

К вопросу об адсорбции.

Адсорбция органических красителей глиной.

(Из лаборатории Органической химии Томского Технологическ. Института).

Адсорбционные процессы в настоящее время занимают все более и более важное значение в различных областях индустрии.

В качестве адсорбера прежде употреблялся почти исключительно уголь. Но в связи с ростом производств применение угля, как адсорбера, стало большим накладным расходом. Поэтому в настоящее время уголь стали заменять различными силикатами, находящимися в природе в огромном количестве в готовом виде. Многие из них, как оказалось, обладают большой адсорбирующей способностью¹⁾.

Ввиду того, что явления адсорбции представляют значительный как теоретический так и практический интерес, изучению явлений адсорбции было посвящено и в особенности в последнее время посвящается большое количество исследований. Но совершенно нельзя сказать, чтобы сущность явлений адсорбции была достаточно выяснена.

Чем детальнее исследуется какой либо процесс адсорбции, напр., крашение тканей, тем сложнее и сложнее он оказывается, и тот процесс, который раньше обозначали именем «адсорбции», часто оказывался состоящим из ряда отдельных процессов: здесь есть и химизм, и растворение и, наконец, собственно адсорбция²⁾.

Первоначальной целью нашей работы было попытаться выяснить зависимость между способностью данного вещества адсорбироваться и структурой его молекулы; именно, попытаться выяснить, на сколько те или иные атомные группировки способствуют адсорбции или же адсорбция не находится в связи со строением молекулы.

Параллельно предполагалось использовать произведенные опыты для уяснения и самого повидимому сложного явления «адсорбции». В процессе работы мало по малу выступили и другие задания.

Для выяснения зависимости между величиной адсорбции и структурой молекулы нам казалось, наиболее удобным объектом могли бы служить красители, а адсорбером—глина.

Глина была выбрана с одной стороны в виду ее технического применения, как адсорбера, с другой стороны, как вещество определенного состава и вполне установленной химической функции³⁾.

Красители брались лучших германских фабрик: F. Kahlbaum, Merck и Meister Lucius und Brüning, с пометкой «для фотографических целей» или «для медицинских целей».

¹⁾ *Землячский*. Поглотительные свойства русских глин. 1919 г.

²⁾ *Георгиевич*. Monatshefte für Chemie. **34**, 733—749; Zeit. für. phys. Chemie **83**, 260—280. *Davis*. Jour. Chem. Soc. **91**, 1666.

Freundlich. Kolloidchemischen Beihefte. T. VII, 227.

³⁾ Даже такой материал, как уголь, целый ряд авторов (*Glassner* и *Swida*, *Freundlich* и др.) считают загрязненным различными малоисследованными веществами, сильно затемняющими процесс адсорбции углями. *Glassner* und *Swida*. См. *Lilb. Ann.* **357**, 95.

Опыты производились исключительно только в водных растворах.

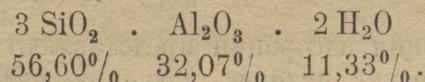
Растворы готовились с таким расчетом, чтобы 1 к. см. раствора содержал 1 мгм. красителя.

В качестве адсорбера была взята Томская белая глина. Перед употреблением она подвергалась двукратному отмучиванию в аппарате Schöne. Для работы бралась фракция с величиной зерна $\leq 0,002$ м.м. Произведенным анализом найден следующий состав этой фракции:

Среднее из двух определений:

Потеря при прокаливании	11,78%
SiO ₂	52,40 »
Al ₂ O ₃	32,92 »
Fe ₂ O ₃	0,17 »
MnO	0,43 »
CaO	1,96 »
C O ₂	0,16 »
<hr/>	
Сумма	99,18%

По своему минералогическому составу эта глина представляет каолинит с примесью материнской горной породы и известняка. Последнее обстоятельство подтверждается содержанием CO₂. Данной глине близко подходит формула:



Отмученная глина для освобождения от CaCO₃ обрабатывалась слабым раствором HNO₃, затем тщательно промывалась от следов адсорбированной HNO₃. Приготовленная таким путем глина высушивалась до постоянного веса при 100° С. Все взвешивания производились на химических весах с точностью 0,0002 гр.

Первая серия опытов была произведена с целью найти количества красителя в мгр., которое адсорбируется одним граммом глины, при содержании в водной фазе 0,5 до 1 мгр. в 100 к. см. жидкости. Все опыты велись исключительно при комнатной температуре, при чем допускались колебания $\pm 5^\circ$ С.

