

С. С. С. Р.
№ 260 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ № 260

Труды Химического Института им. Л. Карпова
Выпуск 8.

СБОРНИК РАБОТ
ПО ЧИСТОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Под редакцией директора Института А. Н. БАХА

ИЗДАНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ В. С. Н. Х.
МОСКВА — 1928

Гидролитическая адсорбция платиновой чернью и углем.

А. Фрумкин и А. Донде.

Существует целый ряд адсорбционных явлений, характерною особенностью которых является их тесная связь с процессом возникновения разностей потенциалов на границе между двумя фазами. Явления эти наблюдаются в тех случаях, когда одна из двух фаз содержит ионы, которые могут переходить через поверхность раздела. Величина пограничного скачка потенциала определяется в таких системах концентрацией этих ионов, а возникновение соответствующего этому скачку потенциала двойного слоя сопровождается характерными адсорбционными эффектами. Так, например, если увеличивать поверхность ртутной капли в растворе Na_2SO_4 , концентрация ионов ртути в котором соответствует какой-нибудь точке восходящей ветви электрокапиллярной кривой, то ионы ртути будут осаждаться на свежесформированной поверхности и заряжать ее положительно; появляющиеся при этом положительные заряды притянут из раствора эквивалентное количество ионов SO_4^{2-} , так что в общем известное количество ртутной соли будет адсорбировано из раствора. Если, напротив, первоначальная концентрация ионов ртути столь мала, что разность потенциалов на границе ртуть/раствор соответствует какой-либо точке нисходящей ветви электрокапиллярной кривой, то ионы ртути при увеличении поверхности будут переходить в раствор, и поверхность зарядится отрицательно; отрицательные заряды притянут из раствора ионы натрия, так что в общем процесс адсорбции будет состоять в обмене ионов натрия на ионы ртути. Подобным же образом, если мы вносим иодистое серебро в раствор KNO_3 , который содержит избыток ионов Ag^+ и в котором AgI заряжается положительно, то возникновение двойного слоя сопровождается исчезновением из раствора некоторого количества AgNO_3 ; если же в первоначальном растворе имеется избыток ионов I^- , то иодистое серебро заряжается отрицательно, адсорбируя иодистый калий ¹⁾.

Особенный интерес, однако, приобретают эти адсорбционные явления в том случае, когда твердая фаза функционирует, как водо-

¹⁾ См., например, А. Фрумкин и А. Обручева. Труды Химич. Института им. Карпова, вып. 6, стр. 61.

родный электрод. Если упругость растворения ¹⁾ этого электрода меньше, чем осмотическое давление водородных ионов в нейтральном растворе соли, то при образовании двойного слоя из нейтрального раствора должны исчезнуть водородные ионы, а следовательно, также эквивалентное количество анионов. Так, например, из раствора Na_2SO_4 твердая фаза будет адсорбировать определенное количество серной кислоты, и раствор делается щелочным. В обратном случае водородные ионы будут переходить при образовании двойного слоя в раствор, и отрицательные заряды поверхности притянут эквивалентное количество катионов; при этом раствор делается кислым. Таким образом, твердая фаза, функционирующая, как водородный электрод, должна, вообще говоря, обнаруживать гидролитическую адсорбцию. Однако, а priori нельзя предсказать, какой из обоих упомянутых случаев будет иметь место, так как абсолютная величина упругости растворения водорода не может быть вычислена, если не пользоваться ни теоретически, ни экспериментально не обоснованными представлениями о значении максимума электрокапиллярной кривой.

