

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УГЛЕ

Е. Кучинский, Р. Бурштейн и А. Фрумкин

В настоящей работе предполагается, в свете новых опытных данных, подвести некоторый итог исследованиям по адсорбции электролитов на угле, проводившимся в нашей лаборатории в течение ряда лет. Мы не будем, однако, касаться вопроса об электрокинетическом поведении угля, который будет освещен в другой публикации.

В предыдущих работах нашей лаборатории было развито представление, согласно которому явления адсорбции электролитов на угле определяются процессом возникновения скачка потенциала на границе между углем и раствором и емкостью двойного слоя. Величина скачка потенциала, в свою очередь, зависит в обычных условиях от наличия на поверхности угля электрохимически активных хемосорбированных газов [1].

Если на поверхности угля присутствует адсорбированный при низких температурах кислород, уголь заряжается положительно и притягивает из раствора анионы (положительный кислородный уголь). Величина кислородного потенциала угля может быть повышена озоном или введением в уголь платины, или может быть снижена, если адсорбированный кислород уголь поместить в водород. При комнатной температуре в отсутствие катализаторов при этом, однако, происходит лишь частичное снижение положительного заряда. При прокаливании угля в атмосфере водорода¹ или еще лучше при действии водорода на уголь, в который были введены небольшие количества платины, получается отрицательный водородный уголь. В этом случае электрохимически активным является водород; такой уголь в водных растворах заряжается отрицательно, посылая в раствор ионы водорода и притягивая катионы. Более слабый отрицательный заряд может быть сообщен платинированному углю действием окиси углерода вместо водорода. Опытами Левиной, Фрумкина и Лунёва [1] было доказано, что механизм действия платины в платинированном угле электрохимический: в атмосфере водорода платина образует локальные катоды, которые навязывают свой потенциал всей поверхности угля, хотя покрывают только ее ничтожную часть. Те же самые эффекты могут быть получены при чисто механическом соприкосновении угля с платиной. Еще раньше было показано, что с помощью смесей $H_2 + O_2$ или используя угли с очень малыми содержаниями платины, можно реализовать непрерывный переход от положительных кислородных к отрицательным водородным углям.

При обезгаживании угля продолжительным прокаливанием в вакууме поверхность угля очищается от адсорбированных газов и такой уголь при

¹ Мы пользуемся этим случаем, чтобы исправить неправильное указание в работе Бах и Зимина, *Acta Physicochimica*, 7, 451, 1937, согласно которому кислородная обкладка угля не восстанавливается и при прокаливании в водороде. Сохранение положительного заряда угля после прокалывания в водороде в этой работе было вызвано, повидимому, недостаточной герметичностью аппаратуры, не исключавшей возможность проникновения следов кислорода после прокалывания.

соприкосновении с разбавленными растворами электролитов почти не обнаруживает адсорбционных эффектов; однако, как показали наиболее тщательные опыты Бурштейн [1], обезгаживание угля не удастся никогда довести до конца и на поверхности его сохраняются следы, хотя и очень небольшие, водорода, возобновляющиеся за счет водорода, входящего всегда в состав активированного угля. Упомянем еще, что как для кислородного, так и в особенности для водородного угля было экспериментально доказано, что заряджение поверхности угля при адсорбции электролитов действительно сопровождается потреблением соответствующих электрохимически активных газов.

Поскольку адсорбция электролитов с точки зрения электрохимической теории связана с образованием двойного слоя, то адсорбированное количество должно изменяться по линейному закону и при изменении потенциала угольного электрода. Такое соотношение является, однако, лишь первым приближением, так как оно предполагает постоянство емкости двойного слоя. Изменение потенциала может быть осуществлено двумя путями: поляризацией электрода при неизменном составе электролита или изменением pH раствора в присутствии определенного электрохимически активного газа. В последнем случае, как это следует из вышесказанного, должно иметь место линейное соотношение между адсорбированным количеством и логарифмом концентрации ионов водорода. Этот вывод был полностью подтвержден для случая адсорбции катионов на водородном угле в интервале от $\text{pH}=1,5$ до $\text{pH}=13,5$ [2]. Для кислородного положительного угля линейное соотношение оказалось применимым в интервале pH от 2,5—3,0 до 8,8. При более низких pH адсорбция кислоты больше, чем это следовало бы ожидать на основании линейного соотношения.

В простую электрохимическую схему, охватывающую большое количество опытного материала, необходимо внести два дополнения. Во-первых, в ряде случаев на ряду с чисто электростатической адсорбцией ионов, сопровождающей образование двойного слоя, нужно учесть и специфическую адсорбцию ионов, и в особенности анионов. С этим связан, например, ряд адсорбционных явлений, наблюдающихся в не слишком разбавленных растворах кислот. Во-вторых, положительный кислородный уголь получается только при адсорбции кислорода на поверхности угля при низких температурах, например при соприкосновении с атмосферой при комнатной температуре после активации в CO_2 , как это было открыто Бартеллем и Миллером [3].

Если взаимодействие угля с кислородом происходит при $300-400^\circ$, то кислород связывается, как это показали впервые Кройт и де Кадт [4] и независимо от них Дубинин [4], в иной форме и в гораздо больших количествах. Полученный таким образом уголь (отрицательный кислородный уголь) при соприкосновении с водными растворами заряжается отрицательно, посылая в раствор ионы водорода, и адсорбирует катионы, т. е. ведет себя так, как будто бы на его поверхности образовались кислые, например карбоксильные, группы. Возможно, однако, и несколько иное объяснение адсорбционного поведения отрицательного кислородного угля.

Если учесть, что связь между углеродом и адсорбированным кислородом имеет дипольный момент, причем кислород является отрицательным концом диполя, то появление пленки окисла должно сместить нулевую точку адсорбции ионов в сторону более положительных потенциалов, и при определенных степенях окисления можно будет наблюдать переход от адсорбции анионов к адсорбции катионов. Скачок потенциала уголь — раствор, вызванный адсорбцией ионов, меняет свой знак при неизменном постоянном общем потенциале, вследствие появления значительной разности потенциалов, вызванной окисной пленкой. Такое представление было впервые предложено для объяснения совершенно аналогичных

явлений, наблюдаемых Фрумкиным и Шлыгиным [5] при изучении адсорбции на мелкодисперсной платине при появлении окисной пленки; для объяснения поведения отрицательного кислородного угля она была выдвинута Фервеем и де Буром [6]. Аналогичные явления наблюдаются, повидимому, и при адсорбции на серебре [7]. При истолковании поведения этих углей нужно иметь в виду, что в отличие от поверхности положительного кислородного и отрицательного водородного углей поверхность угля Кройта и де Кадта в электрическом смысле неоднородна, что вытекает из возможности одновременной адсорбции катионов и анионов на этих углях [4]. Отрицательный кислородный уголь является устойчивой формой, в которую постепенно переходит положительный уголь и при комнатной температуре, в особенности в щелочных растворах [8]; при повышенных температурах этот процесс идет; конечно, еще гораздо быстрее.