Эта серия опытов производилась следующим образом:

Навеска в 2,0000 гр. отмученной глины высыпалась в сухую колбу емкостью в 125—150 к. с. Сюда же прибавлялся раствор красителя из бюретки в потребном количестве, определяемом предварительным опытом приближенно. Затем прибавлялось воды столько, чтобы получить общий объем 100 к. см. Этой же водой смывали приставшие частички глины с часового стекла, на котором производили взвешивание. Смесь взбалтывалась в продолжении 15 мин., после чего оставлялась отстаиваться в течение суток. Если раствор полностью обезцвечивался, снова приливался осторожно раствор красителя из бюретки. Смесь снова взбалтывалась 15 мин. и оставлялась до полного осветления, и так до тех пор, пока в водной фазе не оставалось 0,5—1 мгр. красителя. На этом опыт прекращался. Количество красителя, оставшееся в растворе не адсорбированным, определялось колориметрическим способом.

Вычитая не поглощенное количество красителя из общего количества, взятого для опыта, и деля полученную разницу на навеску глины, получим число мгр. красителя, адсорбированное одним граммом глины при условии содержания красителя в жидкой фазе 0,5—1 мгр. в 100 к. см. объема. Для пояснения приводим выписку из журнала:

Взята навеска 2,0000 гр. глины, сыпана в колбу емкостью 125 к. см., прибавлено 18 к. см. раствора метиленовой сини, содержащего 1 мгр. красителя в 1 к. см. и затем 82 к. см. воды. После взбалтывания и отстаивания осталось непоглощенным 0,05 мгрм. красителя в 100 к. см. Прибавлено

еще 4 к. см. раствора метиленовой сини. После адсорбции осталось 0,6 мгр. в 100 к. см. Общий объем жидкости равен:

$$18 + 82 + 4 = 104 \text{ к. см.}$$

Общее количество красителя, взятое для опыта равно:

$$18 + 4 = 22 \text{ мгр.}$$

Осталось непоглощенным:

$$\frac{0,6 \cdot 104}{100} = 0,62 \text{ мгр.}$$

Поглощено одним гр. глины:

$$\frac{22,0 - 0,62}{2} = 10,69 \text{ мгр.}$$

Два других поверочных опыта дали числа: 10,4 мгр. и 10,65 мгр. Таким образом среднее из трех опытов будет 10,6 мгр.

Результаты опытов сведены в таблицах I, II и III. В таблицах каждое число есть среднее из трех определений, которые отличаются друг от друга в большинстве случаев на 2—3 единицы в первом десятичном знаке.

Таблица I.

Красители ряда трифенилметана.

№	Название красителя.	Формула строения.	Адсор. колич. в мгр.	Отношение к диализу.
1	Кристалл violet .	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	12,23	Быстро диализируются ¹⁾ .
2	Метил violet	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \end{array}$	12,98	
3	Этил violet	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl} \end{array}$	12,67	
4	Фуксин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 = \text{NH}_2 \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	9,79	
5	Малахитовая зелень	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \end{array}$	6,8	
6	Синь «Виктория» .	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 = \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	12,02	
7	Гвинейская зелень .	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{SO}_3\text{Na} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	1,2	
8	Патентованная синь	$\begin{array}{c} \text{SO}_3 \quad \text{Ca} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	0,0	

¹⁾ Freundlich. Kapillarchemie. 1909.

Из испытанных 8-ми представителей этого ряда совершенно не адсорбируется *патентованная синь* и чрезвычайно слабо сравнительно с другими красителями *винейская зелень*. Оба эти красителя, как это видно из их формулы строения, при диссоциации дают *цветной анион*. Все остальные красители, адсорбируемые в различной степени, в водном растворе, согласно их формул строения, диссоциируют по типу солей аммония и дают при этом *цветные катионы*, представляющие собой сложные органические радикалы и анионы минеральных или органических кислот.

Таблица II.

Азокраски.

№	Название красителя.	Формула строения.	Адсор. колич. в мгр.	Отношение к диализу.
1	Хризоидин	$C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$	6,72	Быстро диализируется.
2	Метил оранж.	$(Na SO_3) C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$	0,0	
3	Прочная желтая	$(Na SO_3) C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4NH_2$ +	0,0	Быстро диализируется.
		$(Na SO_3) C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3 Na \end{cases}$		
4	Коричневый Бисмарк	$C_6H_4 \begin{cases} N=N \cdot C_6H_3 (NH_2)_2 \\ N=N \cdot C_6H_3 (NH_2)_2 \end{cases}$	8,72	
5	Пунцовый кристаллический	$C_{10}H_7 N=N-C_{10}H_4 \begin{cases} SO_3 Na \ 6 \\ SO_3 Na \ 8 \\ OH \end{cases}$	0,0	

Все исследованные красители представляют или натриевые соли азо-сульфоновых кислот (*метил оранж*, *прочная желтая*, *пунцовый кристаллический*), или соли типа аммония (*хризоидин*, *коричневый Бисмарк*). Адсорбируются только последние.

Таблица III.

Красители ряда сафранина, акридина и тиазина.

