

固體酸의 酸性도와 吸着메카니즘에 관한 研究

漢陽大學校 文理科大學 化學科

權 五 千

(1965. 10. 14 受理)

Acidity and Adsorption Mechanism of Solid Acid.

by

Oh Cheun Kwun

Department of Chemistry, Hanyang University

(Received Oct. 14, 1965)

Abstract

Korean acid clays and Japanese acid clay were 1N KCl solution and then their acidities were determined by measuring pH of the filtrates produced. And on examining the effect of neutral salt solution, such as KCl, NaCl, BaCl₂, Pb(NO₃)₂ and CuSO₄, on the acidity, it was found that the effect decreased in order mentioned above and this situation proved to be in accord with Lyotrope series, i. e., the order of K⁺>Na⁺, >Ba⁺⁺>Pb⁺⁺>Cu⁺⁺. And after adsorbing cation, Al₂O₃ and Fe₂O₃ which dissolved out of acid clay were measured, with the result that the amounts dissolved out were nearly proportional to acidity. This result accords with Kobayashi and Yamamoto's theory that the cause for acidity of clays is due to the fact that HCl which is formed initially by exchange of cation reacts with solid clay, and then chlorides dissolved out bring about hydrolysis, then resulting in the second formation of HCl. On measuring the rate which acid clay adsorbed dye in aqueous solution of basic and acid dyes, it was found that acid dye had no relation to acidity, and though it was not adsorbed by acid clay, the adsorption rate of basic dye was proportional to acidity. After adsorbing basic dye, pH was proportional to both acidity of solid acid and its adsorption rate of dye. Hence, it was concluded that the adsorption of basic dye was in accord with adsorption mechanism of neutral salt. This study led to find the acidic cause of solid acid and its adsorption mechanism of dye in aqueous solution.

要 約

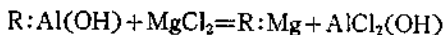
韓國産 酸性白土類 및 日本産 白土를 1N KCl 溶液으로 처리한 후 그 濾液의 pH를 측정하므로써 그들의 酸性度를 결정하였다. 또 KCl, NaCl, BaCl₂, Pb(NO₃)₂ 및 CuSO₄들의 中性鹽溶液이 酸性度에 미치는 영향을 조사한 결과 위의 적은 順으로 그 영향이 작음을 알았고 이것은 K⁺>Na⁺, >Ba⁺⁺>Pb⁺⁺>Cu⁺⁺의 順으로 Lyotrope 系列과 일치하였다. 그리고 cation 吸着후에 白土로부터 용출되는 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃를 측정할 결과 溶出量이 酸性度에 대략 비례함을 알았다. 이 결과는 白土類의 酸性原因이 cation 交換에 의해서 1차적으로 생긴 HCl이 白土固體와 反應하여 溶出した 鹽化物이 加水分解를 일으켜 2차적으로 HCl을 형성한다는 小林, 山本들의 설명과 일치한다. 鹽基性 및 酸性色素의 水溶液에서 白土의 色素吸着率을 측정할 결과 酸性色素은 酸性度에 무관계하며 吸着되지 않았으나 鹽基性色素의 吸着率은 酸性度에 비례함을 보았다. 鹽基性色素吸着후의 pH는 固體酸의 酸性度에 비례하였으며 色素吸着率에도 비례하였으므로 鹽基性色素吸着은 中性鹽의 吸着메카니즘과 동일하다고 보았다. 本實驗 결과로부터 固體酸의 水溶液에서의 酸性原因, 色素吸着메카니즘을 考察하게 되었다.

1. 緒 論

固體酸에 관한 研究는 오래전부터 여러 研究者에 의해서 進행되어 왔다.

첫째로 固體酸의 酸性度測定에 관한 研究를 한 사람중에서 대표적인 몇몇 사람을 들면 Weil-Malherbe¹⁾, Grenall²⁾, Tamele³⁾, Mills⁴⁾, Thomas⁵⁾, 小林⁶⁾, 奥野⁷⁾들이다. 이 중에서 Thomas는 白土粉末을 1/10N KOH와 작용시킨 濾液을 1/10N HCl로 적정하는 方法을 택하였고, 小林은 白土粉末을 1N KCl과 작용시킨 濾液을 1/100N NaOH로 적정하는 方法이고, 奥野는 그 濾液을 水素電極을 써서 水素 ion 濃度를 측정하는 方法이다.

