РАБОТЫ Н. А. ШИЛОВА В ОБЛАСТИ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Л. К. Лепинь

Работы Н. А. Шилова и его сотрудников по распределению вещества между двумя растворителями и по адсорбции из растворов на различных твердых телах, завершившиеся в последний период его жизни исследованиями поверхностных соединений на угле,— непосредственно вытекают из его работ по адсорбции газов на активированном угле в противогазе. Они были вызваны потребностью выяснить причину того, почему твердые тела, особенно если они имеют пористое строение, способны в такой резкой степени понижать давление, или концентрацию газа в окружающем объеме, способны вообще в той или иной степени поглощать самые разнообразные вещества. Хотя переход от изучения этого явления в газообразной среде к изучению его в растворах и означает переход от исследования систем более простых к исследованию систем более сложных,— ибо мы не можем рассматривать растворитель как индиферентное вещество,— тем не менее, именно это обстоятельство рождало у Н. А. Шилова идею о том, что как раз в этих сложных условиях, быть может, легче прийти к более обобщающим выводам, нежели изучая более простые объекты. «Искать единство в многообразии» — вот фраза, которую особенно часто любил повторять Н. А. Шилов, следуя в этом отношении заветам своих учителей,— К. А. Тимирязева, Н. Д. Зелинского и В. Оствальда.

Какое же отправное положение лежало в основе этих работ Н. А. Шилова? «Мы должны всегда иметь в виду,— говорил он,— что адсорбируемое вещество есть в то же время и растворенное». Молекулы растворенного вещества не только притягиваются к поверхности твердого тела или вообще имеют стремление перейти в другую фазу, как вообще при распределении, но в то же время испытывают притяжение и к молекулам среды, в которой они находятся.

Отсюда широкий размах его первых работ. Исследуется не одно, а целый ряд твердых тел в качестве сорбентов; не один, а многие растворители; при изучении адсорбции и распределения — не одна какая-либо группа растворенных веществ, но всевозможные типы растворов. Н. А. Шилов ведет широкую разведку. Это делается для того, чтобы убедиться в правильности идеи о том, что в процессах адсорбции и распределения мы имеем явления, которые обусловлены борьбой двух сил, наложением двух силовых полей: поля адсорбента (или поля другой жидкости) и поля раствора. Отсюда — название первой из его работ в этой области: «Адсорбция как молекулярное явление».

Нам может показаться сейчас это название почти тривиальным. Однако не будем забывать, что в эпоху этих первых публикаций в области теории адсорбционных процессов, если не царил полный мрак, то, во всяком случае, лишь едва брезжил свет. На вопросы о том, что это за явление адсорбция, к какому классу она должна быть причислена, есть ли это явление sui generis, подчиняющееся своим особым законам, которые еще не установлены химиками и физиками, или оно того же порядка, что и другие химические процессы, на все эти во-

просы еще не было дано никакого ответа. И не даром, вскоре после первых публикаций, имевших место почти в одно и то же время, публикаций Шилова, Лэнгмюра, Полани, Эйкена и др., на страницах журналов и на научных конференциях стал разгораться спор о том, поли- или мономолекулярна адсорбция, адсорбируются ли из растворов электролитов только молекулы или только ионы, проявляются при этом силы химические или только физические и т. д.

Первые работы (1919 г.) Н. А. Шилова и его сотрудников в области адсорбции растворенных веществ — органических и неорганических — были произведены на активированном березовом угле, который был тщательно обработан соляной кислотой с целью удаления зольных элементов, а затем отмыт водой. Этой обработкой было достигнуто, однако, удаление лишь щелочных зольных элементов, но не кислотных, как это было позже обнаружено Бартелом и Миллером. Это обстоятельство не позволило Шилову обнаружить обменный характер адсорбции электролитов на угле, который позднее (1926 г.) констатировали американские ученые. Тем не менее, один интересный и многозначительный результат был получен: по величине своей адсорбции электролиты (соли) располагались в ряды, аналогичные ряду напряжений, в которых соответствующие солям кислоты находили соответствующее этому ряду место, т. е. H^+-ион, например, оказывался в ряду катионов между катионами благородных и неблагородных металлов. Мне кажется, что этот факт не был в свое время достаточно оценен физико-химиками. Он интересен и важен потому, что не только на угле или металлах (т. е. при проводящей стенке), но и на других твердых телах, как это показали дальнейшие исследования Шилова и его учеников, наблюдались, в общем, те же соотношения, указывавшие на общие закономерности взаимодействия электролитов с различными твердыми телами. Были установлены также различные случаи влияния одного электролита на адсорбцию другого, например, резкое усиление сорбции кислот в присутствии их солей.