№	Название красителя.	Формула строения.	Адсор. колич. в мгр.	Отношение к диализу.
1	Феносафранин	$NH_2-C_6H_3 \begin{cases} N \\ N \\ Cl \\ C_6H_5 \end{cases} C_6H_3 \cdot NH_2$	11,68	Быстро диализируется.
2	Сафранин	$CH_3 \begin{cases} C_6H_2 \\ NH_2 \end{cases} \begin{cases} N \\ N \\ Cl \\ C_6H_5 \end{cases} C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$	11,01	
3	Гелиотроп по танину	$(CH_3)_2 N-C_6H_3 \begin{cases} N \\ N \\ Cl \\ C_6H_3 \end{cases} C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	17,0	

№	Название красителя.	Формула строения.	Адсор. колич. в мгр.	Отношение к диализу.
4	Фосфин	$ \begin{array}{c} (\text{NO}_3) \text{H}_3\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array} $	13,78	
5	Метиленовая синь.	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	10,6	Быстро диализируется.

Как видно из строения этих красителей, они представляют собой четырех замещенные аммонии (метиленовая синь есть четырех замещенный сульфоний). Все они диссоциируют по типу аммониевых солей и дают *цветной катион*. Все они *хорошо адсорбируются*.

Таблица IV.

Красители ряда фталенинов¹⁾.

№	Название красителя.	Формула строения.	Адсор. колич. в мгр.	Отношение к диализу.
1	Натровая соль флюоресцеина (уранин)	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{C}=\text{C}_6\text{H}_3=\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa} \end{array} $	0,0	Быстро диализируются.
2	Тетрабром флюоресцеин (эозин).		0,0	
3	Тетраиод флюоресцеин (эритрозин).		0,0	
4	Метилвый эфир тетрабромфлюоресцеина		0,0	
5	Тетраиоддихлор флюоресцеин		0,0	
6	Дибромфлюоресцеин		0,0	
7	Диод-флюоресцеин		0,0	
8	Родамин В	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{O}-\text{Cl} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{C}=\text{C}_6\text{H}_3=\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \end{array} $	0,0	

Строение аналогично уранину.

1) Seyewetz et Sisley. Chimie des matières colorantes.

Все, приведенные в таб. IV красители, кроме родамина, по своему строению представляют натриевые соли сложных карбоновых кислот или фенолов. Все они глиной *совершенно не адсорбируются*.

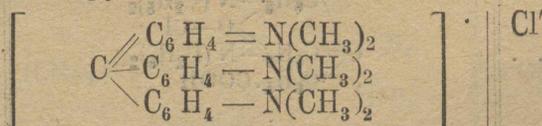
Таблица V.

№	Название красителя.	Формула строения.	Адсор. колич. в мгр.	Отношение к диализу.
1	Голубая диаминовая	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na}) \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na}) \end{array}$	0,0	
2	Тартразин	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	0,0	
3	Нафтоловая желть.	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_{10}\text{H}_7-\text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \end{array}$	0,0	

Эти красители суть соли сульфированных сложных органических молекул, содержащих группы «амино» и др. Все они глиной *совершенно не адсорбируются*.

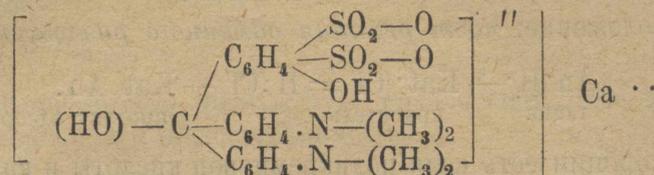
Итак, на способность адсорбироваться глиной испытан ряд разнообразных по строению органических красителей, различной степени сложности, различных физических и химических свойств и различной степени дисперсности. Одни из них адсорбируются глиной в большей или меньшей мере, другие совершенно не адсорбируются. Из приведенного выше материала несомненно выявляется связь между способностью красителя адсорбироваться глиной и его кислым или основным характером; именно, адсорбируются глиной только основные красители. Это обстоятельство было отмечено и другими авторами. Нам казалось бы наиболее рациональным формулировать эту связь таким образом: *способны адсорбироваться глиной такие красители, молекулы которых, диссоциируя дают сложный цветной катион и анион минеральной или органической кислоты*. Таковыми будут красители типа солей замещенных аммониев. Не адсорбируются такие красители, молекулы которых, диссоциируя, дают *цветной анион* и как *катион водород* или *металл*.

Структура органических радикалов, присутствие в них тех или иных атомных группировок, в том числе и групп «амино», замещенных или не замещенных на углеводородные радикалы, или других основных групп, если только они не принимают участия в образовании соли по типу соли аммония, не имеет решительно никакого значения. Так, например, *патентованная синь* и *кристаллвиолет* относятся к одной и той же группе красителей ряда трифенил-метана. Обе имеют в своей молекуле замещенные углеводородными радикалами группы «амино». Но в молекуле *кристаллвиолета* одна из этих групп «амино» принимает участие в образовании соли типа замещенного аммония и потому диссоциирует по схеме:



т. е. все содержание молекулы красителя дает *катион*. Он адсорбируется глиной. В молекуле-же *патентованной сини* группа «амино» не принимает