둘째로 固體酸이 中性鹽溶液과 작용하여 酸性을 나타내는 메카니즘에 대한 研究는 小林, 山本⁸⁾들의 吸着說, 岡澤⁹⁾의 鹽基置換說, 磯部¹⁰⁾의 自己酸性說등이 있다. 즉 小林들은 白土가 水溶液중에서 그 表面에 Helmholtz의 電氣 2重層이 성립한다고 설명하고 있다. 이 層에는 물의 H⁺과 OH⁻이 분리하여 현존한다. 白土와 中性鹽 KCl이 작용하면 白土의 表面에 K⁺를 吸着하여 KOH로 되고 H⁺은 Cl⁻과 化合하여 HCl이 된다. 이 HCl은 白土에 작용하여 Al 등을 용출하여 AlCl₃ 등으로 된다. 이 AlCl₃가 加水分解에 의해서 Al(OH)₃와 다시 HCl을 형성한다. 즉 濾液이 酸性反應을 나타내는 이유는 AlCl₃의 加水分解에 의해서 만들어진 2차적인 HCl에 의해서이다. 또 岡澤은 NaCl, KCl, MgCl₂와 같은 中性鹽類溶液에 白土를 첨가했을 때 濾液이 酸性을 나타내는 것은 다음과 같은 置換反應이 일어난다고 하고 있다. 즉 白土分子의 주요한 根을 R로써 표시하고 여기에 中性鹽 MgCl₂를 가했을 때의 反應式은



여기서 이루어진 鹽化알루미늄이 加水分解를 하여 HCl을 형성하며 濾液이 酸性을 나타낸다고 설명하고 있다. 또 磯部는 酸性白土의 酸性을 나타내는 원인은 白土自身이 극히 吸着力이 강하기 때문에 微量의 酸 및 酸性鹽을 吸着하고 있는 것이라고 말하고 있다.

셋째로 固體酸의 中性鹽效果에 대한 研究는 猶同⁸⁾가 있다. 그에 의하면 中性鹽으로 KCl,

NaCl, BaCl₂, Pb(NO₃)₂, CuSO₄을 택하고 白土와 작용시켜 그 濾液의 酸性度를 NaOH 溶液등으로 적정하고 전자가 후자보다 큰 것을 발견하였다.

넷째로 固體酸에 色素가 吸着되는 메카니즘에 대한 研究는 小林, 山本들⁸⁾의 吸着說, 田中, 桑田들¹²⁾의 造鹽反應說등이 대표적이다. 즉 小林들은 酸性白土類가 鹽基性色素水溶液을 吸着하는 메카니즘은 色素를 鹽 RCl로 보아 吸着媒 즉 白土表面에 Helmholtz의 2重層으로 설명한 中性鹽溶液의 吸着메카니즘과 동일한 현상이라 하고, 그 吸着된 色素는 酸에 작용되어 그 色相을 다르게 한다고 하였다. 田中들은 2重層을 이용하여 설명하였으나 그 方式은 小林과 같지 않다. 즉 Bartell 들¹³⁾의 研究, 白土類의 陰性團選擇吸着을 토대로 研究하였다. 酸性白土가 水中에서 陰性團吸着作用은 물의 [OH]⁻基를 吸着하므로 물分子는 電離하여 다른 쪽에 [H]⁺를 放出하여 2重層을 형성한다. 水溶液중의 酸性白土類의 鹽基性色素의 吸着은 주로 色素鹽基와 酸性白土의 表面에 있는 活性珪酸의 造鹽反應에 의하여 일어난다. 이때 alumina와 같은 非酸性物質은 色素에 결합한 酸을 中和하여 色素吸着을 증진시키는 작용이 있다. 酸性白土의 酸性色素의 吸着은 주로 色素인 色素酸鹽으로부터 色素酸을 遊離시킴으로서 일어나는 엄밀한 의미의 色素吸着이 아니라고 하였다.

이와같이 外國에서 산출되는 酸性白土 및 silica-alumina 混合 gel 등의 固體酸에 관한 研究는 여러 文獻에 발표되어 있다. 著者는 韓國產 酸性白土 4種, 非酸性白土 1種 및 日本產 白土 1種을 擇하여, 酸性度測定, 中性鹽效果, 濾液에 용출된 成分, 色素溶液의 吸着 및 吸着후의 pH를 측정하고 이 결과로부터 固體酸의 水溶液에서의 酸性原因, 色素吸着메카니즘을 考察하게 되었다.