В следующей работе «Молекулярные силы в растворах» (1920 г.), в которой принимали участие многочисленные ученики и сотрудники Н. А. Шилова (Н. М. Булыгина-Ронжина, С. А. Вознесенский, М. М. Дубинин, А. П. Иваницкая, Я. М. Катушев, Л. К. Лепинь, О. М. Михайлова, Л. М. Орлова, Н. А. Церевитинов, М. Л. Чепелевецкий), была поставлена задача расширить круг наблюдений, включив в число исследованных явлений не только явления, родственные адсорбции, но и вообще совершающиеся в растворах электролитов. В результате этой обширной коллективной работы, проведенной под руководством Н. А. Шилова, было, действительно, обнаружено чрезвычайно большое сходство в расположении электролитов — солей, кислот неорганических и органических, в ряды:

а) по их способности поглощаться различными твердыми телами (уголь, шерсть, торф, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2, Sb_2O_3, SnO, HgO; металлы: цинк, сурьма, никель, вольфрам);

б) по их коагулирующему действию на различные гидрозоли (мастики, сульфидов мышьяка и сурьмы, гидроокиси железа);

в) по их ускоряющему действию на седиментацию суспензий (угля, окиси железа, окиси алюминия);

г) по их влиянию на изменение электродных потенциалов металлов;

д) по их влиянию не только на процессы, протекающие в гетерогенной среде, а также на распределение растворенного вещества между двумя жидкостями, но и на явления, наблюдаемые в гомогенных системах подобно действию нейтральных солей.

Для положительных золей, положительных сорбентов и для процес-

сов, протекающих в щелочной среде, ряды электролитов с общим катионом (ряды анионов) следовали правилу значности. Они были по терминологии Шилова — конвалентными. Для отрицательных золей или отрицательных сорбентов и для процессов, протекающих в кислой среде, наблюдались, наоборот, антивалентные ряды анионов. Ряды электролитов с общим анионом (ряды катионов) в громадном большинстве случаев оказывались конвалентными для отрицательных сорбентов, или смешанными, т. е. переходными к антивалентным, для положительных сорбентов. Водородный ион большей частью занимал положение между двух- и трехвалентными катионами, иногда — между одно- и двухвалентными.

Органические вещества (кислоты), независимо от знака заряда твердой стенки, соединялись большей частью в одну группу, например при адсорбции на угле как наиболее сильно поглощаемые вещества или на окиси алюминия как, наоборот, наименее поглощаемые. В некоторых случаях они были разбросаны по всему ряду, нарушая его правильность.

Эти данные хотя и расценивались Н. А. Шиловым как ориентировочные, однако определенно выраженный их общий характер для многих процессов заставил его притти к тому выводу, что при попытке объяснения такого закономерного расположения в ряд нельзя исходить из одного какого-либо частного положения, например, объяснять ряды условиями диссоциации электролитов, поскольку слабые и сильные электролиты в этих рядах перемещены, а сами ряды различно ориентированы, в зависимости от знака заряда или pH-среды. Нельзя объяснять, например, правило значности (конвалентность ряда) при коагуляции гидрозолей большей адсорбируемостью многовалентных ионов, так как сама адсорбция «подчиняется своего рода правилу значности». По мысли Н. А. Шилова расположение электролитов в ряд определяется не только природой адсорбента или свойствами электролитов и растворителя, но и «совокупностью всех признаков системы в целом». Они отражают собой те «внешние силы, которыми обладают молекулы, и их влияние друг на друга до момента наступления типичной химической реакции, когда целостность частицы «нарушается». «Если принять такую обобщенную точку зрения,— писал Н. А.,— то и адсорбция, и сольватация, и комплексообразование суть лишь частные случаи проявления молекулярного силового поля, которое удобно охватить одним общим термином «молекулярной адхезии» (предложенным Траубе) и который не зависит от степени агрегации вещества».

«В связи с такой формулировкой,— писал далее Н. А. Шилов,— возникает первостепенной важности вопрос: подчиняется ли молекулярная адхезия закону действия масс в его простейшей форме, т. е. условию простой пропорциональности химического действия концентрации, или же для молекулярной адхезии в ее общей форме будет наблюдаться более сложное соотношение: $A = kc^n$, где A — химическое действие и n — любое целое или дробное число».

