

К ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

О МЕХАНИЗМЕ АДСОРБЦИИ ЩЕЛОЧИ ПЛАТИНИРОВАННЫМ УГЛЕМ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

Б. Брунс и А. Фрумкин

I. Введение

В ряде работ, вышедших из этой лаборатории,¹ было показано, что адсорбцию электролитов на активированном угле нужно рассматривать как процесс, обусловленный возникновением двойного слоя на границе между раствором и углем, причем уголь ведет себя как газовый электрод, и знак заряда поверхности угля, а следовательно и характер адсорбционного процесса зависят от природы газа, адсорбированного углем. В частности, уголь, насыщенный водородом, посылает в раствор ионы водорода, заряжаясь при этом отрицательно, и притягивает из раствора катионы, в результате чего наблюдается исчезновение щелочи из раствора. Адсорбцию щелочи на угле, насыщенном водородом, легче всего наблюдать, если в уголь введено небольшое количество платины. Такой уголь принимает водородный потенциал и при обыкновенной температуре, так как платина катализирует процесс восстановления водородом адсорбированного на угле кислорода. Последний имеется на всяком угле, бывшем в соприкосновении с воздухом. В случае же угля свободного от металлических примесей насыщение водородом должно быть произведено прокаливанием при высокой температуре в атмосфере этого газа, после которого уголь уже не должен приходить в соприкосновение с кислородом; при обыкновенной температуре в отсутствие металлического катализатора кислородная обкладка угля водородом почти не восстанавливается, и уголь сохраняет положительный заряд в водороде. В виду этого для упрощения методики работы, опыты, описанные ниже, были произведены с углем, содержащим некоторое количество платины.

Если представление, развитое в начале этой статьи, правильно, то адсорбция щелочей платинированным углем, как легко показать, должна

¹ Фрумкин и Донде. Сборник работ по чистой и прикладной химии Ин-та им. Карпова. Вып. 8, стр. 3. Bruns und Frumkin. Ztschr. f. phys. Chem. (A) 141, 141 (1929), Burstein und Frumkin, ib. 158, 219.

быть связана с исчезновением газообразного водорода. Остановимся несколько подробнее на механизме этого процесса. Предположим, что уголь, насыщенный водородом, находится в каком-нибудь растворе, в котором поверхность его несет определенный отрицательный заряд, величину которого мы обозначим через ES , где E — заряд на 1 см^2 , а S — величина поверхности угля. Ионы, притянутые зарядами поверхности угля, образуют внешнюю обкладку двойного слоя; в зависимости от состава раствора, внешняя обкладка этого двойного слоя может частично содержать ионы H^+ . Мы предположим однако сначала для простоты, что во внешней обкладке двойного слоя имеются только катионы какого-нибудь металла, например, Na^+ ; такой состав должен быть у двойного слоя, например, в случае угля, находящегося в растворе NaOH . Если мы обозначим избыток ионов Na^+ на единицу поверхности раздела через α_{Na^+} и ту же величину для анионов через α_{OH^-} , то

$$E = (-\alpha_{\text{Na}^+} + \alpha_{\text{OH}^-}) F. \quad (1)$$

Чтобы фиксировать величины α_{Na^+} и α_{OH^-} в отдельности, нужно еще точно определить положение границы между углем и раствором. Это мы сделаем, приняв величину α_{OH^-} равной нулю. В этом предположении величина α_{Na^+} , т. е. адсорбция ионов Na^+ , имеет определенное положительное значение. При вычислении этой величины из опытных данных нужно однако иметь в виду, что наряду с адсорбцией ионов Na^+ при вышеуказанном определении положения границы раздела нужно учитывать и адсорбцию растворителя. Ниже будет разъяснено, каким образом эта величина вводилась нами в расчет. Здесь мы ограничимся указанием, что в случае разбавленных растворов адсорбция растворителя сравнительно мало влияет на состав раствора, так что величину α_{Na^+} можно непосредственно вычислить из изменения концентрации раствора, не вводя никаких поправок. Ур-ние (1) теперь можно написать следующим образом:

$$E = -\alpha_{\text{Na}^+} F;$$

иначе говоря, абсолютная величина $\frac{E}{F}$ равна количеству ионов Na^+ адсорбированных на единицу поверхности угля.

Изменим теперь состав раствора таким образом, чтобы абсолютная величина заряда поверхности увеличилась. Такое увеличение произойдет, если повысить концентрацию ионов OH^- в растворе, или если увеличить при постоянной щелочности раствора общую концентрацию ионов. В первом случае изменение заряда связано с изменением разности потенциалов между раствором и углем, во втором же случае при неизменном потенциале увеличивается емкость двойного слоя, как это следует, например, из известной теории Штерна.¹ Если мы обозначим через

¹ Stern Zeitschr. f. Elektrochem., 30, 508 (1924).

