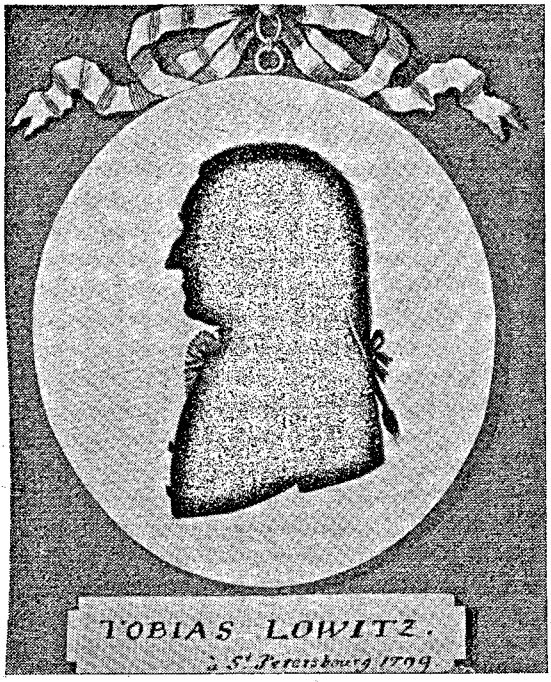
ИЗ ИСТОРИИ ХИМИИ

РАБОТЫ Т. Е. ЛОВИЦА ПО ПРИМЕНЕНИЮ УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТА

Б. Я. Розен (*Ленинград*)

Среди многих замечательных открытий в области химии и химической технологии, которыми ознаменовался восемнадцатый век, почетное место занимает и открытие способности угля поглощать газы и растворенные вещества. Это открытие в отношении растворенных веществ было сделано замечательным русским ученым Т. Е. Ловицем, а в отношении поглощения газов — шведом Шееле и французом Фонтана.



Следует с самого начала подчеркнуть, что хотя опыты Шееле и Фонтана имели в свое время известное теоретическое значение, сыграв некоторую роль в развитии кинетической теории газов, но практическое применение эти опыты нашли лишь спустя сто с лишним лет в XX веке (рекуперация растворителей, химическая защита и т. д.). Открытая же Ловицем область явлений адсорбции имела не только важное теоретическое значение, но и огромное практическое применение. Результаты опытов Ловица нашли себе немедленное приложение в различных производствах, лабораторной и фармацевтической практике и способствовали постановке серии исследований по адсорбции из растворов в разных странах (в Швеции — Гадолин, в Германии — Кельз и др.).

Первые исследователи явлений адсорбции объясняли наблюдаемые ими процессы с точки зрения теории флогистона. Так, Фонтана, проводивший опыты по поглощению углем различных газов, заметил, что уголь поглощал неодинаковые объемы кислорода, азота, воздуха. Основной причиной поглощения углем любых газов, независимо от механизма поглощения и количественных соотношений, Фонтана считал «флогистическое начало угля». При этом он рассматривал сами газы, как «эластичные флюиды», и приписывал углю способность «подавлять силу экспансии» поглощаемого газа. Доказательством правильности подобной точки зрения Фонтана считал увеличение десорбции газа при уменьшении внешнего давления. Эта десорбция трактовалась, как преобладание «силы (эластичности) газа» над внешними силами.

Ловиц также считал, что адсорбционная способность угля обусловлена наличием в нем флогистона. «Любой уголь»,— писал он в 1788 г.[1]— «независимо от своего происхождения, т. е. древесный, животный, каменный, поскольку содержащиеся в нем жировые вещества разрушаются действием огня, обладает этим чудесным сильным дефлогистирующим действием».

В истории науки известны примеры, когда важные открытия были сделаны на основании неправильных теорий и предположений. Любопытно отметить, что именно уверенность Ловица в справедливости флогистонной теории послужила причиной его замечательного открытия адсорбции из растворов.

Работая аптекарем придворной аптеки, Ловиц занимался приготовлением больших количеств виннокаменной кислоты. При концентрировании растворов кислоты, даже при слабом нагревании, он замечал, что растворы буреют и дают окрашенные кристаллы. В чем причина побурения растворов? Как можно обесцветить окрашенные кристаллы? Не является ли это проявлением действия флогистона? Вот над какими вопросами размышлял Ловиц.

