

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ В ПРИСУТСТВИИ
ОКИСИ УГЛЕРОДА

Б. Брунс и О. Зарубина

Работами этой лаборатории¹ была установлена зависимость гидролитической адсорбции от газового заряда угля.

Почти все опубликованные по этому вопросу исследования касаются угля, насыщенного кислородом или водородом. В одной из последних работ² нами изучена адсорбция электролитов углем, насыщенным озоном. В присутствии озона, как и следовало ожидать, уголь приобретает более положительный потенциал и следовательно большую адсорбционную способность по отношению к анионам. В настоящем исследовании изучена адсорбция электролитов углем в присутствии окиси углерода. Мы ожидали, что окись углерода может сообщить углю, подобно водороду, отрицательный заряд и тем придать ему способность адсорбировать из раствора катионы. Как описано в прошлых работах, наиболее простым способом придать углю способность заряжаться водородом является введение в уголь небольших количеств платины. Последняя катализирует реакцию соединения адсорбированного углем кислорода с водородом и таким образом освобождает поверхность водороду.³ Можно было ожидать, что при насыщении угля окисью углерода введенная в уголь платина будет играть ту же роль, что и при насыщении водородом, так как реакция соединения окиси углерода с кислородом очень хорошо катализируется платиной. Поэтому были поставлены опыты как с чистым активированным углем, так и с углем, содержащим различные количества платины.

Мы старались проводить возможно большее количество опытов с одним и тем же образцом угля, так как отдельные, приготовленные в разное время образцы (в дальнейшем обозначенные буквами: А, Б, В и т. д.) не вполне совпадают по своей адсорбционной способности. Следовательно количественному сравнению подлежат только данные, полученные с одним образцом угля.

Метод приготовления активированного угля, введения платины и определения количества адсорбированного электролита в точности совпадает с описанными в прошлых работах.⁴ Окись углерода приготавливалась из серной и

¹ A. Frumkin. Über die Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle, Kolloid Zeitschrift, **51**, 123, 1930.

² Б. Брунс и В. Пыжев. Журнал физической химии (печатается).

³ B. Bruns u. A. Frumkin, Z. phys. chem. (A) **141**, 141, 1929.

⁴ B. Bruns u. A. Frumkin, loc. cit.

муравьиной кислот. Для очистки от следов кислорода окись углерода пропускалась над активированным углем, нагретым до 1000° , после чего промывалась плумбитом натрия для удаления сернистых соединений и уголекислоты. Измерения адсорбции электролитов в атмосфере окиси углерода проводились в том же приборе, в котором велись определения адсорбции в присутствии водорода.

В табл. 1 даны результаты определения адсорбции на угле с различным содержанием платины в атмосфере окиси углерода, водорода и кислорода. Те же данные нанесены в виде кривых на рис. 1. Во всех опытах брали 0,25 г угля на 10 см³ 0,01078 н. HCl или 0,01082 н. NaOH. В табл. 1, как и во всех следующих таблицах, в столбце «С» дана конечная концентрация в молях на 1 л раствора, и в столбце «А» — адсорбция в миллимолях на 1 г угля.

Из рис. 1 видно, что при любых количествах платины адсорбция NaOH в атмосфере CO меньше, чем в H₂, а адсорбция HCl в атмосфере CO больше, чем в H₂, но меньше, чем в O₂. Это показывает, что потенциал CO на платинированном угле сдвинут по отношению к водородному в сторону кислородного.

Чтобы дать возможность сравнить адсорбцию электролитов в атмосфере окиси углерода с адсорбцией в атмосфере водорода при слабых платинировках дан рис. 2. Сравнивая кривые адсорбции в атмосфере CO с кривыми в атмосфере H₂, мы видим, что область платинировки, при которой наблюдается адсорбция катионов из щелочного раствора и анионов из кислого, имеет в первом случае гораздо более широкие пределы, чем во втором. Для водорода, как видно из приведенных в табл. 1 данных, эта область лежит в пределах 0,001 — 0,020% платины. Так как при слабых концентрациях кислоты, при которых проводились эти опыты, мы не имеем еще на угле молекулярной адсорбции

