению прочно укоренилось понятие «обменные основания», и этим термином придется пользоваться, хотя терминологические неточности нередко приводят к неверной трактовке почвенно-химических процессов.

Важнейшей характеристикой почвенного поглощающего комплекса и почвы в целом является *ёмкость катионного обмена* (ЕКО).

Как синоним употребляют термин «ёмкость поглощения». Последний термин менее строгий, и поэтому его не следует рекомендовать для употребления в научно-исследовательской и производственной работе.

По К. К. Гедройцу, ёмкость поглощения определяется как сумма всех обменных катионов, которые можно вытеснить из данной почвы. Он считал, что для данной почвы это величина постоянная и может изменяться лишь с изменением природы самой почвы. Позже было установлено, что величина ЕКО существенно зависит от рН взаимодействующего с почвой раствора и несколько варьирует при замене одного вида насыщающего катиона на другой.

Мы будем понимать под емкостью катионного обмена общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой в обменном состоянии при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. Величину емкости выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы или ее фракции. Согласно правилам Международной системы единиц (СИ), величина ЕКО, выраженная в  $\text{сМ}(\text{p}+)\text{кг}^{-1}$  (сантимоль положительных зарядов в 1 кг почвы), численно совпадает с числом миллиграмм-эквивалентов на 100 г почвы.

Емкость обмена не следует отождествлять с *суммой обменных катионов*. Последняя определяется как общее количество катионов, вытесняемых из незасоленной и бескарбонатной почвы нейтральным раствором соли. Сумма обменных катионов характеризует природное состояние почвы, она может совпасть количественно с ЕКО, но может и существенно от нее отличаться. Поскольку ЕКО зависит, от рН, то для одной и той же почвы сумма обменных катионов может быть ниже, если почва имела кислую реакцию, а ЕКО — выше, если ее определяли с помощью буферного раствора при рН 8,2. Возможны и обратные зависимости.

Учитывая зависимость емкости обмена от рН и необходимость характеристики почвы не только в условно выбранном стандартном состоянии, но и в природной обстановке, следует различать три вида ЕКО.

Емкость катионного обмена зависит от механического состава почвы и строения веществ, входящих в состав почвенного поглощающего комплекса. Увеличение ЕКО в тяжелых по механическому составу почвах обусловлено не только нарастанием удельной поверхности, но и изменением природы слагающих различные фракции веществ.

Величина ЕКО зависит от числа отрицательных зарядов, приходящихся на единицу массы или поверхности ППК. Обменные катионы компенсируют отрицательный заряд, и в отсутствие внешнего электрического поля

каждая частица ППК электронейтральна. Отрицательные заряды на поверхности минеральных частиц возникают за счет несовершенства структурной решетки минералов, разорванных связей на сколах кристаллов, изоморфных замещений или адсорбции некоторых анионов на поверхности твердых частиц. Отрицательные заряды органической части ППК обусловлены присутствием в их составе ионогенных функциональных групп, в том числе карбоксильных групп  $\text{COOH}$  и фенольных гидроксидов.

В почвах обычно преобладают отрицательные заряды поверхности, но практически всегда присутствуют, хотя и в меньших количествах, положительные заряды, например за счет аминогрупп  $-\text{NH}_2$ , входящих в состав полипептидов и гуминовых кислот: положительные заряды характерны для поверхности гидроксидов  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$ , они возникают и на сколах кристаллов. Поэтому наряду с катионами почвы могут поглощать и обменивать анионы. В минералах монтмориллонитовой группы (сметкитах), слюдах и других 2:1 слоистых силикатах отрицательный заряд возникает за счет изоморфного замещения в октаэдрических и тетраэдрических слоях ионов  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  на ионы низкой валентности —  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Li}^+$ . В минералах типа монтмориллонита величина ЕКО отвечает с некоторым приближением - избытку отрицательного заряда. Входящий в гексагональные «пустоты» слюд ион  $\text{K}^+$  удерживается очень прочно и не вытесняется в обменных реакциях. Поэтому в слюдах и в слюдоподобных минералах ЕКО соответствует отрицательным зарядам, возникающим на сколах кристаллов или за счет дефектов кристаллической решетки. На сколах кристаллов слюд, полевых шпатов и других минералов заряд возникает за счет расположенных на поверхности и способных к диссоциации водородного иона гидроксильных групп алюмогидроксильных октаэдров. Кроме того, в результате выветривания на поверхности полевых шпатов формируются тонкие слои аморфных оксидов и гидроксидов  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$ , которые также обладают

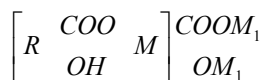
катионообменной способностью. Таким образом, механизмы связывания катионов в обменном состоянии разнообразны. Прочность связи обменных катионов с различными по происхождению и природе адсорбционными центрами неодинакова, и это ведет к тому, что законы обмена катионов в почвах не удается строго описать простыми уравнениями на основе закона действия масс. Число отрицательных зарядов, приходящихся на единицу массы отдельных компонентов ППК, можно рассчитать исходя из их структурных формул. Но для сложного комплекса веществ, часто с деформированными структурами, которыми представлен ППК, такой расчет невозможен. На практике эту величину находят экспериментально, приравнивая ее к числу компенсирующих заряд катионов, т. е. к емкости катионного обмена.

Емкость катионного обмена составляющих почву веществ меняется в очень широких пределах: практически от нуля (обломки кварца) до 500—900 мг-экв/100 г для гуминовых кислот. Величина емкости зависит от состава ППК. Каолинит, в зависимости от степени дисперсности, обладает емкостью от 2 до 15 мг-экв/100 г, галлуазит — от 15 до 30 мг-экв, монтмориллонит — от 70 до 150 мг-экв, а после растирания — до 200 - 250 мг · экв/100 г. Емкость иллита порядка 20—30 мг-экв/100 г, слюды — около 5—10 мг-экв на 100 г.

Наибольшей емкостью обладают гумусовые вещества, для которых особенно сильно выражена зависимость ЕКО от рН. В нейтральной и кислой средах в реакциях обмена участвует водород только карбоксильных групп. В щелочной среде диссоциируют также фенольные группы и некоторые другие гидроксилы, что резко увеличивает ЕКО. Надо иметь в виду, что карбоксильные группы гумусовых кислот неодинаковы. Константы диссоциации групп  $\text{COOH}$  зависят от их положения в молекуле и ближайшего окружения. Способность водорода карбоксилос к

диссоциации особенно сильно возрастает при наличии близко расположенных электроотрицательных заместителей. Часть групп COOH гумусовых кислот активно участвует в реакциях обмена катионов при pH 5—6; другие (более слабые) группы вступают в реакцию лишь при увеличении pH.

В обогащенных гумусом горизонтах почв величина ЕКО обусловлена в значительной мере органическими веществами. Органические и минеральные вещества почвы взаимодействуют между собой, компенсируя взаимно избыток зарядов. Гумусовые вещества обволакивают минеральные частицы, делая их поверхность недоступной для катионов раствора. Как показала Л. Н. Александрова, образование комплексных и адсорбционных соединений гумусовых кислот с катионами железа и алюминия и их гидроксидами снижает ЕКО. В комплексно-гетерополярных солях железа и алюминий входят в анионную часть молекулы и не участвуют в реакциях обмена; схематично такие соли, по Л. Н. Александровой, характеризуются общей формулой:



где R — остаток гумусовой кислоты, M —  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$ , а  $M_1$  — катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  или  $Al^{3+}$ .

В почвах емкость катионного обмена зависит от механического состава, преобладающей группы глинистых минералов и содержания гумуса.

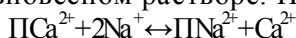
В гумусных и элювиальных горизонтах суглинистых дерново-подзолистых почв ЕКО колеблется от 5—7 до 15—20 мг-экв/100 г и преимущественно зависит от степени гумусированности. В иллювиальных горизонтах ЕКО повышена, что вызвано утяжелением

механического состава этих горизонтов. В песчаных и супесчаных почвах ЕКО падает до 1—5 мг-экв/100 г.

Емкость обмена серых лесных почв при близком механическом составе несколько выше, чем дерново-подзолистых почв. Наиболее благоприятно сочетание всех компонентов ППК в черноземах; в типичном черноземе ЕКО достигает 60—75 мг-экв/100 г. При движении от черноземов к югу емкость снова снижается до 20—30 мг-экв/100 г почвы.