При изучении адсорбционного поведения положительного угля для получения я возможно простых и воспроизводимых результатов необходимо поэтому, чтобы адсорбция кислорода происходила при комнатной температуре незадолго до использования его в качестве адсорбента. Техника получения положительного угля, основанная на высокотемпературной активации углекислотой с охлаждением в атмосфере этого газа, была разработана, как известно, впервые Бартеллем и Миллером [3] и несколько усовершенствована в нашей лаборатории. К сожалению, до сих пор в некоторых работах, например, Кинга и его сотрудников [9], этот опыт не используется в достаточной степени. При активации кислородом, которой пользуется Кинг, во время охлаждения угля не могут не возникнуть в некотором количестве отрицательные группы, и поведение углей, полученных таким образом, менее воспроизводимо, чем поведение чистых положительных углей. Этим объясняется, вероятно, почему Беннистер и Кинг не могли обнаружить параллелизма между электрокинетическим и адсорбционным поведением угля, хорошо установленного работами других авторов.

В противоположность развитой здесь „электрохимической“ точке зрения, Шиловым и его учениками была развита „химическая“ теория адсорбции электролитов на угле [10]. Теория эта исходит из представления об образовании трех поверхностных окислов *A*, *B* и *C*, отвечающих различным валентным схемам, из коих первые два имеют основную, а третий кислый характер.

Присутствие окисла *A*, который не распадается при 1000° , должно объяснить небольшую остаточную адсорбцию кислоты, которая наблюдается по Шилову и Чмутову и на обезгаженном угле. Этот результат противоречит опытным данным нашей лаборатории и был уже подробно разобран в одной из предыдущих работ, так что мы не будем сейчас возвращаться к этому вопросу. Окисел *C* соответствует отрицательному кислородному углю Кройта и де Кадта, о котором уже говорилось выше; в конце этой статьи мы еще коснемся механизма адсорбции на этих углях в связи с новыми опытными данными. Остановимся сейчас несколько подробнее на объяснении адсорбционных явлений на обычном положительном угле наличием окисла *B*, причем чрезвычайно существенно четко сформулировать количественное различие между выводами „электрохимической“ и „химической“ теорий. Последняя трактует процесс адсорбции кислоты как процесс поверхностного солеобразования гидроксильных групп гидратированного окисла. Если мы рассмотрим с этой точки зрения зависимость адсорбции кислоты от концентрации кислоты или pH раствора, то выводы будут очень сильно зависеть от дополнительных предположений о природе поверхностных соединений.

Очевидно, что им нельзя приписать свойства индивидуальных несмешивающихся фаз, ибо в этом случае, например при уменьшении pH,

адсорбция кислоты при некотором рН скачком переходила бы от нулевого значения к максимальному. Развивая идеи химической теории, Лепинь и Страхова [11] принимают, что к адсорбированным группам применим обычный закон действия масс. Если мы обозначим через a_s адсорбцию кислоты при некотором значении $[H^+]$, через $(a_s)_{\max}$ — максимально возможное значение адсорбции кислоты, при котором процесс солеобразования доходит до конца, то, как показывает элементарный расчет, при концентрации аниона $[A]$, предполагая применимость закона действия масс, имеет место соотношение

$$\frac{a_s}{(a_s)_{\max}} = \frac{[H^+][A]}{K_1 + [H^+][A]} = \frac{[A]}{K_2[OH^-] + [A]} \quad (1)$$

Если $[H^+] = \frac{K_1}{[A]}$, то $a_s = 0,5 (a_s)_{\max}$; при значении $[H^+]$ в десять раз меньшем $a_s = 0,09 (a_s)_{\max}$, а при значении $[H^+]$ в десять раз большем $a_s = 0,91 (a_s)_{\max}$. Таким образом при уменьшении рН по уравнению (1) возрастание адсорбции кислоты от очень малых значений до практически максимальных должно происходить в сравнительно узком интервале рН порядка двух единиц, что совершенно противоречит всему опытному материалу по адсорбции кислот на угле¹.

Вывод уравнения (1) предполагает, что каждая поверхностная группа $C-OH$ реагирует независимо от остальных. Лучшее согласие можно получить, если предположить, что константа диссоциации поверхностных $C-OH$ групп уменьшается по мере увеличения числа диссоциирующих групп вследствие влияния соседних зарядов поверхности на процесс диссоциации. В этом случае интервалы значений рН, в котором можно наблюдать изменение адсорбции, растянутся. Такого рода адсорбционные изотермы наблюдаются, например, при адсорбции щелочей многими природными силикатами и в некотором интервале рН в этих случаях получается линейная зависимость между адсорбированным количеством и логарифмом концентраций ионов водорода, вместо лэнгмюровской изотермы, выражаемой уравнением (1). Переход от лэнгмюровской изотермы к логарифмической соотношению является необходимым следствием учета снижения работы адсорбции по мере заполнения поверхности. Таким образом при некоторых дополнительных предположениях и „химическая“ теория может привести в ограниченном интервале концентраций к тем же соотношениям между адсорбцией и рН, что и электрохимическая теория.

Аналогично можно разобрать и вопрос о зависимости адсорбции от потенциала при постоянном рН и в этом случае количественный

¹ Если Лепинь и Страхова тем не менее приходят к выводу о применимости закона действия масс к адсорбции кислот на угле, то это связано с особенностями выбранного ими способа проверки. Они исходят из нейтрального раствора KCl , который при адсорбции HCl углем подщелачивается. В этом случае, очевидно, a_s пропорционально равновесной концентрации OH^- , возникающей в растворе, и так как $\frac{a_s}{(a_s)_{\max}} \ll 1$, то уравнение (1) сводится к соотношению

$$(a_s)^2 = \text{const } [Cl^-]. \quad (2)$$

Такое соотношение между адсорбированным количеством ионов и общей концентрацией раствора может получиться в ограниченном интервале концентрации, в котором производились опыты, за счет изменения степени диффузности двойного слоя. В опытах Петрова, Бурштейн и Киселевой, *Acta Physicochimica*, 11, 59, 1939, была исследована для случая водородного угля зависимость между адсорбцией катиона и концентрацией соли в более широком интервале концентраций. Как видно из их данных, только в небольшой части исследованной области результаты могут быть уложены в соотношения типа уравнения (2), в общем же они довольно хорошо отвечают выводам из теории двойного слоя, подтверждая электрохимический механизм адсорбции.

характер результатов, которые получаются из химической теории, очень сильно зависит от уравнения состояния, приписываемого слою гидроксильных групп на поверхности, и при определенных допущениях (отталкивательные силы, неоднородность поверхности) можно получить линейную зависимость между адсорбированным количеством и потенциалом и на основе химической теории. Различие между выводами химической и электрохимической теорий заключается, однако, в том, что с точки зрения химической теории эта линейная зависимость между адсорбцией и потенциалом может наблюдаться только в некотором ограниченном интервале изменения рН или потенциала, а именно до тех пор, пока не достигаются значения адсорбции, близкие к максимальной.

В электрохимической теории это ограничение не имеет места. Имеется, однако, другое, гораздо более существенное различие. С точки зрения электрохимической теории область, в которой происходит адсорбция анионов, т. е. поверхность несет положительный заряд, должна непрерывно переходить при изменении заряда через нулевую точку в область адсорбции катионов, соответствующей отрицательному заряду поверхности, причем адсорбция катионов и анионов не перекрывается, если, конечно, они не обладают специфической адсорбируемостью. Такой непрерывный переход уже был реализован, как это указывалось выше в опытах со слабо платинированными углями и со смесями $\text{H}_2 + \text{O}_2$, причем последний вывод подтвердился; однако, потенциал поверхности угля при этом не мог быть измерен. С точки зрения же химической теории между адсорбцией анионов на положительном угле и катионов на отрицательном водородном нет никакой связи.

Вопрос о механизме адсорбции на отрицательном водородном угле вообще не получил достаточного освещения с точки зрения „химической“ теории, если не считать нескольких упоминаний о возможном участии в этом процессе поверхностных гидридов угля или платины (для случая платинированного угля)¹.