Эти выводы удалось подтвердить и экспериментальным путем. Предварительные опыты были поставлены следующим образом. Платиновая чернь, приготовленная по способу Вильштеттера ²⁾, промывалась дважды-перегнанной водой при пропускании воздуха до тех пор, пока электропроводность промывной воды не падала до $1,6 \cdot 10^{-6}$. Если к платиновой черни, подвергнутой такой обработке, прибавить двунормальный раствор Na_2SO_4 , то констатировать гидролитическую адсорбцию не удастся (наблюдается в лучшем случае едва заметное подкисление раствора). Однако, если теперь насытить платину водородом, пропуская струю его через раствор, то последний становится в такой мере кислым, что содержание кислоты в нем легко может быть определено титрованием. Отрицательно заряжающаяся платина адсорбирует при этом из раствора ионы натрия, что может быть доказано следующим образом. Если промыть осадок раствором Na_2SO_4 при постоянном пропускании водорода до тех пор, пока кислота перестанет выделяться, и затем пропустить через раствор воздух, то водородное заряджение платины уничтожается, упругость растворения водорода падает, и водородные ионы раствора отдают поверхности платины свои положительные заряды. Освобождающиеся при этом адсорбированные ионы натрия заменяют в растворе исчезающие ионы водорода, и раствор становится щелочным, при чем, как и в случае кислоты, количество выделяющейся щелочи настолько значительно, что может быть определено титрованием с фенолфталеином. Если отмыть щелочь раствором Na_2SO_4 при пропускании воздуха,

¹⁾ Под упругостью растворения мы понимаем при этом осмотическое давление, отвечающее той концентрации заряжающих ионов, которая соответствует нулевому значению поверхностной плотности заряда; ср. Frumkin, Z. phys. Chem. 103 (1922), 69.

²⁾ Ber. 54, 122 (1921).

то можно после этого при помощи водорода сделать раствор вновь кислым, затем при посредстве воздуха — вновь щелочным и т. д. Постепенно, однако, активность осадка падает, вероятно, вследствие увеличения размеров частиц. Опыт можно провести еще иначе: сначала отмыть осадок дважды-перегнанной водой в атмосфере водорода и затем прибавить раствор Na_2SO_4 . Так как увеличению концентрации электролита соответствует увеличение поверхностной плотности заряда, то платина при этом посылает в раствор за счет растворенного в ней водорода ионы водорода, и раствор делается кислым.

Как уже было указано выше, при этих опытах мы пользовались платиновой чернью, приготовленной по Вильштеттеру, однако, чтобы быть уверенными в том, что указанные эффекты не зависят от присутствия органических коллоидов, которые всегда могут содержаться в платиновой черни, приготовленной по этому методу, мы перешли в дальнейшем к платиновой черни, осажденной магнием из раствора H_2PtCl_6 . Осадок такой черни многократно промывался соляной кислотой, затем переносился в прибор, укрепленный на болтушке, и промывался дважды-перегнанной водой ($\kappa = 1,6 \cdot 10^{-6}$) в атмосфере водорода до тех пор, пока электропроводность промывной воды после 15 минут взбалтывания с платиновой чернью более не изменялась. Прибор был сконструирован так, что во время процесса промывания воздух не мог в него проникнуть. Водород получался электролизом раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в стеклянном электролизере с платиновыми электродами и освобождался от кислорода при помощи палладированного асбеста. Ниже приведены данные для одного из опытов с платиновой чернью, приготовленной по этому способу.

Количество платины в начале опыта 2,00 г, в конце опыта 1,45 г (часть платины во время опыта обычно уносится промывными водами).

1. Платиновая чернь взбалтывалась 4 раза с 10 см^3 0,2 норм. Na_2SO_4 . Количество выделившейся при этом кислоты было эквивалентно $3,52 \text{ см}^3$ 0,01 норм. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (титрование производилось с фенолротом при кипячении). После этого платиновая чернь была промыта 300 см^3 дважды-перегнанной воды, порциями по 10 см^3 ; промывные воды были соединены, сгущены в платиновой чашке и протитрованы; они содержали количество щелочи, эквивалентное $0,24 \text{ см}^3$ 0,01 норм. раствора.

2. Операции, описанные под п. 1, были повторены 4 раза. Количества кислоты, выделившиеся при этом, соответствовали 0,49, 0,61, 0,61 и $0,65 \text{ см}^3$ 0,01 норм. раствора. В промывных водах были обнаружены следующие количества щелочи: 0,65, 0,76, 0,79 и $0,59 \text{ см}^3$.

