

О МЕХАНИЗМЕ АДСОРБЦИИ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ  
В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

Б. Брунс и А. Пилоян

При адсорбции кислоты углем поглощается газообразный кислород. При дезадсорбции адсорбированной углем кислоты адсорбированный кислород не выделяется, а связывается углем в виде поверхностных окислов кислого характера.

В одной из предыдущих работ <sup>1</sup> этой серии было показано, что адсорбция щелочи платинированным углем, насыщенным водородом, сопровождается затратой газообразного водорода, который переходит в раствор в виде ионов  $H^+$ . Количество поглощаемого водорода всегда меньше эквивалента адсорбированной щелочи, при чем для не очень слабых растворов разница между второй и первой величинами сохраняет постоянное значение. В указанной работе дана полная теория этого явления.

Настоящее исследование было нами поставлено, чтобы выяснить, не будет ли и в случае адсорбции углем кислоты наблюдаться поглощение кислорода, аналогично поглощению водорода при адсорбции щелочи.

Как показали опыты, проведенные в нашей лаборатории, адсорбция неорганических кислот, если исключить область больших концентраций, происходит только в присутствии кислорода. При малых давлениях кислорода уголь адсорбирует из слабых растворов кислоту в количестве, эквивалентном адсорбированному углем кислороду. Это показывает, что для процесса адсорбции кислоты необходимо наличие кислорода. <sup>2</sup>

Метод приготовления угля, применявшегося в настоящем исследовании, ничем не отличался от уже описанного нами раньше, <sup>3</sup> кроме того, что был взят уголь возможно большей активности.

Необходимость применения очень активного угля была вызвана, с одной стороны, небольшим поглощением кислорода при приливании кислоты, а с другой стороны, необходимостью вводить поправки на объем кислорода, затраченного на аутооксидацию угля.

<sup>1</sup> Б. Брунс и А. Фрумкин. Журнал физической химии, т. I, вып. 2, стр. 119 Z. physikal. Ch. A., 147, 125 (1930).

<sup>2</sup> R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja. Z. physikal. Ch. A., 150, 421 (1930).

<sup>3</sup> B. Bruns u. A. Frumkin. Z. physikal. Ch. A., 141, 141 (1929).

Определение количества поглощенного углем кислорода осложняется по сравнению с определением поглощенного водорода тем, что активный уголь окисляется при комнатной температуре молекулярным кислородом. Последнее обстоятельство вызывает непрерывное уменьшение объема кислорода, находящегося в соприкосновении с углем.

Мы делали попытки по возможности уменьшить скорость аутоокиссации, отравляя поверхность угля различными соединениями. Согласно опытам Райдила<sup>1</sup> уголь совершенно перестает окисляться при комнатной температуре, если на его поверхности адсорбирован амиловый спирт или железосинеродистый кали. Но ни указанные Райдилем ни многие другие испытанные нами соединения не дали заметного уменьшения скорости аутоокиссации. Также не удалось заметно повлиять на скорость окисления, проводя опыты при 0°C.

В виду этого нам пришлось изменить метод, применявшийся при определении поглощения водорода,<sup>2</sup> чтобы иметь возможность установить, какая часть исчезнувшего кислорода пошла на окисление и какая поглотилась при адсорбции кислоты. Опыты велись следующим обра-

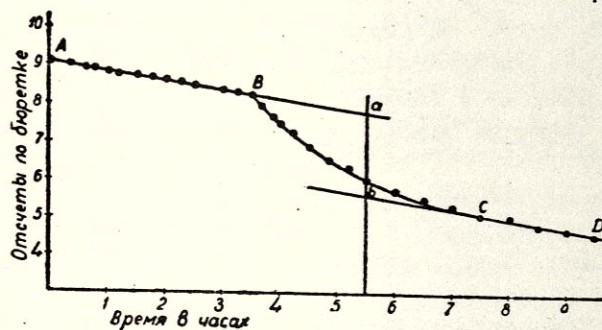


Рис. 1.