ТАБЛИЦА 1

Уголь А
В атмосфере CO

Pt ^o / _o	Адсорбция NaOH		Адсорбция HCl	
	С	А	С	А
0,000	0,0108	0,000	0,0067	0,164
0,001	0,0108	0,000	0,0072	0,144
0,005	0,0100	0,032	0,0091	0,068
0,020	0,0096	0,048	0,0095	0,052
0,050	0,0089	0,076	0,0096	0,048
0,100	0,0087	0,084	0,0098	0,040
0,500	0,0084	0,096	0,0100	0,032
1,000	0,0071	0,148	0,0105	0,012
3,000	0,0068	0,160	0,0105	0,012

В атмосфере H₂

Pt ^o / _o	Адсорбция NaOH		Адсорбция HCl	
	С	А	С	А
0,000	0,0108	0,000	0,0077	0,124
0,001	0,0108	0,000	0,0101	0,030
0,005	0,0040	0,272	0,0102	0,024
0,020	0,0020	0,352	0,0108	0,000
0,050	0,0020	0,352	0,0108	0,000
0,100	0,0020	0,352	0,0108	0,000
0,500	0,0019	0,356	0,0108	0,000
1,000	0,0019	0,356	0,0108	0,000
3,000	0,0016	0,368	0,0108	0,000

В атмосфере O₂

Pt ^o / _o	Адсорбция	Адсорбция HCl	
	NaOH	С	А
0,000	He	0,0054	0,216
0,005	адсорбируется	0,0048	0,240
0,020		0,0041	0,263
0,100		0,0030	0,312
1,000		0,0029	0,316

HCl ,¹ то все поглощение углем HCl следует отнести за счет заряда угля. Следовательно при небольших количествах введенной платины при переходе от

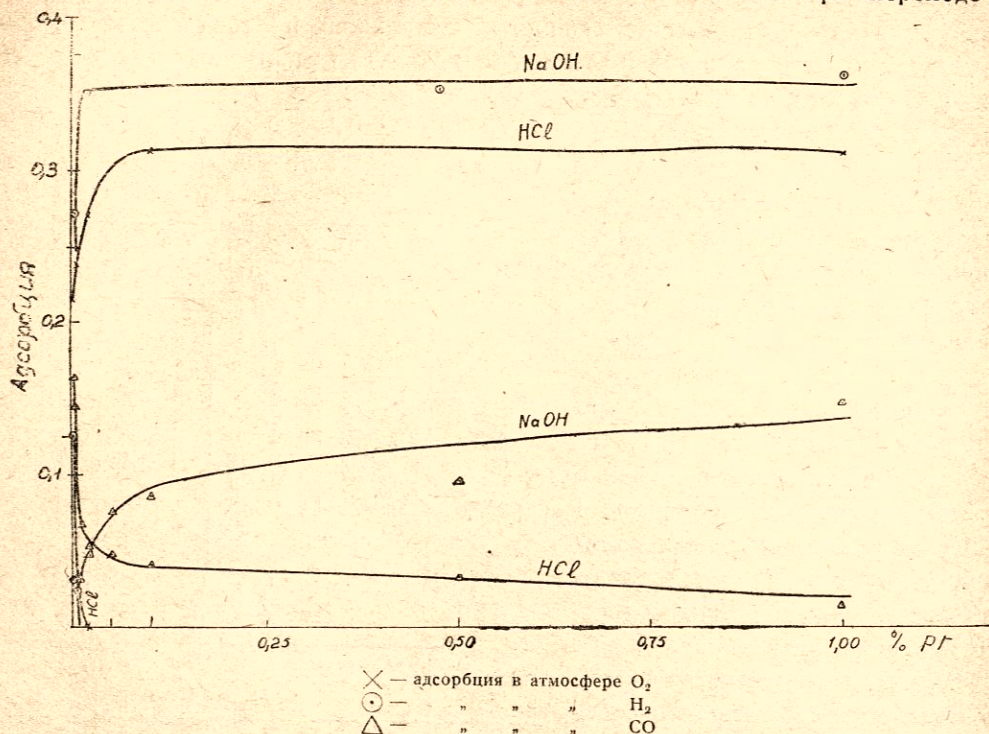


Рис. 1.

кислого раствора к щелочному поверхность угля, насыщенного водородом, меняет отрицательный заряд на положительный.