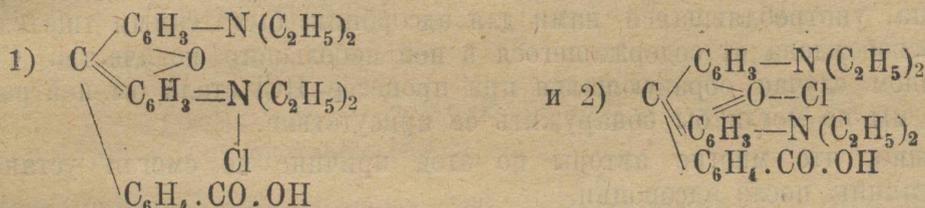
участия в образовании соли. Соль здесь образуется на счет сульфоновых групп и молекула диссоциирует по схеме:



т. е. содержание молекулы красителя дает анион. *Патентованная синь* совершенно не адсорбируется глиной.

Другой представитель ряда трифенилметана, *ивнейская зелень*, которая построена аналогично *патентованной сини*, (см. таб. I) адсорбируется очень слабо. Возможно, эта небольшая адсорбция обуславливается примесями.

Родамину В. приписывают две формулы строения ¹⁾:



Согласно первой *родамин* есть четырехзамещенный аммоний и он, следовательно, должен был бы адсорбироваться глиной. Согласно второй—в водном растворе он скорее должен диссоциировать как к—та, чем как соль замещенного оксония.

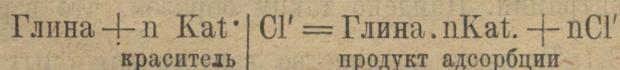
Глиной он не адсорбируется и, следовательно, выбор должен быть сделан в пользу второй.

Из испытанных нами красителей второго типа, т. е. таких, которые, диссоциируя, дают цветной анион, т. е. диссоциируют как органическая к—та или ее соль, ни один не адсорбируется глиной, хотя бы в слабой степени.

В литературе указывалось еще, что адсорбируются глиной только коллоидные красители ²⁾. Повидимому такое предположение не верно. Так *фуксин*, *метилвиолет* и др., которые проходят через пергаментную перегородку очень быстро, вместе с тем хорошо адсорбируются. То же самое относится и к многим другим красителям, каковы: *хризондин*, *коричневый Бисмарка*, *метиленовая синь* и многие другие.

Итак, единственным моментом в решении вопроса, будет ли данный краситель адсорбироваться или нет, это I-го или II-го типа его электролитическая диссоциация. Адсорбируются только красители, дающие *цветной катион*. Раз это так, то напрашивается следующее предположение: каждая суспендированная частичка глины, заряженная отрицательно, притягивает к себе цветные катионы красителя—как бы облепляется ими. Силы сцепления таким образом суть силы электрические. Такая трактовка явления адсорбции находится в согласии с тем обстоятельством, что адсорбция растет с увеличением раздробления адсорбера.

Но если бы это было так, то раствор обогатился бы анионами и потерял бы свою электронейтральность:



Однако, во всей литературе по данному вопросу не удалось найти никаких намеков на то, что кому либо приходилось констатировать нарушение электронейтральности при адсорбции.

¹⁾ Seyewetz et Sisley. Chimie des matières colorantes. 1898

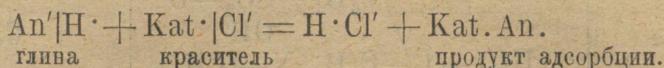
Георгиевич и Гранмужен. Химия красящих веществ 1916.

²⁾ P. Rohland. Zeitschr. für Anorg. Chemie T. 77 стр. 116—118.

И нам самим также не удалось этого обнаружить.

Таким образом это предположение отпадает.

Второе предположение: идет реакция обменного разложения по схеме:



т. е. продукт адсорбции есть соль поликремневой кислоты и катиона красителя, которая не растворима в воде. Реакция происходит только в поверхностном слое, но вероятно может пойти и в глубину, если опыт поставить длительно.

Проверить эту точку зрения можно опытным путем; для этого прежде всего нужно определить, образуется ли при адсорбции соляная к—та и в каком количестве.

Для решения этого вопроса были поставлены следующие опыты. Прежде всего глина, употреблявшаяся нами для адсорбции, была самым тщательным образом освобождена от содержащегося в ней небольшого количества CaCO_3 . В противном случае образующаяся при процессе HCl стала бы нейтрализоваться, и мы не могли бы обнаружить ее присутствие.

Возможно, что многие авторы по этой причине не смогли установить кислую реакцию после адсорбции.

Освобождение глины от CaCO_3 производилось следующим образом:

100 гр глины, отсеянной через сито 4900 отверстий на 1 кв. дюйм, настаивались с 200 к. см. 5% раствора HNO_3 в течении 1 суток при $60^\circ\text{—}70^\circ\text{C}$. После этого кислый раствор сливался, а глина весьма тщательно промывалась до совершенно полного исчезновения кислой реакции в промывных водах.

