

О ВЛИЯНИИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ УГЛЯ НА АДсорбЦИЮ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Б. Брунс

В своих работах М. Дубинин и В. Некрасов¹ нашли, что уголь, полученный путем обработки сахарного угля азотной кислотой, с последующим прокаливанием в вакууме, адсорбирует кислоты жирного ряда не согласно с правилом Траубе, а именно адсорбция кислот падает с увеличением их молекулярного веса. Если же уголь подвергнуть активированию кислородом,— это явление исчезает, и адсорбция протекает нормально, т. е. возрастает с увеличением молекулярного веса. Авторы цитируемых работ объяснили это явление различным характером строения внутренней поверхности этих двух углей. Ссылаясь на работы Руффа, показавшего, что неактивированный уголь содержит на своей поверхности пленку графита (Graphithaut), исчезающую после активации кислородом или углекислотой, они полагают, что разница в адсорбционной способности первого и второго углей всецело зависит от сгорания графитовой пленки в процессе активирования.

Подобное объяснение казалось нам мало вероятным, ибо естественно предположить, что и при адсорбции на графите сохраняется возрастание адсорбируемости по правилу Траубе, по аналогии с тем, что наблюдается при адсорбции на металлических поверхностях, напр., ртути. На применимость правила Траубе в последнем случае было указано уже Фрейндлихом.² Правда, в случае адсорбции некоторых соединений ароматического ряда, наблюдается обращение порядка возрастания адсорбируемости при переходе от границы вода (воздух к границе вода) уголь,³ но в случае соединений жирного ряда, которые сохраняют, повидимому, весьма упорно ту же ориентировку (т. е. полярная группа к воде) на различных поверхностях раздела, подобного рода обращение было бы трудно ожидать.

Более вероятным казалось нам предположение, что авторы цитируемых работ имели дело с углями различной степени активности, обладаю-

¹ Zeit. phys. Chem. 136, 18, 279 (1928); 140, 314 (1929).

² Ср. Frumkin. Rec. Trav. chim. P. B. 48, 228 (1929).

³ H. Freundlich. Kapillarchemie. 2-e Auflage.

щими вследствие этого различным диаметром пор, отчего внутренняя поверхность угля была неодинаково доступна для кислот с малым и большим молекулярным объемом.*

Подобное явление наблюдалось Гербстом, и было им названо «Ultraporosität». Гербст¹ нашел, что активирование угля увеличивает его адсорбционную способность по отношению к различным соединениям не в одинаковой пропорции, а в тем большей, чем больше молекулярный объем последних. Поэтому он считает неправильным судить о внутренней поверхности угля, как это часто делается, по величине адсорбции красителей фенолов и др. органических соединений с большим молекулярным весом. Значительно более показательным, по его мнению, является величина адсорбции газов с небольшим объемом молекулы; лучше всего брать водород, способный проникать в самые узкие поры угля.

С другой стороны, Огава² показал, что активированный и неактивированный угли разное увеличивают свою адсорбционную способность при измельчении. В то время как измельченный неактивированный уголь адсорбирует только не на много больше, чем неизмельченный, неактивированный уголь увеличивает свою адсорбционную способность при измельчении в несколько десятков раз.

Полагая, что и в случае наблюдавшегося М. Дубининым и Б. Некрасовым обращения правила Траубе мы имеем дело с неодинаковой способностью жирных кислот разного молекулярного объема проникать в поры неактивированного угля, мы решили выяснить влияние измельчения неактивированного угля на адсорбцию ряда жирных кислот.

Когда это исследование было уже начато, появилась работа Ландта,³ который также высказал мысль, что обращение правила Траубе связано с различной способностью молекул жирных кислот проникать в поры угля.

Но в виду того, что это объяснение не было им экспериментально подтверждено, мы считали все же, что наши данные заслуживают опубликования. Применявшийся нами в настоящей работе уголь отличался от угля Дубинина тем, что он не подвергался обработке азотной кислотой, так как последняя, как показали наши опыты, очень трудно потом удаляется из угля.

Для этой работы нами был взят уголь, приготовленный обугливанием чистого сахара,⁴ но не подвергавшийся действию окисляющих газов и дававший обращение правила Траубе. Нашей задачей являлось по-

* К подобному же взгляду пришел в своей последней работе и М. Дубинин, Z. Physikal. Ch. A, 150—155 (1930). Прим. при корр.