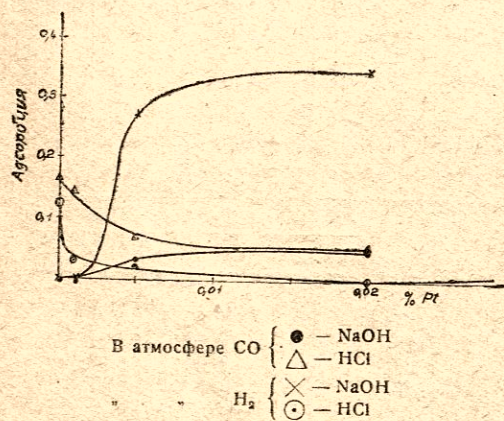


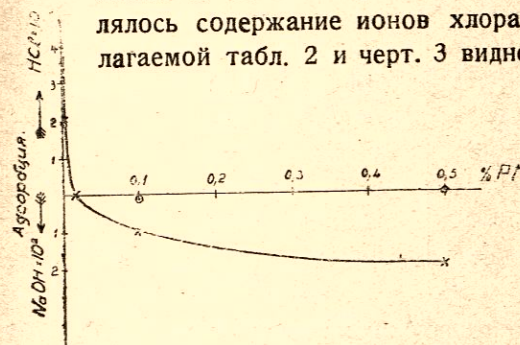
Рис. 2.

Проведенные в нашей лаборатории опыты показали, что если вместо кислоты или щелочи брать нейтральную соль, то одновременного поглощения поверхностью анионов и катионов не наблюдается. Это показывает, что вся поверхность угля в данном растворе всегда имеет заряд одного знака.¹ При адсорбции на угле, насыщенном окисью углерода, его потенциал при любом содержании платины настолько сдвинут в положительную сторону по сравнению с водородным, что перезарядка наступает уже в очень слабых растворах кислоты.

¹ R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja, Z. phys. Chem. (A), **150**, 421, 1930.

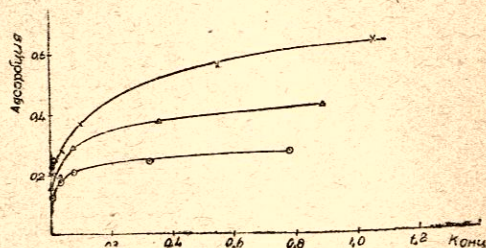
¹ A. Frumkin, S. Lewina u. O. Zarubina, Z. phys. chem. (A), **155**, 41 1931. Журнал физической химии (печатается).

Измерения, подобные описанным в цитированной выше статье, были проведены с углем в атмосфере окиси углерода и имели целью показать, что при адсорбции из раствора нейтральной соли не наблюдается одновременного поглощения аниона и катиона. Для опытов бралось 2 г угля и 15 см³ 0,1 н. раствора хлористого натрия; после взбалтывания в течение 4 — 5 час. в атмосфере СО бралась проба и оттитровывалась 0,01 н. H₂SO₄ или NaOH в зависимости от конечной реакции раствора. Затем в той же пробе определялось содержание ионов хлора весовым путем в виде AgCl. Из прилагаемой табл. 2 и черт. 3 видно, что до содержания платины в 0,002%



× — по титрованию
○ — весовым путем

Рис. 3.



× — в атмосфере O₂
Δ — " " CO
○ — " " H₂

Рис. 4.

результаты определения адсорбции по титрованию сходятся с определением весовым методом по AgCl. На рис. 3 адсорбция ионов Cl⁻ и ионов Na⁺ нанесены в различных масштабах. Следовательно в этой области адсорбируются только ионы хлора. При содержании платины выше 0,002% происходит перезарядка поверхности и начинает адсорбироваться ион натрия в то время как ион хлора в пределах точности опыта не адсорбируется. Следовательно уголь в атмосфере окиси углерода, как и в атмосфере водорода, имеет на всей своей поверхности заряд одного знака.