Для окончательного выяснения механизма адсорбции электролитов на угле поэтому чрезвычайно существенно количественно изучить переход от адсорбции анионов к адсорбции катионов при изменении потенциала угля. Такой переход практически не может быть, однако, осуществлен, если исходить из положительного кислородного или отрицательного водородного угля и изменять рН раствора. Действительно, нулевая точка адсорбции положительного угля, как показывает опыт, лежит в области высоких рН, при которых адсорбционное поведение положительного угля осложняется необратимым процессом появления отрицательных кислородных групп, нулевая же точка водородного угля лежит вблизи $\text{pH} = 0$, т. е. в области, в которой уже сильно сказывается специфическая адсорбция анионов. Поэтому для решения поставленной проблемы необходимо было избрать иной способ изменения потенциала угля, а именно поляризацией его в растворе определенного состава. Этот способ был уже с успехом использован для изучения механизма адсорбции платиновым электродом [5]. Для того чтобы использовать его в случае угольного электрода, нужно было в первую очередь решить задачу изготовления электродов из активированного угля, обладающих одновременно достаточной пористостью, механической прочностью и электропроводностью.

¹ Мы здесь не будем останавливаться на дальнейших усовершенствованиях, которые можно было бы ввести в химическую теорию, допуская одновременное существование на поверхности угля окислов и гидридов и взаимное влияние соответствующих адсорбционных процессов. Таким путем можно было бы, конечно, еще более сгладить различия между обоими представлениями, но получающаяся картина была бы чрезвычайно далека от того, что обычно подразумевают под „химическим“ механизмом адсорбции электролитов на угле.

Экспериментальная методика

Приготовление угольных электродов. Приготовление электродов из беззольного активированного угля представляет значительные трудности. Попытка приготовить такой уголь путем прессования сахарного активированного угля привела к отрицательному результату¹.

В одной из работ нашей лаборатории был описан метод получения беззольного угля из бакелита, идея которого была предложена А. М. Моносоном. Этот метод оказался очень удобным для получения угольных электродов. В процессе конденсации перегнанных фенола и формальдегида получается жидкая смола. Для перевода ее в твердое тело бакелит применяется в качестве катализатора HCl.

Жидкая смола втягивалась в тонкие стеклянные трубки ($d = 3$ мм), смоченные соляной кислотой, которые затем прогревались при 120° в течение нескольких часов. При этом получаются твердые бакелитовые палочки. Последние сжигались при 500° С. Меняя температуру сжигания бакелита и доступ воздуха к нему, можно получить уголь различной пористости. После сжигания уголь активировался в токе CO_2 при 900° С до 35—45% обгара и перед опытом прокаливался в атмосфере водорода. Полученные таким образом уголь имеют прочный скелет и могут быть использованы в качестве электродов.

Метод измерения. Исследование зависимости между потенциалом угольного

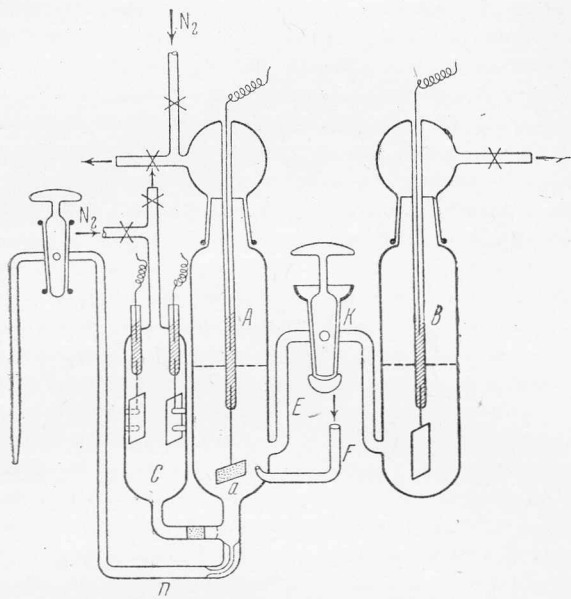


Рис. 1

угольный электрод, укрепленный на золотой или платиновой проволоке. Материал проволоки не оказывал влияния на результат измерения. Опыты производились с угольками весом в 0,1—0,05 г. Для достижения кислородного потенциала и установления адсорбционного равновесия угольный электрод оставлялся на сутки в растворе электролита в атмосфере кислорода при адсорбции из растворов H_2SO_4 . При адсорбции из KOH и Na_2SO_4 , уголь оставлялся на сутки в атмосфере N_2 во избежание образования кислых окислов, после чего пропускался кислород в течение 1—2 часов. Этого обычно было достаточно для установления кислородного потенциала. Весь прибор помещался в термостат с температурой 25° С.

Изменение потенциала электрода производилось поляризацией его в атмосфере N_2 силой тока $I = 5 \cdot 10^{-4}$ А или пропусканием газа (водорода либо кислорода). Для того чтобы за время, нужное для измерения электропроводности, потенциал не успел заметно сместиться, сила тока уменьшалась на период измерения до $2 \cdot 10^{-4}$ А. При такой силе тока потенциал практически не менялся. После измерения электропроводности сила тока снова увеличивалась до прежнего значения. Для получения равновесных значений был применен метод, который будет описан ниже.

При полном выключении тока поляризации потенциал смещался в обратную сторону, причем величина этого смещения зависит от состава раствора. Так например, уголь был

¹ Приготовление угольных электродов из сахарного угля производилось следующим образом: к порошок сахарного угля прибавлялся сахарный сироп в качестве цементующего вещества, затем уголь спрессовывался и активировался. При этом получались электроды либо недостаточно прочные, которые легко разрушались, либо с прочным скелетом, но мало активные.

отполяризован катодно до значения потенциала водородного электрода в данном растворе. Затем ток был выключен и за 40 час. потенциал в $6\text{NH}_2\text{SO}_4$ стал более положительным на 0,15, в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ на 0,23; в 1N KOH на 0,4.

Количество адсорбированного на угле электролита при различных потенциалах определялось из электропроводности исходного раствора и электропроводностей раствора при соответствующих значениях потенциала. Следует отметить, что в тех опытах, где потенциал менялся поляризацией, изменение электропроводности происходило отчасти за счет переноса ионов. Для учета этого фактора производился аналогичный опыт с гладким платиновым электродом, который помещался вместо угольного электрода в сосуд А. В этом случае изменение концентрации раствора было вызвано только переносом ионов, так как адсорбция на гладком платиновом электроде практически равна нулю. Эти данные позволяли, при вычислении количества адсорбированного на угле электролита, вводить поправку на изменение концентрации в сосуде А, вызванное переносом при том же пропущенном количестве электричества.

На изменение электропроводности раствора могло бы также сказаться образование углекислоты. Однако в условиях наших опытов это явление не имело места, так как опыты производились при пропускании через раствор азота. Отсутствие выделения углекислоты также подтверждается адсорбционными кривыми, которые имеют обратимый характер как в кислоте, так и в щелочи. Наличие же углекислоты должно привести к необратимости процесса, что сказалось бы сильно в опытах со щелочными растворами.

