

О ВЛИЯНИИ pH СРЕДЫ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ АДСОРБЦИЮ

Б. Брунс, Р. Бурштейн, Н. Федотов и М. Лившиц

Рядом работ нашей лаборатории была показана роль газового заряда угля и металлов в адсорбции электролитов ¹. Этими работами было установлено два типа адсорбции электролитов. Один тип адсорбции обусловлен исключительно обменом ионов двойного электрического слоя поверхности на одноименно заряженные ионы раствора. В случае отсутствия газового заряда адсорбция этого типа, естественно, исчезает, как это и было показано в одной из прошлых работ ². Если же один из ионов электролита обладает специфической адсорбируемостью на угольной или металлической поверхности, то, адсорбируясь, он притянет к себе противоположно заряженный ион из раствора, и таким образом оба иона окажутся адсорбированными, что равносильно адсорбции целых молекул. В ряде случаев мы наблюдаем одновременно существование обоих типов адсорбции.

В дальнейшем мы будем называть адсорбцию первого типа гидролитической, а второго — молекулярной.

Гидролитическая адсорбция определяется количеством ионов в обкладке двойного слоя, или, иначе, зарядом поверхности, который в свою очередь определяется потенциалом и емкостью двойного электрического слоя. Потенциал газового электрода зависит от pH среды, а емкость двойного слоя — от общей концентрации ионов раствора ³.

Как было показано в одной из прошлых работ, зависимость между pH раствора и гидролитической адсорбцией при постоянной общей концентрации ионов должна выражаться прямой линией, при условии полного вытеснения потенциалопределяющих ионов двойного слоя одноименно заряженными ионами раствора ³. Ряд случаев адсорбции, зависящих от потенциала поверхности, был изучен Ланге и сотрудниками ¹⁰.

До настоящего исследования были приведены данные, подтверждающие это соотношение в случае адсорбции ионов Na^+ на платинированном угле и на платинированной платине в атмосфере водорода ^{3, 4}. Однако для платинированного угля измерения были проведены при значениях pH, далеко отстоящих по обе стороны от нейтральной точки. В настоящей работе была более детально исследована адсорбция ионов Na^+ в зависимости от pH среды на платинированном угле в атмосфере водорода, а также изучены некоторые другие случаи гидролитической адсорбции в зависимости от pH среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Адсорбция ионов Na^+ на платинированном угле в атмосфере водорода

Для опытов брался беззольный активированный сахарный уголь, содержащий 0,2% Pt. Определение адсорбции проводилось следующим методом. Навеска угля в 1 г помещалась в подкисленный раствор 0,5 N Na_2SO_4 , NaCl или NaJ , к которому из бюретки определенными порциями приливался раствор 0,2 N NaOH в 0,5 N соли. После прибавления каждой порции NaOH измерялся pH раствора, причем выжидалось установление полного равновесия. Следует отметить, что при pH, близких к 7, равновесие устанавливается очень медленно (до 24 час.) Таким образом получалась зависимость между pH среды и количеством прибавленного едкого натра (рис. 1, кривая 2). Аналогичное титрование производилось с тем же раствором в отсутствии угля (рис. 1, кривая 1)¹⁾. Из этих кривых легко можно найти

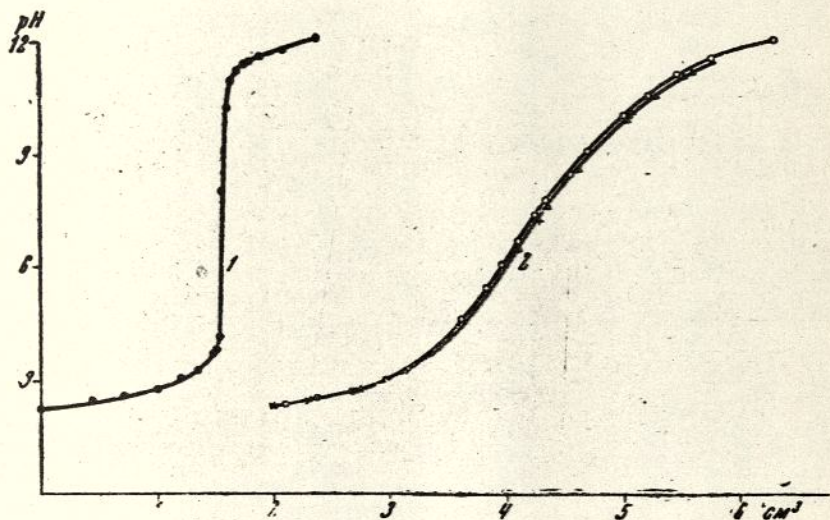


Рис. 1. Кривая 1—титрование в отсутствии угля
Кривая 2—титрование в присутствии угля

зависимость между количеством адсорбированных ионов Na^+ и pH среды.

