

Необратимая адсорбция Ba^{++} кремнекислотой и ее отношение к обратной адсорбции.

(Из лаборатории неорганической химии).

(К статье 2 диагр.).

Обычный метод для определения количества адсорбированного вещества состоит в следующем: к определенному количеству адсорбента прибавляют определенное количество адсорбента известной концентрации, взбалтывают и дальше или центрифугируют, или просто дают отстояться жидкости и снова определяют концентрацию адсорбента. Разность в концентрациях есть количество вещества адсорбированного. Исследований этого рода за последние годы произведено очень много и, хотя в этом явлении остается еще многое не ясным, но во всяком случае можно считать установленной зависимость между количеством поглощенного вещества и концентрацией раствора. В тех немногих работах, в которых определялась конечная концентрация раствора, после фильтрации и тщательной промывки твердой фазы картина получается несколько иная. Необходимо оговориться, что все исследования последнего типа относятся к работам, изучающим адсорбцию во время коагуляции и возможно, что происходит одновременное наблюдение двух явлений. К этого типа работам относятся работы Linder и Picton¹⁾ по коагуляции сернистого мышьяка; они приходят к выводу, что количество адсорбированного вещества от концентрации не зависит. Michaelis²⁾, исследуя коагуляцию мастики, находит, что адсорбированное количество вещества от концентрации почти не зависит. Witteu и Ober³⁾ находят возможным дать нижеследующую формулу коагулированному сернистому мышьяку $Ba(As_2S_3)_{90}$. Freyndlich⁴⁾ считает, что изучение адсорбции, сопровождающееся промыванием твердой фазы, неправильно т. к. вводится побочное явление гидролиза. Но возможно, что изучающие адсорбцию во время коагуляции без промывания наблюдают одновременно три явления: адсорбцию во время коагуляции, так сказать внутреннюю, и затем внешнюю, которую можно наблюдать при всяком почти погружении раздробленной твердой фазы в раствор и которая состоит из части вещества адсорбированного и легко отмываемой—обратно адсорбированной и части не вымываемой—необратно адсорбированной, так как ряд исследователей по чистой адсорбции, работавших с такими адсорбентами, как уголь (Wippen⁵⁾) $BaSO_4$ (Wohlers⁶⁾), $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaSO_4$, $BaCrO_4$ (P. Marc⁷⁾), SiO_2 (Jordis⁸⁾) и др. констатируют, что отмыть адсорбированные вещества сполна не удается, незначительная часть остается прочно соединенной.

Может быть эта неотмываемая часть представляет из себя первый слой адсорбированного вещества, удерживаемого силами электро-химическими и тогда это явление должно быть строго параллельно обратной адсорбции.

¹⁾ Цитируем по Duclaux «thèse».

²⁾ Zeit. Biochem. 1907—6.

³⁾ Zeit. phys. ch. 1901. 39.

⁴⁾ Zeit. phys. ch. 1909 г. 7.

⁵⁾ Lieb. Ann. 1846. 59.

⁶⁾ Zeit. anor. ch 1908. 59.

⁷⁾ Zeit. phys. ch. 1910. 75.

⁸⁾ Zeit. Elect. 1905. 11.

Возможно, что это результат гидролиза, как полагает Reychler¹⁾ и Freundlich²⁾ и тогда количество необратимо адсорбированного не должно увеличиваться с концентрацией.

Возможно, что это два разных явления, как полагает Weimann, что при погружении твердой фазы в жидкую, первая удерживает из раствора часть веществ силами химическими—физико-химическими и физическими.

Постановка опытов.

В качестве адсорбера мной была взята кремнекислота. Кремнекислота приготавливалась из кизельгура и едкого натра в автоклаве; полученное растворимое стекло тщательно промывалось и затем еще два раза последовательно обрабатывалось едким натром и соляной кислотой. Кремнекислота высушивалась на воздухе, растиралась в ступе, просеивалась через сито и сохранялась в склянке с притертой пробкой.

Состав ее: SiO_2 — 71,35%, H_2O — 28,50%, примеси — 0,15%.

В качестве адсорбента были взяты соли: BaCl_2 , BaBr_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ фирмы Кальбаум. Соли бария были взяты из тех соображений, что Ba является хорошим адсорбентом с одной стороны и имеет надежный метод для количественного определения—с другой.

10 гр. воздушно-сухой кремнекислоты помещалось в склянку с притертой пробкой; в ней из бюретки приливались 50 к. с. известной концентрации соли бария, хорошо взбалтывалось от руки через определенные промежутки времени при комнатной температуре. Через 24 часа, для определения обратимой адсорбции отбиралась пипеткой часть отстоявшейся жидкости и исследовалась концентрация. Для определения необратимой адсорбции содержимое склянки переносилось на фильтр, отфильтровывалось и промывалось до исчезновения реакции на Ba^{++} . Этому предшествовал всегда глухой опыт. При всех опытах дистиллированная вода употреблялась свежее-перегнанная с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для уничтожения углекислоты, которая влияет на результаты опытов.