При длительном проведении опыта в приборе, изображенном на рис. 1, заметно сказывалось явление электроосмоса. Стенки закрытого крана в этом случае являлись как бы тонким капилляром. Электроосмос вдоль стенок крана приводил к изменению объема раствора в адсорбционном сосуде. Для того чтобы избежать это явление, кран К оставался открытым во время поляризации электрода и закрывался лишь на период измерения электропроводности. Диаметр отверстия во втулке крана был равен 0,25 мм. Для того чтобы проверить, не происходит ли при открытом кране заметной диффузии жидкости из одного сосуда в другой, что могло бы сказаться на измеряемом эффекте адсорбции, в сосуд А в слепом опыте наливался раствор с концентрацией на 50% меньшей, чем в сосуд В. Прибор оставался на 20 час. с открытым краном. Концентрация раствора в сосуде А, измеренная до и после этого опыта, осталась неизменной.

Для того чтобы проводить опыты без учета изменения концентрации, вызванного переносом ионов, а также освободиться от явления электроосмоса, служил прибор, изображенный на рис. 2. Этот прибор отличался от прибора, описанного выше, тем, что сосуд В был заменен трубкой L, которая помещалась в сосуд А. В этой трубке находился вспомогательный платиновый электрод, который слегка платинировался. Весь объем жидкости, который содержался в L во время поляризации, составлял около $0,03\text{ см}^3$. Так как при катодной поляризации угля на аноде в трубке L выделяется O_2 , то для удаления его через раствор в L непрерывно пропускался H_2 , который частью сжигал O_2 на платиновом электроде, частью увлекал с собой.

Опыты в этом приборе проводились следующим образом. После достижения некоторого желаемого потенциала ток поляризации выключался и для удаления остатков кислорода через раствор в L некоторое время пропускался водород. Затем жидкость выдавливалась газом из L в А. Эта операция повторялась 3—4 раза, чем и устранялось влияние переноса на изменение концентрации раствора. Прибор, изображенный на рис. 2, удобен для снятия адсорбционных кривых. Кривые зарядения (см. ниже) снимать в этом приборе менее удобно вследствие возможного деполаризующего действия кислорода, образующегося в трубке L.

При изменении потенциала газом H_2 или O_2 опыты производились с платинированным углем ($0,20\text{ Pt}$). Наблюдалось изменение потенциала во времени при действии H_2 на кислородный уголь и O_2 на водородный и соответствующее изменение электропроводности раствора. В этом случае изменение электропроводности раствора связано

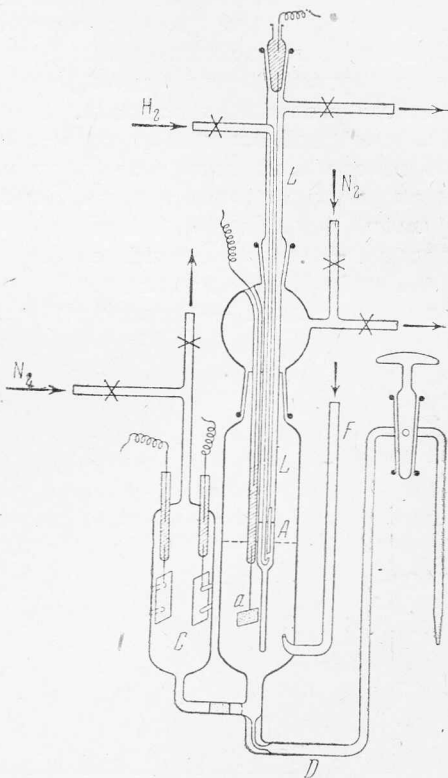


Рис. 2

только с изменением количества адсорбированного на поверхности угля электролита. Для того чтобы во время измерения электропроводности не произошло заметного смещения потенциала, через раствор пропускался в это время азот.

Все значения потенциалов φ даны по отношению к нормальному водородному электроду. Адсорбированные количества электролита выражены в миллиэквивалентах на грамм угля.

При проведении адсорбционных опытов как в кислоте, так и в щелочи, ход кривой, выражающей зависимость между адсорбцией и потенциалом, всегда воспроизводился. Абсолютные же количества адсорбированного электролита на различных углях, активированных даже в одно и то же время, отличались на 5–10%.

Результаты измерений

Адсорбция из растворов 0,01 N H_2SO_4 . В табл. 1 и на рис. 3 (кривая 1) приведены данные, выражающие зависимость между потенциалом угля и количеством адсорбированных ионов SO_4^{2-} на активированном угольном электроде. В этом опыте потенциал угля изменялся поляризацией, начиная от того значения потенциала, который уголь приобретает в присутствии кислорода. Сама поляризация производилась после насыщения раствора азотом. По оси абсцисс отложены значения потенциалов, отнесенные к нормальному водородному электроду, а по оси ординат — адсорбированные количества H_2SO_4 .

В табл. 1 и в дальнейшем введены следующие обозначения: φ — потенциал угля; Γ — количество адсорбированных ионов SO_4^{2-} в миллиэквивалентах на 1 г угля; A — количество электричества, которое идет на смещение потенциала электрода, в кулонах на 1 г угля.

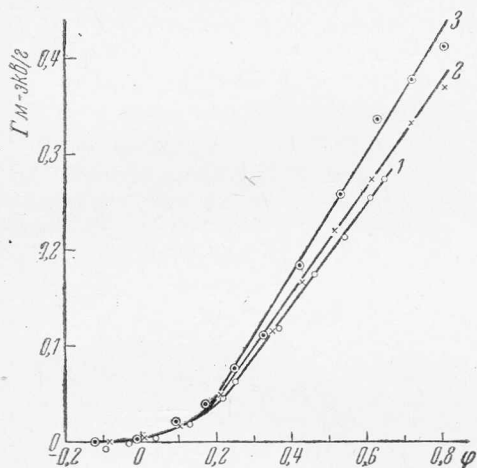


Рис. 3. Адсорбция кислоты из 0,01 N H_2SO_4 . 1 — изменение потенциала неплатинированного угля током; 2 — изменение потенциала платинированного угля током; 3 — изменение потенциала платинированного угля газом

Таблица 1

φ	Γ м-экв/г угля	A кулонов/г угля
0,650	0,274	0
0,610	0,252	2,75
0,543	0,214	7,24
0,465	0,172	14,3
0,367	0,118	20,7
0,250	0,061	29,4
0,130	0,017	37,2
0,040	0,004	45,5
—0,028	—0,002	52,8

Следует отметить, что время установления адсорбционного равновесия в сильной степени зависит от пористости угля. При применении углей с широкими пораами эти данные мало отличались от обратимых адсорбционных кривых при последовательном проведении катодной и анодной поляризации. Эти данные для одного из плотных углей приведены на рис. 4. Кривая 1 получена при катодной поляризации, кривая 2 соответствует анодной поляризации. Необратимость процесса в этом случае вызвана неравновесными условиями опыта.

Для получения совершенно обратимых условий опыта при изменении потенциала током, после смещения потенциала до определенного значения, ток поляризации выключался и в течение часа выжидалось установление адсорбционного равновесия, после этого производилось изме-

рение адсорбции и потенциала. Эти опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 2 (результаты приведены на рис. 5). Зависимость между потенциалом и адсорбированным количеством была исследована на неплатинированном и платинированном угольных электродах. Результаты опытов представлены на рис. 3 соответственно кривым 1 и 2¹.

Эти опыты производились в приборе, изображенном на рис. 1. Изменение потенциала угольного электрода в этих опытах производилось поляризацией. Как видно из приведенных данных, зависимость между потенциалом и адсорбцией на обоих углях имеет одинаковый характер. Отличие состоит лишь в том, что исходный кислородный потенциал платинированного угля (0,81) выше исходного потенциала неплатинированного угля (0,65).

