

О ДЕЙСТВИИ ОЗОНА НА АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Б. Брунс и В. Пыжов

При действии озона на уголь, помещенный в раствор электролита или в чистую воду, повышается адсорбционная способность по отношению к крепким кислотам. Щелочь в аналогичных условиях не адсорбируется. Иначе ведет себя уголь, обработанный озоном в сухом состоянии; он начинает поглощать щелочи и перестает адсорбировать кислоты. Последнее указывает на образование на поверхности угля окислов кислого характера.

Рядом работ этой лаборатории была показана зависимость между газовым зарядом активного угля и его способностью адсорбировать сильные электролиты.¹ Все прошлые работы проводились с кислородом или водородом как с газами наиболее изученными в электрохимическом отношении. В последнее время нами была изучена адсорбция в присутствии озона и окиси углерода, сообщающих иные потенциалы поверхности угля. В настоящей работе исследовано влияние озона на адсорбционную способность активного угля. А priori можно было ожидать, что озон, сообщая углю более положительный потенциал, сообщит ему большую адсорбционную способность по отношению к анионам.

Известны определения потенциала озона на платиновых электродах как покрытых чернью, так и гладких.² На покрытых чернью электродах устанавливается более низкий потенциал из-за быстрого распада озона в присутствии мелкоизмельченной платины. Максимальное значение потенциала, полученное на гладкой платине в двунормальной серной кислоте при концентрации озона в 5% = 1,69 по отношению к нормальному водородному электроду. (Потенциал кислородного электрода в тех же условиях = 1,23.) Есть основания предполагать, что потенциал обратимого озонного электрода лежит значительно выше.

Все методы приготовления угля и измерения адсорбции электролитов аналогичны применявшимся в прошлых работах.³ К сожалению, мы не смогли провести всей работы на одном и том же угле. Отдельные образцы угля мы будем обозначать буквами А, Б, В, ... Следовательно, сравнивать количественно можно только результаты, полученные с одним и тем же углем.

¹ B. Bruns u. A. Frumkin. Zeit. f. phys. Chem. (A), 141, 141 (1929).
R. Burstein u. A. Frumkin. Zeit. f. phys. Chem. (A), 141, 219 (1929).
A. Frumkin. Koll. Zeitschrift. 51, 123 (1930).

² Luther u. Inglis. Zeit. f. phys. Chemie, 43, 203 (1903).
Oberer. Dissert. Zürich. (1913).

³ B. Bruns u. A. Frumkin — Loc. cit.

Применявшийся нами озон получался из чистого кислорода действием тихого разряда. Концентрация озона определялась по выделению иода из нейтрального раствора иодистого калия, и колебалась в пределах от 3,5 до 4%. Озонированный кислород пропускался в раствор с углем до установления адсорбционного равновесия, на что требовалось от 3,5 до 4 час. В первую очередь нами была изучена адсорбция в присутствии O_3 как на неплатинированном, так и на платинированном угле. Для сравнения мы определили адсорбцию на том же угле в присутствии кислорода. Мы применяли серную кислоту, так как она в водных растворах не реагирует с озоном. В табл. 1 даны результаты определения адсорбции в присутствии O_3 и O_2 при различных концентрациях серной кислоты.

ТАБЛИЦА 1
Уголь А

Конечная кон- центр. в эквив. на 1 л раств.	Адсорбция в миллиэквив. на 1 г угля	Конечная кон- центр. в эквив. на 1 л раств.	Адсорбция в милли- эквив. на 1 г угля
0,0% Pt	в присутствии O_2	0,5% Pt	
0,0035	0,150	0,0015	0,288
0,0345	0,358	0,0318	0,469
0,0580	0,374	0,0472	0,589
0,445	0,605	0,419	0,869
0,874	0,813	0,829	1,06
0,0% Pt	в присутствии O_3	0,5% Pt	
0,0011	0,304	0,0011	0,304
0,0275	0,636	0,0154	0,563
0,0370	0,672	0,0390	0,753
0,400	1,063	0,400	1,06
0,835	1,20	0,835	1,20

Рассматривая результаты табл. 1 и кривые на рис. 1 мы видим, что в присутствии озона адсорбция, как и следовало ожидать, значительно возрастает, по сравнению с адсорбцией в кислороде. Чрезвычайно интересным фактом является то, что присутствие платины, всегда значительно увеличивающей адсорбцию аниона на угле в атмосфере O_2 , совершенно не влияет на адсорбцию в присутствии озона.

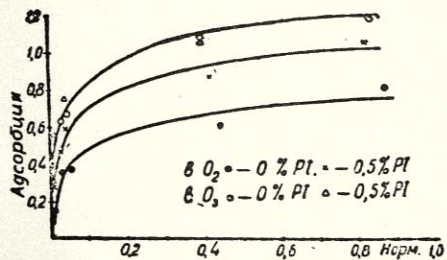


Рис. 1.

Это показывает, что потенциал озона на угле не изменяется от введения небольших количеств платины, т. е. на угле потенциал озона устанавливается не ниже, чем на платине.