Эти две идеи: идея о значении для всех химических процессов, в том числе и адсорбции, внешнего поля молекул, определяемого их внутренним строением, и идея о подчинении всех химических процессов одним и тем же общим законам пронизывают все дальнейшие работы Н. А. Шилова. Они воплотились, во-первых (1921 г.), в его работе по распределению вещества между двумя жидкими фазами, которые завершились установлением общей формулы распределения, подчиняющей себе самые разнообразные случаи и выражающей закон действующих масс в том сложном виде, о котором говорилось в вышеприведенной цитате из работы Н. А. Шилова. Они воплотились далее в работах,

развернутых им в последний период его жизни (1923—1930 гг.), основные результаты которых опубликованы в серии под названием «Адхезионные силы в растворах» (более 20 публикаций). В этих работах Н. А. Шилова принимали участие М. М. Дубинин, Б. В. Некрасов, Л. М. Орлова, М. Л. Чепелевецкий, К. В. Чмутов и Е. Б. Шатуновская.

Эти работы могут быть разбиты на несколько групп, в соответствии с теми направлениями, в которых производилось исследование адсорбционных явлений. Мы находим среди этих работ исследования, посвященные вопросу об изменении в величинах адсорбции различных веществ при замене одного растворителя другим, в которых доказывается активная роль растворителя, как конкурента при адсорбции, с одной стороны, и как сольватизатора адсорбируемых молекул растворенного вещества — с другой. Далее, мы находим в этой серии работ группу исследований, в которой делаются попытки найти связь между величинами адсорбции и величинами растворимости тех же веществ и устанавливаются определенные качественные соотношения, вытекающие из таких свойств ионов, составляющих данную молекулу, как их поляризуемость. К этой же группе работ примыкает другая, где влияние свойств и строения молекул затрагивается еще более широко. В этих работах исследуется, во-первых, адсорбция комплексных соединений и устанавливается, что последние теряют свою устойчивость при соприкосновении с адсорбентом (углем), который поглощает лишь продукты их расщепления. Исследуется на углях различной природы адсорбция гомологического ряда кислот и самых разнообразных их замещенных и устанавливается зависимость величины адсорбции органических веществ от состава молекулы (влияние заместителей) и от ее строения (влияние изомерии, наличие двойной связи). Открывается случай обращения ряда Траубе, вызвавший чрезвычайно большой к себе интерес и повлекший за собой организацию новых исследований, которые в конце концов привели к доказательству, что ориентация адсорбционных рядов зависит от условий активации сорбента (сахарного угля), в результате чего получаются угли с различной величиной пор, чем и определяется доступность внутренней поверхности угля для молекул тех или иных размеров.

И, наконец, в этой же серии мы находим последнюю группу работ, проведенных Н. А. Шиловым, которая является завершающей, и основной целью которой являлось установление различия в характере сорбции на угле — неэлектролитов, или слабых электролитов и сильных электролитов. Я остановлюсь на этих последних работах Н. А. Шилова несколько более подробно.

В первой из этой группы работ, посвященной исследованию адсорбции из разбавленных водных растворов, авторы делают предположение, которое подтверждается далее на опыте, что это различие может быть найдено лишь при исследовании разбавленных растворов ($c < 0{,}003\ N$). И действительно, изотермы адсорбции сильных электролитов и неэлектролитов, полученные в этой работе, резко отличались по форме: в то время, как адсорбция сильных электролитов (HCl и другие сильные кислоты) быстро достигала предела уже при малых насыщениях поверхности, адсорбция неэлектролита еще не обнаруживала никакой тенденции к насыщению. Еще более отчетливые различия были обнаружены, когда в качестве адсорбента стали применяться препараты беззольного угля. Как уже говорилось ранее, исследования, относящиеся к адсорбции на угле, производились с препаратами, содержащими кислотные зольные остатки. Это обстоятельство, как показали дальнейшие опыты, почти не сказывается на адсорбции неэлек-

тролитов, но, конечно, не может не искажать результатов, полученных с сильными электролитами. Факт этот был впервые отмечен американскими учеными Бартелом и Миллером, показавшими, что адсорбция на беззольном угле таких сильных электролитов, как соли щелочных металлов, проявляет все признаки обменной адсорбции, названной ими «гидролитической», ибо в результате ее происходит накопление щелочи в растворе. На таком беззольном угле, приготовленном в лаборатории Н. А. Шилова, были прежде всего констатированы дальнейшие различия в характере адсорбции неэлектролитов и электролитов при малых их концентрациях, а именно — при поглощении электролита из смеси с неэлектролитом наблюдалось, что они поглощаются почти независимо друг от друга, тогда как при адсорбции из смеси электролитов (двух сильных кислот) происходит определенное распределение, указывающее на то, что в случае последних в игру вступают совершенно иные участки поверхности угля, чем при поглощении неэлектролитов.