### Селективность катионного обмена

Количественное соотношение между двумя любыми обменными катионами в ППК не равно отношению активностей (или концентраций) тех же катионов в равновесном растворе. При реакции обмена



это можно выразить неравенством:

$$\frac{[Ca_{П}^{2+}]}{[Mg_{П}^{2+}]} \neq \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}}$$

где индекс «П» обозначает катионы в составе ППК;  $a_{Ca^{2+}}$ ,  $a_{Mg^{2+}}$  -активности катионов в равновесном растворе. Это означает, что при равной активности катионов раствора один из них поглощается почвой в больших количествах и удерживается более прочно. Иными словами, почвы обладают способностью селективно (избирательно) поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода. Рассматриваемое явление можно выразить уравнением:

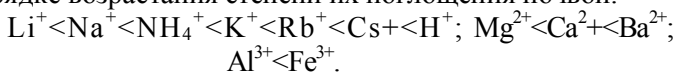
$$\frac{[Ca_{П}^{2+}]}{[Mg_{П}^{2+}]} \neq \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}}$$

где коэффициент пропорциональности  $K$  называется коэффициентом селективности. Он показывает характер распределения катионов между твердой частью почвы (ППК) и почвенным раствором. В общей форме коэффициент селективности можно записать так:

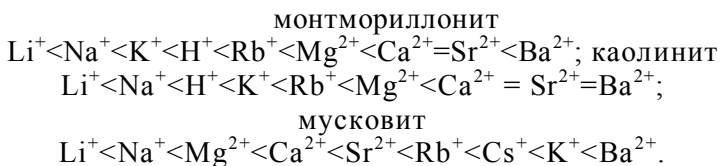
$$K = \frac{[M_1]_{a_{M_2}}}{[M_2]_{a_{M_1}}}$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — катионы 1-го и 2-го рода.

Селективность зависит как от свойств катионов, так и от химических особенностей компонентов ППК. В общем случае предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах — катионы с большей атомной массой. Это правило иллюстрируется следующими рядами катионов, расположенных в порядке возрастания степени их поглощения почвой:



Специфика почвенного поглощающего комплекса может изменить порядок расположения катионов в ряду поглощения, как это видно из следующих рядов поглощения на различных минералах (по П. Шахтштабелю):



В этих рядах начальные члены  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  и конечный —  $\text{Ba}^{2+}$  занимают постоянное место. Для монтмориллонита и каолинита расхождения рядов заключаются в положении  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$ , тогда как мусковит поглощает одновалентные



катионы  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{K}^+$  в большей степени, чем двухвалентные  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

Взаимодействие между отрицательными зарядами поверхности твердых частиц ППК и катионами можно рассматривать с чисто электростатических позиций; в этом случае следует ожидать в соответствии с законом Кулона, что сила взаимодействия будет нарастать при увеличении заряда катиона и уменьшении его радиуса. Это одна из причин преимущественного поглощения двух- и трехзарядных катионов. Но поскольку ионы в почвенном растворе гидратированы, то часто преимущество получают катионы с меньшей гидратационной оболочкой.

Не меньшую роль в селективности обмена играют свойства анионной части ППК. В качестве *адсорбционных центров* ППК выступают участки сколов кристаллов; обменные катионы входят в межpacketные промежутки глинистых минералов. Предпочтительнее удерживаются этими центрами те катионы, для которых радиус (с учетом гидратной оболочки) соответствует кристаллохимическим особенностям структур активных центров.

Активными центрами органической части ППК служат преимущественно кислые функциональные группы — карбоксильные и фенольные. Селективность поглощения катионов в этом случае обусловлена различной прочностью их связи с функциональными группами и зависит расположения последних в молекуле. Если фенольная и гидроксильная группа находятся в орто-положении, то они образуют прочные соединения с двух- и трехвалентными катионами; селективность поглощения последних, по сравнению с одновалентными катионами, нарастает. Тот же эффект проявляется при взаимодействии катионов с двумя рядом расположенными группами  $\text{COOH}$ , независимо от того, принадлежат они циклическим или алифатическим структурам. Избирательность к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , обусловленная пространственным расположением функциональных групп, иллюстрируется приведенной

выше схемой образования комплексно-гетерополярных солей. Селективность поглощения катионов нарастает с увеличением констант диссоциации кислот функциональных групп константы диссоциации повышаются, если соседний с функциональной группой атом углерода несет электроотрицательный заместитель. Нарастание окисленности органического вещества ППК и констант диссоциации приводит к тому, что предпочтительнее поглощаются поливалентные катионы, а щелочные и щелочноземельные катионы уступают место переходным металлам.

### Изотермы катионного обмена

Количественной характеристикой обмена катионов служат *изотермы катионного обмена* и соответствующие им уравнения изотерм катионного обмена.

Изотермой катионного обмена называется графическое изображение зависимости между составом обменных катионов в ППК и составом катионов равновесного раствора. Изотермы обмена обычно строят в следующих координатах: по оси ординат откладывают отношения количеств обменных катионов в почвенном поглощающем комплексе, а по оси абсцисс — отношения концентраций или активностей тех же ионов в равновесном растворе (рис.1).

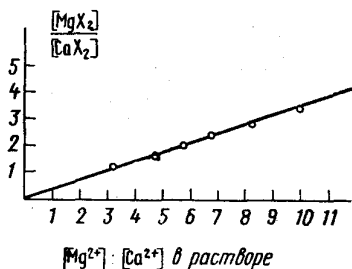


Рисунок 1 - Изотерма обмена ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>

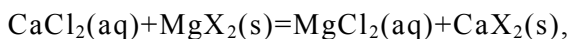
Уравнение, описывающее эту зависимость, называют *уравнением изотермы катионного обмена*.

Первое уравнение обмена в 1913 г. предложил Р. Ганс:

$$\frac{C_1'}{(S_0 - C_1')} = K \frac{C_1}{(S_0 - C_1)}$$

где  $C_1'$  — число мг-экв катиона в обменной форме (на 100 г почвы),  $C_1$  — его концентрации в равновесном растворе, в *mM*;  $C_a$  — общая концентрация катионов в растворе и  $S_0$  — емкость катионного обмена. Если в системе присутствуют катионы только двух видов, то  $S_0 - C_1$  отвечает концентрации катионов второго рода в растворе, а  $S_0 - C_1'$  — содержанию обменных катионов этого рода.

Аналогичную форму записи использовал Х. Керр (1928), опираясь на закон действия масс и считая, что активные массы компонентов в твердых фазах пропорциональны их общей массе в составе почвы. В простейшем случае реакция обмена равновалентных катионов записывается, по Керру, так:



где индекс аq означает равновесный раствор, s — твердую фазу, X соответствует одному эквиваленту почвенного поглощающего комплекса. Тогда константу реакции можно записать в виде:

$$K = \frac{[\text{MgCl}_2][\text{CaX}_2]}{[\text{CaCl}_2][\text{MgX}_2]},$$

а уравнение изотермы для ее графического изображения привести к следующему виду:

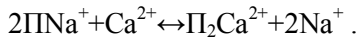
$$\frac{[\text{CaX}_2]}{[\text{MgX}_2]} = K \frac{[\text{MgCl}_2]}{[\text{CaCl}_2]}$$

Уравнение Керра соответствует закону действия масс, но с использованием концентраций вместо активностей компонентов. По данным Х. Керра, константа обмена ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  ( $K_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}}$ ) на пылевато-суглинистой почве имеет практически постоянное значение при изменении в растворе отношения  $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$  от 3,3 до 10,1. Построенная по этим данным изотерма обмена выражается прямой линией, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой равен константе уравнения катионного обмена.

Прямолинейность изотермы скорее идеальный случай, чем правило; строгое подчинение катионного обмена уравнению Керра возможно при благоприятных условиях: равные заряды обменивающихся катионов, сравнительно небольшие изменения соотношения катионов в растворе (от 3,3 до 10,1), близкие значения коэффициентов активности, не слишком тяжелый механический состав почвы.

Для разновалентных катионов, особенно при высокой селективности поглощения, и в широком диапазоне концентраций катионов раствора изотермы часто приобретают сложную криволинейную форму, которую с некоторым приближением можно описать уравнением параболы.