ΔE и $\Delta \alpha_{\text{Na}^+}$ изменения величин E и α_{Na^+} , которые произойдут при этом, то, очевидно, что $\Delta ES = -\Delta \alpha_{\text{Na}^+} FS$. Количество ионов натрия, которое исчезнет при этом из раствора будет, следовательно, равно $-\frac{1}{F} \Delta ES$. Но для того, чтобы заряд поверхности угля мог измениться, необходимо, чтобы соответствующее количество водорода, насыщающего уголь, перешло в состояние ионов, оставив отрицательные заряды поверхности. Иначе говоря, если мы предполагаем существование равновесия между углем и газообразной фазой, то при этом должно исчезнуть из газообразной фазы $-\frac{1}{F} \Delta ES$ гр. экв. водорода; образующиеся из газообразного водорода ионы водорода переходят в раствор и становятся на месте ушедших из раствора ионов Na^+ ; если реакция раствора щелочная, они нейтрализуют эквивалентное количество ионов OH^- . Во всяком случае введение в раствор ионов H^+ можно отождествить с исчезновением ионов OH^- .¹ Иначе говоря, при увеличении отрицательного заряда поверхности угля из раствора исчезает NaOH , а из газообразной фазы — водород, в количестве эквивалентном поглощенной щелочи. Если внешняя обкладка двойного слоя первоначально содержит некоторое количество ионов H^+ , то при прибавлении к раствору NaOH или какой-нибудь соли Na^+ , часть этих ионов будет заменена ионами Na^+ , что тоже вызовет исчезновение из раствора эквивалентного количества щелочи; этот процесс, однако, не будет сопровождаться тратой газообразного водорода. Таким образом в общем случае количество исчезнувшего водорода будет несколько меньше того количества, которое было бы в точности эквивалентно количеству поглощенной щелочи, и разность между этими двумя величинами как раз равняется первоначальному количеству ионов H^+ в двойном слое, замещенных в процессе адсорбции на ионы Na^+ . Все эти расчеты сохраняют свою правильность только в том предположении, что количество газообразного водорода, адсорбированного на поверхности угля в виде молекул или атомов, не зависит от величины E .

Как уже было сказано выше, определение величины адсорбции ионов Na^+ из более крепких растворов требует учета адсорбции растворителя. Подробности расчета приведены в экспериментальной части; здесь мы ограничимся указанием принципа, на котором этот расчет был построен.

В атмосфере кислорода уголь имеет, как это было показано нами в предыдущих работах, положительный заряд; в согласии с этим, как это нашел Миллер,² в атмосфере кислорода уголь обнаруживает отрицательную адсорбцию щелочи. Из величины наблюдаемой на опыте отрицательной адсорбции щелочи можно вычислить положительную адсорбцию воды, если положить в этом случае $\alpha_{\text{Na}^+} = 0$, т. е. принять, что количество

¹ В случае крепких растворов, однако, нужно учесть, что при этом несколько меняется количество воды в растворе (см. экспериментальную часть).

² J. Am. Chem. Soc., 47, 1270 (1925).

ионов натрия в растворе не меняется в процессе адсорбции, и что, следовательно, все изменение концентрации вызвано адсорбцией растворителя. Допущение $\alpha_{\text{Na}^+} = 0$ должно определить положение границы уголь/раствор в этом случае совершенно так же, как оно определялось допущением $\alpha_{\text{OH}^-} = 0$ в случае угля в атмосфере водорода, так как распределение ионов Na^+ около положительно заряженной поверхности можно в первом приближении считать аналогичным распределению ионов OH^- у отрицательно заряженной поверхности. На основании этих соображений мы считаем возможным воспользоваться значением адсорбции воды, вычисленным из величины отрицательной адсорбции щелочи в атмосфере кислорода, для исправления наблюдаемых значений адсорбции щелочи в атмосфере водорода. При этом вводились еще некоторые добавочные поправки, которые указаны в опытной части. Так как все эти поправки носят несколько приблизительный характер, то вычисление заряда поверхности из адсорбционных данных в более концентрированных растворах, в которых поправки достигают высоких значений, несомненно неточно. При концентрациях же ниже 0.1 норм., влиянием адсорбции растворителя можно пренебречь, и эти источники ошибок отпадают.