Данные по адсорбции Ba^{++} суммированы в нижеприведенных таблицах. Расчет дан на 1 гр. SiO_2 .

I. Опыт с BaCl_2 .

№ опыта.	Концентрац. BaCl_2 milliaquival на 50 к. с.	Обратимая адсорбция Ba^{++}		Необратимая адсорбция Ba^{++}	
		milliaquival Ba^{++}	Грамм Ba^{++}	milliaquival Ba^{++}	Грамм Ba^{++}
1	40	0,25	0,0171	0,035	0,0024
2	30	0,21	0,0144	0,032	0,0021
3	20	0,143	0,0096	0,026	0,0017
4	15	0,106	0,0072	0,019	0,0013

¹⁾ Jour chim. phys. 1909. VII.

²⁾ Loc. cit.

Количества хлора до опыта и после опыта в растворе оставалось неизменным. Хлор определялся по методу осаждения и чтобы сделать влияние адсорбции, возможное при этом методе, ничтожным, определение концентрации Cl^- в первоначальном растворе и после опыта шло в совершенно одинаковых количественных отношениях. Было взято 10 к. с. раствора № 1, содержащего 40 milliaquival. Ba Cl_2 в 50 к. с., приливалось из бюретки 33 к. с. AgNO_3 , на оттитровывание NH_4CNS пошло 9,4 к. с. После опыта было взято 10 к. с. отстоявшейся над кремнекислотой жидкости, прибавлено 33 к. с. AgNO_3 , роданистого аммония пошло в одном случае 9,35 к. с., в другом 9,4 к. с. Опыт был повторен с раствором № 2 и № 3: результаты получились такие же. Тоже самое наблюдали Wohlers¹⁾, Bommelen²⁾ и Duclaux³⁾, т. е. расщепление соли и адсорбцию которого-нибудь из ионов.

Одновременно раствор нейтральный до опыта, становился кислым. Кислотность определялась титрованием едким натром $\frac{1}{40} \text{N}$ в присутствии фенолфталеина. NaOH готовился в условиях исключающих присутствие CO_2 .

Witney и Ober⁴⁾, не приводя цифрового материала, утверждают, что концентрация H^+ строго соответствует количеству адсорбированного Ba^{++} ; такого соответствия не наблюдал Duclaux; в моих опытах я этого тоже не наблюдала.

Не привожу цифрового материала потому, что для выяснения этого вопроса мало подходящим является такой адсорбер как SiO_2 . Кремнекислота сама по себе растворима в воде и это обстоятельство можно бы было корректировать, но как показали работы V. Lenher and Truod⁵⁾ растворимость в солях увеличивается. Этому вопросу должно быть посвящено специальное исследование.

Кремнекислота после опыта, взболтанная с солями аммония, калия или натрия, нацело выделяет поглощенный барий, тоже самое наблюдали Witney и Ober.

II. Опыт с BaBr_2 .

№ опыта	Концентрац. BaBr_2	Обратимая адсорбция Ba^{++}		Необратимая адсорбция Ba^{++}	
	в milliaquival на 50 к. с.	milliaquival Ba^{++}	Грамм Ba^{++}	milliaquival Ba^{++}	Грамм Ba^{++}
1	100	0,79	0,0542	0,0081	0,0005
2	50	0,31	0,0213	0,0042	0,00027
3	30	0,26	0,0178	0,0042	0,0002
4	20	0,19	0,0130	—	—

1) Loc. cit.

2) Jur. pract. ch. 1902. 42.

3) Thèse.

4) Loc. cit.

5) J. am. chem. Soc. 1916 38.

В опытах с Ва Br₂ величина необратимой адсорбции настолько незначительна, что пришлось брать кремнекислоты 20 гр. Бром также оказался весь в растворе. Раствор после опыта кислый.

III. Опыт с Ва (NO₃)₂.

№ опы-та.	Концент. Ва (NO ₃) ₂ в milliaquiv. на 50 к. с.	Обратимая адсорб-ция Ва.		Необратимая ад-сорбция Ва.	
		millia-quiv. Ва.	Грамм Ва.	millia-quiv. Ва.	Грамм Ва.
1	32	0,24	0,0164	0,035	0,0024
2	26	0,22	0,0151	0,028	0,0019
3	19,5	0,17	0,0116	0,025	0,0017
4	13	0,11	0,0075	0,014	0,0009