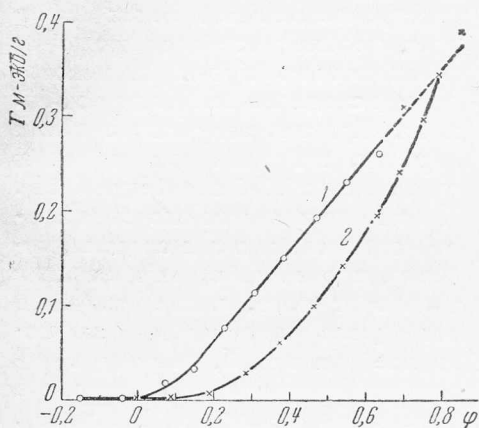


Рис. 4. Адсорбция кислоты из 0,01 NH_2SO_4 при неравновесных условиях опыта. 1 — катодная поляризация; 2 — анодная поляризация

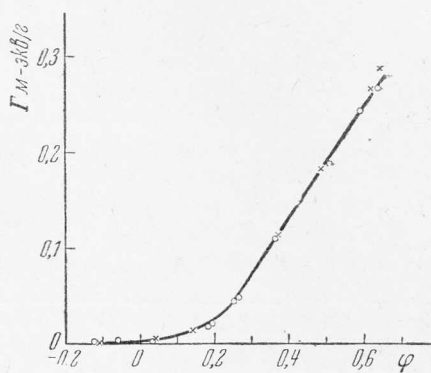


Рис. 5. Адсорбция кислоты из 0,01 NH_2SO_4 при равновесных условиях опыта: О — катодная поляризация; Х — анодная поляризация

В 0,01 $\text{N H}_2\text{SO}_4$, начиная от кислородного потенциала и примерно до $+0,2$, зависимость между адсорбцией и потенциалом носит прямолинейный характер. При более отрицательных потенциалах адсорбция электролита на угле значительно меньше зависит от потенциала и при потенциале, близком к нормальному водородному, адсорбция ионов SO_4 на платинированном и неплатинированном углях исчезает. Такие же результаты были получены с платинированным угольным электродом в растворе 0,01 $\text{N H}_2\text{SO}_4$ при изменении потенциала пропусканием водорода.

Эти результаты представлены на рис 3, кривая 3. Водородный потенциал платинированного угольного электрода в нашем растворе был равен $-0,125$, а обратимый водородный потенциал платинированного платинового электрода $-0,132$.

Для получения более равновесных условий в опытах с платинированным углем при изменении потенциала газом, мы поступали следующим образом: после изменения потенциала до определенного значения через раствор пропускался N_2 . Затем в течение 40 мин. выжидалось установление адсорбционного равновесия. В этом случае кривые, полу-

¹ При длительном пребывании платинированного угля в растворе в атмосфере водорода этот уголь не удавалось, после соприкосновения с кислородом, снова довести до водородного потенциала, что, повидимому, связано с отравлением платины.

ченные при переходе от водородного потенциала к кислородному и при обратном переходе, весьма мало отличаются друг от друга.

Кроме поляризационных опытов, при которых исследовался переход от естественного кислородного потенциала угля к водородному и обратно, в некоторых опытах была также проведена анодная поляризация до более положительных потенциалов ($\varphi = 1,05$). Как видно из рис. 6, адсорбционная кривая сохраняет свой прямолинейный ход и при повышении потенциала угля до этих значений. На рис. 6 адсорбированные количества даны в кулонах на 1 г угля.

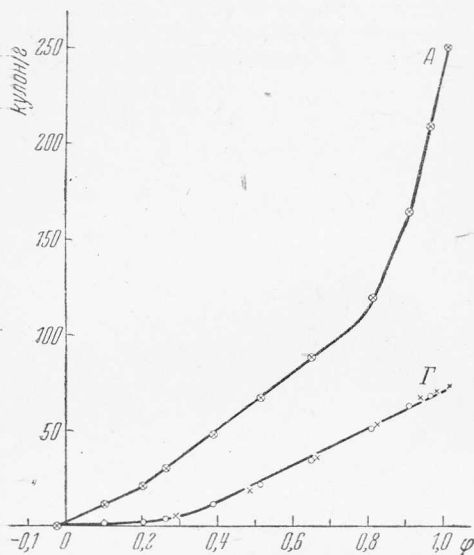


Рис. 6. Адсорбция кислоты из 0,01 N H_2SO_4 . Γ — адсорбционная кривая; $\circ$ — анодная поляризация; $\times$ — катодная поляризация; A — кривая заряжения

При снятии адсорбционных кривых в тех случаях, когда поляризация проводилась током, определялось также количество электричества A в кулонах на 1 г угля, необходимое для смещения потенциала электрода от некоторого исходного значения до данного. Кривые, полученные таким образом, мы называем кривыми заряжения (см. 3-й столбец табл. 1). Положение нулевого значения кривой заряжения по оси ординат, конечно, произвольно, ибо зависит только от того, какое значение потенциала принимается за исходное. На рис. 6, на ряду с адсорбционной кривой, приведена кривая заряжения в 0,01 N H_2SO_4 . Как видно, до потенциала 0,8 она имеет приблизительно прямолинейный характер.

При потенциалах положительнее естественного кислородного потенциала угля 0,8—0,9 наблюдается изгиб кривой заряжения, соответствующий увеличению емкости электрода. При выключении тока после анодной поляризации до 1,1, потенциал и адсорбция возвращаются к значениям, соответствующим кислородному потенциалу.

Адсорбция из раствора КОН. При исследовании зависимости между количеством адсорбированного КОН из 0,01 N раствора и потенциалом угольного электрода (табл. 2) было установлено, что при катодной поляризации от естественного кислородного потенциала угля в этом растворе, равного 0,18, при котором, как известно, щелочь не адсорбируется, и до $-0,1$ адсорбция мало меняется с потенциалом.

При более катодной поляризации наблюдается изгиб кривой в сторону большего изменения адсорбции с потенциалом. В области потенциалов от $-0,1$ до значения $-0,7$ (соответствующего обратимому водородному потенциалу в данном растворе) зависимость между адсорбцией щелочи и потенциалом носит прямолинейный характер. Эти данные приведены на рис. 7 (кривая Γ) и в табл. 2. На рис. 7 величина адсорбции дана в кулонах на 1 г угля.

Кривая заряжения в растворе КОН (рис. 7, кривая A) имеет прямолинейный ход в интервале потенциалов от $-0,1$ до $-0,7$ и загибается к оси абсцисс при более положительных потенциалах.

Для того чтобы сравнить результаты, полученные в КОН и H_2SO_4 , были проведены опыты, в которых электроды в обоих случаях были сделаны из одной угольной палочки. Результаты представлены сплошными кривыми 1 и 2 на рис. 8.

