

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ОКИСЛЫ УГЛЯ И АДСОРБЦИЯ
РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. К. Лепинь (Москва)

Цель моего выступления — возбудить дискуссию по вопросу, который уже давно обсуждается в литературе, но вполне однозначного решения еще не получил. Это — вопрос о влиянии на адсорбцию растворенных веществ того газа, с которым адсорбент ранее находился в соприкосновении. В обычных условиях этим газом является, конечно, кислород. На это обстоятельство впервые было указано А. Н. Фрумкиным и в настоящее время для электролитов и угля этот факт можно считать вполне установленным работами, с одной стороны, А. Н. Фрумкина и его сотрудников, а другой — школы Н. А. Шилова, а также иностранных лабораторий, главным образом проф. Кройта (Kruyt). А priori можно утверждать также, что эффект этот должен обнаруживаться на всех вообще элементарных поверхностях (т. е. принадлежащих простым телам), а также, вероятно, на поверхностях сложных тел, состоящих из соединений низшей валентности. В толковании всех наблюдаемых фактов, однако, нет единогласия, а потому я и полагаю, что вопрос этот требует обсуждения.

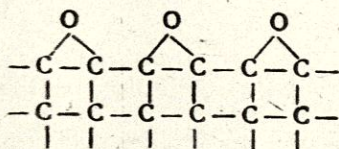
Я останавлиюсь вкратце на той точке зрения, которая нашей школой считается сейчас наиболее рациональной и наиболее отвечающей действительности, т. е. на той, которая развивалась в последнее время покойным Николаем Александровичем Шиловым.

Мы полагаем, что наблюдаемые на опыте факты говорят за то, что поверхность элементарного адсорбента — я буду говорить об угле — не представляет собой чистой углеродной поверхности, но в зависимости от условий (давления кислорода, температуры активации и предварительного нагрева угля) покрыта различными по своему характеру „поверхностными окислами“, образовавшимися при адсорбции кислорода на угле. Существование таких окислов прямым путем, правда, не доказано, если не считать, впрочем, за такое доказательство тот громадный тепловой эффект, порядка теплот химических реакций ($> 50\,000$ кал), которым сопровождается адсорбция первых порций кислорода на угле.

Эти поверхностные окислы, как и вообще все поверхностные соединения, не представляют собой новой фазы, во всяком случае неопределенны в смысле своего фазового состояния и также неопределенны стехиометрически. Однако на основании адсорбционных данных и теоретических соображений можно вывести некоторые заключения об их химической природе и строении.

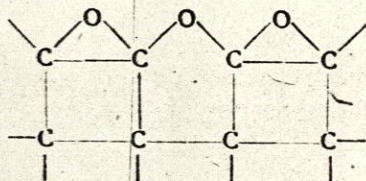
Согласно Шилову, Чмутову и Шатуновской¹ можно предполагать существование трех поверхностных окислов угля.

Окисел *A* образуется на угле при малых давлениях кислорода, от $\sim 10^{-5}$ до ~ 2 мм ртутн. столба и в этом интервале стабилен вплоть до $\sim 1000^\circ$; имеет основной характер. Грубо схематически его строение можно изобразить следующим образом:

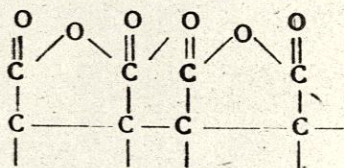


Существенно в этой схеме лишь то, что каждый атом углерода связан только одной валентностью с кислородом.

Окисел *B* образуется из окисла *A* при давлении кислорода ~ 2 мм ртутн. столба и стабилен при низких температурах вплоть до очень высоких давлений (40 ат). Обыкновенный активированный при $900 - 950^\circ$ уголь в обычных условиях покрыт с поверхности окислом *B*. Он имеет основные свойства. Схема его строения изображена на следующем рисунке, причем каждый атом углерода соединен с кислородом двумя единицами валентности:



Окисел *C* получается из окисла *B* при нагревании активированного угля на воздухе в интервале температур от $\sim 300 - 700^\circ$, частично при этом снова разлагаясь. Выше 800° окисел *C* нацело разлагается, составляя на поверхности угля только окисел *B*. Окисел *C* имеет кислотный характер, каждый атом углерода связан в нем тремя валентностями с кислородом. Схема его строения:



При взаимодействии с водой эти окислы переходят в соответствующие гидраты, диссоциация которых и определяет собой электрокинетический скачок потенциала на границе уголь—вода. Угли с окислами *A* и *B* отщепляют OH^- -ионы и имеют положительный заряд. Уголь, покрытый окислом *C*, отщепляет H^+ -ионы (карбоксильная группа) и имеет отрицательный заряд, как это чисто коллоидно-химическими исследованиями доказано Кройтом.