Опыты производились в приборе, изображенном на рис. 2. Раствор электролита и уголь помещались в сосуд E, в крышку которого был впаян платиновый электрод B. В шлиф C вставлялся конец бюретки, из которой приливалась щелочь к раствору в E. В шлиф N вставлялся сифон D, соединявшийся с каломельным электродом. Водород поступал в прибор через трубку A и выходил через a. Перемешивание раствора производилось электромагнитной мешалкой, представлявшей собой кольцо из стеклянной трубки, в которое были запаяны железные опилки. Весь прибор помещался в термостат, температура которого поддерживалась $17 \pm 1^\circ$.

¹⁾ Во избежание слияния точек начальной части обеих кривых ноль абсцисс кривой 2 перенесен на два деления вправо.

Расчет количества щелочи, адсорбированной при определенном pH, производился следующим образом. Предположим, что для доведения V см³ раствора с концентрацией C_1 до определенного значения pH пошло в отсутствие угля A см³ и в присутствии угля B см³ раствора щелочи с концентрацией C_2 . Обозначая количество миллимолей адсорбированной щелочи через Γ , можно написать уравнение:

$$\frac{-\Gamma + C_1V - AC_2}{V + A} = \frac{C_1V - BC_2}{V + B},$$

которое учитывает разбавление раствора при титровании.

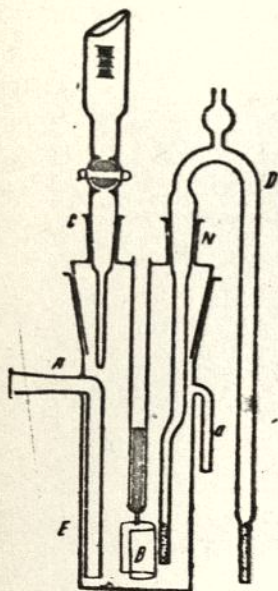


Рис. 2.

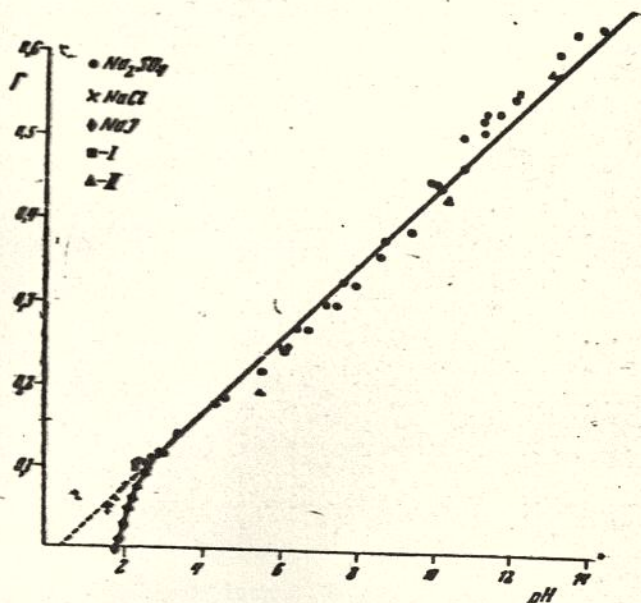


Рис. 3 Адсорбция, рассчитанная из кривых потенциометрического титрования в растворах: I—адсорбция, определенная титрованием в присутствии индикатора в растворе NaSO_4 ; II—данные, полученные ранее в растворе Na_2SO_4

При pH ниже 2 и выше 11 измерения адсорбции потенциометрическим титрованием становятся ненадежными из-за малого наклона кривой, и поэтому измерения адсорбции в этих областях производились титрованием до и после адсорбции в присутствии фенол-рота. Конечное значение pH определялось водородным электродом.

В табл. 1 приведены результаты определения адсорбции методом потенциометрического титрования из раствора 0,5 N Na_2SO_4 , подкисленного H_2SO_4 , которые нанесены на рис. 3. Титрование производилось 0,18 N раствором NaOH в 0,5 N Na_2SO_4 .