ТАБЛИЦА 2

Уголь Б

Процент платины в угле	Реакция раствора после наступления равновесия	Адсорбция в миллимолях на 1 г угля	
		по титрованию	ионов Cl ⁻ по AgCl
0,000	Щелочная	0,0480	0,047
0,001	»	0,0406	0,041
0,005	»	0,0198	0,020
0,020	Нейтральная	0,0000	0,000
0,100	Кислая	0,0010	0,001
0,500	»	0,0013	0,000

Нами определены также изотермы адсорбции электролитов в присутствии окиси углерода и для сравнения с ними даны изотермы в присутствии водорода. На табл. 3 даны результаты, полученные с неплатинированным углем.

Из прилагаемого рис. 4 видно, что изотерма адсорбции в присутствии окиси углерода занимает среднее положение между изотермами в атмосфере водорода и кислорода.

ТАБЛИЦА 3
Уголь А. Адсорбция HCl на неплатинированном угле

В атмосфере O ₂		В атмосфере H ₂		В атмосфере CO	
С	А	С	А	С	А
0,0054	0,216	0,0075	0,124	0,0067	0,156
0,0183	0,252	0,0325	0,179	0,0325	0,191
0,0417	0,280	0,0812	0,211	0,0728	0,295
0,1000	0,370	0,3240	0,244	0,3550	0,372
0,5470	0,565	0,7770	0,244	0,8850	0,422
1,0600	0,648	—	—	—	—

Как уже показано выше, потенциал платинированного угля в атмосфере CO настолько смещен в сторону кислородного по сравнению с водородным потенциалом, что даже в очень слабых растворах кислоты наблюдается перезарядка поверхности, и уголь начинает адсорбировать анионы. В табл. 4 и на рис. 5 даны результаты измерения адсорбции HCl в присутствии CO

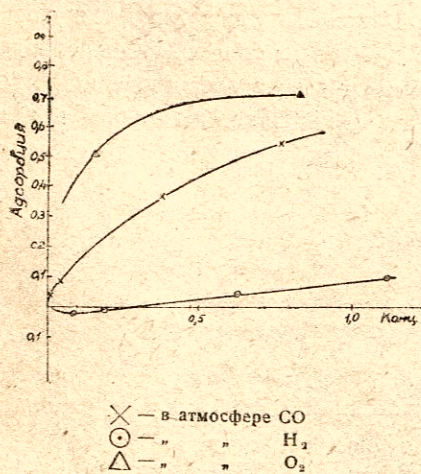


Рис. 5.

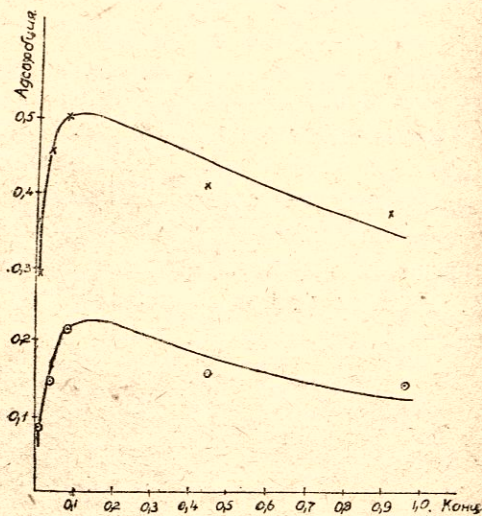


Рис. 6.

углем, содержащим 1% платины. Для сравнения на том же чертеже нанесены изотермы HCl в атмосфере O₂ и H₂, взятые из цитированной выше работы.¹

Мы не наблюдаем в атмосфере окиси углерода при слабых растворах отрицательной адсорбции как в атмосфере водорода, где перезарядка в изученных пределах концентрации или не наступает совсем или наступает при значи-

¹ R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja, loc. cit.

тельно больших концентрациях p -ионов, и всю адсорбцию кислоты вероятно следует отнести за счет молекулярной.

Изотермы адсорбции едкого натра на платинированном угле в атмосфере окиси углерода лежат значительно ниже, чем в атмосфере водорода, что вполне ясно следует из всего сказанного выше о положении потенциала СО на платинированном угле. Результаты даны в табл. 5 и на рис. 6.

В литературе имеется очень мало данных по потенциалу окиси углерода на платиновых электродах. В работах Гофмана¹ определена электродвижущая сила элементов, в которых катодом служит платиновая сетка, насыщенная окисью углерода, а анодом — ртуть, покрытая слоем твердой окиси ртути.