3. Платиновая чернь была промыта еще раз раствором Na_2SO_4 , при чем выделилось $0,71 \text{ см}^3$ кислоты; после этого был пропущен кислород в течение 1 часа. Количество выделившейся при этом щелочи было равно $1,31 \text{ см}^3$. После этого, при пропускании водорода выделилось $1,22 \text{ см}^3$ кислоты.

4. Попеременная обработка кислородом и водородом была повторена 4 раза. Выделившиеся при этом количества щелочи составляли: 0,53, 0,25, 0,11 и 0,0 см^3 ; соответствующие количества кислоты — 0,39, 0,34, 0,21 и 0,08 см^3 .

5. Наконец, платиновая чернь была вновь промыта дважды-перегнанной водой в атмосфере водорода, как описано в п. 1; в промывных водах было констатировано присутствие щелочи в количестве 1,24 см^3 . Таким образом, в общем выделилось в течение всего опыта 8,83 см^3 кислоты и 6,47 см^3 щелочи.

Из приведенных чисел видно, что при первой обработке адсорбируется избыток щелочи, который в дальнейшем сполна не выделяется; так что в общем количество выделившейся кислоты остается всегда несколько больше количества выделившейся щелочи. При помощи реакции с AgNO_3 удалось, однако, доказать, что этот избыток кислоты не может быть приписан присутствию в платиновой черни HCl из первоначального раствора H_2PtCl_6 . При попеременной обработке водородом и кислородом активность осадка вскоре сильно падает, вероятно, вследствие уменьшения величины его поверхности. В остальном наблюдаемые эффекты вполне согласуются с теорией.

Можно было ожидать, что с помощью обработки кислородом удастся получить такую платиновую чернь, которая адсорбировала бы из раствора Na_2SO_4 кислоту и выделяла бы щелочь. Однако, до сих пор нам не удалось наблюдать такого эффекта. Платиновая чернь, полученная из $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Mg}$ даже после продолжительной обработки кислородом выделяла из Na_2SO_4 не щелочь, а некоторое количество кислоты, правда, значительно меньшее, чем платиновая чернь, обработанная водородом. Возможно, что обработкой кислородом не удастся понизить первоначальное содержание водорода в платиновой черни ниже известного предела, так как растворимость водорода в платине значительно больше, чем растворимость кислорода.

После того, как механизм гидролитической адсорбции платиновой чернью был таким образом нами выяснен, по крайней мере в общих чертах, мы сделали попытку перенести эти представления также на проблему гидролитической адсорбции углем. Как показали впервые Бартелль и Миллер ¹⁾ (Bartell and Miller), чистый, беззолный сахарный уголь, активированный продолжительным нагреванием выше 1000° при слабом доступе воздуха, адсорбирует из нейтральных растворов солей кислоту и выделяет щелочь. Огава (Ogawa) ²⁾ и Кольтгоф (Kolthoff) ³⁾ подтвердили эти наблюдения; кроме того, Огава нашел, что полученный при более низкой температуре не активированный сахарный уголь проявляет способность к гидролитической адсорбции противоположного знака, адсорбируя из нейтраль-

ного раствора щелочь и выделяя кислоту. Нам казалось вполне вероятным, что эти явления могут быть объяснены подобным же образом, как и те, которые мы наблюдали с платиновой чернью, а именно, что активированный уголь обладает способностью поглощать ионы водорода из нейтрального раствора, заряжаясь при этом положительно и притягивая анионы. С такой точки зрения было бы понятно и то явление, которое наблюдал Огава, так как его уголь, по самому способу своего получения, должен был содержать значительно большее количество водорода ¹⁾. Если такое объяснение является правильным, то водородное заряджение активированного угля должно было бы изменять направление адсорбционного процесса, т.е. уголь, который при обыкновенных условиях адсорбирует из нейтральных растворов солей кислоту, должен был бы в атмосфере водорода выделять кислоту и адсорбировать щелочь, предполагая, конечно, что уголь приходит в равновесие с водородом и что, следовательно, обработка водородом влечет за собою изменение разности потенциалов на границе уголь/раствор. В согласии с этим опыт показывает, что перезаряджение угля при помощи водорода действительно происходит в том случае, если уголь содержит некоторое количество платины. Если перед активацией смочить уголь небольшим количеством раствора H_2PtCl_6 (еще лучшие результаты достигаются при введении раствора H_2PtCl_6 в сахар до обугливания), то уголь, получающийся после активации, ведет себя подобно углю Бартелля и Миллера в том случае, если вести опыт, как обычно, в присутствии воздуха; в атмосфере же водорода этот уголь адсорбирует не щелочь, а кислоту. Уже содержание в угле платины в количестве, не достигающем 0,1%, достаточно для того, чтобы сообщить ему способность перезаряджаться водородом. Попеременной обработкой кислородом и водородом можно произвести многократную перезарядку угля ²⁾.