В табл. 2 даны результаты определения адсорбции с помощью титрования в присутствии индикатора, которые, как видно из рис. 3, удовлетворительно совпадают с результатами, полученными при определении адсорбции методом потенциометрического титрования.

ТАБЛИЦА 1

Титрование 1-е			Титрование 2-е		
рН исходного раствора до всыпания угля 2,59			рН исходного раствора до всыпания угля 2,58		
Колич. прилит. щелочи в см ³	рН	Адсорбция щелочи в миллимолях на 1 г угля	Колич. прилит. щелочи в см ³	рН	Адсорбция щелочи в миллимолях на 1 г угля
0,00	2,31	0,104	0,00	2,27	0,104
0,13	2,31	0,098	0,31	2,44	0,109
0,40	2,50	0,106	0,74	2,70	0,113
0,69	2,69	0,111	1,29	3,35	0,142
0,99	3,01	0,118	2,29	7,14	0,305
1,61	4,56	0,187	3,11	9,93	0,453
1,80	5,50	0,220	Титрование 3-е		
1,95	6,05	0,246			
2,09	6,67	0,272	рН исходного раствора до всыпания угля 2,63		
2,25	7,34	0,302	Колич. прилит. щелочи в см ³	рН	Адсорбция щелочи в миллимолях на 1 г угля
2,39	7,87	0,327			
2,59	8,52	0,365	2,10	6,37	0,274
2,77	9,28	0,396	2,42	7,58	0,333
3,06	9,98	0,448	2,71	8,62	0,385
3,25	10,60	0,475	3,08	9,78	0,455
3,55	11,12	0,518	3,38	10,55	0,510
3,83	11,49	0,542	3,60	11,07	0,533
4,39	11,89	0,559	3,69	11,16	0,540

ТАБЛИЦА 2

рН	Адсорбция щелочи в миллимолях на 1 г угля
1,55	0,067
2,32	0,098
2,32	0,099
11,16	0,506
11,96	0,566
12,98	0,614
12,97	0,587
13,42	0,640

ТАБЛИЦА 3

рН	Адсорбция щелочи в миллимолях на 1 г угля
1,58	0,050
2,30	0,096
2,89	0,118
3,42	0,145
5,44	0,195
10,20	0,446
12,78	0,588
13,52	0,675

В табл. 3 ¹⁾ приведены результаты, полученные ранее ³ в работе, в которой адсорбция определялась титрованием в присутствии индикатора. Следует отметить, что количественное совпадение этих результатов с результатами, приведенными в табл. 1 и 3, является случайным, так как в обоих случаях применялся не один и тот же уголь. Повидимому, в обоих случаях угли были взяты примерно одного и того же обгара.

Данные табл. 1, 2 и 3 нанесены на рис. 3, из которого видно, что между pH среды и адсорбцией иона Na^+ существует прямолинейная зависимость, как это следует из теоретических предпосылок.

Аналогичные измерения методом потенциометрического титрования были проведены с растворами NaCl и NaJ; результаты их приведены в табл. 4 и 5 и на рис. 3.

ТАБЛИЦА 4

Адсорбция из 0,5 N раствора NaCl, pH исходного раствора 1,81

pH	Адсорбция в миллимолях на 1 г
1,61	0,042
1,68	0,051
1,81	0,058
1,93	0,069
2,06	0,076
2,25	0,084
2,86	0,115
5,84	0,250

ТАБЛИЦА 5

Адсорбция из 0,5 N раствора NaJ, pH исходного раствора 1,78

pH	Адсорбция в миллимолях на 1 г угля
1,78	0,000
1,91	0,010
2,06	0,031
2,14	0,050
2,24	0,060
2,39	0,076
2,54	0,091
2,86	0,114
3,41	0,145
4,31	0,180
6,12	0,251

Как видно из рис. 3, результаты, полученные с NaCl и NaJ при pH выше 3, целиком совпадают с результатами, полученными с Na_2SO_4 .

В более кислых средах в случае NaCl наблюдается незначительное отклонение от прямолинейной зависимости между гидролитической адсорбцией и pH среды. Это явление особенно сильно выражено в растворе NaJ.

Различие в адсорбционных эффектах между NaSO_4 , NaCl и NaJ в кислой области вызвано различной специфической адсорбируемостью анионов на поверхности угля.