Первое термодинамическое описание катионного обмена предложил А. Венслоу. Реакция обмена разновалентных ионов, например  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , по Венслоу, записывается так:



а уравнение изотермы в виде:

$$\frac{(\dot{I}\text{Na}^+)^2}{(\dot{I}_2\text{Ca}^{2+})} = K \frac{a_{\text{Na}^+}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

где (PNa) и (PCa) — активности соответствующих компонентов ППК. Уравнение Венслоу может быть выведено строго термодинамически, но сложность его решения заключается в том, что активности компонентов ППК остаются неизвестными. Пытаясь обойти это затруднение, Венслоу вводит предположение о равенстве активностей обменных катионов их молярным долям:

$$(\dot{N}Na^+) = \frac{[\dot{N}Na^+]}{[\dot{N}Na^+] + [\dot{I}_2Ca^{2+}]} \text{ и}$$

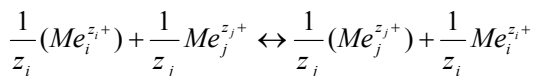
$$(\dot{I}_2Ca^{2+}) = \frac{[\dot{I}_2Ca^{2+}]}{[\dot{N}Na^+] + [\dot{I}_2Ca^{2+}]}$$

где квадратные скобки обозначают число молей катиона на единицу массы ППК. Это предположение справедливо только для идеальных гомогенных смесей; поэтому уравнение Венслоу фактически остается полуэмпирическим и не всегда подтверждается экспериментом. Отклонение экспериментальных данных от теоретических представлений привело к поиску более совершенных способов математического описания изотермы катионного обмена. Наиболее полную форму уравнения предложил Б. П. Никольский:

$$\frac{N_i^{\frac{1}{z_i}}}{N_j^{\frac{1}{z_j}}} = K \frac{C_i^{\frac{1}{z_i}} v_i^{\frac{1}{z_i}}}{C_j^{\frac{1}{z_j}} v_j^{\frac{1}{z_j}}} = K \frac{a_i^{\frac{1}{z_i}}}{a_j^{\frac{1}{z_j}}}$$

где  $N_i$  и  $N_j$  — количества обменных катионов  $i$ -того и  $j$ -того видов в ППК в мг-экв/100 г,  $z_i$  и  $z_j$  — их заряды,  $Y_i$  и  $Y_j$  — коэффициенты активности катионов в растворе,  $C$  — равновесная концентрация,  $a_i$  и  $a_j$  — активности тех же катионов в равновесном растворе. Это уравнение отвечает закону действия масс, но концентрации и активности катионов берутся в степенях, обратных их

зарядам, что соответствует записи обменной реакции в форме:



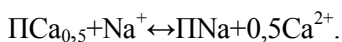
где Me — катион, а круглые скобки означают его нахождение в твердой фазе (использованы обозначения, принятые Б. П. Никольским).

Константа K в уравнении Б. П. Никольского есть не что иное, как коэффициент селективности.

Среди других способов описания изотермы обмена представляет интерес уравнение Е. Н. Гапона, которое для обмена ионов  $Ca^{2+}$ — $Na^+$  можно записать, используя те же обозначения, что и в уравнении Б. П. Никольского, в следующем виде:

$$\frac{N_{Ca^{2+}}}{N_{Na^+}} = K \frac{(C_{Ca^{2+}})^{1/2}}{C_{Na^+}}$$

Уравнение Гапона основано на предположении, что обмен катионов осуществляется по реакции:



Это уравнение основано на концентрациях, и в нем не принимаются во внимание заряды катионов в твердых фазах. Уравнение Е. Н. Гапона получило широкое распространение в мировой литературе благодаря относительно неплохому эмпирическому совпадению экспериментальных данных с результатами расчетов по этому уравнению. Сопоставление приведенных уравнений показывает, что их вид зависит от выбранного способа записи реакции обмена. При характеристике ионо-обменных смол принята запись по Б. П. Никольскому.

Предложено немало и весьма сложных по форме уравнений, учитывающих плотность зарядов в ППК, их

распределение в двойном электрическом слое, эффективные радиусы обменивающихся катионов и т. п. Однако все эти уравнения, как и приведенные выше, имеют ограниченное применение, и в большинстве случаев наблюдаются существенные расхождения между результатами опыта и теоретическим расчетом.

Расхождение теории и эксперимента проявляется особенно наглядно, когда обмениваются катионы с разными зарядами, а отношение активностей катионов в растворе меняется в широком диапазоне, охватывая практически весь аналитически доступный интервал величин.

Приложимость к почвам уравнений катионного обмена, основанных на простой записи закона действия масс, требует соблюдения ряда условий. В их число входят постоянство рН, обратимость реакций обмена, равноценность всех адсорбционных центров ППК в отношении прочности связи с катионами одного рода. Несоблюдение этих предпосылок и вызывает расхождение между теорией и экспериментом. Известно, что некоторые катионы, например  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , после вхождения в ППК частично переходят в необменное состояние (фиксируются кристаллической решеткой слоистых силикатов); это нарушает эквивалентность обмена. Прочность связи катионов зависит от порядка их введения в ППК; ранее введенные в ППК катионы удерживаются почвой прочнее, чем последующие порции. Очевидна также и неравноценность адсорбционных центров, рассмотренная выше в связи с селективностью обмена.

### **Катионный обмен и адсорбция**

При количественном описании явлений катионного обмена нередко употребляют уравнения изотерм адсорбции, например уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра и др. Иногда и само явление обмена рассматривают как один из видов адсорбции.

Сухие почвы обладают способностью адсорбировать различные газы и пары. Наиболее интенсивно происходит адсорбция молекул воды, которая описывается уравнением Брунауэра - Эммета - Теллера (изотерма БЭТ). В меньшей степени адсорбируются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Адсорбция воды, диоксида углерода и кислорода может сопровождаться химическим взаимодействием с компонентами твердых фаз почв (хемосорбция). Из растворов почвы адсорбируют нейтральные молекулы органических соединений, гумусовые вещества.

Адсорбцию вызывают молекулярные силы поверхности адсорбента. неполярные молекулы удерживаются за счет дисперсионных сил. Полярные молекулы (диполи, мультиполи) взаимодействуют с электростатическим полем поверхности адсорбента, что усиливает адсорбцию.

Одно из главных различий между адсорбцией и ионным обменом заключается в том, что обменные катионы являются обязательным компонентом ППК и могут быть только заменены на катионы другого рода, но не удалены вовсе. Попытка пространственного расчленения ППК на анионную часть и катионы привела бы к нарушению *принципа электронейтральности*. В противоположность этому поверхность адсорбента может быть полностью лишена молекул адсорбата. Общее содержание обменных катионов остается сравнительно постоянным (в пределах постоянства величины ЕКО), тогда как количество адсорбированного вещества является функцией активности адсорбата в объеме фазы. Иными словами, адсорбент и адсорбат могут существовать раздельно, тогда как ППК составляет единое целое.

В то же время количественные закономерности адсорбции и ионного обмена могут быть описаны сходными по форме уравнениями. Для описания изотерм адсорбции пользуются уравнением Фрейндлиха или уравнением Ленгмюра.



Опытные данные для адсорбции из растворов на пористых и порошкообразных адсорбентах хорошо подчиняются эмпирическому уравнению, выведенному

$$x = kc^{1/n}$$

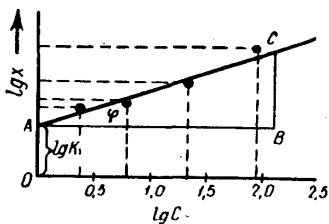
Фрейндлихом:

где  $x$  — количество адсорбированного вещества (в ммольх), отнесенное к единице массы адсорбента ( $\Gamma$ ),  $c$  — концентрация вещества в растворе после установления равновесия,

Из тангенса угла наклона  $\varphi$  прямой с осью абсцисс находим  $1/n$  а отрезок отсекаемой прямой на оси ординат соответствует  $\lg k$ . Показатель  $1/n$  для многих случаев равен приблизительно 0,33;  $k$  — соответствует количеству адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице (моль  $l$ ).

Уравнение Фрейндлиха применимо к случаям адсорбции недиссоциирующих или слабо диссоциирующих веществ, когда вещество адсорбируется в виде целых молекул (молекулярная адсорбция). Она зависит от природы растворенного вещества, строения и природы твердой поверхности и природы растворителя. Существует общее правило для молекулярной адсорбции: *чем лучше данный растворитель смачивает взятую твердую поверхность, тем меньше адсорбция молекул растворенного вещества из этого растворителя на данной поверхности и наоборот*. Поэтому неполярные гидрофобные адсорбенты — уголь, сажа — хорошо адсорбируют растворенные вещества из водных растворов; полярные гидрофильные адсорбенты (каолин, окись алюминия) лучше адсорбируют молекулы растворенного вещества из углеводородных растворителей. Молекулярная адсорбция обратима и всегда понижается с температурой.

а)



б)

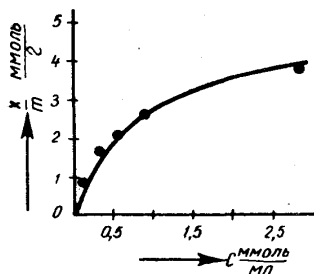


Рисунок 2 - а) изотерма адсорбции на твердом теле; б) графический расчет констант уравнения Фрейндлиха

Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции записывают в следующем виде:

$$Q = \frac{KC}{1 + KC} Q_{\max}$$

где  $Q$  — количество адсорбированного вещества на 1 г адсорбента,  $C$  — равновесная концентрация,  $K$  — константа равновесия,  $Q_{\max}$  — максимальное количество вещества, адсорбируемое адсорбентом, его сорбционная емкость.