Такой элемент имеет э. д. с. 0,91 в; если окись углерода заменить водородом, то э. д. с. равна 0,93 в, т. е. потенциал окиси углерода на платине в 15% КОН на 0,03 в положительнее водорода. Наибольшую э. д. с. равную 0,96 в, при том же аноде дал элемент, в котором вместо платины катодом служила насыщенная окисью углерода медь. Электролитом во всех перечисленных элементах служил 15%-раствор КОН. При замене его на карбонат, нейтральную соль или кислоту э. д. с. элемента сильно падала. Отсюда следует, что потенциал устанавливается хорошо только в щелочной среде.

Потенциал окиси углерода устанавливается очень медленно и даже в щелочной среде достигает более или менее постоянного значения только через несколько недель. Следует еще отметить, что наибольшие э. д. с. элементов с СО не отвечают э. д. с. обратимых элементов, лежащей на 0,3—0,4 в выше.

Потенциалы окиси углерода и водорода на платине очень близки и в то время, когда платинированный уголь адсорбирует в атмосфере водорода вдвое больше катионов, чем в атмосфере окиси углерода. Следовательно на платинированном угле в СО устанавливается потенциал, еще дальше отстоящий от обратимого, чем на платине.

В работе Гофмана совершенно не изучен вопрос о влиянии концентрации водородных ионов на потенциал окиси углерода. Из приведенных им данных следует, что потенциал в кислом растворе устанавливается гораздо хуже, чем в щелочном. Вероятно, в изученных нами явлениях адсорбции потенциалы платинированного угля в кислой и щелочной средах не одинаково удалены от потенциалов обратимого СО-электрода.

ТАБЛИЦА 4

Уголь В. Адсорбция HCl углем, содержащим 0,5% платины в атмосфере СО

С	А
0,0065	0,041
0,0431	0,084
0,3790	0,369
0,7680	0,550

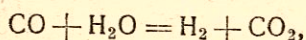
ТАБЛИЦА 5

Уголь В. Адсорбция NaOH углем, содержащим 0,5% платины

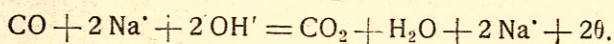
В атмосфере СО		В атмосфере H ₂	
С	А	С	А
0,0077	0,086	0,0100	0,296
0,0414	0,148	0,0374	0,456
0,0860	0,220	0,0787	0,504
0,4480	0,158	0,4390	0,417
0,9630	0,144	0,9120	0,390

¹ К. А. Hofmann. Ber. 51, 1526 1918; 52, 1185 1919; 53, 914 1920.

В одной из прошлых работ мы показали, что при абсорбции ионов Na^+ платинированным углем, насыщенным CO , в раствор переходит CO_2 в количестве, эквивалентном поглощенным ионам Na^+ .¹ Механизм адсорбции ионов Na в присутствии CO можно себе представить либо, приняв, что CO реагирует на платиновых участках, выделяя водород, и уголь действует как водородный электрод при очень слабом давлении водорода



либо, что CO непосредственно принимает ионы OH' , заряжая поверхность отрицательно, которая притягивает ионы Na^+



Гофман, изучая элементы с CO -электродами, также нашел, что при действии элемента в растворе образуется CO_2 . В качестве промежуточной стадии окисления CO Гофман принимает образование изомуравьиной кислоты, которая затем уже окисляясь переходит в CO_2 . Последнее предположение подтверждается тем, что в растворе KOH действовавшего элемента всегда можно открыть следы муравьиной кислоты.

Выводы

1. В присутствии окиси углерода на платинированном угле устанавливается потенциал, смещенный по сравнению с водородным в сторону кислородного.
2. Вследствие сказанного в п. 1 адсорбция катионов платинированным углем в атмосфере CO ниже, а адсорбция анионов выше, чем в атмосфере H_2 .
3. При адсорбции катионов в атмосфере CO в растворе образуется эквивалентное количество углекислоты.

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

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

Получено Редакцией
18 июля 1931 г.

¹ Bruns u. A. Frumkin, Z. phys. Chem. (A) 147, 125, 1930. Журнал физической химии, т. I, вып. 2, 219, 1930.