Явления, аналогичные описанным в этой работе, должны наблюдаться также и при адсорбции кислот на угле в атмосфере кислорода. Однако, изучение равновесия между углем и газовой атмосферой в случае кислорода затруднено автоокисляемостью угля и составляет предмет специального исследования.

III. Экспериментальная часть

Для экспериментального изучения этих эффектов был сконструирован аппарат, изображенный на рис. 1. Методика работы с этим аппаратом была следующая. Сперва в колбочку А всыпалось $\frac{1}{2}$ г угля¹ и приливалось 3 см³ воды. Затем закрывался кран В и в бюретку С наливалось 2 см³ раствора NaOH с таким расчетом, чтобы при прибавлении их к находящимся в колбочке 3 см³ воды получить желаемую концентрацию. Бюретка С закрывалась шлифом D и помощью трубок E и F соединялась с газовой бюреткой Баркрофта G. Водород поступал в прибор через стеклянную спираль H, шлиф и кран I и K (которые изображены в боковой проекции I' и K') и через трубку L попадал в колбочку А. Далее по трубке M при закрытом отверстии отрезка N водород проходил через бюретку С и через кран О. Весь аппарат был прикреплен к болтушке так, что его правая часть находилась в термостате, а левая вне термостата. Спираль H и шлиф I обеспечивали подвижную связь с источником водорода. Насыщение водородом воды с углем в колбочке А

¹ Содержание Pt 0.3%. О методике приготовления угля см. Bruns u. Frumkin, loc. cit.

и щелочи в бюретке С велось в течение 3—4 часов. Затем краны K и С закрывались, а поворотом шлифа D колбочка через отрезок N сообщалась с остальными частями прибора, чем достигалось установление одного и того же давления водорода во всей системе. Винтом Р, прижимавшим резиновую грушу R, можно было регулировать уровень воды в левой части бюретки G и тем приводить газ, находящийся в приборе, к атмосферному давлению. После насыщения всей системы водородом прибор продолжал взбалтываться, пока не наступало равновесие между водородом и углем, находящимся в воде. О последнем свидетельствовало постоянство уровня воды в бюретке G. Емкость всей системы равнялась прилб. 33 см³. После того как объем водорода оставался постоянным в течение 3—4 часов, поворотом крана В к углю приливалась щелочь из бюретки С. Поглощение водорода наблюдалось каждые полчаса; обычно через 2—3 часа устанавливалось новое равновесие между водородом и углем в растворе NaOH. При той точности работы, которая требовалась, очень большую роль играли изменения атмосферного давления, иногда очень заметные во время опыта. Чтобы при каждом подсчете не вводить поправку по барометру, нами был сконструирован контрольный прибор, дававший возможности наблюдать изменение атмосферного давления в течение всего опыта. Прибор состоял из стеклянного шарика, наполненного воздухом и соединенного посредством капиллярной трубки с бюреткой Баркрофта. Стеклянный шарик помещался в термостат рядом с прибором, где определялось поглощение газа. Перед началом опыта газ в контрольном приборе приводился к атмосферному давлению и отмечался уровень воды в бюретке Баркрофта. Если во время опыта происходило изменение барометрического давления, то уровень воды в бюретке менялся. Винтом зажима газ в контрольном приборе приводился к прежнему объему, при чем разность уровней воды в закрытой и открытой трубках бюретки показывала изменение давления, на которое и вводилась поправка при отсчете объема газа. Введение поправки с помощью этого контрольного прибора освобождает, очевидно, также и от опасности ошибки, связанной с колебаниями температуры в термостате.

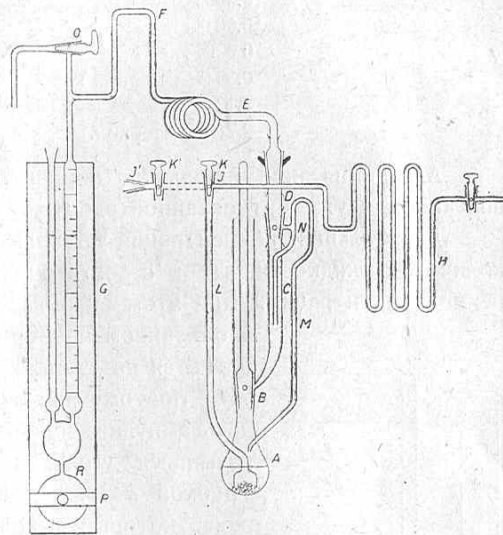


Рис. 1

Результаты, полученные для поглощения водорода, приведены в табл. I.