Что же это за участки, которым должны были быть приписаны полярные свойства? Беззольный уголь в обычных условиях, т. е. в атмосфере воздуха, оказывается неспособным, как это было установлено теми же американскими учеными, поглощать щелочи, а будучи эвакуированными, как это было обнаружено А. Н. Фрумкиным с сотрудниками, вообще неспособен адсорбировать электролиты. Кроме того, после нагрева угля на воздухе в интервале температур 400—700°, как это было показано Дубининым *, уголь приобретает способность поглощать также и щелочи, которую снова утрачивает после нагрева при более высоких температурах. Адсорбция электролитов на беззольном угле оказывается, таким образом, зависимой и от давления кислорода и от предварительной термической обработки.

Результаты длительных и тщательно проведенных опытов, в которых было исследовано влияние на величину сорбции электролитов (HCl, KCl, KOH) давления кислорода и температуры предварительного нагрева, привели Н. А. Шилова к мысли, что сорбция электролитов при малых концентрациях на беззольном угле обусловлена присутствием на поверхности угля различного характера поверхностных окислов, т. е. продуктов не объемных химических реакций кислорода с углем, а поверхностных химических реакций, приводящих к образованию химических соединений, которые не образуют новой фазы и остаются прочно связанными со всей остальной решеткой твердого тела.

На возможность существования таких поверхностных окислов на угле (а также, вероятно, и на других элементарных твердых телах в определенных условиях) помимо данных, получаемых при изучении сорбции электролитов, указывали также и те высокие значения, которые были найдены для теплот сорбции кислорода на угле (3,5 *ккал* — при 183°; 70 *ккал* при 18°; 115 *ккал* при 200°; 224 *ккал* при 450° по Бленчу и Гернеру).

По гипотезе Шилова уголь в зависимости от условий может образовать на своей поверхности три типа поверхностных окислов в результате поверхностной химической реакции адсорбированных молекул кислорода с поверхностными атомами углерода:

1. Первый окисел (окисел А) образуется при наличии у поверхностных атомов углерода одной остаточной валентности: $\equiv C\diagdown\diagup O.$ $\equiv C\diagup$

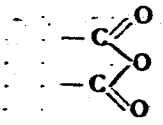
В водной среде он должен переходить в соответствующую гидроокись основного характера, гидроксильные ионы которой способны нейтра-

* А также Кройтом с сотрудниками.

лизоваться кислотой, обусловливая тем самым сорбцию ее углем, и обмениваться на анионы солей, обусловливая подщелачивание раствора при взаимодействии их с углем («гидролитическая» адсорбция).

2. Второй окисел (окисел В) образуется при наличии у поверхностных атомов углерода двух остаточных валентностей: $=C=O$. Он также обладает основным характером, как и окисел А, но существует в ином интервале давлений кислорода, чем окисел А. При высоких температурах отщепляется от угля в виде молекулы CO.

3. Третий окисел (окисел С) образуется при наличии трех остаточных валентностей у поверхностных атомов углерода:



Его гидрат может рассматриваться как карбоксильный радикал, способный реагировать со щелочами, обусловливая их сорбцию углем. Этот окисел образуется при нагреве в интервале температур 300—700°, а выше отщепляется в виде CO_2.

Мы видим, что в химической интерпретации адсорбционных процессов Н. А. Шилов пошел значительно дальше, чем другие исследователи, стоявшие на позициях химической теории адсорбции, как, например, Габер, Панатюр или Тамман, в том отношении, что предположил возможность образования различных видов химической связи на поверхности, которые и предопределяют изменение химических свойств этой поверхности при изменении тех или иных факторов. В этом, как я думаю, и заключается основа теории Шилова о поверхностных соединениях.

Конечно, те формулы поверхностных окислов угля, которые были даны Н. А. Шиловым, являются лишь иллюстративными схемами. Он сам так их и рассматривал. Чтобы приблизиться к пониманию их реального строения, нужно принять во внимание структуру кристаллической решетки, значение ее параметров, энергетическое значение валентных связей. По этому пути, пытаясь уточнить это строение и развивая далее идеи Н. А. Шилова, и пошел, например, Руфф.