2. 實 驗

2.1. 試料의 採取

本實驗에 供試된 固體酸은 (I) 慶州白土, (II) 河東白土, (III) 迎日粘土, (IV) 星州粘土의 4種을 택하고 比較實驗으로 (V) 日本珪土(東京 守隨產太郎商店製品) 및 非固體酸인 (VI) 仁川 長石을 선정했다. 이 供試料를 150 meshes (Sh-

imadzu 製)의 粉末로 하고 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 air bath에서 5hr. 乾燥 후 desiccator 中에 보관하여 實驗에 사용하였다.

2.2. 實驗의 節次

(1) 試料 1,000g을 精秤하여 其의 成分을 定量分析하였다. 分析法은 一般白土類分析法에 의하였다¹⁴⁾.

(2) 試料의 酸性度를 측정하는 方法은 다음과 같다. 試料 2,000g을 精秤하여 1N KCl 溶液 50ml에 넣고, 3min. 간 급히 혼든 다음 30°C 恒溫槽에서 때때로 동등하게 4hr. 동안 흔들고, 20hr. 靜置 후 여과한다. 그 濾液을 1/100N NaOH 溶液으로 적정⁶⁾, 또는 pH를 측정했다. 이때 pH meter는 Beckmann Model G를 사용했다. 中性鹽溶液과 작용시킨 濾液의 pH (pH_2)와 원래의 中性鹽의 pH (pH_1)의 차이 $-\Delta\text{pH}$ 를 酸性度로 하였다.

(3) 酸性도에 미치는 中性鹽效果를 보기 위하여 中性鹽으로서 KCl, NaCl, BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 및 CuSO_4 를 택하고 蒸溜수로 再結晶한 다음 그들의 1N 溶液을 만들어 (2)의 方法으로 白土를 처리하고 濾液의 pH를 측정하였다.

(4) 酸性의 原因을 규명하는 實驗으로서 試料 10,000g을 精秤하여 위의 5種의 中性鹽溶液을 각 100ml에 넣고, (2)의 方法으로 처리하여 그 濾液이 완전히 澄明하다는 것을 확인한 후 濾液에 용출된 物質을 定量分析¹⁴⁾하였다.

(5) 試料의 色素吸着能을 다음과 같은 方法으로 측정하였다. 鹽基性 色素로서 malachite green, methylene blue, methyl violet, rhodamin B, 酸性色素로서 orange II, methyl orange, scarlet (Bayer 會社製品)을 택하여 蒸溜수로 再結晶한 다음 그들의 2×10^{-4} , 2×10^{-4} , 2×10^{-4} , 2×10^{-5} , 10×10^{-4} , 15×10^{-4} , 2×10^{-4} mole/l 溶液의 Klett Summerson Photoelectric Colorimeter (glass filter No. 54, green 사용) scale reading을 S_1 으로 정하였다. 試料 0.500g을 精秤하여 위의 각 色素溶液 200ml에 넣고, (2)의 方法으로 처리하여, 여과하지 말고 上液을 decantation 했다. 그 液을 3,000 r. p. m. 遠心分離器에서 30 min. 간 회전하여 液中粒子를 완전히 침전시킨 후 上液을 上記 colorimeter를 사용하여 比色하고 그 透過率

의 scale reading을 S_2 로 한다. 따라서 試料의 吸着能을 吸着率($\%$) = $\frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100$ 으로 하여 구하였다.

(6) 鹽基性色素인 methylene blue 및 methyl violet의 1/100 溶液(色素 1g에 蒸溜水 100ml의 比)를 각 50ml 취하여 試料 3,000g을 精秤하여 넣고, (2)의 方法으로 처리하여 그 濾液의 pH를 측정하였다.

이상 모든 實驗値는 數回實驗測定하여 그 平均值를 구하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 試料의 分析 및 酸性度測定

中性鹽과 작용하기 전의 6種의 試料分析結果는 Table I과 같다. 그리고 試料의 酸性度測定結果는 Table II와 같다.

Table I, II를 考察하여 보면 中性鹽溶液과 작용한 固體酸의 酸性度는 $\text{VI} < \text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV} < \text{V}$ 의 順이다. 酸性度를 나타낸 固體酸은 대체적으

Table I Composition of Samples(%).