Приведенные конечные концентрации взяты для слабых растворов непосредственно из опытов с адсорбцией щелочи, где соотношения между количеством раствора и угля сохранялись те же, что в настоящих опытах. Для крепких растворов, где было удобнее брать другие соотношения, они получены путем интерполяции по кривой изотермы щелочи.

ТАБЛИЦА I

Конечная концентрация щелочи в молях на кг раствора	Поглощение водорода в см ³ при 760 мм и 0° на 1 г угля
0.0001	0.20
0.0014	1.20
0.0201	2.40
0.354 (интерпол.)	3.32
1.101	3.70
2.710 (интерпол.)	4.06

Адсорбция при небольших концентрациях определялась в приборе, описанном в уже цитированной работе.

Для больших концентраций приходится брать очень незначительное количество жидкости, чтобы с достаточной точностью определить изменение концентрации. При этом оказывается очень трудным взбалтывать в описанном приборе, так как большая часть угля остается на стенках колбочки.

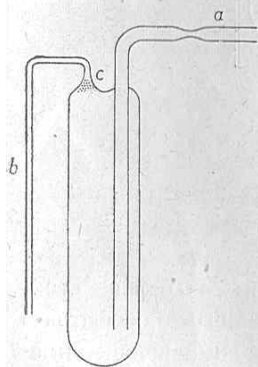


Рис. 2

Поэтому для больших концентраций употреблялись ампулки, изображенные на рис. 2. В ампулку насыпался уголь и вливалась жидкость через *a*. Трубочкой *a* ампула сообщалась с источником водорода, который выходил через капилляр *b*. В капилляр впаивался стеклянный фильтр *c*. Водород пропусклся 1—2 ч., после чего концы *a* и *b* запаивались, и ампула встряхивалась несколько часов на болтушке. Чтобы отобрать жидкость, ампула переворачивалась так, чтобы весь уголь с жидкостью оказался около фильтра *c*, слегка обогревалась, и кончик *b* отламывался. Давлением газа, возникшим вследствие подогревания, вся жидкость отфильтровывалась через *c*, причем уголь не приходил в соприкосновение с воздухом. Если определение велось в атмосфере кислорода, то уголь с раствором запаивался просто в пробирки с оттянутым горлом, которые после взбалтывания и центрифугирования вскрывались. Из образовавшегося над углем прозрачного раствора бралась навеска для титрования.

Определение адсорбции при концентрациях выше 0,4 норм. затрудняется неточностью отмеривания одного и того же объема жидкости для

титрования. Поэтому бралась навеска исходного раствора и раствора после адсорбции. Таким путем можно получить хорошо сходящиеся результаты, даже для очень больших концентраций.

Чтобы вычислить количество адсорбированных ионов Na⁺, следует учесть количество адсорбированной воды. Последнее, как было сказано в введении, можно определить по величине отрицательной адсорбции NaOH на угле, несущем положительный заряд, что имеет место в атмосфере кислорода. Приведем пример подобного расчета. Предположим, что взято 1 г угля и *n* г раствора. Обозначим содержание ионов Na⁺ (определенное путем титрования) на 1 г исходного раствора через *m*₁, ионов Na⁺ в растворе после взбалтывания с углем через *m*₂, а количество адсорбированной воды через *y*. Количество миллимолей Na⁺ в исходном растворе равно *n**m*₁, а так как после адсорбции воды останется (*n*—*y*) г раствора, то содержание Na⁺ будет (*n*—*y*)*m*₂. Принимая, что адсорбируется только вода, а количество ионов Na⁺ остается постоянным, можно написать:

$$nm_1 = m_2(n - y),$$

откуда получаем

$$y = \frac{n(m_2 - m_1)}{m_2}. \quad (2)$$

Так как для небольших концентраций поправка на количество адсорбированной в атмосфере кислорода воды оказывает очень незначительное влияние на вычисление адсорбированного в водороде количества ионов Na⁺, то она вводилась только начиная с 0,05 норм. раствора.

Результаты вычисления по ур-нию (2) приведены в табл. II.

Таким образом, в этой области концентраций количество адсорбированной воды можно считать постоянным. Из сопоставления с данными Миллера (loc. cit.) следует, что в более слабых растворах количество это заметно возрастает.

ТАБЛИЦА II

Для определения бралось 3 см³ раствора и 1 г угля.

Конечная концентрация	Количество адсорб. воды в г на 1 г угля
0.39 мол. на кг раств.	0.0678
0.39 »	0.0770
1.15 »	0.0752
2.76 »	0.0684
2.75 »	0.0720

Среднее значение адсорбции на 1 г угля = 0,0721 г.