IV. Опыт с Ва (ClO₃)₂.

№ опы-та.	Концент. Ва (ClO ₃) ₂ в 50 к. с.	Обратимая адсорб-ция Ва.		Необратимая ад-сорбция Ва.	
		millia-quiv. Ва.	Грамм Ва.	millia-quiv. Ва.	Грамм Ва.
1	30	0,23	0,015	0,013	0,0009
2	25	0,20	0,013	0,012	0,0009
3	20	0,16	0,010	0,010	0,0006
4	15	0,10	0,007	0,009	0,0006

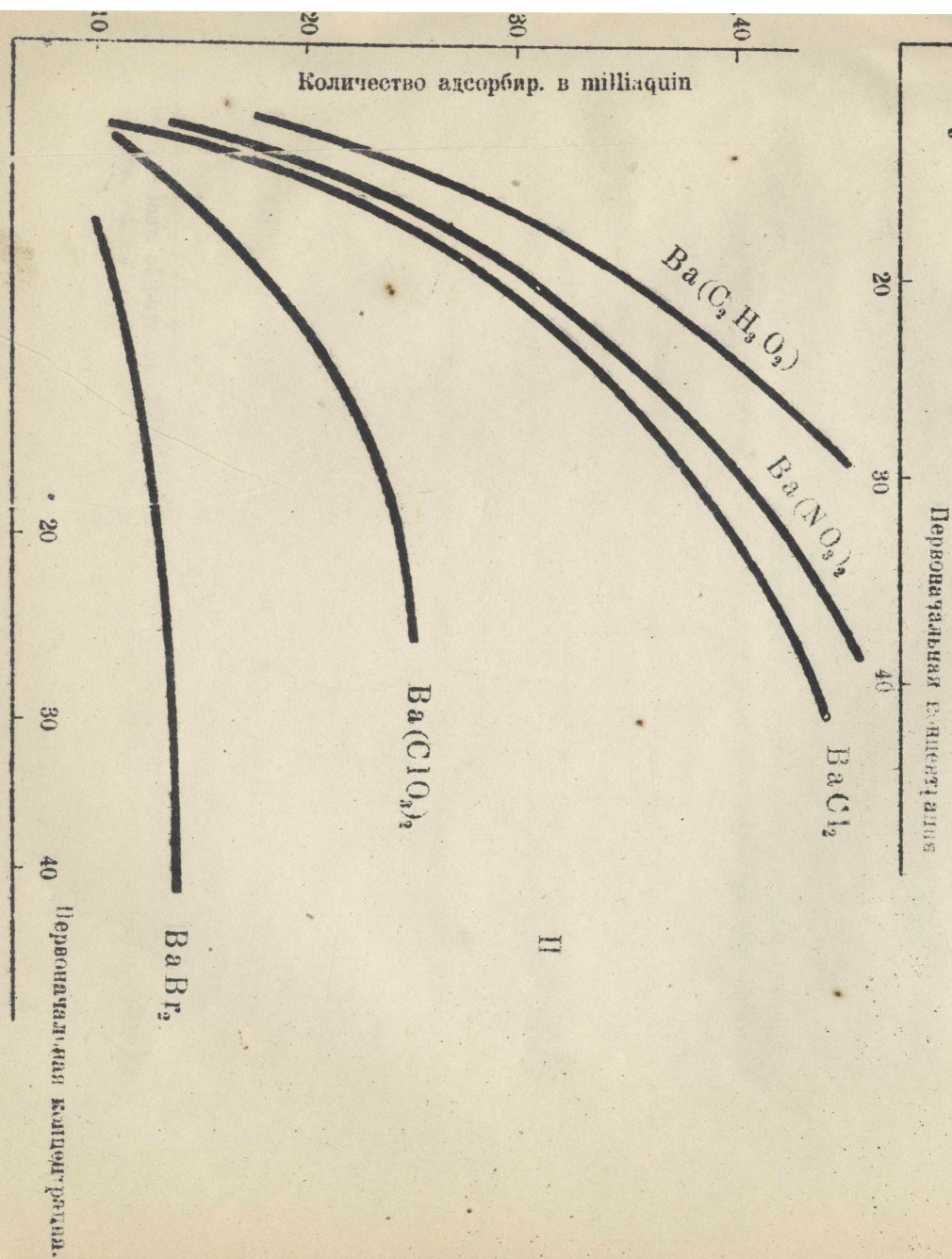
V. Опыт с Ва (C₂H₃O₂)₂.