«Так как бурый цвет нашей жидкости,— рассуждал он[2] — зависит от горючего (флогистона), освободившегося вследствие легкого разложения этой (винной) кислоты, и так как уголь обладает способностью не отпускать своего горючего принципа (флогистона) в замкнутом сосуде, заключенном от доступа свободного воздуха даже при наивысших градусах огня, можно было предполагать, что он (уголь) будет способен притягивать к себе горючий принцип, если он встречает таковой где-нибудь». Отсюда Ловиц сделал вывод, что если прибавить к раствору кислоты уголь, то этот последний должен соединиться с выделившимся из кислоты горючим (флогистоном); в результате при кристаллизации получатся бесцветные, прозрачные кристаллы.

Успех опытов по обесцвечиванию виннокаменной кислоты побудил Ловица применить уголь в качестве адсорбента для очистки воды, уксусной кислоты, хлебного вина и др. «Между великим числом опытов над деятельной силой угля на другие тела, сделал я еще в прошлом годе замечание, что уголь отнимает в единое мгновение гнилый и вонючий запах у испорченныя со всем воды» — писал он в 1791 г.[3].

В результате своих многочисленных опытов по очистке гнилой воды Ловиц не только убедился, «что уголье в состоянии удерживать воду от порчи», но и нашел количественные характеристики этого процесса: «$1^1/_2$ унца угольного порошка, и 24 капли купоросного масла суть достаточны, целый штоф гнилыя воды, без приметной кислоты, совершенно чистою, и к питью удобною представить» ([3], стр. 138).

Предлагая обрабатывать уголь для повышения адсорбционных его свойств «купоросной» (т. е. серной.—*Б. Р.*) кислотой, Ловиц подчеркивал, что добавка даже небольшого количества кислоты резко увеличивает поглотительную способность угля: «И так малый сей примес кислоты соделывает,— что одной частью угля достигается то, что в прочем трех таковых частей требовало бы» ([3], стр. 139).

Он рекомендовал также кроме серной кислоты добавлять другие кислоты, поваренную соль или другие соли, так как «деятельной силе угля споспешествует не только купоросная кислота, но и все кислоты вообще, даже все средние соли, а особливо селитра и поваренная соль» ([3], стр. 140).

Ловиц не только разработал способ очистки гнилой воды углем, снискавший ему мировую славу, но и дал практическое наставление, как сохранять воду от порчи, что имело особенно важное значение для морского флота, учитывая длительность тогдашних путешествий, вследствие тихоходности парусных судов. Пресная вода, по Ловицу, во избежание загнивания должна сохраняться в деревянных бочках, которые каждый раз перед повторным наполнением их водой должны тщательно промываться горячей водой с песком или какими-либо другими веществами, способными очистить их от шламообразных загрязнений. После первой промывки бочки надлежит промывать вторично с мелко измельченным углем для удаления гнилого запаха. На обыкновенную корабельную бочку пресной воды следует засыпать 5—8 фунтов угольного порошка. Вся операция очистки нескольких штофов гнилой воды встряхиванием с углем занимает не более 5 мин. ([3], стр. 149—153).

Замечательное действие, как показал Ловиц, оказывает уголь на гнилое мясо, которое при обработке углем «не только теряет свой противный гнилостный запах, но и немедленно приобретает приятный запах». Объяснение этому явлению, как и во всех других случаях, было дано на основе флогистонной теории. Это объяснение сводится к тому, что толченый уголь уничтожает запах гнилого мяса потому, что он благодаря своему сильному сродству к «горючему» поглощает флогистические части гнилостных испарений[1].

Не менее успешные результаты дало применение угля для осветления неочищенного сахарного сиропа, различных растительных масел, обесцвечивания растворов красок и фруктовых соков.

«Я смешивал — пишет Ловиц[1] — льняное и конопляное масло в стакане с небольшим количеством угля и горячей воды и многократно периодически встряхивал в течение нескольких дней. После подобной обработки темная окраска исчезала и масло по цвету напоминало хорошее деревянное масло.