Химический характер этих окислов определяется их адсорбционной способностью по отношению к кислотам и щелочам. Уголь с окислами *A* или *B* адсорбирует кислоты и не адсорбирует щелочей, причем окисел *A* (т. е. уголь, подвергнутый откачке) поглощает кислоты значительно (раза в четыре для соляной кислоты) меньше,

чем окисел В. Рис. 1 изображает кривую, полученную Шиловым и Чмутовым для адсорбции соляной кислоты при различных давлениях кислорода. (На абсциссе отложены логарифмы давлений, а на ординате адсорбция в процентах от начальной концентрации.)

При нагревании угля на воздухе до 300° и выше, по мере образования окисла С, уголь начинает поглощать щелочь, а адсорбция кислоты падает.

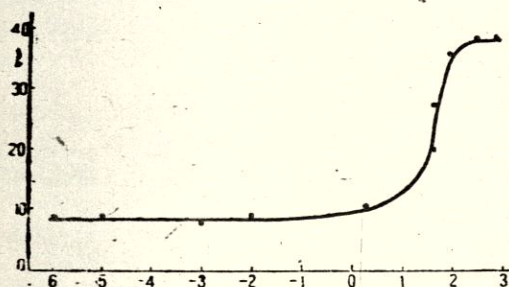


Рис. 1.

Все эти факты позволяют сделать определенные заключения как о самом характере поглощения электролитов на угле, так и о роли при этом кислорода.

Адсорбцию электролитов можно, повидимому, расчленить на две стадии: первая, начальная стадия представляет собой главным образом ионную реакцию обмена между растворенным электролитом и поверхностным окислом или его гидратом.

Вторая стадия есть обычная молекулярная адсорбция, которую можно истолковывать с помощью, например, сил комплексообразования или, быть может, сил ван-дер-Ваальса, как в газах.

В первой начальной стадии можно усмотреть даже некоторый наметк на стехиометрию. В самом деле, если мы обратимся к рассмотрению изотерм адсорбции соляной кислоты на угле при различных давлениях кислорода (рис. 2), то увидим, что изотермы при низших давлениях идут при малых концентрациях почти прямолинейно и параллельно оси абсцисс и лишь с определенной концентрации адсорбция кислоты начинает возрастать, ионная обменная реакция покрывается эффектом молекулярной адсорбции. Вторым признаком, указывающим на стехиометрические соотношения, служит то, что изотермы при низких давлениях идут параллельно друг другу. Бретшнейдер, сотрудник Руффа, получил несколько иные кривые, без изгиба, хотя также параллельные. Его данные, впрочем, несравнимы с нашими, так как он работал на древесном, а не на сахарном беззольном угле.

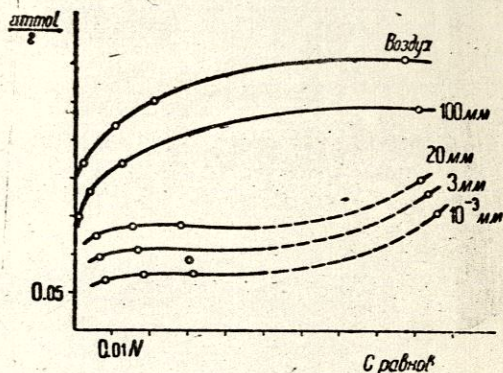


Рис. 2.

Что касается роли кислорода, то совокупность всех данных говорит за то, что на адсорбцию электролитов оказывает влияние лишь тот газ, который связан с углем химически, но не избыточный адсорбированный кислород, как то следует по теории Фрумкина. И заряд поверхности будет, таким образом, определяться не этим последним, но активным поверхностным окислом.