Прямолинейная зависимость между гидролитической адсорбцией и pH среды при pH выше 3 для всех изученных солей дает возможность путем экстраполяции найти значение pH, при котором гидролитическая адсорбция равна нулю, что соответствует нулевому заряду поверхности платинированного угля. Из этих результатов следует, что нуль заряда лежит при потенциале, равном $-0,30$ относительно каломельного электрода.

¹⁾ Данные табл. 3 и 6 получены в нашей лаборатории Н. Бах и М. Лившиц.

Прямолинейная зависимость адсорбции от pH среды показывает, что в случае платинированного угля так же, как и в случае платинированной платины, мы имеем чистый вид гидролитической адсорбции, причем сохраняется постоянная емкость двойного электрического слоя поверхности в значительных пределах pH. Следует отметить, что нуль заряда для платинированного угля, лежащий при потенциале $-0,30\text{ V}$, заметно отличается от нуля заряда для платинированной платины, лежащего при $-0,03\text{ V}$.

Нуль гидролитической адсорбции в растворе иодистого калия лежит при $\text{pH} = 1,8$, что соответствует потенциалу $-0,38$ по отношению к каломельному электроду. Смещение нуля заряда в присутствии активных анионов вызвано, как уже сказано выше, специфической адсорбцией их на поверхности угля. Адсорбируясь, анион притягивает за собой катион, создавая на границе уголь/раствор скачок потенциала, направленный в ту же сторону, что и создаваемый отрицательным зарядом поверхности электрода. Адсорбция анионов незначительна при сильно отрицательном потенциале поверхности и практически не сказывается при pH ниже 3. При $\text{pH} = 1,8$ адсорбция ионов J настолько велика, что весь скачок потенциала приходится на долю адсорбированного NaJ.

Наблюдаемое явление совершенно аналогично сдвигу максимума электрокапиллярных кривых при катодной поляризации ртути в присутствии активных анионов. В последнем случае максимум электрокапиллярной кривой соответствует нулю гидролитической адсорбции на поверхности угля. Следует отметить, что смещение максимума электрокапиллярной кривой при переходе от сульфатов к иодидам для ртути равно $0,34\text{ V}$, в то время как для платинированного угля смещение нуля гидролитической адсорбции равно всего $0,08\text{ V}$. Последнее говорит о более слабой адсорбируемости иона иода на угле, чем на ртути.

2. Адсорбция ионов SO_4^{2-} в атмосфере кислорода

Измерения адсорбции ионов SO_4^{2-} на платинированном угле производились путем титрования раствора до и после взбалтывания с углем (в присутствии воздуха). Опыты производились с 1 N раствором Na_2SO_4 , к которому добавлялось некоторое количество NaOH или H_2SO_4 .

Результаты измерения приведены в табл. 6 и на рис. 4.

В отличие от платинированного угля, насыщенного водородом, зависимость между гидролитической адсорбцией и pH среды в этом случае имеет прямолинейный характер только при pH в пределах от 2,5 до 8,8. При pH ниже 2,5 наблюдается сильное возрастание адсорбции серной кислоты, вызванное, вероятно, наличием специфической адсорбции сульфата иона, при сильно положительном потенциале поверхности угля. Это возрастание гидролитической адсорбции SO_4^{2-} , вероятно, имеет следующий механизм:

Ионы SO_4^{2-} , адсорбируясь на угле и притягивая за собой ионы калия, должны уменьшить скачок потенциала на границе уголь/раствор, так как создаваемое ими поле будет иметь направление, противоположное полю, создаваемому обкладкой ионов гидроксила. Следовательно, для сохранения прежнего значения потенциала должны

появиться на поверхности дополнительные ионы OH' , которые заместятся на ионы сульфата. Таким образом при кислородном заряде угля специфическая адсорбция анионов окажет на гидролитическую адсорбцию эффект, противоположный эффекту, оказываемому при водородном заряде.