Такая очистка может пригодиться для живописцев, работающих масляными красками».

Осенью 1791 г. Ловиц получил официальное предложение от Вольного Экономи-

ческого общества разработать способ очистки углем селитры. «Осьмнадцатого октября сего (т. е. 1791 —*Б. Р.*) года благоволило Императорское Вольное Экономическое Общество поощрить меня к новым опытам в разсуждении открытой мной 5 июня 1785 г. очищающей и обезгорючивающей силы дровяных углей, дабы обратить оную наипаче на очищение селитры, поваренной соли и сахара», читаем мы в одной из работ Ловица, напечатанной в Трудах Общества за 1792 г[4].

Как известно, селитра в те времена являлась основной составной частью черного пороха, и изыскание надлежащего способа очистки представляло большой государственный интерес, так как улучшение качества селитры способствовало повышению качества пороха. Сырая селитра, получающаяся путем выщелачивания селитроносной земли, была, по выражению Ловица, «всегда от посторонних солей, наипаче же от жирных частей, кои придают ей бурой и не чистый вид, столько нечистоты имеет, что она в сем грубом состоянии ни на какое употребление совсем еще не пригодна» ([4], стр. 61).

«Бурое жирное вещество, пишет далее Ловиц,— при селитре не только само по себе вредно; но оно затрудняется еще чрез свое присутствие и надлежащее отделение посторонних солей. Того ради совершенное отделение оного составляет главный предмет при очищении селитры, которое доселе еще с великими сопряжено было трудностями». Очистка селитры от посторонних примесей была возможна «не иначе как токмо чрез 3 или 4 дня, или еще и более раз повторяемыя растворения и хрусталования (кристаллизации.—*Б. Р.*)» ([4], стр. 61). Такой способ очистки был чрезвычайно нерентабельным и трудоемким и требовал много времени. Как писал Ловиц: «каждой раз великая часть бураго жирного вещества при посторонних солях в маточном щелоке остается. Но сии частые хрусталования не токмо требуют весьма много времени; и сии причиняют также большую потерю самой селитры, коей каждой раз часть в маточном щелоке остается» ([4], стр. 61).

Для того чтобы избавиться от столь большого числа весьма трудоемких операций растворения и кристаллизации, необходимо было найти такие вещества, которые при очистке селитры способствовали бы отделению «жирного вещества». Такими веществами были в те времена: квасцы, пепел, бычья кровь и др. Наиболее действенными из перечисленных являлись квасцы. Однако обработанная квасцами селитра получалась недостаточной белизны и требовала новой переварки.

Ловиц, выполняя поручение Вольно-экономического общества, провел несколько десятков опытов очистки селитры как углем, так и с примесью квасцов. Необходимая для опытов селитра была получена через Вольно-экономическое Общество из Петербургских пороховых заводов. «Вольное Экономическое Общество,— отмечает Ловиц в своей работе «Об очищении грубой селитры ([4], стр. 65—69) — «благоволило иметь попечение о доставлении грубой неочищенной селитры из здешних пороховых заводов, коей я 12-го ноября получил 10 фунтов. Она состояла из мелких хрусталей (кристаллов.—*Б. Р.*), имела, как то предмет моих опытов требовал, бурой вид, была весьма нечиста, и с 4 частями воды произвела весьма темнобурой раствор».

Для сравнения метода очистки селитры: при помощи угля с другими способами ее очистки были проведены опыты перекристаллизации селитры без примесей и с добавками столярного клея и квасцов. Оказалось, что «грубая селитра требует трикратного растворения, чтоб без помощи посторонней примеси совершенно быть чистою» ([4], стр. 65—69). Добавка столярного клея не дает сколь-нибудь значительного эффекта: «клей здесь более ничего не делает, как токмо, что он те грубейшие нечистоты, кои в прочем и сами чрез рачительное процеживание отделяются, пеною на поверхность кипящего щелока подымает» ([4], стр. 65—69).

Проведенные Ловицем опыты очистки селитры квасцами путем прибавки разных их количеств от 30 гран до 500 драхм на унцию селитры показали: «что хотя уже мало квасцов жирное существо при грубой селитре весьма уменьшают; но сие имеет свои пределы и совершенного уничтожения бурого цвета не достигнуть, хотя бы еще столько квасцов употребили» ([4], стр. 65—69).