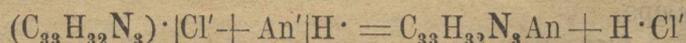
Так, на промывание 100 гр. глины тратилось до 20 литров дистиллированной воды. Промытая таким образом глина высушивалась при 100°C и тогда уже применялась для опытов. С подготовленной таким образом глиной были произведены следующие количественные определения.

Опыт с синью «Виктория» $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Cl}$.

Навеска 0,2500 грм. красителя растворена в 1000 к. см. воды. Прибавлено глины 45 гр., т. е. примерно в 3 раза более количества необходимого для полного обезцвечивания раствора. После адсорбции жидкость имела кислую реакцию и содержала ион хлора (Cl'). 600 к. см. отфильтрованной прозрачной и бесцветной жидкости протитровано раствором $\frac{\text{N}}{18,24}$ NaOH .

На титрование пошло 4,5 к. см. раствора. Отсюда вычисляем, что на 1000 к. см. жидкости: пошло бы $\frac{4,5}{600,0} \cdot 1000,0 = 7,5$ к. см. раствора NaOH .

Теория для реакции:



требует для той же навески красителя 9,036 к. см. раствора NaOH приведенной выше концентрации. Найдено таким образом, что в реакцию вступило

$100 \times \frac{7,5}{9,036} = 83,18\%$ всего количества взятого для опыта красителя.

Нейтральный, получившийся после титрования раствор, сгущен до небольшого объема и протитрован $\frac{\text{N}}{20}$ раствором AgNO_3 . На титрование пошло 5 к.

см. Отсюда вычисляем на 1000 к. см. раствора: $\frac{5,0}{600,0} \cdot 1000,0 = 8,3$ к. см.

Теория для навески 0,2500 грм. сини «Виктория» согласно выше приведенного уравнения, требует 9,89 к. см. Найдено таким образом в растворе иона хлора

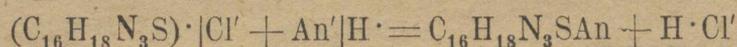
$$100 \cdot \frac{8,3}{9,89} = 83,92\%$$

Эти довольно согласные результаты показывают, что не весь краситель поглощается адсорбером с образованием HCl.

Опыт с метиленовой синью $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

Взята навеска красителя 0,3000 грм. и растворена в 500 к. см. воды. Прибавлено промытой глины до полного обезцвечивания раствора. Безцветная прозрачная жидкость отфильтрована и протитрована $\frac{N}{18,24}$ раствором NaOH. Пошло 11 к. с. раствора NaOH.

Теория для реакции:



требует 17,08 к. см. раствора NaOH.

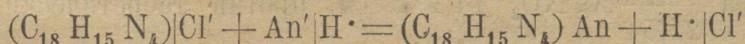
Итак, найдено иона водорода $100 \times \frac{11,0}{17,08} = 64,4\%$ против теории.

Усредненная раствором едкого натра жидкость протитрована $\frac{N}{20}$ раствором AgNO₃. Истрачено раствора 12 к. см. Теория согласно выше приведенного уравнения требует 18,75 к. см. раствора $\frac{N}{20}$ AgNO₃. Таким образом иона Cl'

найденно $100 \cdot \frac{12,0}{18,75} = 64\%$ от теоретического количества.

Опыт с феносафранином $C_{18}H_{15}N_4Cl$.

Взята навеска красителя 0,3000 грм., растворена в 500 к. см. воды и обезцвечена глиной. На титрование всей кислоты истрачено 10 к. см. раствора $\frac{N}{18,24}$ NaOH. Теория для реакции:



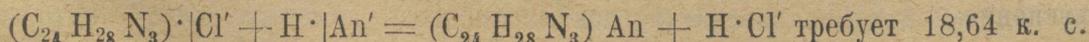
требует 17 к. см. Таким образом найдено ионов водорода $\frac{10}{17} \cdot 100 = 58,7\%$ про-

тив теории. Нейтрализованный раствор затем был протитрован $\frac{N}{20}$ раствором AgNO₃. На титрование пошло 11,2 к. с. против 18,6 к. с. требуемых теорией. Таким образом ионов Cl' найдено $\frac{11,2}{18,6} \cdot 100 = 60,7\%$.

Опыт с метилзиолетом $C_{24}H_{28}N_3Cl$.

Взята навеска красителя 0,4000 грм., растворена в 250 к. с. воды и обезцвечена избытком глины. На нейтрализацию образовавшейся кислоты пошло 7,8 к. с. $\frac{N}{18,24}$ раствора NaOH.

Теория для реакции:



Таким образом ионов Н· найдено $100 \frac{7,8}{18,64} = 41,8\%$. Нейтрализованный раствор был протитрован $\frac{N}{20}$ раствором AgNO_3 , причем истрачено 10,8 к. см.