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O & Na ₂ O	Ign. loss.
I	67.30	14.12	1.50	2.71	1.10	0.80	12.42
II	54.71	29.97	0.18	0.36	0.20	0.61	12.97
III	70.02	18.17	1.42	0.42	0.73	1.57	6.51
IV	62.57	26.29	1.46	0.24	0.34	1.41	7.09
V	82.81	4.11	1.34	2.44	0.63	—	8.90
VI	2.79	1.22	0.36	48.02	5.61	—	38.28

Table II Acidity.

Samples	NaOH tit. (ml)*	-ΔpH**				
		KCl	NaCl	BaCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	CuSO ₄
I	0.78	0.61	0.49	0.45	0.20	-0.05
II	0.93	2.55	1.96	1.64	0.23	0.00
III	0.93	2.56	2.04	1.64	0.37	0.08
IV	0.99	2.58	2.28	2.12	0.52	0.06
V	15.27	4.20	3.36	2.90	0.60	0.19
VI	0.00	-2.49	-2.51	-2.52	-2.63	-2.73

*The Value, titrated by 1/100 N NaOH, of filtrate which was formed after 2.000g of sample was acted upon 1N KCl solution.

**The difference between pH of the original neutral salt and pH of filtrate which was formed after 2.000g of sample was acted upon each 1N neutral salt solution.

로 酸性成分인 SiO_2 의 量이 많이 존재하였고, 반대로 CaO , MgO 와 같은 鹽基性成分이 많은 試料 IV는 SiO_2 의 含量은 적었으며 alkali 性を 나타내었다. 그러므로 白土가 酸性을 나타내는 것은 주로 그 母體인 活性珪酸에 기인한다고 생각된다. 즉 酸性吸着媒인 SiO_2 의 白土가 水溶液 내에서 H^+ (可動層)을 유리하여 그 自體가 陰(固定層)으로 荷電^{6,13)}하게 되고, 中性鹽 電解質水溶液에서는 여기에 있어 cation을 對立 ion H^+ 과 交換吸着하여 溶液을 酸性移行시킨다고 본다.

3.2. 中性鹽 效果

被吸着體인 中性鹽溶液에 의한 酸性度 높이는 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{BaCl}_2 > \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuSO}_4$ 의 順이다. 이 順位는 猶同⁸⁾의 研究結果와 일치하고 있다. 따라서 電解質水溶液으로 보아 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Cu}^{++}$ 의 順으로 cation을 對立 ion인 H^+ 과 交換吸着하여 酸性度の 차이를 나타낸다고 본다.

이와같은 차이는 被吸着體의 종류에 따른 吸着能(中性鹽效果)에 관계된다고 본다. Ion 交換吸着에 의한 酸性移行의 順位는 앞에서와 같은 順으로 Lyotrope 系列 ($\text{K}^+ > \text{Na}^+$, $\text{Ba}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Cu}^{++}$)에 일치하고 있다. 따라서 固體酸의 被吸着體의 ion 交換吸着에 의한 酸性도와 Lyotrope 系列의 適合성은 Heymann 등¹¹⁾의 研究結果(水和傾向이 큰 것일 수록 吸着되지 않는다.)와 대체로 일치하고 있다. 著者は 이 현상이 Table III에서와 같이 中性鹽效果와 밀접한 관계가 있음을 알았다. 즉 水和傾向은 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ba}^{++} < \text{Pb}^{++} < \text{Cu}^{++}$ 의 順으로 커지므로 그 吸着能이 적어지고 擴散係數는 순차적으로 적어지므로 吸着能도 적어진다고 보겠다. 앞에서와 같이 언제나 固體酸의 水和度는 ion 吸着에 대하여 拮抗의 作用을 보이고 anion의 固定層에 대립하는 可動層에

있어서의 中性鹽溶液의 cation의 水和傾向은 그 ion 表面 水和로 인하여 固體酸과의 接觸界面距離를 멀리하므로써 靜電的 引力을 약하게 할뿐 아니라, ion의 易動度, ion의 擴散關係 및 透電的 性質등을 저하하므로써 被吸着能을 저하한다고 본다. 따라서 K^+ 가 가장 吸着能이 컸다는 것은 그 交換에 의하여 陰固定層에 대하는 對立 ion으로서 交換吸着에 관여되는 cation들이 Lyotrope 系列과 上記 여러 조건으로서 K^+ 가 가장 그 複層을 浸透하므로써 그 두께를 크게 하고 ion 密度를 높이므로써 複層에 의하여 飽和 吸着量을 증가하였기 때문이라고 推定된다. 그러므로 吸着의 차에 의하여 酸性도가 달라진다고 생각된다.