ТАБЛИЦА 6

pH	Адсорбция в миллимолях на 1 г угля
0,76	1,16
1,32	0,61
1,84	0,57
2,26	0,433
3,20	0,274
4,62	0,215
6,41	0,120
8,20	0,033
10,27	0,013
11,19	0,006
11,88	0,005
12,66	0,000

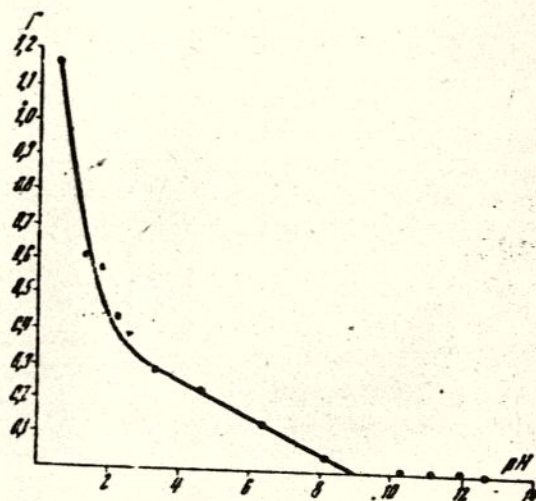


Рис. 4.

Явление специфической адсорбции иона, неактивного при отрицательном потенциале угля, в области положительного потенциала наблюдали А. Фрумкин и А. Городецкая³, при анодной поляризации ртути. Ими показано, что при разных значениях pH среды наблюдаются различные отклонения от нормального хода электрокапиллярной кривой, которые, как показали авторы, можно свести к специфической адсорбции иона OH' на ртути.

Как видно из рис. 4, гидролитическая адсорбция практически равна нулю при $\text{pH} = 8,8$. Эту точку, однако, нельзя считать нулем заряда угля, так как измерения потенциала платинированного угля в присутствии кислорода дали при концентрации $\text{H}^+ = 1$ $\varphi = +0,8$ по отношению к водородному электроду (на 0,4 отрицательнее обратимого кислородного электрода). Таким образом нуль заряда угля, соответствующий согласно измерениям, описанным выше, $\varphi = -0,02$, должен, следовательно, лежать для кислородного угля при значениях pH около 14.

Исчезновение гидролитической адсорбции при $\text{pH} = 8,8$ нельзя приписать нулю заряда поверхности угля. Надо полагать, что при pH выше 8,8 потенциал угля определяется не ионной обкладкой, а адсорбированным на поверхности угля кислородом, неспособным к обменной адсорбции с анионами раствора¹⁾.

3. Адсорбция ионов Na^+ на угле, прогретом в атмосфере кислорода при 400°

Как известно, при 400° уголь поглощает значительные количества кислорода, который образует на его поверхности кислые группы,

¹⁾ Этот вопрос в настоящее время изучается в нашей лаборатории.

и уголь приобретает свойство поглощать катионы из раствора независимо от газа, в атмосфере которого он находится ⁵.

Для этих опытов применялся сахарный уголь, активированный до обгара около 40% и затем окисленный при 400° в токе воздуха.

Такой уголь, как показано в одной из прошлых работ ⁶, теряет способность адсорбировать сильные кислоты из разбавленных растворов, в то время как адсорбция щелочи достигает значительных размеров.

Измерения адсорбции производились так же, как и в предыдущем случае. Результаты измерения приведены в табл. 7 и на рис. 5.

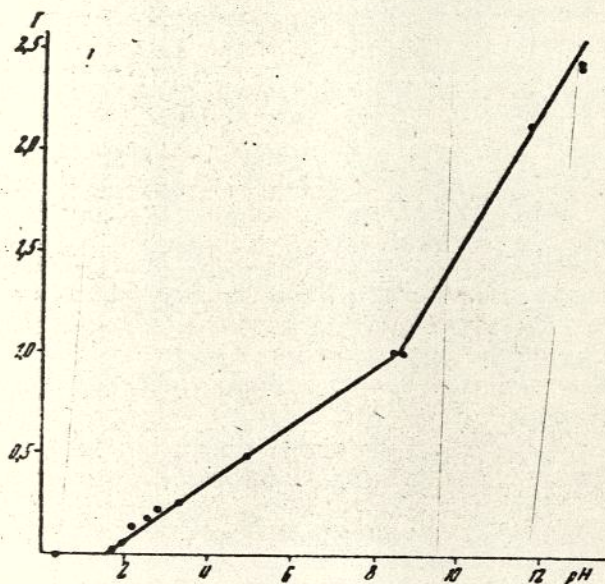


Рис. 5.

Как видно из рис. 5, при pH между 1,8 и 8,5 сохраняется линейная зависимость между гидролитической адсорбцией и pH среды. При pH выше 8,5 наблюдается перелом прямой, после которого возрастание адсорбции Na^+ идет, повидимому, также по прямой с большим наклоном к оси pH. Можно предположить, что на поверхности угля, окисленного по Кройту, образуется два рода различных кислых групп. Диссоциация первых практически подавляется при pH=1,8, а диссоциация вторых — при pH=8,5. Природа этих окислов в настоящее время еще неясна и требует дальнейших исследований.