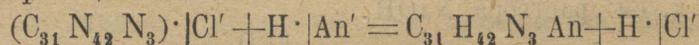
Теория требует 20,3 к. см. Таким образом иона Cl' найдено 53,2%.

В последних двух опытах есть не соответствие между количеством ионов Н· и Cl' , причем в обоих случаях последних больше. Это объясняется вероятным загрязнением красителя хлористыми солями щелочных металлов, применяемыми, как известно, для высаливания красителя.

Опыты с этилвиолетом. $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Cl}$.

I. Навеска красителя в 0,4000 грм. растворена в 250 к. см. воды и обезцвечена избытком глины. На нейтрализацию образовавшейся кислоты пошло $\frac{N}{17,81}$ NaOH , 9 к. см.

Теория для реакции:



требует 14,1 к. см. Итак, ионов водорода найдено $100 \frac{8,9}{14,1} = 63,1\%$.

Нейтрализованная жидкость протитрована $\frac{N}{25,54}$ раствором AgNO_3 . Пошло на титрование 13,5 к. см. против 20,3 к. см. требуемых теорией. Это составляет $\frac{13,5}{20,3} 100 = 66,5\%$.

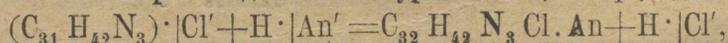
II. Взята навеска 0,4360 грм. После растворения в 250 к. см. воды обезцвечена глиной. На нейтрализацию образовавшейся кислоты пошло 9,8 к. см. раствора $\frac{N}{17,31}$ NaOH против 15,4% теоретических, т. е. ионов

Н· найдено $100 \cdot \frac{9,8}{15,4} = 63,7\%$. На титрование нейтральной жидкости

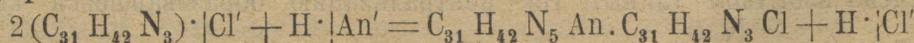
пошло раствора $\frac{N}{25,54}$ AgNO_3 14,1 к. см. против теоретических 22,1 к. см.

т. е. $\frac{14,4}{22,1} \cdot 100 = 65,0\%$ ионов хлора. Причина небольшого расхождения в числах для ионов водорода и хлора и здесь та же, что и в предыдущих опытах, т. е. загрязнение красителя хлоридами.

Приведенные опыты несомненно устанавливают наличие реакции, ведущей к образованию HCl . Бросается в глаза то обстоятельство, что количество освобождающейся соляной кислоты во всех случаях кроме одного очень близко к половине того количества которое требуется вышеприведенными уравнениями реакций. Это обстоятельство можно было бы истолковать так, что реакция обменного разложения происходит не по уравнению, напр., для этилвиолета:



а по управлению:



и отступления от этого уравнения, полученные при опытах, приписать недостаточной чистоте красителя, с которым велись опыты.

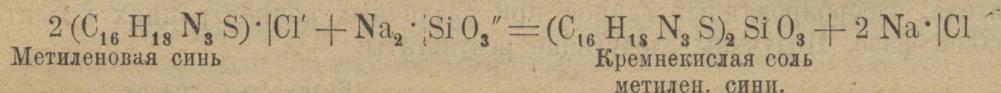
Но возможно и, как будет ниже показано, более вероятно следующее объяснение:

В первый момент идет реакция обменного разложения, конечно на поверхности частичек глины. Вследствие этой реакции образуется новая поверхность из кремнекислой соли красителя. Эта поверхность адсорбирует по типу механической адсорбции нейтральные молекулы красителя. При этом в первый момент образуется только мономолекулярный слой, т. е. каждая молекула кремнекислого красителя адсорбирует только одну молекулу красителя. Если же в водной фазе имеется избыток красителя, то на поверхности частичек образуется второй слой и т. д. Мы должны наблюдать адсорбцию, как функцию содержания красителя в водной фазе. Следующие два опыта проведенные количественно заставляют думать, что реакция обменного разложения между частичкой кислого силиката и красителем протекает повидимому мономолекулярно.

I. Взято 0,2000 грм. *метилвиолета* в 200 к. см. воды. Прибавлено $\frac{1}{10}$ N раствора Na_2SiO_3 в избытке. Весь краситель переходит в осадок. В растворе было найдено титрование 8,34% хлора от взятой навески *метилвиолета* против 8,75% теоретического содержания.

II. Взято 0,4000 грам. *метиленовой сини* в 200 к. см. воды. Прибавлено в избытке раствора $\frac{N}{10}$ Na_2SiO_3 (40 к. см.). Весь краситель перешел в осадок; фильтрат показал содержание хлора 10,9% от взятой навески против 11,11% Cl теоретического содержания.

Итак, в обоих опытах весь хлор красителя в пределах ошибки опыта найден в растворе в состоянии иона, т. е. реакция как бы пошла по уравнению:



Если развернутая картина адсорбции верна, то в так наз. явлении «адсорбции» глиной нужно различать два существенно различных процесса: первый—химическая реакция обменного разложения, второй—собственно адсорбция. Второй процесс есть адсорбция, но уже не глиной, а поверхностным слоем из кремнекислого красителя.