3.3. 酸性原因에 관하여

이와같이 ion 交換吸着에서 被吸着能의 차로서 생긴 酸들에 인하여 固體酸本體에서 濾液에 용출된 成分分析結果는 Table IV와 같다.

Table IV Components Dissolved Out in Filtrate (mg).

1N Neutral Salt Solution	Sample I		Sample II		Sample IV	
	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
KCl	10	3	27	2	33	3
NaCl	7	2	27	2	30	2
BaCl_2	6	1	19	2	23	2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2	1	13	2	18	2
CuSO_4	4	1	16	2	18	1

Table IV에서 보는 바와같이 각 試料別로 보면 I, II, IV의 順으로 즉 酸性度の 증가順으로 Al_2O_3 의 溶出量은 증가하고 있으나, Fe_2O_3 는 거의 변하지 않고 있다. 또 中性鹽效果에서 보면 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{BaCl}_2 > \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuSO}_4$ 順으로 Al_2O_3 의 溶出量이 대체로 증가하고 있으나 Fe_2O_3 의 量은 거의 변하지 않고 있다(로금은 변하고 있다). 그러므로 Al_2O_3 및 Fe_2O_3 의 溶出量이 固體酸의 酸性原因에 깊은 관계가 있다고 본다. 과거의 여러 報文¹³⁾에 의한 酸性白土의 化學式은 대부분의 SiO_2 와 소량의 Al_2O_3 로 구성되어 있다고 보겠다. 그러므로 Table IV와 3.1.의 考察에서와 같이 固體酸의 酸性原因은 酸性吸着媒인 白土母體의 SiO_2 가 물 分子의 OH^- 을 吸着하여 外周에 H^+ 層을 형성하고 그 H^+ 과

Table III Effect of Neutral Salts.

Ions	Hydrogen Energy (ev) ¹⁵⁾	Diffusion Coefficients of Chlorides ($10^8 \cdot \text{cm}^2/\text{sec}$) ¹⁶⁾
K^+	3.5	1.63
Na^+	4.2	1.39
Ba^{++}	14.2	1.22
Pb^{++}	15.4	0.82
Cu^{++}	21.5	0.38

中性鹽溶液의 cation 과 1 차적으로 交換吸着하여 HCl을 형성한다. 그 형성된 HCl이 白土중에 함유되어 있는 소량의 可溶性非晶質인 alumina, 酸化鐵등에 작용하여 Al, Fe 등을 용출시켜, AlCl₃ 등의 鹽化物을 형성하고 交換吸着에 관여되지 않는 이것과 平衡을 유지하고 있는 殘餘의 水素 ion 과 이들 鹽化物과의 加水分解에 의하여 생기는 水素 ion 으로서 遊離水素 ion 을 형성하고 AlCl₃ 등에 작용하여 2 차적으로 다시 HCl을 형성하므로 酸性을 나타내게되며 濾液중에는 Al(OH)₃ 등이 현존한다고 생각된다. 그리고 앞에서 酸性度가 높은 것이 즉 被吸着能이 큰 것이 溶出量이 많은 理由는 1 차 ion 交換吸着에 의하여 형성된 HCl의 濃도가 크기 때문에 酸性度에 따라 溶出量이 좌우되었다고 보겠다. 그러므로 固體酸 酸性原因은 固體酸本體에만 基因하는 것이 아니고 酸性白土類중에서 雜物로서 현존하는 可溶性 非晶質 alumina, 酸化鐵등에 原因이 되며, alumina, 酸化鐵등의 溶出로 인하여 不溶性이며 固體酸의 本體인 SiO₂의 表面을 活性化하여 活性珪酸의 殘存原子價를 증가시킨다고 생각된다.

3.4. 色素의 吸着메카니즘

固體酸의 色素溶液吸着率과 色素溶液吸着후의 酸性度 측정결과는 Table V 및 VI와 같다. 實驗結果를 고찰하여보면 鹽基性色素의 吸着은 酸性度에 비례하여 吸着하고 있으나 酸性色素는 酸性度에 무관계 하며 또 吸着되지 않았다. 즉 Table V에서와 같이 酸性度가 높은 試料 V, IV가 吸着能이 크고 酸性度가 낮은 試料 VI, I이 吸着能이 적다. 또 酸性色素의 吸着率은 酸性度

Table V Adsorption Rates of Dye Solution.