4. Адсорбция ионов Na^+ на силикагеле

Силикагель получался следующим образом: гидролизом четыреххлористого кремния получался вначале 5% золь кремнекислоты, который при стоянии превращался в гель. Полученный гель промывался до исчезновения реакции на ион хлора, затем гель сушился сперва при 100° и окончательно при 250°. После сушки гель при погружении его в воду выделяет довольно значительные количества

HCl, так что гель требует дополнительной промывки до исчезновения реакции на ион хлора. Измерения адсорбции ионов Na^{+1} в зависимости от pH раствора производились, аналогично описанным выше измерениям, путем титрования с индикатором.

Результаты измерений приведены в табл. 8 и на рис. 6.

Из этих данных видно, что в интервале pH от 1,6 до 8,0 гидролитическая адсорбция очень мала. Заметная адсорбция начинается при pH=8 и в дальнейшем практически линейно растет с увеличением pH. Адсорбция, наблюдаемая при pH ниже 8, вызвана, несомненно, загрязнением HCl, который прочно удерживается на силикагеле. Как показали исследования З. Берестневой и В. Каргина ¹, золи кремнекислоты, тщательно очищенные путем длительного электролиза, также не обнаруживают заметной гидролитической адсорбции при pH ниже 8. Повидимому, при pH=8 лежит точка нулевого заряда для коллоидной кремнекислоты.

ТАБЛИЦА 7¹⁾

pH	Адсорбция ионов Na^{+} в миллимолях на 1 г угля
0,42	0,000
1,83	0,029
2,04	0,072
2,26	0,149
2,64	0,185
2,90	0,237
3,40	0,260
3,46	0,258
5,00	0,490
8,38	1,006
8,60	0,994
11,50	2,14
12,65	2,43
12,66	2,45

¹⁾ Эти данные получены в нашей лаборатории Э. Поз.

5. Опыты по инверсии сахарозы на поверхности силикагеля ¹⁾

Как показано в одной из прошлых работ ¹⁸, ионы водорода, находящиеся в обкладке двойного слоя платинированного угля, спо-

ТАБЛИЦА 8¹⁾

pH	Адсорбция ионов в миллимолях на 1 г силикагеля
1,65	-0,020
1,40	-0,021
1,92	+0,001
3,92	0,003
3,84	0,003
4,80	0,020
8,47	0,322
8,54	0,947
9,80	1,67
9,92	1,89

¹⁾ Эти данные получены в нашей лаборатории дипломантом В. Залипаевым.

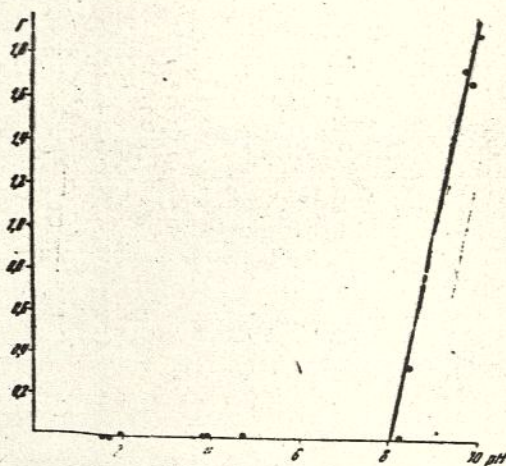


Рис. 6.

собны ускорять инверсию сахарозы. Аналогичные наблюдения были сделаны Вигнером и Пальманом ⁹, также обнаружившими ускоре-

¹⁾ Опыты по инверсии проведены в нашей лаборатории дипломантом Мхатарьяном.

ние инверсии сахарозы в присутствии пермутита, которое они объясняли наличием на поверхности пермутита активных ионов водорода.

Нами была сделана попытка применить в качестве катализатора этой реакции силикагель.

Силикагель, применявшийся нами для этих опытов, приготовлялся также из четыреххлористого кремния и особенно тщательно промывался бидистиллятом. Контроль показал, что при взбалтывании очищенного силикагеля с чистой водой pH последней практически не меняется. Сахароза очищалась путем многократной перекристаллизации, и чистота ее контролировалась измерением pH ее растворов. Раствор такой сахарозы может продолжительное время нагреваться до 70—80° без заметной инверсии. Последнее показывает, что сахароза не содержит кислых примесей.