Если числитель и знаменатель правой части уравнения разделить на  $K$ , получим:

$$Q = \frac{Q_{\max} C}{\frac{1}{K} + C} = \frac{Q_{\max} C}{A + C}$$

Уравнение Ленгмюра записывают и в несколько иной форме:

$$\theta = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{a}{a_M} = \frac{C}{A + C}, \text{ или } a = \frac{a_M C}{A + C}$$

где  $\theta$  — доля заполнения поверхности адсорбента адсорбатом,  $a$  — поверхностная концентрация

заполненных адсорбционных мест и  $\alpha_m$  — общее число адсорбционных мест на поверхности адсорбента.

Графическое выражение уравнения Ленгмюра (рис.3) показывает, что адсорбция стремится к некоторому предельному значению

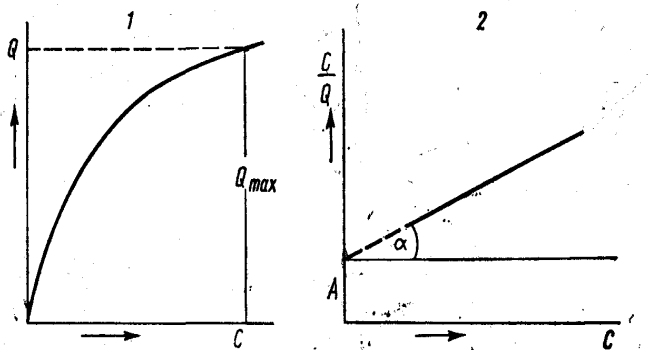


Рисунок 3 - Изотермы адсорбции (по Ленгмюру): 1 – обычная форма уравнения, 2 – линейная форма

Уравнение Ленгмюра можно преобразовать в линейную форму:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K} + \frac{1}{Q_{\max}} C.$$

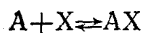
При графическом построении последнего выражения (рис. 3,2 ) отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $A = \frac{1}{Q_{\max} K}$  а тангенс угла наклона прямой равен  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{Q_{\max}}$ .

Это позволяет найти максимальную адсорбцию (адсорбционную емкость мономолекулярного слоя) и константу равновесия адсорбции  $K$ .

Уравнение Фрейндлиха и уравнение Ленгмюра используются в почвоведении для описания поглощения почвой нейтральных молекул и частиц, несущих электрический заряд. Соответствующие примеры будут

приведены при рассмотрении органоминеральных взаимодействий и химии отдельных элементов в почвах. Однако следует иметь в виду, что формальное подчинение какого-либо процесса одному из этих уравнений не позволяет еще делать выводы о механизмах взаимодействия. В тех случаях, когда количество одного из реагирующих компонентов ограничено (как в случае адсорбционной емкости), количество продукта реакции нарастает по кривой, сходной с изотермой адсорбции. Например, так происходит реакция осаждения соли со сравнительно высоким произведением растворимости.

Уравнение Ленгмюра можно рассматривать как частный случай закона действия масс, когда свободные адсорбционные центры А взаимодействуют с адсорбатом X, образуя адсорбционное соединение



Константа этой реакции записывается так:

$$K = \frac{[AX]}{[A][X]}$$

Если обозначить  $[AX]=a$  (как в приведенном выше уравнении Ленгмюра),  $[X]=C$ , общее число адсорбционных мест  $\alpha_m$ , то  $[A] = \alpha_m - a$  и

Преобразуя, получим:

$$K = \frac{a}{(\alpha_m - a) \cdot C}$$

$$a = K(\alpha_m - a) \cdot C = K\alpha_m C - KaC,$$

$$a(1 + KC) = K\alpha_m C.$$

После простого преобразования получим уравнение Ленгмюра:

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

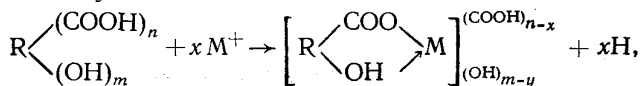
Отсюда следует, что уравнение Ленгмюра — частный случай закона действия масс. Это поясняет, почему адсорбционные процессы и ионный обмен описываются сходными по форме уравнениями.

К уравнению Ленгмюра легко привести и уравнение Керра, если считать, что почвой поглощается только один катион из раствора,  $g$  концентрация второго катиона, находящегося в избытке, в ходе реакции практически не меняется.

Поэтому в зависимости от поставленной задачи реакцию поглощения или обмена катионов почвами можно описать с той или иной степенью приближения различными уравнениями. Но решить задачу о механизмах взаимодействия и типах связи только на основе уравнения изотермы практически невозможно.

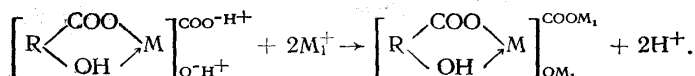
### Сорбция тяжелых металлов почвой

Органическое вещество почв специфически адсорбирует многие поливалентные металлы, образуя соединения координационного типа. По мнению Александровой Л.Н., взаимодействие металла с гумусовыми кислотами приводит к образованию комплексной соли, в которой металл входит в анионную часть молекулы:



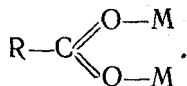
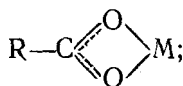
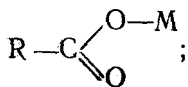
где,  $M - \text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$  или  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ .

Такое комплексное соединение обладает свободными карбоксильными и фенольными группами и поэтому может вступать в дальнейшую реакцию образования простых гетерополярных солей:



Здесь  $M_1$  обозначает катионы сильных оснований  $Na^+$ ,  $K^+$ , а также катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .

Взаимодействуя с гумусовыми кислотами, тяжелые металлы могут связываться с органическим веществом тремя путями:



Определенные органоминеральные соединения некоторых металлов могут обладать высокой подвижностью и в виде таких комплексов хорошо мигрируют с почвенной влагой и могут поступать в растения. Необходимо отметить, что органическое вещество – лучший сорбент ТМ по сравнению с минеральными коллоидами, особенно в кислой среде. Способность органического вещества почвы поглощать катионы и анионы ТМ неодинакова для разных элементов. Гуминовые кислоты органического вещества избирательно взаимодействуют с некоторыми катионами тяжелых металлов, в частности по абсолютным величинам поглощения их располагают в ряд:  $Pb > Cu > Zn > Cd$ . По типу взаимодействия с гуминовыми кислотами свинец и медь близки друг к другу и значительно отличаются от цинка и кадмия, которые также схожи между собой.

Свинец склонен к комплексообразованию со многими органическими лигандами. Степень его закомплексованности достигает 80%. Более прочные многоядерные комплексы свинец образует с фульвокислотами, являющимися составной частью гумусовых веществ почв. Их устойчивость определяется величиной рН среды. Так, при рН 3 фульвокислотный комплекс свинца менее прочен по сравнению с фульвокислотными комплексами меди и цинка, но более

прочен по сравнению с кадмием. При pH 4 устойчивость комплексов возрастает в ряду  $Cu > Pb > Zn > Cd$ , а при pH 5 – в ряду  $Pb > Cu > Zn > Cd$ . Органическое вещество почв более селективно к ионам меди, чем к другим двухзарядным катионам. Тот же автор обнаружил, что максимальное поглощение меди органическим веществом достигается при pH около 7. Органические комплексные соединения составляют 28-99 % общего растворимого цинка при его содержании в почвенных растворах менее 0,2 мг/л. В гумусовом горизонте наиболее богатых гумусом почв – черноземов – содержание цинка в адсорбционных комплексах с нерастворимыми компонентами органического вещества достигает 25%.

Согласно современным представлениям гумусовые кислоты относятся к полиэлектролитам, характеризующимся широким спектром протонности и разнообразием функциональных групп, включающих донорные атомы O, N и частично S. Во взаимодействии с ионами металлов они проявляют свойства, характерные полидентатным макромолекулярным лигандам. Связи металл-лиганд могут варьироваться от простой электростатической нейтрализации до образования внутри- и межмолекулярных мостиков. При этом имеет место уменьшение конформационной гибкости макромолекул, пространственное структурирование их совокупностей, которое нередко приводит к вытеснению значительной части воды, входящей в исходные структуры, и к высокой степени межмолекулярной сшивки.

В природных условиях гуминовые кислоты, как правило, входят в состав продуктов их взаимодействия с кристаллическими и аморфными минералами. Эти соединения называют «адсорбционными» комплексами, «глино-минеральными» комплексами или «минералоорганическими» соединениями. Они образуются в результате сочетания межмолекулярных связей (собственно адсорбция), а также за счет ионных или донорно-акцепторных связей (хемосорбция).