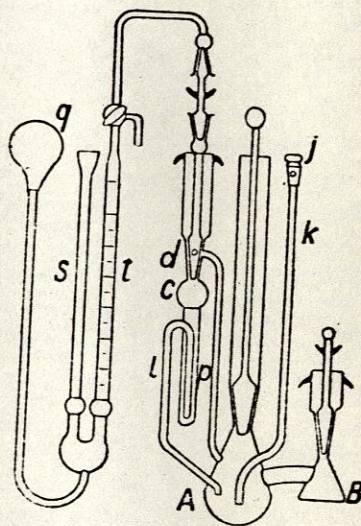


Рис. 2.

зом: уголь взбалтывался с чистой водой в течение нескольких часов, причем каждые 15 мин. делался отсчет поглощенного кислорода по газовой бюретке, затем к углю приливалась кислота и отсчеты производились еще в течение 6—7 час. Полученные результаты наносились в виде кривых, в которых на оси абсцисс откладывалось время, а по оси ординат отсчеты по газовой бюретке.

Одна из полученных таким образом кривых дана на рис. 1. Часть кривой AB соответствует отсчетам до прибавления кислоты; в момент B прилита кислота и началось сильное поглощение кислорода, которое, постепенно замедляясь, приобрело, начиная с C, приблизительно то же значение, что и до приливания кислоты. Определение количества кислорода, затраченного при адсорбции кислоты, производилось графически, для чего прямые AB и CD продолжались за точки B и C и проводилась прямая параллельная оси ординат и равно удаленная от точек B и C. Этот расчет основан на допущении, что

<sup>1</sup> Rideal. Journ. Chem. Soc., London, 127 1347 (1925).

<sup>2</sup> B. Bruns und A. Frumkin. Loc. cit.

в период адсорбции кислоты аутооксидация угля идет с той же скоростью как до начала, так и после окончания процесса адсорбции.

Прибор, которым мы пользовались, изображен на рис. 2 и в общем сходен с применявшимся при определении количества поглощенного водорода. Поэтому мы остановимся здесь только на некоторых деталях, отличавших наш прибор от описанного в цитированной выше работе. Изменены были бюретка С и к колбочке А был присоединен резервуар В.

Бюретка С была сконструирована так, что жидкость из нее переливалась не через край, как в прошлом приборе, а по трубочке *г*, что устраняло возможность загрязнения при прохождении жидкости через смазанный жиром кран. В начале опыта трубочка *г* служила для насыщения жидкости газом в бюретке С, что производилось при закрытом кране *д*. Чтобы перелить жидкость из С в А, сжималась груша *г*, отчего часть жидкости переходила из С в трубочку *г*. Если теперь открыть кран *д*, то трубочка *г* начинала действовать как сифон и жидкость переходила из С в А, а газ из колбочки А вытеснялся по трубочке *р*.

Резервуар В, куда вводилось 1—2 см<sup>3</sup> крепкой щелочи, служил для поглощения углекислоты, образующейся при окислении угля. Если углекислоту не удалять по мере образования, то вместо линейного убывания газообразного кислорода в зависимости от времени при аутооксидации (рис. 1) мы получаем более сложную зависимость, что уменьшает точность графических расчетов.

Кроме того груша *г* была вынесена наверх, что позволяет поместить в термостат всю газовую бюретку.

Для опытов нами была взята серная кислота, так как она обладает минимальным значением молекулярной адсорбции.<sup>1</sup>

Все определения производились в чистом кислороде. Для определения количества адсорбированной кислоты производились параллельные опыты, в которых сохранялись те же соотношения между количествами раствора и угля, что и в опытах по поглощению кислорода.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и в виде кривых на черт 3. Во всех опытах таблицы на 2 г угля приходилось 8 см<sup>3</sup> кислоты.

ТАБЛИЦА 1

| Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в мг эквив.<br>на 1 кг раствора |          | Количество<br>куб. см O <sub>2</sub> , по-<br>глощенное 1 г<br>угля при 0° и<br>760 мм | Адсорбция<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в милли-<br>эквив. на 1 г<br>угля | Количество<br>см <sup>3</sup> O <sub>2</sub> , эквива-<br>лентное адсор-<br>бированной<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на 1 г<br>угля |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| начальная                                                                   | конечная |                                                                                        |                                                                               |                                                                                                                                         |
| 0,150                                                                       | 0,043    | 0,35                                                                                   | 0,40                                                                          | 2,2                                                                                                                                     |
| 0,184                                                                       | 0,073    | —                                                                                      | 0,44                                                                          | 2,5                                                                                                                                     |
| 0,290                                                                       | 0,142    | 0,92                                                                                   | 0,58                                                                          | 3,3                                                                                                                                     |
| 0,478                                                                       | 0,327    | 1,15                                                                                   | 0,60                                                                          | 3,4                                                                                                                                     |
| 0,930                                                                       | 0,731    | 1,22                                                                                   | 0,80                                                                          | 4,5                                                                                                                                     |
| 1,462                                                                       | 1,247    | 1,48                                                                                   | 0,86                                                                          | 4,8                                                                                                                                     |