Адсорбция из раствора $0,05\text{ N Na}_2\text{SO}_4$. Зависимость между потенциалом угольного электрода и количеством адсорбированного

Таблица 2
Адсорбция из $0,0108\text{ N KOH}$

φ	Γ м-экв/г угля	A кулонов/г угля
0,182	0	0
0,040	0,007	1,5
-0,099	0,022	4,8
-0,185	0,056	9,1
-0,248	0,090	14,6
-0,319	0,125	18,4
-0,392	0,158	23,5
-0,491	0,194	29,0
-0,582	0,226	34,1
-0,640	0,260	39,5
-0,700	0,293	45,2

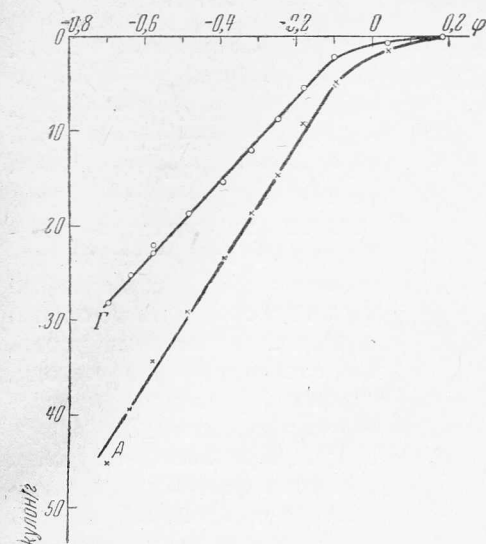


Рис. 7. Адсорбция из $0,0108\text{ N KOH}$: Γ — адсорбционная кривая; A — кривая зарядения

электролита из нейтрального раствора $0,05\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ исследовалась аналогично опытам в кислоте и щелочи. Эти опыты производились в приборе, изображенном на рис. 2. Кислородный потенциал угольного электрода в данном растворе равен $+0,3$.

В этом опыте уголь подвергался сначала катодной поляризации до $-0,52$, а затем анодной поляризации до $+0,52$. По мере изменения потенциала измерялась электропроводность электролита. Очевидно, что при гидролитической адсорбции, независимо от того, адсорбируется ли углем кислота или щелочь, электропроводность раствора должна возрастать. Минимум электропроводности соответствует нулевой точке адсорбции.

Результаты опыта приведены на рис. 9. Как известно из работ нашей лаборатории, платинированный уголь, опущенный в раствор соли, в атмосфере кислорода адсорбирует анионы, в атмосфере же водорода уголь

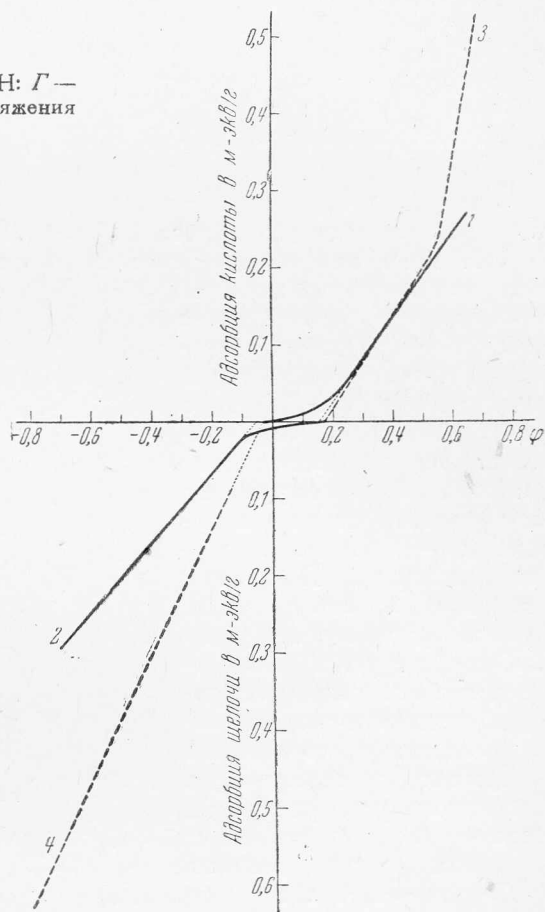


Рис. 8. Зависимость адсорбции от потенциала: 1 — смещение потенциала током в $0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2 — смещение потенциала током в $0,01\text{ N KOH}$; 3 — смещение потенциала кислородного угля в $0,5\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ изменением рН раствора; 4 — смещение потенциала водородного угля в $0,5\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ изменением рН раствора. Точки обозначают экстраполированные части кривых

перезаряжается и начинает адсорбировать катионы. Изменяя потенциал угля поляризаций, можно перезарядить и неплатинированный уголь.

Как видно из кривой, изображенной на рис. 9, перезарядка наступает при потенциале $\varphi = 0,05$.

Адсорбция H_2SO_4 и КОН на угле, прогретом в атмосфере кислорода при $400^\circ C$. Как было указано в введении, уголь

при 400° поглощает значительные количества кислорода и при этом он приобретает свойство поглощать катионы из раствора независимо от газа, в атмосфере которого он находится во время адсорбционного опыта.

Активированный уголь, приготовленный по методу, описанному выше прогревался в течение 12 час. при $400^\circ C$. При этом над углем пропусклся очищенный воздух со скоростью $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. На таком угле так же, как и в предыдущих случаях, исследовалась зависимость между потенциалом и адсорбцией. Эти опыты произ-

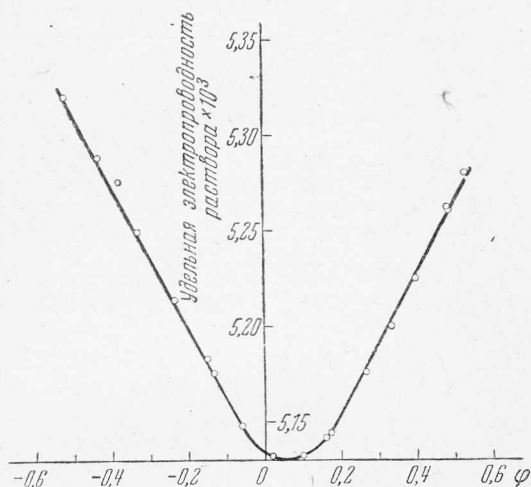


Рис. 9. Адсорбция из $0,05 N Na_2SO_4$

водились в приборе, изображенном на рис. 1. Исходный кислородный потенциал такого угля (рис. 10) в $0,01 N H_2SO_4$ равен $+0,58$, т. е. на $0,07$ ниже потенциала угля, активированного при $950^\circ C$ в углекислоте. Адсорбция кислоты на этом угле была равна $0,008$ м-экв/г угля. При потенциале $+0,40$ адсорбция стала равна нулю. Для того чтобы проверить, не происходит ли снятия окислов при катодной поляризации, через раствор после поляризации до $-0,09$ был пропущен кислород. При этом уголь принял потенциал $0,57$ и адсорбция стала равна $0,029$ м-экв/г угля. Повидимому, при катодной поляризации снимается сравнительно небольшая часть окислов.

При анодной поляризации окисленного угля адсорбция кислоты возрастает. При изменении потенциала от $+0,73$ до $+1,14$ адсорбция линейно растет с потенциалом. При потенциалах ниже $0,73$ наблюдается отклонение от прямолинейности. Опыты катодной и анодной поляризации проведены с разными электродами.