Такой взгляд подтверждается следующими опытами, проведенными с глиной, адсорбировавшей *метиленовую синь*, *феносафранин* и *синь «Виктория»*:

Глина, адсорбировавшая краситель, после промывки водой, высушивалась при 100° С. Затем уже в сухом виде извлекалась 96% этиловым спиртом. Часть красителя переходила в раствор. Такая обработка производилась до тех пор, пока спирт не начинал окрашиваться в очень слабой степени. Это обозначало, что глина прекратила отдачу механически адсорбированного красителя, и осталось одно только кремнекислое соединение красителя, образовавшееся по реакции обменного разложения. Полученный таким образом спиртовый раствор выпаривался и остаток подвергался микроскопическому исследованию, при чем под микроскопом остаток вполне напоминал вид исходного материала по форме кристаллов, по цвету и т. д. Затем остаток, полученный таким путем, сплавлялся с $\text{NaOH} + \text{KNO}_3$ в серебряной чашке и полученный плав растворялся в воде, после чего жидкость переливалась в стеклянный стакан, где подкислялась сильно азотной кислотой.

После прибавления раствора AgNO_3 появлялся большой осадок AgCl . Хотя нами не было произведено в этом направлении количественных определений, тем не менее и из этих качественных проб ясно, что частью адсорбируется хлористоводородная соль красителя, которая может быть удалена спиртом. Другая же часть адсорбированного красителя спиртом не удаляется.

Если приведенная выше картина адсорбции основных красителей глиной верна, то при проверке закона адсорбции нужно принимать во внимание не весь краситель, а только часть, адсорбированную механически.

Как уже известно из многочисленных работ Фрейндлиха и его учеников механическая адсорбция хорошо выражается следующим экспоненциальным уравнением:

$$\frac{x}{m} = \beta C^{\frac{1}{n}}, \text{ где}$$

x — количество адсорбированного вещества в тысячных долях граммомол.
 m — количество адсорбера в граммах.

C — концентрация красителя в водной фазе, установившаяся после адсорбции и выраженная в граммолекулах в литре.

β и $\frac{1}{n}$ — константы.

При применении этого уравнения к адсорбции основных красителей глиной величина x должна быть принята равной разности между общим поглощенным количеством красителя и тем количеством, которое, согласно вышеприведенной схеме, вступит в реакцию обменного разложения.

Как уже указано выше, количество вещества, вступившее в химическую реакцию легко определить по количеству образовавшейся HCl . Принимая во внимание это обстоятельство, мы проследили адсорбционный закон, произведя ниже следующие опыты:

Опыт с метиленовой синью.

По методу, описанному выше, были произведены измерения количества красителя, адсорбированного глиной при различных концентрациях красителя в жидкой фазе. Получены следующие результаты:

Концентр. красит. в жидкой фазе.	Количество красит. адсорбир. 1 грм. глины.
6,0 мгр. в лит.	10,6 мгр.
24,2 » »	12,58 »
114,0 » »	13,60 »
250,0 » »	15,00 »

В предыдущих опытах было найдено, что метиленовая синь поглощается одним грм. глины в количестве 10,6 мгр. при содержании в растворе 0,6 мгр. красителя в 100 к. см. Согласно нашего опыта, в реакцию обменного разложения вступает 64% от всего поглощенного количества красителя. Следовательно, в данном случае это количество равно:

$$10,6 \cdot 0,64 = 6,76 \text{ мгр.}$$

Мы допускаем, что это количество будет постоянно и не изменится с возрастанием концентрации красителя в жидкой фазе. Поэтому, чтобы определить количество красителя, поглощенного механически, мы должны каждый раз вычитать из общего количества красителя, адсорбированного одним грм. глины, 6,76 грм. Произведя здесь это вычитание, получим для количеств красителя, адсорбированных механически, следующие значения:

Концентр. красит. мгр. в жид фазе в литр.	Количество красителя адсорб. одним грм. глины в мгрм.
6,0	3,84
24,2	5,82
114,0	6,84
250,0	8,24

Перечисляя эти данные применительно к уравнению адсорбции, для постоянных β и $\frac{1}{n}$ получил следующие значения:

$$\beta = 0,0484 ; \frac{1}{n} = 0,101$$

Сравнение величин адсорбции вычисленных при помощи этих постоянных и данных опыта приводим в нижеследующей таблице:

C	$\frac{X}{m}$ найден из опыта.	$\frac{X}{m}$ вычисл.
0,0000186	0,01378	0,01611
0,0000755	0,01879	0,01814
0,0003380	0,02190	0,02180
0,0012780	0,02629	0,02370

Опыт с феносафранином.