В почвах гуминовые вещества не могут рассматриваться как смесь множества независимых индивидуальных соединений. Они представляют собой невалентно- и валентносвязанную совокупность, входящую в качестве составной части в пространственно структурированные системы, куда включены тонкодисперсные вторичные минералы и ионы двух- и поливалентных металлов. Эти системы обособлены от среды и взаимодействуют с компонентами среды как единое целое. С учетом развитой поверхности межфазного контакта имеются основания считать, что эти полифункциональные структуры способны оказывать существенное влияние на граничные слои контактирующего водного раствора электролита, что, в свою очередь, находит отражение в межфазном распределении микроэлементов.

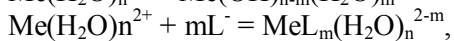
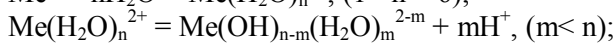
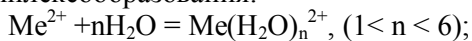
Для характеристики количественных закономерностей ионообменной сорбции предложено значительное число эмпирических и теоретически выведенных уравнений, отражающих функциональную зависимость поглощения катионов от их равновесной концентрации в растворе. Большинство из этих уравнений может быть приведено к виду уравнения закона действующих масс. В одних случаях было установлено строгое подчинение ионообменных реакций этому закону, в других – коэффициенты ионного обмена являлись величинами переменными. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными обнаружено при использовании изотермы сорбции.

Для изучения поглощения тяжелых металлов почвами предложена модель взаимодействия ионов металлов с обменными центрами ППК, в основу, которой положен принцип частичной нейтрализации катиона фиксированным анионом, а также модели, в которых взаимодействие катиона с поверхностью твердой фазы рассматривается как процесс образования поверхностных комплексов. Известны также модели, объединяющие закон действующих масс с законом Фрейндлиха. В



данном случае узкому интервалу концентрации отвечает соотношение содержаний обменивающихся ионов, соответствующие классической схеме парного обмена. Интересна также модель Дубинина-Радушкевича, допускающая формирование нескольких адсорбционных слоев на поверхности почвенных частиц, тогда как модель Ленгмюра – только образование монослоя. Однако в ряде случаев ни одна из моделей не в состоянии удовлетворительно описать изотермы адсорбции, поэтому их можно охарактеризовать только “по частям”, используя для каждого фрагмента свое уравнение ионного обмена или адсорбции. Принято считать, что подобная форма кривых соответствует обмену на нескольких типах обменных центров.

В равновесном растворе поведение катионов ТМ определяет процессы гидратации, гидролиза и комплексообразования:



где  $\text{Me}^{2+}$  - катион двухвалентного металла,  $\text{L}^-$  - однозарядный анион (лиганд).

Поскольку гидратация связана с присоединением нейтральных молекул воды к катионам в растворе и в обменной фазе, то она может влиять существенным образом на формы изотерм ионного обмена. Это связано, прежде всего, с воздействием гидратации на селективность обмена. При этом три основных фактора оказывают влияние на селективность обмена: 1) энергетические затраты на трансформацию гидратных оболочек адсорбируемых и десорбируемых катионов; 2) изменение состояния матрицы обменника при изменении его набухаемости вследствие изменения состава обменных катионов; 3) ситовый эффект.

В результате адсорбции гидратированных катионов почвы образуются как внешне-, так и внутрисферные поверхностные комплексные соединения. Образованию последних способствует присутствие на поверхности

почвенных частиц функциональных групп основной природы, как это показано в таблице.

Таблица

Поверхностные функциональные группы ППК

Функциональные группы ППК	Тип диссоциация	pK	pH диссоциация	Тип обменника
SO <sub>3</sub> H	H <sup>+</sup>	< 1	1-14	Сильнокислотн.
SiOOH	H <sup>+</sup>	4-5	4-14	Среднекислотн.
R <sub>2</sub> POOH	H <sup>+</sup>	4-5	4-14	Среднекислотн.
-R-PO(OH) <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	4-5	4-14	Среднекислотн.
-COOH	H <sup>+</sup>	5-9	5-14	Слабокислотн.
=COH(фенолы)	H <sup>+</sup>	5-9	5-14	Слабокислотн.
=AlOH	OH <sup>-</sup>	не опр.	не опр.	Слабокислотн.
=FeOH	OH <sup>-</sup>	не опр.	не опр.	Слабокислотн.
R <sub>3</sub> NOH	OH <sup>-</sup>	< 1	10-14	Сильноосн.
RNH+H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	3-5	8-9	Среднеосн.
R <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	3-5	8-9	Среднеосн.
NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	6-9	8-9	Слабоосн.

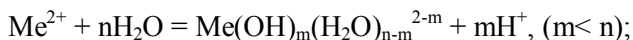
Из таблицы видно, что на поверхности почвенных частиц находятся функциональные группы различной химической природы. Их кислотноосновные свойства изменяются в широких пределах – от сильных кислот (сульфогруппы) до сильных оснований (амино- и сульфгидрильные группы). Кислотные и основные свойства этих групп корректируются их положением на поверхности почвенных частиц (плоскость, грань, угол) и ближайшим окружением. Таким образом, реализация того или иного механизма взаимодействия гидратированных катионов с поверхностью почвенных частиц в значительной степени зависит от состава поверхностных функциональных групп.

Изменение pH почвенных ионообменных систем в результате ионообменной адсорбции катионов ТМ объясняется по-разному: гидролизом катионов ТМ и адсорбцией гидролизованных форм, коадсорбцией OH<sup>-</sup> - групп при поглощении катионов ТМ, вытеснением в

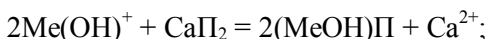
раствор ранее адсорбированных ионов водорода. Эти механизмы в настоящее время изучены крайне плохо.

Вместе с тем, обмен с участием гидролизированных форм металлов также является сложным процессом и включает несколько элементарных реакций:

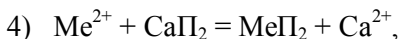
1) гидролиз катионов ТМ в растворе:



2) обмен с участием гидролизированных форм ТМ:



3) обмен с участием свободных катионов ТМ:



5) с участием образовавшихся в результате гидролиза протонов:



Возможен и другой вариант обмена, когда гидролиз катионов осуществляется непосредственно в ходе акта обмена гидратированных ионов:



При этом протоны, образующиеся в результате гидролиза, также вступают в ионный обмен и частично выводятся из реакционной сферы. В результате бинарный процесс переходит в трехионный, нарушается формальная стехиометрия обмена, что не учитывается существующими количественными теориями ионного обмена.

Очевидно, что строгое описание поглощения катионов ТМ почвами за счет ионообменных механизмов, адекватное реально протекающим в почвах ионообменным процессам, невозможно из-за отсутствия точных количественных данных об их вкладах в совокупный процесс, имеющий место в реальных условиях. В то же время необходимость количественного описания перераспределения ТМ между почвенным раствором и ППК очевидна, так как без знания подобных

зависимостей невозможно моделирование более сложных почвенных процессов, которые определяют поведение и функции ТМ в экосистемах в целом.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### РАБОТА № 1

#### Измерение адсорбции уксусной кислоты на поверхности животного угля

**Цель работы.** 1. Наблюдать адсорбцию на границе жидкой и твердой фаз. 2. Построить изотерму адсорбции. 3. Найти значения  $a$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха.

**Принадлежности для работы.** Шесть колб на 250 мл с корковыми пробками; шесть конических колб на 150 мл; пипетка на 50 мл; пипетка на 25 мл; пипетка на 10 мл; пипетка на 5 мл; бюретка на 50 мл с делениями в 0,1 мл; шесть воронок для фильтрования; фильтровальная бумага; животный уголь; растворы: 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 0,1 н.  $\text{NaOH}$ , фенолфталеина (индикатор).

#### Описание работы

**Опыт.** Разбавлением 2 н. раствора уксусной кислоты приготавливают в шести колбах растворы примерно следующих концентраций и в количествах, указанных в таблице.

	1	2	3	4	5	6
Количество раствора, мл.	150	150	150	125	110	105
Нормальн.	← 0,012	← 0,025	← 0,05	← 0,1	← 0,2	← 0,4

Точное содержание уксусной кислоты определяют титрованием 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  (индикатор — фенолфталеин), причем из колб № 1, 2 и 3 пипеткой отбирают по 50 мл, из колбы № 4—25 мл, из колбы № 5—10 мл и из колбы № 6—5 мл раствора. Таким образом, во всех колбах остается по 100 мл раствора. В каждую колбу вносят по 3 г животного угля, затем тщательно взбалтывают все колбы в течение 10 мин. Отфильтровывают отдельно содержимое каждой колбы через бумажные фильтры. Отобрав из

фильтратов пробы пипеткой в таких же количествах, какие были взяты для первоначального титрования, определяют титрованием количества уксусной кислоты. Разность между результатами первого титрования и второго (после пересчета на 100 мл) дает количество уксусной кислоты  $x$ , поглощение 3 г угля из 100 мл раствора.