Ниже приведены результаты опыта с 0,5 г угля, содержавшего 0,08% платины; уголь был активирован 10-часовым нагреванием до 1100° в кварцевой трубке, закрытой с одного конца, и взбалтывался по $1\frac{1}{2}$ часа с норм. раствором KCl попеременно в атмосфере водо-

¹⁾ Не исключена, однако, возможность того, что явления, которые наблюдаются на угле, не подвергнутом действию высокой температуры, связаны с присутствием еще неразложившихся органических веществ кислого характера, как это предполагают Кольтгоф и Миллер.

²⁾ Мы оставляем открытым вопрос о возможности получения при подходящих условиях такого угля, который не содержал бы платины и тем не менее перезарядкался бы под действием водорода. В двух опытах нам удалось как будто бы наблюдать подобные эффекты; однако, возможно, что соответствующие угли все же содержали платину, так как обугливание сахара производилось в платиновой чашке; во всяком случае, воспроизвести эти опыты не удалось. Нужно, однако, отметить, что уголь, не содержащий платины, отмытый KCl в атмосфере водорода до тех пор, пока он не перестанет выделять сколько-нибудь заметного количества щелочи, всегда поглощает еще некоторое количество кислоты, когда в прибор вводят кислород. При повторном насыщении водородом этот избыток адсорбированной кислоты, однако, не освобождается.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 1866 (1922); 49, 1686 (1927); Journ. phys. Chem., 28, 992 (1924); 30, 1031 (1926); 31, 1197 (1927).

²⁾ Biochem. Ztschr., 172, 249 (1926).

³⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, Октябрь 1927.

рода и кислорода. В приборе находилось все время 10 см³ раствора, и каждые 1/2 часа раствор заменялся свежим; количества кислоты и щелочи, которые выделялись каждый раз за весь промежуток 1 1/2 часа, приведены в таблице:

Г а з	Выдел. кислота	Выдел. щелочь
H ₂	1,98 см ³	— см ³
O ₂	— "	4,18 "
H ₂	2,83 "	— "
O ₂	— "	2,24 "
H ₂	2,07 "	— "
O ₂	— "	2,16 "
H ₂	1,60 "	— "
O ₂	— "	2,24 "

После этих операций уголь был промыт на воздухе сначала кипящим 0,01 норм. раствором NaOH и затем дважды-перегнанной водой. При титровании упаренных промывных вод оказалось, что на нейтрализацию адсорбированной углем кислоты израсходовано 1,9 см³ NaOH. Таким образом, все количество выделенной кислоты составляет 10,4 см³, а количество выделенной щелочи—11,0 см³; разница лежит в пределах ошибок опыта.

В настоящее время мы исследуем количественно адсорбцию кислот и щелочей активированными углями, содержащими платину, и влияние на нее насыщения водородом, а также электромоторные и электрокинетические свойства этих углей.

В ы в о д ы.

Было показано, что платиновая чернь, насыщенная водородом, адсорбирует из растворов нейтральных солей катионы, посылая взамен ионы водорода, как того и требуют теоретические представления о механизме возникновения двойного слоя на поверхности водородного электрода.

Введением в активированный беззольный уголь небольших количеств платины был получен уголь, который в атмосфере воздуха, подобно углю Бартелля и Миллера, адсорбирует из нейтральных растворов кислоту, освобождая щелочь, в атмосфере же водорода поглощает из нейтральных растворов щелочь, освобождая кислоту.