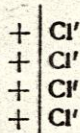
ЛИТЕРАТУРА

1. Ztschr. phys. Chem. (A) 150, 420, 1930; 133, 188, 1928; 143, 41, 1929; 148, 233, 1930; 149, 211, 1930; 150, 31, 1930; Koll. Ztschr. 52, 107, 1930; См. также L. Lepin, Ztschr. phys. Chem. 155, 109, 1931.
2. Ztschr. phys. Chem. 157, 445, 1931.
3. Ztschr. phys. Chem. (A) 150, 427, 1930.

ДИСКУССИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. К. ЛЕПИНЬ

А. Н. Фрумкин

1. Противопоставление „теории“ газового электрода „теории“ поверхностных окислов“, на котором настаивает Л. К. Лепинь, принципиально неправильно. Уже в первой работе, напечатанной в Ztschr. phys. Chem. * совместно с Б. П. Брунсом, я, пользуясь схемой Нарай Чабо (Naray Szabo), указывал, что образование поверхностного окисла C_xO является необходимой промежуточной стадией при возникновении двойного слоя на поверхности угля. Суть теории „газового электрода“ заключается в установлении связи между адсорбционными явлениями и электрохимическим потенциалом адсорбента, зависящим от присутствия адсорбированных газов, и наличия такой связи докладчица, повидимому, не отрицает. О необходимости ее я достаточно говорил в своем докладе и здесь к этому возвращаться не буду. При этом совершенно не исключается возможность существования на поверхности угля помимо ионов двойного слоя пленок окислов или других соединений. В одних случаях поверхностный слой может иметь простейшее строение из всех возможных при данном скачке потенциала, как, например, в случае положительного угля в растворе HCl :



Опыты Бурштейн, а также Бурштейн и Левина показывают, что такая картина действительно правильна в случае угля, на котором было адсорбировано малое количество кислорода и который затем был приведен в соприкосновение со слабым раствором HCl . Из тех же опытов, однако, следует, что в присутствии больших количеств кислорода не весь адсорбированный кислород обменивается на ионы хлора, иначе говоря, в этом случае и после адсорбции электролита в поверхностном слое содержится еще химически связанный кислород. Количественный разбор этих соотношений имеет, конечно, большое значение для построения полной картины адсорбционных явлений, но в первых работах для меня существенно было показать, что уже простейшее представление о структуре двойного слоя достаточно для объяснения бывшего до тех пор загадочным поведения так называемого положительного угля, и поэтому максимальное внимание было обращено на эту сторону вопроса. Самая же возможность наложения на этот простейший механизм осложняющих факторов отнюдь не исключается электрохимической теорией и мною ни-

* (A), 141, 143, 1929.

когда не отрицалось. Методологическая ценность такого подхода доказывается тем, что именно этим путем я пришел к выводу о роли адсорбированного кислорода при гидролитической адсорбции кислот углем, правильность которого сейчас признается огромным большинством исследователей. Я сомневаюсь, чтобы кому-нибудь могло прийти в голову в то время, когда роль кислорода еще не была известна, что эти явления можно объяснить образованием положительных окислов на поверхности угля; с другой стороны, если мы сейчас скажем, что на поверхности угля имеется положительный окисел, обменивающий в присутствии воды весь свой кислород на анионы электролита, то мы, конечно, придем к той схеме двойного слоя, которую я здесь уже нарисовал. Я готов признать заслугу школы Н. А. Шилова в подчеркивании роли химических факторов в процессе взаимодействия угля с кислородом, но специальные валентные схемы строения различных окислов, предложенные Н. А. Шилковым, мне кажутся произвольными и не обоснованными. Как я уже сказал выше, отличительные адсорбционные свойства положительного угля ясно выступают, когда на поверхности угля еще нет заметного избытка связанного кислорода, который бы не обменивался с анионами раствора, т. е. укладываются в рамки простейшей электрохимической схемы. Задачей дальнейшего исследования является выяснение количественного состава поверхностного слоя угля в присутствии избытка кислорода, например, когда адсорбционные опыты производятся на воздухе. Иначе обстоит дело в случае отрицательного кислородного угля Кройта и де-Кадта (окисел С Шилова): для объяснения его адсорбционных свойств приходится с самого начала прибегнуть к более сложным построениям. Будем ли мы при этом говорить об образовании кислых окислов на поверхности или о специфической адсорбции избыточных ионов гидроксила, которые своими зарядами притягивают из раствора катионы, по сути дела безразлично, но модели, исходящие из представления о двойном слое, в этом случае теряют преимущество простоты, поскольку мы все равно должны пользоваться представлением о специфических химических силах. Кроме того, вообще неизвестно, участвуют ли эти окислы в процессе потенциалообразования на поверхности угля и не образуют ли они как бы корку постороннего вещества, просто обволакивающую часть угольной поверхности.