Как было уже указано, окисленный уголь в растворе щелочи адсорбирует катионы. В нашем случае адсорбция щелочи из $0,043 N$ раствора КОН составляла $1,22$ м-экв/г при кислородном потенциале угля

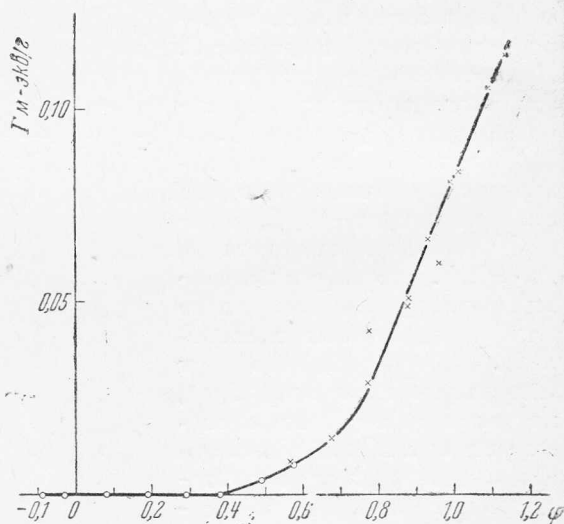


Рис. 10. Адсорбция кислоты окисленным углем из $0,01 N H_2SO_4$: O — катодная поляризация; X — анодная поляризация

$\varphi = +0,11$. Зависимость между потенциалом угля и адсорбцией приведена на рис. 11. Как видно из этого рисунка (кривая 1), при анодной поляризации адсорбция КОН линейно падает с изменением потенциала от 0,11 до 0,45. При более положительных потенциалах (от 0,5 до 0,67) адсорбция практически не меняется с изменением потенциала. Через 20 час. после выключения тока поляризации потенциал вернулся к $\varphi = 0,17$, адсорбция же при этом возросла до 1,40 м-экв/г. Это увеличение адсорбции связано, повидимому, с тем, что при потенциалах выше $+0,5$ начинается дополнительное окисление угля, и эти окислы обладают

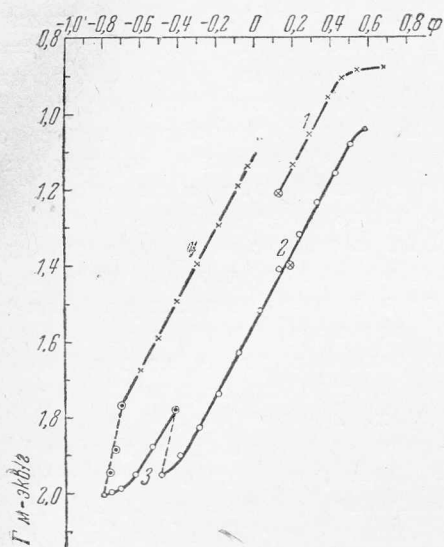


Рис. 11. Адсорбция окисленным углем щелочи из 0,043 N КОН: О — катодная поляризация; X — анодная поляризация

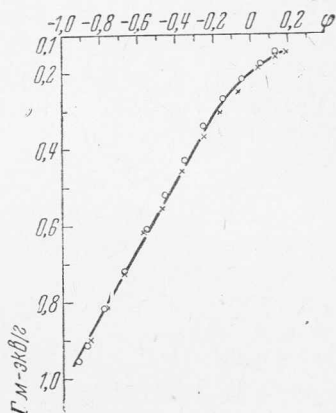


Рис. 12. Адсорбция окисленным углем из 0,043 N КОН после прокалывания его в H_2 при $900^\circ C$: О — катодная поляризация; X — анодная поляризация

способностью адсорбировать щелочь. Затем уголь снова поляризовался анодно до потенциала $+0,58$, после чего сразу был включен ток катодной поляризации. Как видно из рис. 11 (кривая 2), при изменении потенциала $+0,5$ до $-0,45$ зависимость между потенциалом и адсорбцией на угле носит прямолинейный характер.

После прекращения катодной поляризации, через 20 час. адсорбция щелочи уменьшилась от 1,95 м-экв/г до 1,78. Затем уголь поляризовался снова катодно до $-0,8$ (кривая 3) и через 20 час. после выключения тока адсорбция снова уменьшилась с 2,0 до 1,77 м-экв/г угля, потенциал же при этом изменился незначительно. Уменьшение адсорбции щелочи на угле при потенциалах, близких к обратимому водородному в данном растворе, связано, повидимому, с частичным снятием кислых окислов с поверхности угля. На кривой 4 представлены результаты, полученные при анодной поляризации угля от $-0,8$ до $-0,1$. В этом случае, так же как и при катодной поляризации, исследуемая зависимость носит прямолинейный характер.

На рис. 12 приведена зависимость между потенциалом и адсорбцией, полученная после прокалывания угля, покрытого окислами, при $950^\circ C$ в атмосфере водорода в течение 10 час. Как видно из этих данных, небольшая адсорбция щелочи при кислородном потенциале на этом угле имела еще место, что свидетельствует о не совсем полном снятии кислых окислов с поверхности угля. В остальном адсорбцион-

ная кривая имеет такой же характер, как и на обычном активированном угле.

Зависимость между адсорбцией и рН раствора. Представляло интерес сравнить зависимость между потенциалом и адсорбцией, полученную из опытов, где потенциал менялся путем изменения рН раствора с результатами, полученными из опытов, где потенциал изменялся поляризацией.

В работе нашей лаборатории [2], в которой исследовалась зависимость между рН раствора и адсорбцией кислоты в атмосфере кислорода, было найдено, что адсорбция анионов практически перестает проявляться при $\text{pH} = 8,8$, что соответствует для кислородного угольного электрода потенциалу $+0,33$. Судя по нашим измерениям зависимости адсорбции от поляризации, при таком положительном потенциале нужно было бы ожидать еще заметной адсорбции кислоты. В связи с этим возникало предположение о том, что результаты этих опытов в области высоких рН были искажены возникновением кислых окислов на поверхности угля, которое сравнительно быстро происходит в щелочных растворах. В виду этого решено было повторить эти измерения в нашей работе. Прибор, в котором производились эти опыты, изображен на рис. 13. В сосуд А наливало 10 см³ 0,5 N Na₂SO₄, подкисленного H₂SO₄ так, чтобы после установления адсорбционного равновесия рН не превышало 9. В сосуде В производилось измерение рН раствора. Для измерения рН часть раствора из сосуда А давлением газа переводилась в сосуд В, в котором находился платиновый электрод. Через трубку С пропусклся водо-

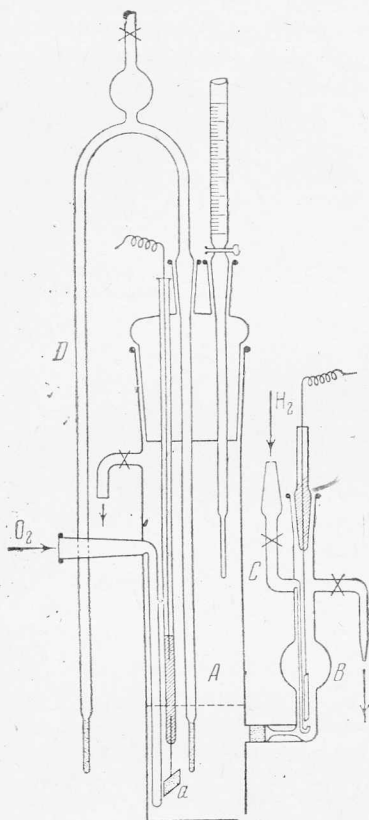


Рис. 13

род. После измерения рН, раствор давлением газа снова переводился из В в А. В сосуд А погружался электрод а из бакелитового угля весом 0,02—0,03 г. Электрод оставался в приборе в течение суток для того, чтобы обеспечить его смачивание раствором. При этом, для того чтобы избежать окисления угля, через раствор пропусклся водород. Затем в сосуд А всыпалось 0,5 г угольного порошка и через раствор пропусклся кислород до установления постоянного значения рН раствора и потенциала угольного электрода. После установления равновесия рН раствора стало равно 8,5, а потенциал угля $+0,345$. Изменение рН раствора в сосуде А производилось путем прибавления из бюретки раствора 0,19 N H₂SO₄ в 0,5 N Na₂SO₄. Количество адсорбированного электролита на угле определялось сравнением потенциометрических кривых титрования растворов с углем и без угля. Потенциал угольного электрода измерялся с помощью вспомогательного каломельного электрода, который соединялся с жидкостью в А сифоном D. Для того чтобы избежать образования кислых окислов на угле в области рН от 9 до 12, при длительном соприкосновении с раствором, неизбежном при потенциометрическом титровании описанным способом, адсорбция определялась для каждого значения рН из отдельных опытов с исходными растворами разного рН объемным титрованием раствора до и после адсорбционного опыта.