Вычисленным количеством адсорбируемой 1 г угля воды можно теперь воспользоваться для вычисления количества ионов Na⁺, адсорбируемых углем в атмосфере водорода. Пусть *n*—число г раствора, которые придутся на 1 г угля, *m*₁—число миллимолей Na⁺ в 1 г исходного раствора, *m*₂—то же после адсорбции, *y*—попрежнему количество г адсорбированной

воды и α_{Na^+} число миллимолей Na^+ , адсорбированных углем. Исходный раствор содержал nm_1 миллимолей Na^+ . Определим теперь количество i раствора после смешения с углем. Из раствора ушло α_{Na^+} миллимолей Na^+ и поступило столько же ионов H^+ ; следовательно, соответствующая убыль в весе равна:

$$\frac{23\alpha_{\text{Na}^+} - \alpha_{\text{Na}^+}}{1000} = 0.022 \alpha_{\text{Na}^+} i$$

При введении поправки на адсорбированную воду следует учесть, что часть воды, адсорбированной углем в кислороде, в водороде будет заменена ионами натрия. Принимая радиус иона Na^+ равным $1,5 \cdot 10^{-8}$, мы получим для одного миллимоля Na^+ в растворе объем $= 0,0085 \text{ см}^3$ и для замещенной α_{Na^+} миллимолями Na^+ воды значение равное

$$\alpha_{\text{Na}^+} \cdot 0.0085 \text{ см}^3,$$

которое следует отнять от y , чтобы получить количество i воды, поглощенной углем в атм. водорода. Отсюда мы получаем для веса раствора после адсорбции значение

$$n - 0.022 \alpha_{\text{Na}^+} - (y - 0.0085 \alpha_{\text{Na}^+}).$$

Умножая это значение на число миллимолей m_2 в 1 i раствора и вычитая из первоначального количества nm_1 , получаем количество адсорбированных ионов

$$\alpha_{\text{Na}^+} = nm_1 - m_2 [n - 0.022 \alpha_{\text{Na}^+} - (y - 0.0085 \alpha_{\text{Na}^+})],$$

откуда получаем:

$$\alpha_{\text{Na}^+} = \frac{n(m_1 - m_2) + ym_2}{1 - 0.0135 m_2} \quad (3)$$

По ур-нию (3) и производились вычисления величины α_{Na^+} , результаты которых даны в табл. III. Величины адсорбции в этой таблице перечислены на эквивалентные количества см^3 водорода, что сделано для сравнения с результатами непосредственного определения поглощенного водорода. В таблице III 5-й столбец дает количества α_{Na^+} , вычисленные без введения указанных поправок, т. е. величины $n(m_1 - m_2)$, а 6-й столбец значения α_{Na^+} по ур-нию (3). Как видно, введение поправок сильно меняет величины адсорбции в крепких растворах.

ТАБЛИЦА III

Колич. i раствора	i угля	Начальн. концентр.	Конечная концентр.	$n(m_1 - m_2)$	α_{Na^+}
5	0.5	0.0040	0.0001	0.44	0.44
5	0.5	0.0188	0.0014	1.95	1.95
5	0.5	0.0491	0.0201	3.25	3.25
5.01	0.5	0.0770	0.0441	3.69	3.70
3.03	1.0	0.3873	0.2700	3.99	4.21
5.25	0.5	1.1330	1.1015	3.69	4.65
2.27	1.0	2.7367	2.6225	2.90	5.20

На рис. 3 вычерчены кривые по полученным результатам. Кривая 1 дает количество поглощенного водорода, 2 — количество водорода, эквивалентное количеству адсорбированных ионов Na^+ вычисленному без поправок, кривая 3 — ту же величину после введения поправок.

Количества см^3 поглощенного водорода, найденные из непосредственного опыта, еще раз сопоставлены с количествами, вычисленными из адсорбционных опытов в таблице IV.

Данные табл. IV показывают, что в слабых растворах адсорбция щелочи происходит в значительной степени за счет уже имеющихся в поверхностном слое ионов H^+ водорода; при увеличении концентрации процентное отношение этой части адсорбированного количества по всему количеству падает. Можно было бы ожидать, что разность между вычисленным и наблюдаемым поглощением водорода при возрастании концентрации делается постоянной в результате замещения всех ионов H^+ , имевшихся в поверхностном слое, ионами Na^+ , и, действительно, числа, относящиеся к концентрациям от 0.02 до 1.10, обнаруживают приблизительное постоянство. Последнее значение таблицы однако выпадает довольно сильно, что, вероятно, находится в связи с неточностью вычисленной величины поглощения водорода в столь крепких растворах в связи с большим значением вводимых поправок.