Определение адсорбции глиной феносафранина при различных концентрациях красителя в жидкой фазе:

Концентрац. феносафр. в жидкой фазе в mgr. в литре.	Количество феносафрани- на адсорбир одним гр. глины.
10,0	14,0
80,0	17,0
200,0	20,0

Количество феносафранина, вошедшее в реакцию обменного разложения, выше определено было в 60% от 10,6 mgr., т. е. равно 7,01 mgr.

Вычитая это количество из общего адсорбированного количества, получим для механически адсорбированного феносафранина следующие числа:

Концентр. феносафр. в жидкой фазе в mgr. в литре.	Количество феносафрани- на адсорбир. механически одним гр. глины.
10,0	6,99
80,0	9,99
200,0	12,99

Перечисляя эти данные применительно к уравнению адсорбции, для констант получим следующие значения:

$$\beta = 0,0172 ; \frac{1}{n} = 0,161.$$

Сравнение величин адсорбции, вычисленных при помощи этих констант, и найденных опытом приводим в нижеследующей таблице:

C	$\frac{X}{m}$ найден. из опыта.	$\frac{X}{m}$ вычислен.
0,0000310	0,02178	0,02312
0,0002480	0,03060	0,02964
0,0006250	0,04021	0,03827

Итак оба опыта говорят за то, что вычисленные нами количества красителя «собственно адсорбированного» при изменении концентрации в очень широких пределах в жидкой фазе (в одном случае в 20 раз, а в другом в 40 раз) повидимому подчиняются закону Фрейндлиха.

В заключение приведем несколько наблюдений по вытеснению адсорбированного вещества из продуктов адсорбции.

Если взять продукт адсорбции глиной сафранина, хорошо промыть его водой, затем снова размешать его с водой и прибавить к смеси некоторое ко-

личество метиленовой сини, то тотчас же часть адсорбированного сафранина перейдет в раствор и окрасит его в ярко красный цвет. В тоже время адсорбируется метиленовая синь. Последующее прибавление метиленовой сини влечет за собой дальнейшее вытеснение сафранина.

Но такое вытеснение не происходит количественно, а останавливается на некотором пределе, после которого в растворе кроме сафранина, вытесненного из продукта адсорбции, остается еще часть метиленовой сини. Повидимому наступает равновесие между сафранином адсорбированным и метиленовой синью в растворе. Количественных определений не могло быть сделано по той причине, что раствор приобретает промежуточные цвета между обоими красителями; поэтому применение колориметрического метода становится невозможным.

Таким же образом можно наблюдать вытеснение метиленовой синью и других красителей, как напр., фуксина, фосфина, метилвиолета, малахитовой зелени и др. из исследованных нами красителей. Наибольшей способностью вытеснять красители из их продуктов адсорбции с глиной обладает метиленовая синь, затем фосфин, сафранин.

Как показывают опыты, вытеснение происходит только в части, адсорбированной «механически». Действительно, если из продукта адсорбции глиной сафранина удалить возможно полнее «механически» адсорбированную часть сначала промыванием водой, а затем, предварительно высушив, 96°-ным винным спиртом, то по удалении спирта метиленовая синь ничего не вытесняет. Она адсорбируется целиком и раствор остается не окрашенным. Только при дальнейшем прибавлении раствора окрашивается в слегка розовый цвет. Последнее обстоятельство объясняется вероятно неполнотой удаления механически адсорбированной части сафранина. То же самое было проделано и по отношению к сини «Виктория».

И так, и в наблюдениях этого рода приходится констатировать, что не весь адсорбированный краситель относится однообразно к различным влияниям. Одна часть его связана с адсорбером иначе, чем другая.

Особенным образом действуют нейтральные соли хинолина, например: хлористоводородный или азотнокислый хиолин. Водные растворы этих солей вытесняют весь краситель из продуктов адсорбции его глиной, вполне обезцвечивая глину.

Приведенная выше схема сложного явления сорбции основных красителей глиной таким образом подтверждается с различных сторон. Тем не менее для более полного освещения вопроса был предпринят ряд опытов с целью выяснить—не может ли быть приписано образование в растворе соляной кислоты после адсорбции глиной гидролизу хлористоводородной соли красителя. Один из этих опытов, повидимому вполне устраняющий такое предположение, приводим здесь.

Адсорбирование глиной в кислом растворе.

Навеска 0,2000 gr. метиленовой сини растворена в воде, содержащей большой избыток азотной кислоты. Раствор обезцвечен глиной. Фильтрат осажден азотно кислым серебром. Получено хлористого серебра 0,0813 грм. Закрывающийся здесь хлор 0,0204 грм. составляет 90,95% от всего хлора, содержащегося в 0,2000 грм. навески метиленовой сини. Поверочный опыт дал такие же результаты. Таким образом в кислом растворе почти весь хлор метиленовой сини выделяется в виде HCl. Приписать это гидролизу во всяком случае не возможно.

Исследование затронутых здесь вопросов мы несчитаем законченным и предполагаем продолжить в ближайшем будущем.