<sup>1</sup> См. R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja. Loc. cit.

В цитированной нами работе<sup>1</sup> было показано, что при поглощении водорода, сопровождающем адсорбцию ионов  $\text{Na}$ , разница между количеством поглощенных эквивалентов едкого натра и газообразного водорода, становится почти постоянной, начиная с 0,02-н. растворов. Полагая, что механизм адсорбции ионов  $\text{SO}_4^{--}$  в присутствии  $\text{O}_2$  не отличается от механизма адсорбции  $\text{Na}$  в присутствии  $\text{H}_2$ , можно ожидать, что, определив истинное значение количества адсорбированных ионов  $\text{SO}_4^{--}$ , мы получили бы также постоянную разницу между эквивалентами поглощенных  $\text{SO}_4^{--}$  и  $\text{O}_2$ .

Надо отметить, что разница между эквивалентами поглощенных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{O}_2$  значительно больше чем между количествами поглощенных  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2$ . Возможно, последнее вызвано большим запасом кислорода на поверхности угля до прибавления кислоты, чем водорода до прибавления щелочи.

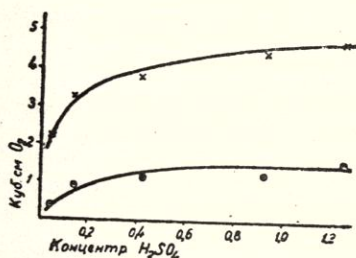


Рис. 3.

Как показали проведенные в нашей лаборатории опыты,<sup>2</sup> серная кислота обладает в крепких растворах довольно значительной величиной молекулярной адсорбции, которую следовало бы отнять от общего количества адсорбированной кислоты, чтобы получить значение для адсорбции ионов  $\text{SO}_4^{--}$ . Последний расчет мы однако не можем произвести, так как не знаем, как влияет заряд угля на адсорбцию молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Следует только отметить, что, вводя поправку на молекулярную адсорбцию, мы имели бы более постоянную разницу между эквивалентами адсорбированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{O}_2$  и тем приблизили бы наши результаты к результатам, полученным с  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2$ .

Далее следовало ожидать, что, прибавляя щелочь к углю, адсорбировавшему кислоту, мы заставим выделиться некоторую часть кислорода, подобно тому, как выделяется водород при прибавлении кислоты к углю с адсорбированной щелочью. Подобное явление наблюдали Урбен и Миллер на органическом коллоиде «Альгор».<sup>3</sup> Если наблюдения этих авторов правильны, то «Альгор», адсорбируя ионы бария, выделяет эквивалентное количество молекулярного кислорода. Поставленные с углем опыты однако показали, что никакого выделения газа в нашем случае при этом не наблюдается. Тогда явилось предположение, что выделяющийся кислород окисляет уголь с образованием углекислоты, иначе говоря, уголь является деполяризатором для выделяющегося кислорода. В последнем случае образовавшуюся углекислоту можно было бы обнаружить в растворе после дезадсорбции кислоты щелочью. С этой целью нами был поставлен опыт, в котором уголь сперва освобождался от адсорбированной им углекислоты прокаливанием в вакууме. Затем к углю приливалась серная кислота и впускался кислород. Уголь с кислотой взбалтывался  $\frac{1}{2}$  часа, после чего приливалась щелочь с расчетом, чтобы после нейтрализации всей прилитой кислоты остался избыток щелочи. Количество углекислоты определя-

<sup>1</sup> B. Bruns u. A. Frumkin. Loc. cit.

<sup>2</sup> R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja. Loc. cit.