Пропускание озона в раствор едкого натра с углем, либо не давало никакой адсорбции катионов, либо получались очень незначительные величины, лежащие почти в пределах ошибки опыта.

Совершенно иные результаты получаются при действии озона на сухой

уголь. Сухой уголь, как заметил еще Шёнбейн,¹ жадно поглощает озон, не образуя при этом углекислоты или образуя ее в очень незначительном количестве. Опыты с насыщением сухого угля озоном были нами начаты с целью получить уголь, обладающий некоторое время большей адсорбционной способностью, по отношению к кислотам, чем обычно. Предполагаемое повышение активности должно было исчезнуть с распадом адсорбированного озона.

Мы пропускали над сухим углем озонированный кислород в течение 4,5 час., а затем испытывали его адсорбционную способность. Оказалось, что после такой обработки уголь потерял совершенно способность поглощать кислоту из слабых растворов и одновременно приобрел способность адсорбировать щелочь. Этот неожиданный результат показывает, что озон, поглощаясь сухим углем, связывается им в виде кислых окислов, вероятно, аналогичных полученным Кройтом и Катдом² при нагревании угля в атмосфере кислорода до 300—400°. Иначе говоря, озон как более активный окислитель способен окислить поверхность угля при комнатной температуре, в то время как для того же эффекта кислород требует температуры в 300—400°.

Мы изучили несколько подробнее влияние времени пропускания озона над углем на его адсорбционную способность по отношению к серной кислоте и едкому натру. Результаты сведены в табл. 2 и на рис. 2. Из чертежа видно, что через 4,5 часа пропускания озона поверхность угля настолько покрыта кислыми окислами, что кислота адсорбируется уже отрицательно. С самого начала пропускания озона уголь приобретает способность поглощать щелочь.

Во всех опытах табл. 2 бралось 0,5 г угля на 10 см³ 0,0499-норм. едкого натра или 10 см³ 0,485-норм. серной кислоты.

ТАБЛИЦА 2

Уголь Б

Время про- пускания озона в мин.	Адсорбция NaOH		Адсорбция H ₂ SO ₄	
	конечная концентр. NaOH в эквив. на 1 л	адсорбция NaOH в миллимол. на 1 г угля	конечная концентр. H ₂ SO ₄ в эквив. на 1 л	адсорбция H ₂ SO ₄ в мил- лиэкв. на 1 г угля
0	0,0499	0,00	0,0305	0,36
15	0,0450	0,07	0,0379	0,24
30	0,0398	0,17	0,0403	0,19
60	0,0376	0,22	—	—
80	—	—	0,0456	0,09
120	0,0283	0,40	0,0460	0,08
270	0,0160	0,65	0,0527	0,01

¹ Цитировано по Arbey u. Auerbach. Handbuch der anorganischen Chemie. В. 1, 42 (1907).

² Kruij t u. de Kad t. Kolloid. Zeitschrift. 47, 44 (1929).
De Kad t. Dissert. Utrecht (1929).

Интересны зависимости адсорбции кислоты и щелочи от их концентрации на угле, обработанном озоном в сухом состоянии. Результаты даны на табл. 3 и 4 и рис. 3.

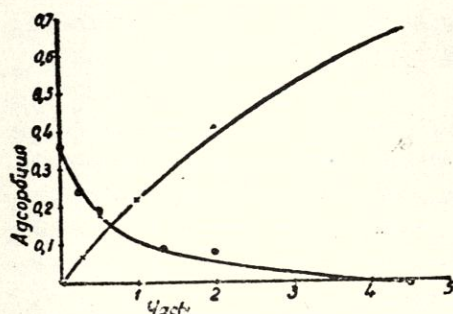


Рис. 2.

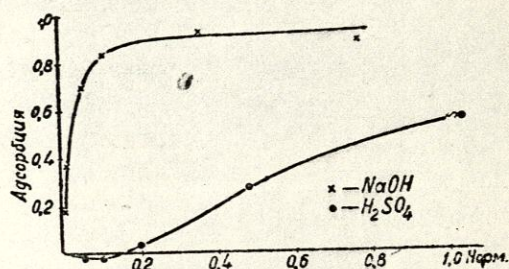


Рис. 3.