Эта группа работ Н. А. Шилова вызвала большой отклик во многих лабораториях, как европейских, так и американских, занимавшихся проблемами сорбции и гетерогенного катализа. Н. А. Шилову удалось с одной единой точки зрения охватить разнообразные случаи сорбции электролитов на беззольном угле в различных условиях. Теория поверхностных соединений уточняет условия перехода от простой «адхезии», вызываемой силовыми полями молекул, т. е. от молекулярной адсорбции, к типичным гетерогенным реакциям, когда образуются молекулы новых, объемных соединений, не отказываясь при этом от интерпретации этих явлений в свете приложения к ним основных законов химии (закона действующих масс).

Эта теория с успехом может быть приложена и к другим твердым телам, в первую очередь металлам. Она может быть в высшей степени полезной при изучении поверхностной химии высокополимерных веществ. И, наконец, она может быть использована при интерпретации многих каталитических процессов, особенно «переносного» катализа, к которому, кстати, так способен уголь, например, при галогенировании (см., например, работу Шваба, 1940 г.).

Мы видим, таким образом, что Н. А. Шилов был прав, когда отказался от прямого изучения более простых случаев сорбции, каковой является адсорбция газов твердыми телами, и, перейдя к изучению

сорбционных явлений в более сложных системах (в растворах), оказался в состоянии не только выяснить некоторые особенности сорбции растворенных веществ на угле, но и наметить основные группы поверхностных явлений при взаимодействии газов с твердыми телами.

Работы Н. А. Шилова по поверхностным соединениям были его последними работами.

СТАТЬИ Н. А. ШИЛОВА И СОТРУДНИКОВ ПО АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

1. Вестник Ломоносовского ф.-х. об-ва, т. 1, вып. 1, 1919.
2. Z. phys. Chem., 94, 25, 1920.
3. Труды Росс. научн. хим. ин-та, вып. 2. 1920.
4. Вестник Ломоносовского ф.-х. об-ва, т. I, вып. 2, 1920.
5. Вестник Ломоносовского ф.-х. об-ва, т. I, вып. 3, 1921.
6. Z. phys. Chem., 100, 425, 1922.
7. Z. phys. Chem., 101, 353, 1922.
8. Koll.-Zeit., 33, 32, 1923.
9. Z. phys. Chem., 104, 46, 1923.
10. Koll. Beihefte, 18, 1, 1923.
11. Z. phys. Chem., 118, 79, 1925.
12. ЖРХО, 55, 77, 1923.
13. ЖРХО, 57, 53, 1925.
14. ЖРХО, 57, 67, 1925.
15. Z. phys. Chem., 118, 362, 1925.
16. Z. phys. Chem., 123, 86, 1926.
17. Z. phys. Chem., 123, 248, 1926.
18. ЖРХО, 58, 1203, 1926.
19. ЖРХО, 59, 158, 1926.
20. Z. phys. Chem., 128, 266, 1927.
21. ЖРХО, 60, 19, 1927.
22. ЖРХО, 60, 103, 1927.
23. Z. phys. Chem., 133, 65, 1927.
24. Z. phys. Chem., 133, 122, 1928.
25. Z. phys. Chem., 133, 188, 1928.
26. Z. phys. Chem., 134, 346, 1928.
27. Z. phys. Chem., 135, 24, 1928.
28. ЖРХО, 60, 951, 1928.
29. Z. phys. Chem., 136, 18, 1928.
30. Z. phys. Chem., 136, 34, 1928.
31. Z. phys. Chem., 136, 379, 1928.
32. Z. phys. Chem., 140, 81, 1929.
33. Z. phys. Chem., 143, 41, 1929.
34. Z. phys. Chem., 148, 233, 1930.
35. Koll-Zeit., 52, 107, 1930.
36. Z. phys. Chem., 149, 211, 1930.
37. Z. phys. Chem., 150, 31, 1930.
38. Z. phys. Chem., 150, 145, 1930.
39. Z. phys. Chem., 155, 109, 1931.
40. ЖОХ, 1, 388, 1931.

Подписано к печ. 11.IV.1946 г. Печ. л. 7½ Уч.-изд. л. 13
А 00271. Зак. № 174. Тираж 4000 экз. Цена 8 руб.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва. Шубинский пер., 10.