<sup>3</sup> O. M. Urbain u. I. N. Miller. Koll. Zeit., 51, 324 (1930).

лось титрованием раствора в присутствии фенол-рата сперва без нагревания, а затем при кипячении. Определив заранее количество  $\text{CO}_2$  в приливаемом растворе щелочи, можно определить количество углекислоты, образовавшейся при дезадсорбции ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Параллельно был поставлен второй контрольный опыт, в котором к углю приливалась только щелочь, и производилось взбалтывание столько же времени, сколько требовалось для производства всех операций первого опыта. Это давало возможность ввести поправку на количество углекислоты, образовавшейся вследствие аутоокислации угля за время опыта. В результате этих опытов оказалось, что при дезадсорбции аниона в раствор углекислота не переходит. Оставалось допустить, что при приливании щелочи кислород остается на поверхности угля, связанным иначе, чем до начала описанных операций.

Можно допустить в данном случае образование окислов, подобно наблюдавшимся Кройтом<sup>1</sup> при нагревании угля до  $300-400^\circ$  в токе кислорода. Как показал Кройт, после такой обработки уголь приобретает кислый характер и начинает адсорбировать щелочи в атмосфере кислорода.

Образование кислых окислов на поверхности угля было также обнаружено в нашей лаборатории В. М. Пыжовым<sup>2</sup> при пропускании озона через уголь при комнатной температуре.

Если при дезадсорбции кислоты на поверхности угля образуются окислы, подобные описанным выше, то уголь должен приобрести способность адсорбировать щелочи.

Чтобы проверить последнее предположение, мы обрабатывали уголь многократно кислотой и щелочью, предполагая, что кислород, поглощающийся при приливании кислоты, будет при последующем приливании щелочи связываться углем в виде кислых окислов. Обработка велась в следующем порядке: к 2 г угля прибавлялось сперва 2 см<sup>3</sup> норм. раствора соляной кислоты, затем 4 см<sup>3</sup> норм. раствора едкого натра, 4 см<sup>3</sup> норм. соляной кислоты и наконец опять 4 см<sup>3</sup> норм. едкого натра. Следовательно, после каждого нового приливания оставался избыток прилитого электролита и среда менялась от щелочной к кислой или обратно. После каждого приливания раствор с углем взбалтывался около часа, чтобы дать установиться новому равновесию. Обработанный этим способом уголь промывался сперва норм. раствором едкого натра, чтобы удалить все ионы  $\text{Cl}^-$ , а затем 0,01-норм. раствором едкого натра. Наконец уголь отделялся от раствора и к нему приливалось 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После часового взбалтывания бралась проба раствора, и концентрация  $\text{NaOH}$  определялась гравиметрически в виде  $\text{NaCl}$ . К оставшемуся раствору с углем приливалась крепкая  $\text{HCl}$ , чтобы извлечь адсорбированный  $\text{NaOH}$ . Разница этих двух определений дает нам количество едкого натра адсорбированного углем. После всех расчетов получается, что 1 г угля в равновесии с 0,01-норм. раствором едкого натра адсорбирует 0,05 миллимолей  $\text{NaOH}$ .

Следовательно, при дезадсорбции кислоты едким натром уголь приобретает кислые свойства.

<sup>1</sup> H. R. Kruyt u. G. S. de Kadt. Koll. Zeit., 47, 44 (1929).

<sup>2</sup> Б. Брунс и В. Пыжов, Ж. физич. химии 2, 1931.

## В ы в о д ы

1. Описан прибор и метод для изучения поглощения кислорода углем, сопровождающего адсорбцию кислоты.

2. Показано, что при адсорбции кислоты углем происходит поглощение кислорода в количестве, меньшем количеству эквивалентному поглощенной кислоты.

3. Кислород, поглощенный при адсорбции кислоты, не выделяется при дезадсорбции кислоты, а связывается поверхностью угля с образованием кислых окислов, способных адсорбировать ионы  $\text{Na}^+$ .

В заключение пользуемся случаем выразить А. Н. Фрумкину глубокую благодарность за советы и указания по этому исследованию.

Москва, Химический институт им. Л. Я. Карпова,  
Лаборатория физической химии. 9 января 1931 г.

Получено Редакцией  
2 Марта 1931.