Первые опыты показали, что при взбалтывании растворов сахарозы с силикагелем идет довольно быстро процесс инверсии. Однако определение pH растворов до и после взбалтывания с силикагелем показало, что происходит значительное подкисление раствора. Дальнейшие исследования показали, что подкисление происходит вследствие окисления кислородом воздуха каких-то примесей в сахарозе (вероятнее всего, глюкозы). Если вести нагревание раствора сахарозы с силикагелем в атмосфере водорода, то инверсия практически не идет или идет так же медленно, как и в отсутствие силикагеля. Следовательно, поверхность силикагеля катализирует образование кислых соединений, которые в свою очередь катализируют инверсию сахарозы. Поверхность же силикагеля не катализирует заметно инверсию сахарозы. Если обратить внимание на зависимость между адсорбцией катионов и pH среды для силикагеля, то отсутствие инвертирующей способности его поверхности становится вполне понятным. Вблизи нейтральной точки гидролитической адсорбции практически нет и, следовательно, отсутствуют активные ионы водорода. В случае же платинированного угля, насыщенного водородом вблизи нейтральной точки, мы имеем значительную гидролитическую адсорбцию и, следовательно, наличие водородных ионов, которые, как показано нами, способны инвертировать сахарозу.

Представляет интерес провести определения гидролитической адсорбции на пермутитах, на которых Вигнер и Пальман обнаружили инверсию. Если инверсия на пермутите идет независимо от каких-либо побочных явлений, вроде найденных нами на силикагеле, то мы должны ожидать, что нуль гидролитической адсорбции на пермутите сдвинут в значительно более кислую область по сравнению с силикагелем.

Выводы

1. Изучена зависимость между гидролитической адсорбцией электролитов и pH среды на угле, обработанном различными способами, и на силикагеле.
2. На платинированном угле в атмосфере водорода эта зависимость имеет линейный характер при адсорбции из раствора Na_2SO_4 . При $\text{pH} = 0,42$ гидролитическая адсорбция равна нулю, что соответствует нулевому заряду угля.
3. В присутствии поверхностно-активных анионов (Cl' и J') при pH ниже 2,5 наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости.

особенно резко выраженное с J' , вызванное специфической адсорбцией ионов J' на угле.

4. Зависимость адсорбции иона SO_4^{2-} от pH раствора на платинированном угле в атмосфере кислорода имеет прямолинейный характер только при pH от 2,5 до 8,8. При более низких значениях pH наблюдается резкое отклонение от прямолинейности, вызванное, повидимому, специфической адсорбцией SO_4^{2-} . При pH выше 8,8 гидролитическая адсорбция практически равна нулю, и надо полагать, что в этой области потенциал поверхности обусловлен неионной обкладкой.

5. На угле, обработанном кислородом при 400° , зависимость гидролитической адсорбции от pH среды указывает на наличие двух типов поверхностных окислов.

6. На силикагеле адсорбция катионов практически отсутствует при pH ниже 8. Выше $pH=8$ с увеличением pH наблюдается сильное возрастание адсорбции.

Выражаем благодарность акад. А. Фрумкину за совет заняться этим вопросом и помощь при обсуждении результатов.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория поверхностных
явлений

Поступило в редакцию
25 июля 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, Kolloid Z., **51**, 123, 1930.
2. R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., **150**, 431, 1930.
3. A. Frumkin, Phys. Z. Sowjetun., **4**, 239, 1933.
4. A. Frumkin u. A. Šlygin, Acta Physicochimica URSS, **5**, 819, 1936.
5. H. Kruyt u. G. de Kadt, Kolloid Z., **47**, 44, 1929.
6. B. Bruns, M. Maximowa u. E. Pos, Kolloid Z., **63**, 285, 1933.
7. Z. Berestnewa u. V. Kargin, Acta Physicochimica URSS, **4**, 675, 1936.
8. B. Bruns u. M. Wanjan, Z. physik. Chem., **A 151**, 97, 1930.
9. Wiegner u. Palmann, Verh. d. II Komm. d. Intern. Bodenkunde Ges., **13** 9 1929.
10. Lange u. Berger, Z. physik. Chem., **A 147**, 470, 1930; Andauer u. Lange, ibid., **156**, 241, 1931.