Опыты очистки селитры углем производились как на холоду, так и при нагревании, причем добавлялись разные количества угольного порошка. Так, например, в одном из опытов «приложены были к кипящему раствору 6 унцов селитры в 2-х фунтах воды, $1^1/_2$ унца угольного порошка, и щелок был процежен. Я приметил токмо то различие, что горячий щелок гораздо легче и светло процеживался. В прочем цвет в той же степени уменьшался до винно-желтого, как при равном количестве угля в холоду бывает. Селитра произошла совершенно чистая» ([4], стр. 71—74).

В другом опыте «24 унца селитры растворены были в 10 фунтах воды, и к процеженному щелоку, по совершенном его остуднении, при сильном мешании приложены были тотчас 6 унцов угольного порошка». «Угольной порошок был еще хорошенько с водой выщелочен, и вся жидкость до начала охрусталования выварена. При сем сделалась она, правда, опять несколько желтовата, однако по охолодании осадила совершенно белую селитру прекрасными большими и чистыми хрусталями» ([4], стр. 71—74).

Опыты сравнительной очистки на холоду и при кипячении показали, что «от 5 частей угольного порошку в холоду 6 частей селитры, а при кипении токмо 4 части совершенно лишаются цвета» ([4], стр. 71—74).

На основе проведенных опытов Ловиц предложил следующий промышленный способ очистки селитры углем:

«Селитра и угольной порошок положатся вместе в котел и столько прильют воды,

сколько надобно, чтоб щелок, как скоро все один токмо раз вскипит, тотчас способен был к хрусталообразованию.

Когда же щелок, по разошествии селитры, хорошо кипеть начнет, при чем все надобно хорошенько смешать, то его тотчас процедят и перельют в сосуды, в коих он хрусталлообразуется.

Оставшейся в процедках угольной порошок выщелочат, наконец, дабы ничего не потерять там селитры, хорошенько водою, и полученной от сего слабый щелок употреблять при следующей работе на растворение и выварение свежей грубой селитры» ([4], стр. 87—88).

Ловиц рекомендует также в некоторых случаях добавлять к угольному порошку «в помощь так же и квасцы» ([4], стр. 87—88).

В наставлении селитроварам, как пользоваться угольным порошком, он отмечает, что отработанный уголь может быть с успехом использован для очистки хлебного вина. «Опытами нашел я, наконец, чего я почти не чаял, что такой угольной порошок еще весьма хорошо на очищение хлебного вина от дурного его запаху употреблен быть может; то есть когда его к хлебному вину в винокурном котле столько примешивают, пока весь противной запах совсем пройдет, и потом приступить к перегонке» ([4], стр. 87—88).

Открытие Ловицем способности угля поглощать растворенные вещества и разработанные им способы очистки гнилой воды, селитры, водки и др. не только получили широкое распространение в России и за границей, но и были отмечены научной общественностью, как крупнейшее научно-техническое достижение. Еще 17 декабря 1787 г. Академия Наук, рассмотрев, представленное академиком Соколовым сочинение Ловица «О несложном методе очистки хлебного вина от противного запаху», постановила, «что сочинение г. Ловица, из которого явствует, что водка при очистке по этому методу не теряет своих спиртовых свойств, заслуживает полного одобрения, при чем оно должно быть нетолько напечатано, но и переведено на русский язык (рукопись была написана на латинском языке.— *В. Р.*) для ознакомления широкой публики» [5].

Вольно-экономическое Общество отзывалось об открытиях Ловица еще в более похвальных тонах.

«Посвещенные нам, нашим Членом г. Ловицем, Адъюнктом Российско-Императорской Академии Наук и Аптекарем при Главной Императорской аптеке в Санкт-Петербурге, и чрез наши сочинения также и вне Государства известными соделанныя новыя откровения о силе обезгорючивания угольев (inventa nova de videflogisticante carbonum) составляют во всеобщей,— но более еще в Экономической и Технологической Химии России, Германии, и Швеции для нынешних времян, Эпоху...