ТАБЛИЦА 3

Уголь Б

Озон пропускался 1½ часа

Навеска угля в г	Навеска раствора NaOH в г	Концентрация NaOH в молях на 1 кг раств.		Адсорбция NaOH в мил- лимолях на 1 г угля
		начальная	конечная	
0,5	10,00	0,0104	0,0009	0,19
0,5	5,00	0,0485	0,0113	0,37
0,5	5,020	0,1230	0,0538	0,69
0,5	5,010	0,193	0,110	0,83
0,5	4,105	0,472	0,360	0,92
1,0	5,115	0,936	0,764	0,88

ТАБЛИЦА 4

Уголь Б

Озон пропускался 4½ часа

Навеска угля в г	Навеска H ₂ SO ₄ в г	Концентрация H ₂ SO ₄ в эквивал. на 1 кг раств.		Адсорбция H ₂ SO ₄ в мил- лиэкв. на 1 г угля
		начальная	конечная	
1	4,00	0,0497	0,0527	— 0,01
1	10,013	0,0979	0,0994	— 0,015
0,5	4,086	0,2067	0,2006	+ 0,03
1	4,043	0,549	0,481	0,27
1	4,086	1,164	1,029	0,55

Количество адсорбированной щелочи очень быстро растет с концентрацией и скоро достигает предельного значения. Последнее указывает на очень высокий адсорбционный потенциал поверхности по отношению к катионам. Изотерма кислоты очень напоминает по своему характеру изотермы, полученные на пла-

тинированном угле, насыщенном водородом, т. е. при условии, когда поверхность заряжена одноименно с анионом. ¹

Следует отметить, что уголь, подвергавшийся продолжительной обработке озоном в сухом состоянии, при последующем взбалтывании с водой немного ее подкисляет. При взбалтывании со щелочью раствор приобретает бурую окраску. Отсюда ясно, что помимо кислых групп, связанных с поверхностью угля, образуется еще некоторое количество растворимого соединения кислого характера. При определении количества поглощенной щелочью, мы определяем NaOH как адсорбированного поверхностью угля, так и идущего на нейтрализацию растворимого кислого соединения. Чтобы определить, насколько велико значение второй величины, мы тщательно промывали уголь после обработки озоном горячей водой. После промывки уголь уже не подкисляет воду и не дает бурой окраски со щелочью, в то время как его адсорбционная способность по отношению к щелочи падает всего на 3—4%. Следовательно, растворимого соединения образуется очень немного и почти все количество поглощаемого NaOH адсорбируется поверхностью. Растворимые кислые соединения напоминают по свойствам окислы состава C_4O_3 , C_8O_3 и др., образующиеся под действием тихого разряда на окись углерода. ²

Непонятным является тот факт, что озон совершенно различно действует на уголь, в зависимости от того, находится ли он в растворе или в сухом состоянии. Предполагая, что здесь играют роль электролиты, мы поставили опыты, где уголь обрабатывался озоном в чистой воде, а затем уже приливалась кислота или щелочь. В некоторых опытах озон удалялся продуванием воздуха, в других это не производилось. Из приведенной табл. 5 видно, что в чистой воде озон образует на угле только основные группы.

После продувания воздуха уголь приобретает свои первоначальные свойства в адсорбирует почти столько же кислоты, что и до обработки озоном. Во всех опытах бралось 10 см³ 0,0492-норм. серной кислоты или 0,0490-норм. едкого натра на 0,5 г угля.

ТАБЛИЦА 5

Уголь В

Озон не удалялся продуванием воздуха		Озон удалялся продуванием воздуха	
Адсорбция в милли- эквив. на 1 г угля		Адсорбция в милли- эквив. на 1 г угля	
NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄
0,00	0,34	0,01	0,24

¹ См. R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawraewskaja. Zeit. f. phys. Chemie (A), 150, 421 (1930).

² P. G. Tait u. T. Andrews. Phil. Trans. 150, 1 (1856). Berthelot. Bull. Soc. Chim. [2], 26, 101 (1876).

Уголь, не обработанный озоном, адсорбирует в атмосфере кислорода 0,22 миллиэквив. серной кислоты.

Если те же опыты повторить с углем, насыщенном озоном в сухом состоянии, то как продувание водорода, так и воздуха никакого влияния на адсорбцию не оказывают. Также не наблюдается с этим углем никакого изменения при долгом хранении на воздухе. Можно считать, что образование основных окислов представляет собой 1-ю неустойчивую ступень присоединения озона к углю; следующей более устойчивой стадией является образование кислых групп. Так как 1-ю ступень можно обнаружить только на угле, находящимся в воде, то следует заключить, что роль воды состоит в задержке перехода основных окислов в кислые.

Из всего приведенного материала следует, что озон по своему действию на уголь в растворе отличается от кислорода только тем, что сообщает ему более положительный потенциал, чем кислород. Сухой уголь прочно связывает озон в виде окислов кислого характера.

Выводы

1. При действии озона на уголь, находящийся в воде или растворе, поверхность угля приобретает более положительный потенциал, чем в присутствии кислорода. Последнее ведет к росту адсорбционной способности угля по отношению к кислотам.

2. При обработке сухого угля озоном, его поверхность приобретает кислые свойства, начинает поглощать щелочь и перестает адсорбировать кислоты из слабых растворов.

3. Положительные группы на поверхности угля отличаются неустойчивостью, в то время, как кислые устойчивы. Переход первых групп во вторые задерживается присутствием воды.

Пользуемся случаем выразить глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за совет заняться этим вопросом.

Москва.

Химический институт им. Л. Я. Карпова.
Лаборатория физической химии.

Получено Редакцией
3 апреля 1931 г.