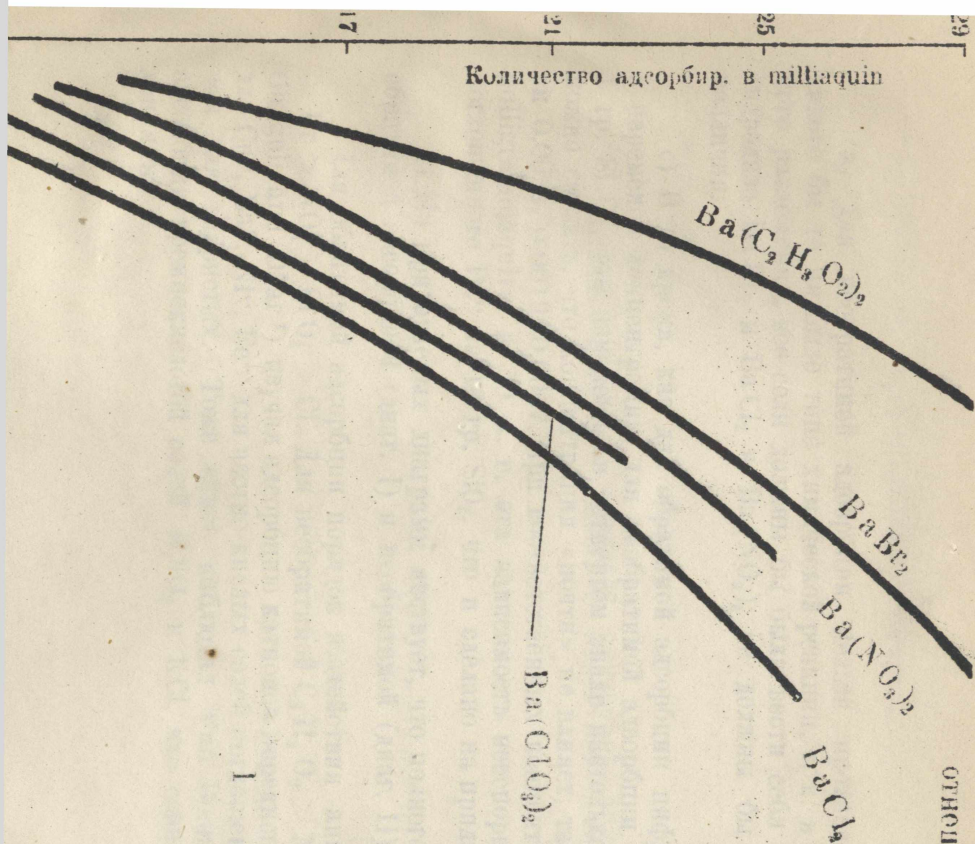
№ опы-та.	Концент. Ва (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ в milliaquiv. на 50 к. с.	Обратимая адсорб-ция Ва.		Необратимая ад-сорбция Ва.	
		millia-quiv. Ва.	Грамм Ва.	millia-quiv. Ва.	Грамм Ва.
1	30	0,35	0,0240	0,042	0,0029
2	25	0,28	0,0190	0,038	0,0026
3	20	0,25	0,0170	0,035	0,0024
4	15	0,19	0,0130	0,025	0,0017

В ы в о д ы.

Из вышеприведенных таблиц явствует, что:

а) Как для обратимой адсорбции, так и для необратимой количеств поглощенного бария различны для разных солей бария.





в) Для необратимой адсорбции нельзя предположить существования какого бы то ни было типа химической реакции, т. к. в случае реакции обменного разложения, все соли должны бы были вести себя одинаково, для случая гидролиза BaBr_2 и BaCl_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ не должны бы были дать большого различия.

с) В то время, как для обратимой адсорбции цифры заметно меняются с переменной концентрации, для необратимой адсорбции, при отнесении ее к 1 гр. SiO_2 , это изменение в четвертом знаке настолько не значительно, что можно сказать, что концентрация «почти» не влияет; так для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ имеем 0,0024, 0,0019, 0,0017, при соответственных концентрациях в 32, 26, 19,5 milligrammaequival в 50 к. с. эта зависимость неоспорима при перечислении поглощенного Ba^{++} на 10 гр. SiO_2 , что и сделано на прилагаемой диаграмме II.

д) Из прилагаемых диаграмм явствует, что полного параллелизма между обратимой адсорбцией (диаг. I) и необратимой (диаг. II) нет.

Для обратимой адсорбции порядок воздействия аниона будет: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 > \text{Br} > \text{NO}_3 > \text{ClO}_3 > \text{Cl}$. Для необратимой $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{ClO}_3 > \text{Br}$. Ganguli and Dhar¹⁾ изучая адсорбцию катионов перекисью марганца, получили для Cu^{++} , Ba^{++} , Ni^{++} , Fe^{+++} для азотно-кислых солей поглощение значительно выше, чем для хлористых. Тоже самое наблюдал Van Bommelen²⁾ при изучении адсорбции кремнекислотой солей KNO_3 и KCl , что совпадает с моими наблюдениями.

¹⁾ The jour. of phys. ch. 1922. XXVI. 9.

²⁾ Loc. cit.