Титрованием раствора уксусной кислоты до добавления угля определяют ее первоначальную концентрацию  $c$  в пересчете на миллилитры 0,1 н. раствора едкого натра, а титрованием фильтрата — ее концентрацию  $C_1$  после адсорбции:

$$X = C - C_1$$

Результаты наносят на график, причем по оси абсцисс наносят значение  $c_1$  а по оси ординат значение  $x/m$ , где  $m$  — масса поглотителя. Полученная кривая есть изотерма адсорбции. Для графического определения значения  $a$  и  $n$ , как было указано выше, откладывают по оси абсцисс значения  $\lg C_1$ , но оси ординат  $\lg x/m$ . Найденные точки должны лежать на прямой линии.

Измеряют величину тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс, что дает величину  $n$ ; расстояние точки пересечения прямой с осью ординат от начала координат соответствует значению величины  $\lg a$ .

### **Контрольные вопросы**

1. Какие явления называются сорбцией?
2. Какая разница между адсорбцией и абсорбцией?
3. От каких факторов зависит адсорбция?
4. Где находят практическое применение адсорбция и капиллярная конденсация?

Форма записи результатов наблюдений

№ колбы	Прибл конц.	C	C <sub>1</sub>	$\frac{C}{C_1} = X$	x/m	lg c <sub>1</sub>	lg x/m
1							
2							
3							
4							
5							
6							

**Отчет о работе. 1.** Вычертить по полученным данным график изотермы адсорбции. **2.** Вычертить логарифмический график и по нему определить значение  $n$  и  $\lg a$ .

### Контрольные вопросы

1. Что нужно сделать для того, чтобы обычные угли превратить в активированные?
2. Какие требования предъявляют к активированным углям, применяемым для улавливания паров бензола, поглощения красителей из растворов и поглощения отравляющих веществ?
3. Почему по теплоте смачивания можно судить об активности углей?

## РАБОТА № 2

### Вытеснение с поверхности поглотителя одного вещества другим и влияние растворителя на адсорбцию

Адсорбция зависит не только от природы поглотителя, но и от природы поглощаемого вещества. Когда в растворе содержится не одно, а несколько веществ, то они будут адсорбироваться поглотителем в соответствии с их адсорбционной способностью. Однако если сначала адсорбируется одно адсорбционно-активное вещество, а затем в раствор добавляют другое, более адсорбционно-активное, то происходит вытеснение первого вещества вторым. При этом соотношение количества адсорбированных поглотителем веществ будет соответствовать их адсорбционной активности. Например, катионы тяжелых металлов адсорбируются лучше, чем катионы такой же валентности легких металлов.

На адсорбцию из растворов сильных электролитов влияют знак и число свободных ионов. Адсорбция называется эквивалентной, если адсорбируется одинаковое число положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов. Но адсорбция может быть обменной; она наблюдается в тех случаях, когда ион одного знака заряда адсорбируется лучше, чем ион с противоположным знаком. При этом сохранение электронейтральности достигается тем, что из поглотителя вытесняется в раствор электролита эквивалентное число ионов с зарядами того же знака, как у адсорбируемых ионов.

Типичным примером адсорбентов, проявляющих обменную адсорбцию, могут служить природные цеолиты (водные алюмосиликаты натрия и кальция) или искусственные пермутиты того же состава. Они хорошо поглощают ионы кальция и магния, выделяя в раствор эквивалентное количество ионов натрия. Это свойство цеолитов и пермутитов широко используют для уменьшения так называемой жесткости воды. Так, например, обменную адсорбцию применяют в котельном хозяйстве, где во избежание образования накипи в паровых котлах



необходимо устранять соли кальция, вызывающие жесткость воды, в технологии крашения и т. д.

**Цель работы. 1.** Наблюдать адсорбцию из растворов смеси веществ. **2.** Сравнить различную адсорбируемость катионов тяжелых и легких металлов.

**Принадлежности для работы.** Штатив с кольцами и лапками; штатив для пробирок; шесть пробирок, из них две с корковыми пробками; аптекарские весы на 20 г с разновесами; шесть конических колб на 200—300 мл; три конические колбы на 100 мл; промывалка с дистиллированной водой; бюретка на 25 мл с делениями в 0,1 мл; пипетки на 20, 10 и 2 мл; три воронки диаметром 5—7 см; фильтровальная бумага, восковой карандаш для стекла, белые шерстяные нитки.

Животный уголь; ацетон; растворы: 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 0,1 н. и 2 н.  $\text{NaOH}$ ; 0,1 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 0,02 н.  $\text{CaCl}_2$ ; 0,1 н.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 0,05-процентный  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 2-процентный спиртовой раствор фенолфталеина; раствор фуксина и эозина; 0,05-процентный раствор метиленового синего; каолин (глина); этиловый спирт.

### Описание работы

**Опыт 1. Вытеснение с поверхности адсорбента одного вещества другим.** В три конические колбы на 200—300 мл, перенумерованные восковым карандашом, наливают пипеткой по 20 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты. В колбы 1 и 2 добавляют по 20 мл дистиллированной воды, а в колбу 3—20 мл ацетона. Колба 1 — контрольная. В колбы 2 и 3 вносят точно по 1,0 г животного угля и взбалтывают жидкость в каждой колбе в течение 5 мин.

За первыми тремя колбами ставят предварительно перенумерованные три такие же колбы с воронками и сухими фильтрами и отфильтровывают в них содержимое колб первого ряда (из первой колбы в первую, из второй во вторую и т. д.). Убирают первые три колбы в сторону, на их место ставят три маленькие колбы (1, 2, 3) и пипеткой переносят в них по 10 мл фильтратов в том же порядке (из первой в первую и т. д.). Наливают в бюретку 0,1 н. раствор едкого

натра. В каждую из трех колб с фильтратами вносят по две капли фенолфталеина и титруют уксусную кислоту.

Отмечают число миллилитров раствора едкого натра, пошедшее на каждое титрование.

Форма записи результатов наблюдений

Содержимое колб	№ колбы		
	1	2	3
Взято 0,1 н. раствора уксусной кислоты, <i>мл</i>	20	20	20
Добавлено воды, <i>мл</i>	20	20	
Добавлено ацетона, <i>мл</i>	--	--	--
Внесено в раствор угля, <i>г</i>			
Израсходовано на титрование 0,1 н. раствора едкого натра, <i>мл</i>	--	-	20
Число <i>мл</i> 0,1 н. раствора едкого натра, отвечающее адсорбированной углем кислоте (по разности между первой и остальными колбами)		1	
Количество адсорбированной уксусной кислоты в колбах 2 и 3 (за 100% принимается число миллилитров едкого натра, пошедшее			1

**Опыт 2. Адсорбция из растворов, содержащих ионы кальция и свинца.** В две пробирки наливают до половины их 0,05-процентный раствор нитрата свинца. В одной из них раствором  $K_2Cr_2O_7$  осаждают желтый  $PbCrO_4$ . Во вторую пробирку прибавляют около 1 г активированного угля и закрывают ее пробкой; после 3-минутного встряхивания отфильтровывают раствор в чистую пробирку и убеждаются (проба с  $K_2CrO_4$ ) в отсутствии ионов  $Pb^{2+}$  в растворе.

В две другие пробирки наливают до половины 0,02 н. раствор нитрата кальция. В отсутствие активированного угля ионы кальция обнаруживают реакцией с оксалатом аммония; после обработки раствора активированным углем ионов кальция не окажется.

**Опыт 3. Влияние растворителя на адсорбцию** (избирательность адсорбции). В одну пробирку приливают 5 мл слабоокрашенного водного раствора фуксина, в другую — 5 мл также слабоокрашенного спиртового раствора фуксина, вносят по 0,1 г угля (порошка), взбалтывают и фильтруют. Из спиртового раствора фуксин не адсорбируется.

**Опыт 4. Избирательная адсорбция кислых и основных красок каолином.** В пробирку вливают по 2 мл разбавленных растворов эозина (или флюоресцеина) и метиленового синего, вносят около 0,2 г каолина, взбалтывают и фильтруют. Метиленовый синий адсорбируется, а эозин (или флюоресцеин) не адсорбируется каолином.

**Опыт 5. Окрашивание шерсти.** В три пробирки приливают по 5 мл 0,05-процентного раствора метиленового синего, во вторую из них прибавляют 5 капель 2 н. Раствора HCl и в третью — 5 капель 2 н. раствора NaOH. В каждую пробирку вносят несколько белых шерстяных ниток, оставляют на 20—30 мин, после чего сливают растворы и тщательно промывают нитки холодной водой. Шерсть интенсивно окрасилась в щелочном растворе, слабо — в нейтральном и не окрасилась в кислом. Какой электрический заряд имеет шерсть (белок) в кислом и щелочном растворах? Окрасится ли шерсть в кислом или щелочном растворе кислой краской, например эозином? Проверьте.