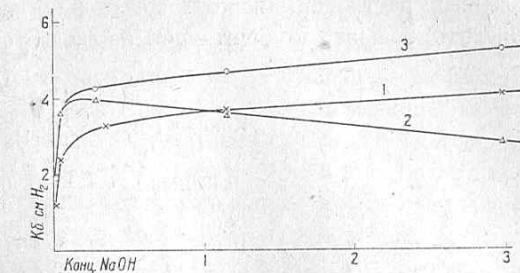


Рис. 3

- × ... поглощение H_2 на 1 г угля.
- △ ... адсорбция NaOH , вычисленная по ур. $\alpha_{\text{Na}^+} = n(m_1 - m_2)$ и выраженная в $\text{см}^3 \text{ H}_2$ на 1 г угля.
- ... адсорбция NaOH , вычисленная по ур. (3) и выраженная в $\text{см}^3 \text{ H}_2$ на 1 г угля.

ТАБЛИЦА IV

Конечные концен- трации щелочи мол. на i раствора	см^3 водорода, вычисл. по адсорб. щелочи	см^3 водорода, погл. при адсорб. щелочи	Разность
0.0001	0.44	0.20	0.24
0.0014	1.95	1.20	0.75
0.0201	3.25	2.40	0.84
0.354 (интерполир)	4.25 (интерполир)	3.32	0.93
1.10	4.65	3.70	0.95
2.71 (интерполир)	5.23 (интерполир)	4.06	1.17

При приливании к углю, находящемуся в воде, раствора нейтральной соли, также наблюдается поглощение водорода. Приводим один пример: к 0.5 i угля, находящимся в колбочке с 3 см^3 чистой воды, прилито 2 см^3 2 норм. раствора NaCl , при этом поглотилось 0.2 см^3 водорода. Адсорбция Na^+ , определенная отдельно, дает количество эквивалентное 0.39 см^3 водорода.

В дополнение к описанным опытам были произведены еще опыты с приливанием растворов серной кислоты к углю в атмосфере водорода. Из приведенных в табл. V результатов видно, что при прилипании разбавленных растворов кислоты водород не выделяется. При прилипании же кислоты большей концентрации наблюдается выделение водорода.

ТАБЛИЦА V

Концентрация H_2SO_4	Выделение водорода H_2 на 1 г угля в $см^3$
0.40 норм.	0.00
1.00 »	0.03
4.00 »	0.24
10.00 »	1.45

В только что приведенных опытах кислота приливалась к углю, находившемуся в воде и имевшему вследствие этого незначительный заряд.¹

Если же прилить кислоту к углю, насыщенному водородом в растворе NaOH, где заряд значительно больше, то можно выделить все количество водорода, поглощенное углем при прилипании к нему щелочи. Нами были произведены опыты, где в описанном выше приборе сперва определялось количество поглощенного при прилипании щелочи к углю водорода, после чего в бюретку С наливался раствор H_2SO_4 , с таким расчетом, чтобы после нейтрализации всей ранее прилитой щелочи в растворе была норм. H_2SO_4 . Затем весь прибор вторично наполнялся водородом, чтобы вытеснить попавший туда при прилипании кислоты воздух. Зная из приведенных опытов с приливанием кислоты к находящемуся в воде углю, что при такой концентрации кислоты выделяется на 1 г угля всего около 0.03 $см^3$ водорода, мы можем сравнить количество поглощенного при прибавлении NaOH водорода с количеством, выделившимся при последующем подкислении раствора. Полученные результаты приведены в табл. VI.

ТАБЛИЦА VI

Концентрация щелочи до прилипания кислоты	Количество поглощ. водорода в $см^3$ при 0° и 760 мм на 1 г угля	Количество выделившегося при подкислении водорода в $см^3$ при 0° и 760 мм на 1 г угля
0.02	1.85	1.86
0.13	3.04	2.93

Отнимая от количества выделившегося водорода количество выделяющегося при подкислении до норм. H_2SO_4 , получаем значения для:

0.02 н. NaOH — 1.83 $см^3$

0.13 н. NaOH — 2.90 $см^3$

¹ В последнем опыте как и в случае опыта с наиболее крепкой щелочью при определении изменения объема H_2 приходилось еще внести поправку на изменение объема, вызванное изменением упругости паров воды при прилипании раствора.