¹ Herbst. Koll. Zeit. 38, 314 (1926).

² Ogawa. Biochem. Zeit. 161, 275 (1925); 172, 249 (1926).

³ Landt. Zeit. Ver. dtsch. Zuckerind., 79, 470 (1929).

⁴ Miller. J. Am. Chem. Soc. 44, 1866 (1922); 45, 110 (1923).

казать, что из такого угля можно путем только одного механического раздробления получить уголь, адсорбирующий по правилу Траубе.

Для получения угля сахароза Кальбаума, перекристаллизованная осаждением из водного раствора спиртом, обугливалась в кварцевой чашке на электрической печи. Нагревание велось, пока не прекращали выделяться газы.

Подобный уголь содержит еще очень много неразложившихся органических соединений. Для разрушения последних уголь прокаливался в течение 3—4 часов при 950° в кварцевой колбе, в которой масляным насосом поддерживался вакуум в $\frac{1}{10}$ мм. Содержание золы в этом угле не превышало 0,01—0,02%.

Измельчение угля велось в фарфоровой шаровой мельнице при скорости 2—3 оборотов в минуту в течение 7 дней. Полученная угольная пыль содержала около 50% фарфоровой пыли, которую следовало удалить. Для этого уголь обрабатывался фтористым водородом и соляной кислотой по методу Миллера,¹ после чего соляная кислота отмывалась водой до исчезновения реакции на ион хлора. Для полного удаления хлористого водорода, уголь прокаливался в токе водорода в кварцевой трубке при 1000° .² Очищенный таким способом уголь содержал не больше 0,01—0,02% золы, т. е. то же количество, что и до измельчения в шаровой мельнице. Вся фарфоровая пыль при подобной обработке удаляется, следовательно, полностью.

Неактивированный, измельченный и очищенный уголь мы будем обозначать для сокращения через «А».

Чтобы иметь неизмельченный уголь, ничем не отличающийся от измельченного кроме размера частицы, первый был подвергнут такой же обработке фтористым водородом, соляной кислотой и прокаливанием при 1000° в токе водорода. Этот уголь мы обозначим через «Б».

Наконец, порция угля прокаленного в вакууме была проактивирована в токе углекислоты при 950° . Последующая обработка активированного угля велась так же, как и неактивированного, исключая, конечно, измельчения. Активированный уголь мы будем обозначать через «В».

Для адсорбции применялись кислоты Кальбаума, которые были еще раз перегнаны, при чем для работы брались только фракции, кипевшие в пределах $1—2^{\circ}$. Растворы приготавливались сперва заведомо крепче, а затем уже разбавлением подгонялись к одной концентрации.

Для адсорбции на неактивированном угле бралось 10 см^3 0,01 норм. кислоты на 0,5 г угля, а для активированного — 25 см^3 — 0,05 норм. на 0,25 г угля. Наиболее удобным оказался следующий метод: навеска угля и раствор помещались в широкую пробирку с оттянутым горлом, ко-

¹ Miller. J. Am. Chem. Soc. 14, 1866 (1922); 45,110 (1923).

² Burstein и. Frumkin. Zeit. phys. Chem. 141, 158 (1929).

торая запаивалась и встряхивалась 2—3 часа на болтушке. Раствор всегда получался слегка мутный из-за присутствия в угле мелких частиц, которые отделялись центрифугированием. Для углей «Б» и «В» полное отделение наступало через 10—15 минут, для угля «А» — через 1—1½ часа. В последнем случае, даже при скорости в 6000 оборотов в минуту, не всегда удавалось получить вполне прозрачный раствор.

Определение концентрации кислот производилось титрованием 0,01 норм. раствором едкого барита в присутствии фенолфталеина.