Samples	Basic dye				Acid dye		
	Malachite green (%)	Methylene blue (%)	Methyl violet (%)	Rhodamine B (%)	Orange II (%)	Methyl orange (%)	Scarlet (%)
I	33.68	35.65	97.67	40.21	4.21	4.30	1.05
II	41.26	53.01	98.78	25.26	1.05	2.15	2.11
III	64.27	78.76	99.22	50.00	0.54	2.15	2.11
IV	74.16	80.65	99.50	60.47	1.05	4.30	1.05
V	86.74	96.43	100.0	98.63	1.05	4.30	1.05
VI	93.83	3.28	47.78	6.32	1.05	28.81	1.05

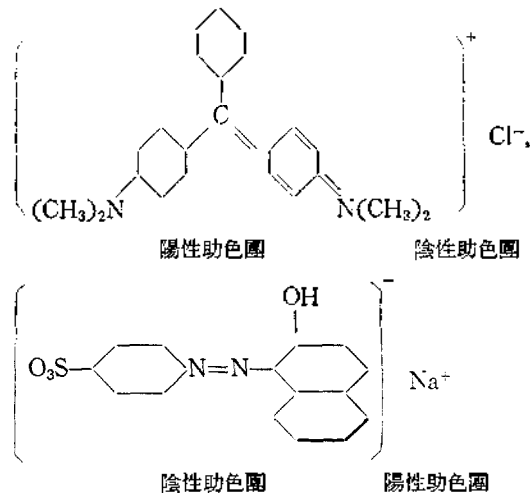
Table W pH after Adsorption of Dye Solution.

Samples	-ΔpH*	
	Methylene Blue	Methyl Violet
I	0.25	0.66
II	0.30	0.16
III	0.29	0.23
IV	1.00	0.26
V	2.37	1.36
VI	-3.65	-2.69

*The difference between pH of the original basic dye and pH of filtrate which was formed after 3.000g of sample was acted on 1/100 basic dye solution.

에 무관계하며 대체로 4.3%이하로 되고 있다. 이 實驗結果를 Table IV와 比較考察하여 보면 Al, Fe 등의 溶出量이 많은 順으로 試料 IV, II, I의 順으로 鹽基性色素吸着을 하고 있으며 반대로 Ca, Mg 등의 溶出量이 많을 수록 吸着하지 않고 있다. 따라서 鹽基性色素吸着은 酸性度와 吸着후에 용출되는 溶出量에 깊은 상호관계가 있으며 酸性色素는 酸性度에 무관하고 吸着되지 않은 主原因은 다음과 같이 생각된다.

鹽基性色素로서 malachite green, 酸性色素로서 orange II를 택하여 설명하면, 그의 陽性助色團과 陰性助色團으로 나타낸 構造式은



여기서 malachite green의 發色團인 陽性助色團을 [R]⁺, 陰性助色團을 Cl⁻로써 표시하면 色素는 [R]⁺Cl⁻로 표시되며, orange II의 發色團

인 陰性助色團을 $[R]^-$, 陽性助色團을 Na^+ 로써 표시하면 $[R]^-Na^+$ 로 나타낼 수 있으므로 固體酸과 鹽基性色素간의 吸着은 3.1.의 中性鹽溶液의 吸着메카니즘과 같이 설명할 수 있다. 즉 $[R]^+Cl^-$ 의 $[R]^+$ 는 中性鹽의 cation 들과 같이 正可動層의 H^+ 와 交換吸着하여 1 차적으로 HCl을 형성하여 中性鹽과 같은 反應메카니즘을 되풀이하여 活性珪酸의 殘存原子價를 증가시킨다고 본다. 따라서 $[R]^+$ 과 活性珪酸 사이의 어떤 反應에 의하여 ($[R]^+$ 의 凝結로 인해서) 助色團 $[R]^+$ 전반의 色素 ion 電子狀態가 변하므로써 色素溶液의 吸收 spectra가 변화하여 色相을 감퇴시킬 뿐 아니라, 여기서 생성된 酸들이 吸着된 色素에 작용하여 色相을 변화시키고, 또 이때 溶出된 alumina 등과 같은 非酸性物質은 色素에 結合한 酸을 中和하여 色素吸着을 증진시키는 작용이 있다고 생각된다.