**Отчет о работе.** Записать по указанной форме результаты опыта.

### Контрольные вопросы

1. Объяснить, почему в опыте 1 при одинаковой концентрации уксусной кислоты процент адсорбированной кислоты в колбах 2 и 3 различен.

2. Почему эозин не адсорбируется, а метиленовый синий адсорбируется каолином?

3. Дать объяснение, почему фуксин адсорбируется из водного раствора и не адсорбируется из спиртового.

4. Чем объяснить окрашивание шерсти в щелочном и нейтральном растворах, в то время как в кислых растворах она не окрашивается?

### РАБОТА № 3

#### Ионнообменная адсорбция

При адсорбции из растворов электролитов наряду с поглощением нейтральных молекул наблюдается и адсорбция ионов, находящихся в растворе, например краситель метиленовый синий, основной по своим химическим свойствам, у которого положительно заряженный ион адсорбируется преимущественно на электроотрицательных (кислотного характера) адсорбентах, в частности на силикагеле, а отрицательный ион — ион хлора — остается в растворе. Для компенсации заряда этого аниона из силикагеля переходит в раствор ион натрия, всегда содержащийся в небольшом количестве в силикагеле. Такая избирательная адсорбция одинаковых ионов растворов электролита, сопровождающаяся одновременно вытеснением соответствующего иона из адсорбента, называется *обменной*, *полярной* или *ионообменной*. При обменной адсорбции происходит обмен ионами в эквивалентных количествах, благодаря чему электронейтральность растворов остается ненарушенной. По этой же причине электронейтральность остается ненарушенной и на поверхности адсорбента. Обменная адсорбция протекает более медленно, чем обычная.

Явление обменной адсорбции играет важную роль в процессах, происходящих в почвах, и также в химической технологии. Так, например, пермутиты и природные цеолиты (водные алюмосиликаты натрия) применяют для очистки воды (умягчения). Они поглощают из воды ионы кальция и магния, отдавая ей эквивалентное количество ионов натрия, и тем самым уменьшают ее жесткость.

Если при обменной адсорбции адсорбент взамен адсорбированного катиона или аниона соли отдает ион водорода или гидроксила, то раствор, соответственно, приобретает кислую или щелочную реакцию. Такая обменная адсорбция называется *гидролитической*. Ионообменная адсорбция представляет большой практический интерес для поглощения ионов из раствора электролитов, а также разделения их сложных смесей.

В зависимости от того, происходит ли обмен катионами или анионами, различают *катионообменную* или *анионообменную* сорбцию. В настоящее время известно сравнительно большое число веществ, обладающих свойствами обмена либо катионов, либо анионов. Ввиду большой практической важности ионообменной адсорбции наша промышленность изготавливает специально так называемые ионообменные смолы, при помощи которых можно изменить состав ионов исследуемого раствора. Ионообменные смолы, или иониты, разделяют на две группы: *катиониты*, обладающие свойством обменивать свои катионы на катионы солей, и *аниониты*, обменивающие собственные анионы на анионы солей, присутствующие в растворе. Катионы содержат в своем составе активные кислотные группы типа:



Водород этих групп способен к обмену на другие катионы.

Сущность катионного обмена можно выразить следующей схемой:

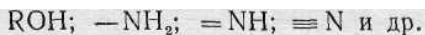


б) с солью



а) со щелочью

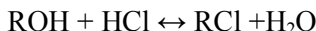
где R — сложный анион синтетической смолы, причем, чем выше положительный заряд иона, тем лучше он поглощается катионитом. Аниониты имеют в своем составе активные основные группы:



Механизм обмена анионов на этих смолах еще достаточно не изучен. Видимо, обменными анионами могут быть ионы гидроксила, образующиеся на поверхности смолы в процессе ее гидратации.

В общей форме сущность анионного обмена представляет собой:

а) с кислотой



б) с солью



Обычно катионообменные смолы получают путем конденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом. Готовые катиониты представляют собой черные или темно-бурые зернистые вещества с диаметром зерен от 0,5 до 2 мм.

Анионообменные смолы синтезируют путем конденсации анилина и п-фенилендиамина с формальдегидом, а также путем конденсации мочевины с формальдегидом.

Перед использованием ионообменные смолы предварительно обрабатывают. Обработка их заключается в том, что катиониты заливают дистиллированной водой и оставляют на одни-двое суток для набухания, затем воду удаляют, набухшую смолу заливают 2 н. раствором соляной кислоты и оставляют с кислотой на одни сутки, после чего

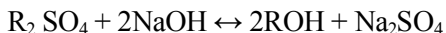
сливают кислоту и промывают зерна смолы до нейтральной реакции (проба с метиловым оранжевым). В результате такой обработки получают Н-форму катионита.

Аниониту также дают набухнуть в воде одни-двое суток, после чего, удалив воду, заливают эту смолу 1 н. раствором едкого натра и оставляют стоять на одни сутки, обмывают зерна анионов водой до нейтральной реакции (проба с фенолфталеином). Таким образом, получают ОН-форму анионита.

Катиониты или аниониты, однажды использованные для адсорбирования какого-нибудь иона, подвергают регенерации. Регенерация катионита состоит в пропускании через него 2 н. раствора соляной (или серной) кислоты. Так, например, если катиониты ранее адсорбировали катионы кальция, то регенерацию его можно изобразить схемой:



Восстановление анионита заключается в обработке его 1 н. раствором щелочи. Так, например, если анионит ранее поглотил ионы  $SO_4^{2-}$ , то регенерацию его щелочью можно представить схемой:



Ионообменную адсорбцию применяют в качественном и количественном химическом анализе для разделения ионов или их концентрации, для умягчения, химической очистки и опреснения воды.

В биологии ионный обмен используют для разделения органических кислот, аминокислот и углеводов или выделения витаминов и антибиотиков, для очистки ферментов и других веществ.

**Цель работы.** Изучить ионообменную адсорбцию и ознакомиться с некоторыми ионообменными смолами.

**Принадлежности для работы.** Катионит в Н-форме (например, СБС, КУ-2 и др.); анионит в ОН-форме (АН-1 или АН-2Ф и др.); 5-процентный раствор NaCl; 5-процентный раствор  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; индикаторы

(метиловый оранжевый, фенолфталеин); дистиллированная вода; вата; две бюретки с кранами, укрепленные в штативах; два стакана; штатив с четырьмя пробирками; пипетка на 10 мл.

### **Описание работы**

#### **Опыт 1. Знакомство с различным характером обмена у катионитов и анионитов.**

*Приготовление катионитной и анионитной колонок.* Бюретки с кранами на 50 мл закрепляют в штативе, в узкую часть бюретки помещают тампон ваты, а затем бюретку заполняют суспензией катионита. Слегка постукивая по бюретке, добиваются того, чтобы слой катионита в ней уплотнился и образовал колонку высотой 20 см. После этого открывают кран и сливают лишнюю воду с таким расчетом, чтобы мениск воды был на уровне самого верхнего деления колонки. Таким же образом готовят анионитную колонку. Под обе бюретки подставляют чистые стаканы. В каждую из бюреток наливают по 10 мл 5-процентного раствора хлорида натрия, открывают краны и медленно, по каплям пропускают жидкость через смолу в стаканы. Когда мениск жидкости в бюретках опустится до слоя ионитов, краны закрывают. Затем промывают смолы, приливая в каждую бюретку по 10 мл воды. Из стаканов отбирают пробы того и другого фильтратов и испытывают их на присутствие соответствующих ионов. Фильтрат, полученный в результате пропускания раствора хлорида натрия через катионит, оказывается кислым, что указывает на поглощение катионов натрия, вместо которых в раствор переходят ионы водорода:

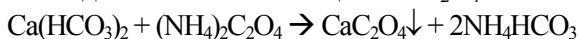


Фильтрат, полученный пропусканием раствора хлорида натрия через анионит, оказывается щелочным, так как анионит поглощает анионы хлора и отдает в раствор анионы гидроксидов:

**Опыт 2. Обессоливание воды** (деминерализация). В две пробирки наливают по 3—5 мл водопроводной воды. В



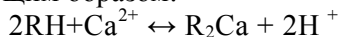
одну из них наливают раствор оксалата аммония; выпадает белый осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :



В другую пробирку наливают несколько капель раствора нитрата серебра. Образование осадка хлорида серебра указывает на наличие в воде ионов хлора  $\text{Cl}^-$

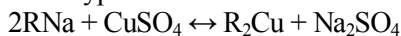
Приготавливают две колонки с ионитами, как указано в первом опыте. Через каждую колонку медленно пропускают по 10 мл водопроводной воды и по 10 мл дистиллированной воды для промывания. Фильтраты собирают в стаканы. Отбирают из стаканов по 5 мл фильтрата, прошедшего через катионит, и делают пробу на присутствие ионов кальция (добавляя несколько капель раствора оксалата аммония).