Выводы

Результаты опытов, описанных в экспериментальной части, находятся в согласии с теорией, изложенной в начале статьи. Опыты эти дают также наглядное представление о том, как устанавливается потенциал обычного водородного электрода, так как адсорбционные явления, протекающие в растворах электролитов на поверхности платиновой черни, как это было показано Фрумкиным и Донде¹ и Кольтгофом и Камеда,² совершенно аналогичны явлениям, протекающим на поверхности угля. Иначе говоря, мы должны заключить, что образование двойного слоя на поверхности водородного электрода также сопровождается тратой некоторого количества газообразного водорода, который переходит при этом в состояние ионов; последние в зависимости от состава раствора могут остаться во внешней обкладке двойного слоя или же быть заменены на другие ионы, взятые из раствора. В последнее время Райдиль и Боуден³ развили теорию, согласно которой разность потенциалов между водородным электродом и раствором обуславливается слоем ориентированных диполей, построенных из отрицательного иона водорода, который лежит на поверхности металла, и положительного иона, обращенного к раствору. Наши же опыты показывают, с одной стороны, что катионы водорода, входящие в состав внешней части двойного слоя, могут быть замещены и другими катионами, с другой же стороны, что емкость двойного слоя, а следовательно, и среднее расстояние между зарядами противоположного знака, зависят от концентрации раствора (последнее следует из факта исчезновения газообразного водорода, т. е. возрастания заряда, при гидролитической адсорбции из нейтрального раствора). Результаты эти вряд ли совместимы с точкой зрения цитированных авторов.

Рассмотрим еще некоторые выводы, касающиеся строения поверхностного слоя, к которым приводят нас наши опыты.

1. Кислый раствор. При прилипании слабой кислоты к углю, насыщенному водородом в чистой воде, не происходит ни поглощения, ни выделения водорода, иначе говоря, заряд поверхности не изменяется. Так как вследствие гидролитической адсорбции углем щелочи из следов солей, имеющихся в воде, исходную среду в этом опыте нужно считать также кислой, то результат этот можно формулировать следующим образом: заряд поверхности угля в слабо кислой среде не зависит от концентрации кислоты. Этот результат является прямым следствием из термодинамической

¹ Loc. cit.

² Kolthoff and T. Kameda. Jour. Am. Chem. Soc. 51 2888 (1929).

³ Rideal and Bowden. Proc. Roy. Soc. (A) 120, 59 (1928). Bowden, ib. (A) 125, 446 (1929).

теории адсорбции на заряженной поверхности, если только предположить, что при достигнутых концентрациях кислоты, уголь еще не перезаряжается и сохраняет достаточно сильный отрицательный заряд. Действительно, как это было показано одним из нас¹ на основании формулы Гиббса заряд отрицательно заряженной поверхности есть функция величины

$$\begin{aligned} \varphi + RT \lg c. \\ E = f(\varphi + RT \lg c), \end{aligned} \quad (4)$$

где φ есть разность потенциалов между раствором и электродом, а c — концентрация ионов в растворе. При изменении концентрации кислоты в отсутствии других электролитов величина $\varphi + RT \lg c$ остается постоянной, и заряд поверхности сохраняет, следовательно, неизменное значение. Можно сказать, что увеличение заряда, вызванное повышением общей концентрации раствора (увеличение емкости двойного слоя) в этом случае, как раз компенсируется уменьшением заряда, связанным с изменением потенциала электрода при увеличении концентрации ионов водорода. Случай этот вполне аналогичен поведению амальгамы цинка в растворе $ZnSO_4$, которое было исследовано одним из нас.²

Вывод соотношения (4) предполагает, что недостаток анионов во внешней части двойного слоя мал по сравнению с избытком катионов; это условие перестает быть верным вблизи нулевой точки, и постоянство заряда здесь уже не имеет места. Уменьшение абсолютной величины отрицательного заряда при прибавлении кислоты вблизи нулевой точки и в особенности переход от отрицательного заряда к положительному должны сопровождаться значительным выделением водорода. То выделение, которое наблюдалось в опытах с более концентрированными кислотами, повидимому, именно так и должно быть объяснено. Из кривых рис. 3 следует, что количество ионов H^+ , которое находилось в поверхностном слое 1 г угля в чистой воде, соответствовало прибл. 1 см³ газообразного водорода; так как при переходе к 10,0 норм. кислоте наблюдалось выделение 1,5 см³ водорода, то нужно предположить, что при этих концентрациях кислоты уголь уже перезаряжен. Вывод этот влечет за собой ряд любопытных следствий, которые в настоящее время проверяются на опыте.