Table V에서 試料 VI가 malachite green을 의외로 吸着을 많이 한 것은 엄밀한 吸着現象이 아니고 일종의 alkali와 色素사이에 일어나는 造鹽反應¹²⁾이라고 본다. 試料 VII이 대체로 色素를 吸着하지 않은 것은 CaO 가 主成分이므로 Pauli¹⁵⁾와 같이 水中에서는 OH^- 를 遊離하여 自體가 陽電荷를 하여 可動層에 OH^- 이 둘러싸므로 $[R]^+$ 과 交換吸着을 할 수 없기 때문에 HCl의 生成 및 alumina 등의 溶出에 의한 변화가 없으므로 吸着되지 않았다고 본다. 마치 酸性色素가 固體酸에 吸着되지 않은 理由와 비슷한 形狀이다. 酸性色素의 構造는 $[R]^-Na^+$ 로써 이것이 固體酸의 正可動層과 작용한다고 하면 發色團이 있는 $[R]^-$ 에는 무관계하고 Na^+ 와 正可動層의 H^+ 와 交換하여 小部分의 珪酸과 色素 $[R]^-$ 사이의 極性的 變化 및 다른 원인에 의한 色素감퇴가 있다고 본다. 이 吸着이 酸性도에 무관계한 것은 엄밀한 吸着現象이 아니므로 HCl 및 alumina 등의 溶出이 없어 母體인 珪酸을 活性化하지 못하는 까닭이다. Table VI에서의 같이 色素吸着후의 그 濾液이 酸性을 나타내는 現象은 확실하며 그 濾液의 pH는 Table II의 메와같이 試料의 酸性도에 비례하고 있다. 그러나, 試料 I은 酸性도에 비례하지 않고 특이한 現象을 나타내

고 있다. 試料 VI은 malachite green, methyl violet 溶液에 吸着率이 현저하게 컸으나 吸着후에 나타난 pH에는 별 차이가 없었다. 이것은 試料과 色素사이의 造鹽反應에 의한 것이라고 생각된다. 이와같이 鹽基性色素吸着후에 나타나는 pH가 試料의 酸性도와 色素吸着率에 비례하고 있는 점으로 보아 鹽基性色素와 中性鹽溶液간의 固體酸에 대한 吸着메카니즘은 동일하다고 본다.

附記: 本論文의 結果考察에서 여러가지로 指導助言하여 주신 漢陽大學校 崔相業博士님께 깊이 感謝드린다.

參 考 文 獻

- 1) Weil-Malherbe, Weiss, *J. Chem. Soc.*, 2164 (1948).
- 2) Grenall, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1485 (1949).
- 3) Tamele, *Disc. Faraday Soc.*, 270 (1950).
- 4) Mills, Boedecker, Oblad, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1554 (1950).
- 5) Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2546 (1949).
- 6) 小林久平, *Kogyo Kagaku Zasshi* 26, 6 (1923).
- 7) 奥野俊郎, 田崎吉秀, *ibid.*, 27, 741 (1924).
- 8) 小林久平, 酸性白土(丸善會社, 東京, 日本, 1940) p. 21, 94, 99.
- 9) 岡澤鶴治, *Riken Kiho.*, 2, 189, 374 (1923).
- 10) 磯部甫, *ibid.*, 7, 808 (1928).
- 11) E. Heymann, G.C. Mckillop, *J. Phys. Chem.*, 45, 195 (1941); A.R. Docking, E. Heymann, *J. Phys. Chem.*, 43, 513 (1939).
- 12) 田中芳雄, 桑田勉, 古田迪, *Kogyo Kagaku Zasshi* 35, 649 (1932).
- 13) F.E. Bartell, E.J. Miller, *J. Phys. Chem.*, 18, 992 (1924); E.J. Miller, *ibid.*, 30, 1162 (1926), *ibid.*, 31, 1197 (1927).
- 14) 日藥協, 藥業工學 Hand Book (技報堂, 東京, 日本, 1962) p. 1.
- 15) 押田勇雄, 初等物理學講座, C篇, (岩波書店, 東京, 日本, 1957) p. 63.
- 16) *International Critical Table*, Vol. V, p. 63.
- 17) 大坪義雄, 化學の研究, 第8集(朝倉書店, 東京, 日本, 1950) p. 85.
- 18) Wo. Pauli, M. Adolf, *Kolloid-Z.*, 29, 173, 281 (1921); Wo. Pauli, E. Schmidt, *Z. Phy. Chem.*, A 129, 190 (1927).