Чрез полученныя письма из России благодарят ныне Общество за заменение столь дорогой Французской водки при заготовлении плодов и при других домашних предприятиях, и мы слышим из войск наших благодарение и благословление храбрых воинов, возглашающих скромному изобретателю за его показание, как гнилую воду превращать в хорошую, здравую и приятную. Немцы и Шведы признают чрез публичные напечатанные сочинения, сии его опыты не токмо справедливыми, но и важными»[6].

Немецкий химик Кельз в своей диссертации, посвященной применению угля растительного происхождения, в качестве адсорбента отмечал приоритет Ловица в открытии отбеливающих и осветляющих свойств прокаленного древесного угля. Он писал: «Ловиц, пропуская тминную водку через уголь, полностью уничтожал запах тмина. Я повторял эти опыты и получил такие же результаты, причем я встряхивал водку с толченым углем» [7].

Заслуги Ловица были отмечены не только учеными. Так, на химическом заводе Унгер и Вагенфельд в Зальцгиттере (Германия), где применяли уголь для очистки виннокаменной кислоты, отмечалось: «согласно проведенных опытов, можно полностью подтвердить обесцвечивающее действие хорошо прокаленного древесного угля, недавно открытое акад. Ловицем» [8].

Один из членов Вольно-экономического Общества прочел на собрании Общества, полученное им из армии от полковника генерального штаба Медера письмо, в котором отмечалась огромная польза, предложенного Ловицем способа очистки гнилой воды. «Сообщенный мне от Вас способ г. Ловица гнилую воду превращать в хорошую — пишет полковник—«введен по возвращении моем в Галлац во употребление. Поелику вода как в Дунае, так и в Серете весьма мутна и почти не употребительна; то пользуются теперь почти все полки сим средством, которое особливо при наших больных производит весьма важную пользу.— Я получаю столь много благодарности, якобы я изобретатель онаго был» [9].

Президент Вольно-экономического Общества Ангальт на одном из собраний Общества в 1792 г. отметил повсеместное распространение ловицовского способа очистки гнилой воды. Он заявил, «что по объявлению Его Сиятельства г. Генерал-Аншефа и Кавалера Князя Николая Васильевича Репнина при Армии гнилую воду по ныне еще угольным порошком поправляют» ([9], стр. 353).

Ассесор Болотов в своем письме Вольно-экономическому Обществу пишет: «далее для любопытства доношу, что способ поправлять простое хлебное вино посредством толченого угля, о котором в трудах Экономического общества упомянуто, в сих местах вошел уже в довольное употребление, и во многих домах пользуются сим новооткрытым средством для произведения годного вина, для наливания наливок» ([9], стр. 357).

Интересно отметить, что Ловиц подчеркивал важность наличия хорошо развитой поверхности угольного порошка для достижения наилучшей эффективности при сорбции. Он советовал: «Оставшийся в мешках после первой очистки какой-либо гнилой воды угольный порошок не выбрасывать, а после отжатия воды и просушки еще мельче истолочь. Благодаря подобному измельчению получится новая поверхность и этим порошком можно снова очистить почти такое же количество воды»[10].

Блестящие открытия Ловица, нашедшие себе широкое применение в различных производствах еще при его жизни в России и за рубежом и снискавшие ему мировую славу, заложили прочный фундамент для развития сорбционной техники в последующие столетия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Ловиц, Crell's Ann., 1788, 1,38,— 2. Т. Е. Ловиц, Crell's Ann., 1786, 1, 293.— 3. Т. Е. Ловиц, Труды Вольно-экономического Общества, 1791, 44, 122.— 4. Т. Е. Ловиц, Труды Вольно-экономического Общества, 1792, 45, 60.— 5. Протоколы императорской Академии Наук от 17 декабря 1787 г.— 7. Кельхен, Труды Вольно-экономического Общества, 1792, 46, 337. Kelse, Crell's Ann., 1792, 3, 200.— 8. Crell's Ann., 1792, 4, 367.— 9. Труды Вольно-экономического Общества, 1792, 46, 341.— 10. Т. Е. Ловиц, Crell's Ann., 1791, 2, 36.

35