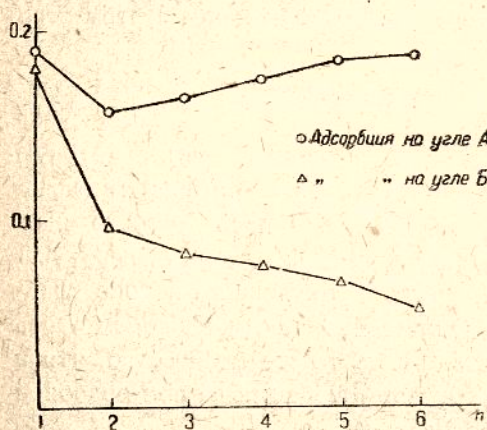


Рис. 1

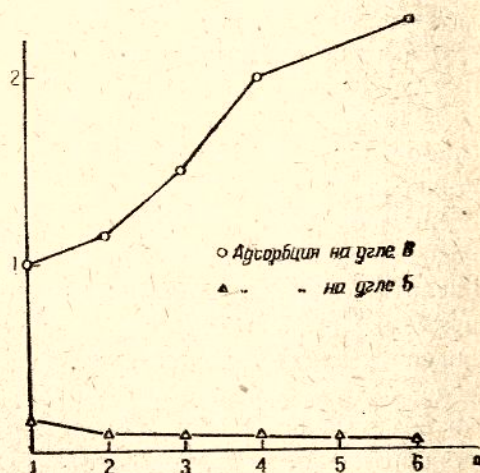


Рис. 2

Результаты, полученные с углями «А», «Б» и «В», сведены в таблицах I и II и изображены графически на рис. 1 и 2, где по оси абсцисс отложено число углеродных атомов в молекуле кислоты, а по оси ординат адсорбция в миллимолях на 1 г угля (с концентрация исходного раствора в молях на литр).

ТАБЛИЦА I

Кислота	C 10 ²	Адсорбция		Адс. «А» Адс. «Б»
		на угле «А»	на угле «Б»	
CH ₂ O ₂	1,001	0,191	0,181	1,05
C ₂ H ₄ O ₂	1,008	0,158	0,098	1,61
C ₃ H ₆ O ₂	0,982	0,165	0,082	2,1
C ₄ H ₈ O ₂	1,006	0,175	0,076	2,30
C ₅ H ₁₀ O ₂	1,006	0,184	0,067	2,74
C ₆ H ₁₂ O ₂	0,996	0,188	0,051	3,68

ТАБЛИЦА II

Кислота	C 10 ²	Адсорбция
CH ₂ O ₂	4,85	1,05
C ₂ H ₄ O ₂	4,87	1,17
C ₃ H ₆ O ₂	4,93	1,53
C ₄ H ₈ O ₂	4,95	2,05
C ₆ H ₁₂ O ₂	4,84	2,31

Из рис. 1 видно, что измельчение делает из угля адсорбирующего против правила Траубе уголь, адсорбирующий по правилу Траубе (начиная с уксусной кислоты).

Сравнивая возрастание адсорбции жирных кислот с увеличением их молекулярного веса на углях «А» и «В», мы видим, что в первом случае подъем кривой значительно менее крут, чем во втором. Это указывает на то, что измельчение не делает еще всю внутреннюю поверхность угля доступной для всех членов гемологического ряда в той же степени, как активирование. Вероятно, путем большего раздробления, можно получить уголь, еще более приближающийся к активированному. Неодинаковой доступностью всей поверхности угля для разных кислот мы приписываем и выпадение из правила Траубе муравьиной кислоты, значительно отличающейся по размерам молекулы от остальных кислот. Аномальное поведение муравьиной кислоты может быть, однако, связано и с более высоким значением ее константы диссоциации.

Полученные результаты можно было бы объяснить иначе, если предположить, что при измельчении не только делается доступной внутренняя поверхность угля, но и образуется новая поверхность аморфного углерода, обладающая иными адсорбционными свойствами. Это предположение становится, однако, мало вероятным, если сравнить возрастание адсорбции после измельчения угля для различных кислот (см. табл. I, гр. Адсорбц. «А»
Адсорбц. «В»). В этой графе видно, что для муравьиной кислоты отношение равно почти единице, для других кислот оно сильно возрастает с ростом молекулярного веса кислоты. Если бы последнее предположение было верно, мы наблюдали бы после измельчения возрастание адсорбционной способности для всех кислот. Следовательно, остается остановиться на первом нашем предположении, что при измельчении угля, его внутренняя поверхность делается более доступной для кислот с большим молекулярным объемом.

Выводы

При измельчении угля, его адсорбционная способность по отношению к кислотам жирного ряда с большим молекулярным объемом возрастает больше, чем по отношению к кислотам с меньшим молекулярным объемом, в результате чего из угля, адсорбирующего против правила Траубе, получается уголь, адсорбирующий по правилу Траубе.

Пользуюсь случаем высказать благодарность А. Н. Фрумкину за предложение заняться этим вопросом.

Москва.

Лаборатория физической химии.
Химического института им. Л. Я. Карпова