Реакция поглощения катионитом ионов кальция протекает следующим образом:



В другой пробирке с фильтратом анионитной смолы делают пробу на присутствие ионов хлора, приливая к фильтрату несколько капель нитрата серебра.

**Опыт 3. Поглощение катионитом ионов меди.** Через катионитную колонку пропускают 10 мл 5-процентного раствора медного купороса, а затем для промывания — 10 мл дистиллированной воды. Обращают внимание на исчезновение голубого окрашивания фильтрата. 5 мл фильтрата отбирают в пробирку и испытывают его отношение к индикатору метиловому оранжевому. Процесс поглощения ионов меди отражает уравнение:



**Отчет о работе.** Записать по указанной форме результаты опыта.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность ионообменной адсорбции?
2. Какие вещества называются катионитами и анионитами?
3. В чем сущность гидролитической адсорбции?

# МОДЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЧВЕННО-ПОГЛОЩАЮЩИМ КОМПЛЕКСОМ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

## МОДЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ № 1 Изучение влияния времени контакта раствора с почвой на коэффициент распределения

**Цель работы.** 1. Определить оптимальное время, необходимое для полноты сорбции элементов. Наблюдать адсорбцию на границе жидкой и твердой фаз. 2. Построить графические зависимости коэффициентов распределения ( $\lg K$ ) от времени ( $\tau$ ).

**Принадлежности для работы.** 12 стаканов на 50 мл; 4 мерные колбы на 250 мл; 12 центрифужных пробирок

### Описание работы

**Опыт.** Приготовить серии растворов в стаканах емкостью 50 мл, содержащие по 100 мкг ионов меди, никеля, цинка, кадмия и 1 г сорбента. К 1 г измельченной почвы и пропущенной через 1-миллиметровое сито, прилить по 20 мл раствора нитрата меди, никеля, цинка, кадмия, энергично встряхивали в течение 30, 60, 90 и т.д. до 1440 мин., затем пробы центрифугировать в течение 20 минут при 10 000 об./мин, растворы декантировать. В надосадочной жидкости определить равновесные концентрации металлов по следующей методике:

На полярографе УП-1 с применением ртутно-капельного электрода определить содержания тяжелых металлов. Потенциалы на полярограммах отнесены к потенциалу донной ртути. Потенциалы восстановления для свинца, кадмия и меди равны соответственно – 0,6 В, 0,8 В, и -0,35 В на фоне 1 М соляной кислоты; никеля и цинка равны –0,8 и –1,2 В на хлоридно-аммиачном фоне. Для определения тяжелых металлов отобрать 5 мл вытяжек. Для определения цинка и никеля рН раствора довести соответственно до уровня ~5,1 и 8,1 добавляя по каплям раствор 0,5 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; значения рН

раствора контролировать потенциометрически. Количественное содержание тяжелых металлов определить методом добавок (по 0,1 мл стандартных растворов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ).

Стандартный раствор свинца приготовить растворением навески 0,2072 г металлического свинца в 50 мл 1М азотной кислоты при нагревании, приливали 50 мл воды, кипятить до удаления оксидов азота, разбавляя бидистиллятом до 1 л. Полученный раствор содержит 0,2072 мг свинца в 1 мл раствора. Стандартные растворы остальных тяжелых металлов готовить аналогичным образом (навеска кадмия составляет 0,1124 г, для цинка – 0,0654 г, для меди – 0,0635 г, для никеля – 0,0598 г).

После расшифровки полярограмм расчет концентраций тяжелых металлов проводить по формуле:

$$C_{(TM)} = \frac{h_x \cdot C_m \cdot V_{\text{доб}}}{\Delta h \cdot V_{\text{пробы}}}$$

где  $C_{(TM)}$  – концентрация тяжелого металла на 6,1 г почвы (т.к. 50 г почвы заливают 50 мл 0,1 М HCl, следовательно 6,1 мл раствора соответствует 6,1 г почвы)

$h_x$  –высота пика тяжелого металла без добавки;

$\Delta h = h_d - h_x$  –разница высот пиков тяжелого металла после и до добавки;

$V_{\text{доб}}$  –объем добавки стандартного раствора (0,1 мл);

$V_{\text{пробы}}$  – объем исследуемого раствора (6,1 мл);

$C_m$  – для свинца = 0,2072 мг/мл; для кадмия = 0,1124; для цинка = 0,0664 мг/мл, для меди = 0,0635 мг/мл;

Далее сделать пересчет на 1 кг почвы:

$$C_{(TM)} = \frac{C_{(TM)} \cdot 1000}{6,1} = 164 \cdot C_{(TM)}$$

По полученным данным построить графические зависимости коэффициентов распределения ( $\lg K$ ) от времени ( $\tau$ ). По графикам зависимости  $\lg K = f(\tau)$  определить оптимальное время, необходимое для полноты сорбции элементов.

**Отчет о работе.** Полученные результаты записать в таблицу.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем физический смысл коэффициент распределения тяжелых металлов?

3. От каких параметров зависит время поглощения катионов металлов ППК?

## **МОДЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ № 2** **Исследование сорбции тяжелых металлов** **почвами**

**Цель работы.** 1. Изучить адсорбцию катионов тяжелых металлов почвенно-поглощающим комплексом различных почв. 2. Построить изотермы сорбции 3. Определить параметры изотерм Ленгмюра.

**Принадлежности для работы.** 24 стакана на 50 мл; мерные колбы на 100 мл – 1 шт; на 250 мл – 1 шт; 8 центрифужных пробирок

### **Описание работы:**

Сорбционный эксперимент проводится в статических условиях. Для изучения адсорбции тяжелых металлов в широком диапазоне концентраций от 2 до 500 мкг/мл цинка и кадмия, от 5 до 500 мкг/мл меди и никеля, от 10 до 1000 мкг/мл свинца к 1 г измельченной почвы, пропущенной через 1-миллиметровое сито, прилить по 20 мл раствора нитрата свинца, меди и цинка, энергично встряхивать. Оставить содержимое стаканов для взаимодействия твердой фазы почвы с раствором в течение суток. Затем пробы центрифугировать в течение 20 минут при 10 000 об./мин. Растворы декантировать. В надосадочной жидкости определить равновесные концентрации металлов. Произвести соответствующие расчеты, данные расчетов занести в таблицу, построить соответствующие изотермы адсорбции.

Форма записи результатов расчетов

№	Сисх., мкг/мл	Q, мкг/г	% ПОГЛ.	С погл, мкг/мл	С/Q, г/мл
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					

**Отчет о работе.** Полученные результаты записать в таблицу. Построить изотермы адсорбции тяжелых металлов почвенно-поглощающим комплексом почв.

**Контрольные вопросы**

1. Для каких катионов тяжелых металлов процент сорбции максимален, в области каких концентраций?
2. В чем физический смысл основных параметров уравнения Ленгмюра?
3. Дать объяснение преимущественной адсорбции свинца и меди по сравнению с цинком и кадмием.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С. Химия почв. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 376 с.
2. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1962. – 339 с.
3. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. - 439 с.
4. Лукашев В.К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. – Мн.:Химия, 1992. – 134 с.
5. Гедройц К.К. Избранные сочинения. В 3 т. – М.: Мир, 1955. – Т.1.-С.243-384.
6. Белицина Г.Д., Васильевская В.Д., Гришина Л.А., Евдокимова Т.И. и др. Почвоведение: Ч 1. Почва и почвообразование.– М.: Высш. шк., 1988. – С. 179–184.
7. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение.- 1998.- № 11.- С. 1348-1355.
8. Амфлетт Ч. Неорганические иониты.- М.: Изд-во Мир, 1966.- 188 с.
9. Ладонин Д.В. Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение.– 1997.– № 12.– С. 1474-1485.
10. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов.- Л.: Гидрометеиздат, 1984.- 240 с.
11. Понизовский А.А. Химические процессы и равновесия в почвах.- М.: Изд-во МГУ, 1986.- 102 с.
12. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв.- М.: Изд-во МГУ, 1974.- 332с.
13. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации.- Л.: Наука, Ленингр. отд., 1980.- 288 с.

**Хаданович Альбина Викторовна  
Свириденко Валентина Григорьевна**

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО**

**по изучению темы**

**«ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ, СВОЙСТВА И  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ»**

**раздела «Общие вопросы охраны компонентов  
биосферы»**

**для студентов специальности I – 31 01 01 02 –  
«Биология» (научно – педагогическая деятельность)**

**В авторской редакции**

Подписано в печать \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_)\_. Формат 60x84 1/16.  
Бумага писчая №1. Печать на ризографе. Гарнитура  
«Таймс». Усл.п.л. \_\_\_\_\_. Уч.-изд.л. \_\_\_\_\_. Тираж \_\_\_\_\_  
экз.

Отпечатано в учреждении образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104