2. Щелочной раствор. При увеличении P_H раствора ионы водорода в поверхностном слое замещаются постепенно катионами металла и в достаточно сильно щелочных растворах, двойной слой образован отрицательными зарядами, лежащими на поверхности и притянутыми к ним катионами металла. Заметим, что каждую такую пару, состоящую из электрона и катиона металла, можно считать эквивалентной атому металла, и в этом смысле можно было бы сказать, что в щелочном

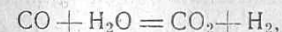
растворе водород восстанавливает некоторое количество щелочного металла из раствора в поверхностный слой; при приливании же кислоты, металл опять идет в раствор, и эквивалентное количество водорода, как это было нами показано, выделяется в свободном состоянии. Указанное «восстановление» можно было бы довести до конца, отделив уголь вместе с адсорбированным слоем от раствора; полученная таким образом система не должна была бы ничем отличаться от продукта адсорбции некоторого количества паров щелочного металла на поверхности угля.

IV. Механизм адсорбции NaOH в атмосфере CO

В виду того, что определение поглощенного водорода дает нам только количество, которое связано с увеличением заряда двойного слоя, вызываемым приливанием щелочи, описанные в экспериментальной части опыты не могут нам сказать ничего достаточно определенного об абсолютном количестве водорода, переходящего из газообразного состояния в ионное. Однако, в другом случае (в случае окиси углерода) аналогичная проблема может быть разрешена до конца. Адсорбционные явления на угле, насыщенном CO, были подробно изучены в этой лаборатории Брунсом и Зарубиной. Результаты этой работы будут опубликованы в ближайшем будущем. Сейчас мы приведем только один результат, чтобы сопоставить его с опытами по поглощению водорода.

Указанные опыты показали, что в атмосфере CO платинированный уголь адсорбирует ионы Na^+ и следовательно в щелочном растворе заряжается отрицательно, хотя величина этого заряда меньше заряда, приобретаемого в том же растворе в атмосфере водорода.

Механизм этой адсорбции можно формулировать или приняв, что CO реагирует в присутствии платины с H_2O , выделяя под очень малым давлением водород, который действует, как описано выше,



или же можно предположить, что CO непосредственно принимает ионы OH^- из раствора едкого натра. Поверхность при этом заряжается отрицательно и притягивает эквивалентное количество ионов Na^+ :



Обе схемы приводят к необходимости появления в растворе CO_2 в количестве эквивалентном адсорбированным ионам Na^+ .

Чтобы проверить этот вывод был поставлен следующий опыт:

Сперва платинированный уголь нагревался при 1000° в хорошем вакууме в течение 5—6 часов. После охлаждения к углю впускалась окись углерода и приливался раствор NaOH, предварительно насыщенный CO. В исходном растворе предварительно определялось содержание NaOH и CO_2 . Те же определения делались и в растворе после адсорбции.

¹ Frumkin. Phil. Mag. 40, 178 (1920).

² Loc. cit.

Из приводимых ниже данных видно, что в пределах точности опыта количество адсорбированного едкого натра и выделенной CO_2 эквивалентны.

Для опыта бралось 10 см^3 раствора 0,05 норм. NaOH и 0.5 г угля. Полученные результаты приведены в табл. VII.

ТАБЛИЦА VII

Адсорбировано миллиэквивалентов Na^+	Выделилось миллиэкви- валентов CO_2
1 0.066	0.063
2 0.0514	0.0512

Результаты этих опытов интересно сопоставить с опытами Виланда,¹ который наблюдал окисление CO в CO_2 за счет кислорода воды в присутствии металлического Pd , насыщавшегося при этом водородом. Явление, которое мы наблюдали, несомненно, близко к описанному Виландом, однако, со следующей существенной разницей. Потенциал, который уголь принимает в атмосфере CO , настолько ниже потенциала, который он принимает в атмосфере водорода при том же давлении, судя по величине адсорбции Na^+ , что выделением свободного водорода в объем можно пренебречь, вследствие чего окисление CO происходит только в размере, определяемом величиной поверхности угля, и зарядом, который может принять единица поверхности угля.

V. Заключение

Адсорбция ионов Na^+ на платинированном угле сопровождается исчезновением газообразного водорода. Последний переходит при этом в виде ионов в раствор, сообщая поверхности отрицательный заряд, притягивающий катионы раствора.

Величина этого заряда растет при увеличении концентрации ионов OH^- в растворе и при увеличении общей ионной концентрации. Водород, поглощенный при адсорбции щелочи, выделяется обратно при ее дезадсорбции в кислом растворе.

При адсорбции ионов Na^+ на платинированном угле, насыщенном CO , количество CO , эквивалентное адсорбированному количеству ионов Na^+ , переходит в CO_2 .

Москва.

Химический институт им. Л. Я. Карпова.

Лаборатория физической химии.

Декабрь, 1929.

¹ Wieland Ber. 45, 679 (1912).