2. Сейчас я хочу сказать еще несколько слов о тех расхождениях между выводами школы Н. А. Шилова и нашими, которые уже не являются результатом различной формулировки, а относятся к области опытных данных.

Важнейшее из них относится к поведению максимально обезгаженного угля. В то время, как по опытам Бурштейн¹, а также Бурштейн и Левина², такой уголь не адсорбирует кислот из их разбавленных растворов (0,01 норм. HCl), по данным Шилова и Чмутова способность адсорбировать свободную кислоту не исчезает при обезгаживании, что, по их мнению, объясняется существованием стабильного окисла А, не разрушающегося при нагревании в вакууме до 1000°. Поскольку Л. К. Лепинь сама указывает, что чистая углеродная поверхность не должна адсорбировать электролитов, это расхождение не имеет принципиального значения. Весь вопрос сводится к тому, до какой степени можно удалить кислород прокаливанием угля в указанных условиях. Так как описанный опыт в нашей лаборатории был повторен многократно (в общем восемь раз) и всегда

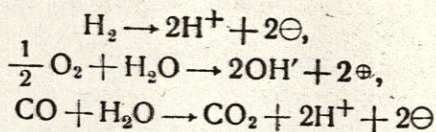
с одинаковым результатом, приходится предположить, что по какой-то причине обезгаживание в опытах Чмутова протекало менее эффективно. В этом меня подкрепляет рассмотрение изотерм адсорбции HCl, которые Л. К. Лепинь приводит для случая „окисла А“ (рис. 2, нижние кривые). Эти изотермы совершенно соответствуют тому, что должно было бы получиться при наложении изотермы адсорбции HCl вполне обезгаженным углем³ на адсорбционную кривую, зависящую от наличия небольшого количества кислорода*. Другое расхождение относится к необходимости допустить существование двух форм положительного угля (окислы А и В), которые переходят одна в другую при определенном давлении кислорода. Этот вывод Шилова и Чмутова был основан на изучении зависимости адсорбции HCl от давления кислорода. Бурштейн и Левин (loc. cit.) не могли подтвердить этих экспериментальных данных, и я не могу ничего добавить к тому, что сказано в их работе.

Ответ А. Н. Фрумкину

Александр Наумович оценил мою объективность, мне хотелось бы то же самое сделать по отношению к нему, если бы он признал, что взгляды его в настоящее время параллельно с работами нашей школы несколько модифицировались, сравнительно с теми, которые он высказывал в самом начале создания своей теории как в печатных статьях, так и в своих выступлениях на предыдущих конференциях.

А. Н. сказал сейчас, что между обеими теориями — „теорией газового электрода“ и „теорией поверхностных окислов“ — нет принципиального различия, а лишь разногласие в словах, которые приводятся для объяснения, а потому обе теории можно оценивать только с точки зрения их методологического значения.

Я думаю, что это не совсем так и различие между обеими теориями несколько глубже. Теория газового электрода исходит из чисто термодинамических соображений и термодинамически, разумеется, те классические схемы, которые обычно принимаются для электродного процесса, чтобы объяснить знак заряда газового электрода, вроде схем:



формально верны, поскольку термодинамика учитывает только начальное и конечное состояния системы, переход между которыми предполагается обратимым. По существу же дела эти схемы ничего не говорят, так как истинному механизму процесса не соответствуют

* Замечание Л. К. Лепинь по поводу метода обезгаживания, применявшегося Р. Бурштейн, основано на недоразумении. В этих опытах угли не обрабатывались водородом при обезгаживании, а только хранились в атмосфере водорода в запаянных ампулах после приготовления, чтобы избежать длительного воздействия атмосферного воздуха. Перед самым опытом ампулы вскрывались и уголь приходил в соприкосновение с воздухом, так что обезгаживанию подвергался обычный кислородный уголь. Подобно Шилову и Чмутову, Бретшнейдер также утверждает, что обезгаженный уголь все же адсорбирует кислоты (Ztschr. phys. Chem. (A) 159, 436, 1932), однако его уголь содержал значительные количества золы.

а именно этот механизм в адсорбции нас более всего и интересует. (Схема, даваемая Нарай Чабо $C_xO + H_2O \rightarrow C_x + 2OH' + 2\Phi$, хотя и учитывает роль самого электродного материала, но по существу столь же формальна и ограничена, как и предыдущие, ибо согласно нее уголь в атмосфере кислорода должен всегда посылать в раствор OH' -ионы и заряжаться положительно, что как раз не всегда соответствует действительности.)

Поэтому-то я думаю, что теория поверхностных окислов имеет значительные преимущества как с методологической, так и с принципиальной точки зрения, ибо приближает к возможности раскрытия истинного механизма процесса и позволяет объяснить значительно большее число фактов, чем теория газового электрода.

В самом деле, обычный активированный уголь, согласно А. Н. Фрумкину, ведет себя при адсорбции электролитов в атмосфере воздуха, как газовый электрод, но стоит тот же уголь нагреть перед опытом до $300-700^\circ$, как он перестает следовать теории газового электрода, и сам автор ее должен прибегать к химической интерпретации для того, чтобы объяснить отношение такого угля к электролитам. Напротив, химическая теория или теория окислов позволяет объединить в одну стройную систему все эти противоречивые и неожиданные на первый взгляд факты.

Относительно экспериментальных расхождений между обеими шкалами я полагаю, что дискутировать здесь невозможно, так как эти вопросы могут разрешиться только в лаборатории. (Замечание т. Бурштейн наводит на мысль, что так как уголь, с которым работали в лаборатории А. Н., всегда предварительно обрабатывался водородом, то очевидно, что результаты, полученные на нем, и не могут быть тождественны с теми, которые получил К. В. Чмутов, работавший с углем, такой обработке не подвергавшимся. Весьма вероятно также, что поверхность угля с прочно сидящим на нем окислом А при воздействии водорода при высокой температуре отнюдь не очищается от кислорода, но покрывается новым поверхностным соединением, в состав которого входит водород и кислород типа органических альдегидов, и благодаря этому становится неактивной по отношению к электролитам. *) Впрочем, как А. Н., я склонна думать, что чистая углеродная поверхность не будет адсорбировать электролитов, т. е. на ней не может происходить ионной реакции обмена и может осуществляться только молекулярная адсорбция при более высоких концентрациях электролита.

Что касается того, что изотерма адсорбции кислорода на угле совершенно обычного типа и не отмечена никакими особыми точками, которые указывали бы на химическую реакцию, то я думаю, что принципиально образование поверхностных соединений и не должно отмечаться особыми точками или особыми областями на изотерме, ибо образование это не связано с каким-либо определенным изменением фазового состояния системы.

* Фраза, помеченная в скобках, не была высказана на публичной дискуссии, а обсуждалась после нее в частном порядке.

Ответ проф. Кройту

Возражения, высказанные проф. Кройтом, меня несколько удивили, так как до сих пор он в своих публикациях по этому вопросу стоял не на позициях теории газового электрода, но опирался на химические теории.

Если проф. Кройт признает существование кислого поверхностного окисла угля, то совершенно очевидно, он должен признать также и существование основных окислов, определяющих собой поведение угля, прямо противоположное тому, которое вызывается кислым окислом. Кроме того, все наши познания в области химии говорят за то, что чем ниже валентность элемента в данном ряду окислов, тем более основен характер окисла. Если для углерода и неизвестны свободные основные окислы (с одновалентным углеродом), то из этого не следует, что таких окислов не может образоваться на поверхности угля, тем более, что в окислах, выделяемых *in substantia*, при переходе от CO_2 к CO , мы наблюдаем тенденцию к понижению кислотных свойств.

Что касается органических соединений типа фенолов (или спиртов), то они, как известно, характеризуются одновременно как основными, так и кислотными признаками (т. е. являются амфотерными соединениями, образуя, с одной стороны, эфиры, а с другой — феноляты или алкоголяты), кроме того, наличие водорода в непосредственной связи с углеродным атомом настолько резко изменяет свойства всей молекулы, что такие соединения нельзя сопоставлять с чисто кислородными.