На кривой 1 (рис. 14) представлена зависимость между адсорбцией и рН раствора, а на кривой 2 — зависимость между адсорбцией и потенциалом угольного электрода. По оси абсцисс на рис. 14 отложены значения рН раствора и потенциал угля относительно н. в. э., по оси ординат — величины адсорбции.

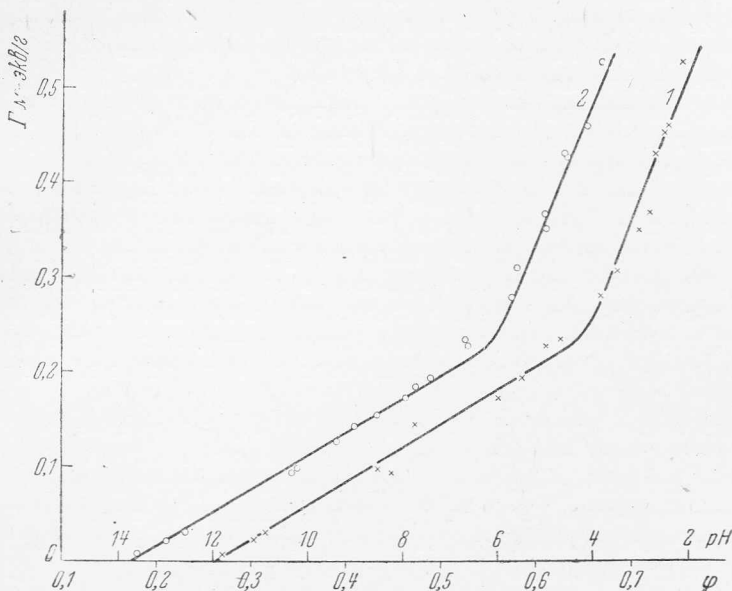


Рис. 14. Адсорбция кислоты кислородным активированным углем в зависимости от: 1 — рН раствора; 2 — потенциала угля

Как видно из этих данных, адсорбция кислоты почти линейно зависит от рН раствора в пределах от 4,0 до 12 рН и от потенциала, при изменении последнего от 0,55 до 0,17. Нулевая точка кислородного угля по нашим данным лежит при 12 рН, что соответствует значению потенциала угля $\varphi = 0,17$. При рН < 4,0 и потенциалах, положительнее $+0,55$, кривые резко меняют свое направление, адсорбция ионов SO_4^{2-} сильно возрастает. Это же изменение направления адсорбционной кривой наблюдалось и в работе Брунса, Бурштейн, Федотова и Лившиц [2], однако, только при рН < 3.

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные свидетельствуют в первую очередь о том, что как в случае адсорбции анионов, так и в случае адсорбции катионов, в полном согласии с электрохимической теорией, зависимость между потенциалом и адсорбцией имеет прямолинейный характер. Уменьшение адсорбции анионов при катодной поляризации угля в кислом растворе связано с уменьшением положительного заряда поверхности угля. Увеличение же адсорбции катионов при катодной поляризации угля в щелочном растворе связано с увеличением отрицательного заряда поверхности.

Особенно интересно, что достаточно самой небольшой катодной поляризации кислородного угля для того, чтобы вызвать появление адсорбции катионов из щелочного раствора.

Если считать емкость двойного слоя постоянной и положение точки нулевого заряда одинаковым для всех участков поверхности угля, то прямые, выражающие зависимость адсорбции анионов и катионов от потенциала должны были бы, доходя до оси абсцисс, продолжать одна другую. Как видно из рис. 8, на котором сопоставлены кривые адсорб-

ции кислоты и щелочи (сплошные кривые), требование это полностью не выполнено. При малых значениях заряда поверхности наблюдаются как в случае адсорбции анионов, так и в случае адсорбции катионов, отклонения от прямолинейного хода адсорбционных кривых. Далее, экстраполируя прямолинейную часть кривой адсорбции кислоты до пересечения с осью абсцисс, мы находим, что она лежит при $\varphi = 0,15$ (среднее из ряда опытов), в то время как при экстраполяции прямолинейной части кривой адсорбции щелочи получается $\varphi = -0,05$. Примерно в этом же интервале потенциалов между 0,15 и $-0,05$ наблюдается как адсорбция аниона из кислого раствора, так и адсорбция катиона из щелочного. Эти небольшие отклонения от выводов, получаемых из простейшей схемы, могли бы быть объяснены, если предположить, во-первых, что нулевая точка заряда на разных точках поверхности угля лежит при разных потенциалах и, во-вторых, что емкость двойного слоя при малых зарядах уменьшается (переход к диффузному слою). Первое обстоятельство может объяснить существование области потенциалов, в которой происходит адсорбция как катиона из щелочного раствора, так и аниона из кислого, второе — несовпадение значений φ , полученных экстраполяцией положительной и отрицательной ветви до оси абсцисс.

Однако при концентрации, равной 0,01 N, изменение степени диффузности двойного слоя должно еще мало сказываться. С другой стороны, при наличии участков с разными положениями точки нулевого заряда нужно было бы ожидать одновременной адсорбции катиона и аниона вблизи нулевой точки и из одного и того же раствора. Между тем, как показали опыты Фрумкина, Левиной и Зарубиной [1] над адсорбционным поведением угля в KCl, при переходе от кислородной к водородной обкладке такого явления не наблюдается. Поэтому более вероятным представляется иное объяснение наблюдаемых явлений, которое вытекает из сопоставления кривых зависимости адсорбции от поляризации с кривыми зависимости адсорбции от потенциала, полученными при изменении pH раствора. Последние даны на рис. 8 пунктиром. Кривая для кислородного угля (3) взята из наших опытов, кривая же для водородного угля (4) — из работы Брунса, Бурштейн, Федотова и Лившиц.

Так как эти измерения были проведены с другими углями, то абсолютные значения несравнимы со значениями, полученными в поляризационных опытах; можно, однако, сравнить ход кривых, наблюдаемых в обоих случаях. Нулевые точки, полученные из опытов с кислородным и водородным углями в растворах с разными pH, лежат соответственно при $\varphi = 0,17$ и $\varphi = -0,03$. Эти значения почти совпадают с результатами экстраполяции кривых, полученных при поляризационных опытах. Отсюда можно сделать следующий вывод. Имеется реальное различие в положении нулевых точек кислородного и водородного углей, причем нулевая точка кислородного угля соответствует более положительному потенциалу, как это можно было ожидать, исходя из характера дипольной связи между углеродом и кислородом и подтверждается опытами с углем, окисленным при 400° (см. ниже). В случае кривых, полученных в кислоте и щелочи при катодной поляризации угля, который первоначально имел кислородный заряд, происходит постепенная замена адсорбированного кислорода на водород, с соответствующим переходом от нулевой точки кислородного угля к нулевой точке водородного. Для того чтобы полностью объяснить наблюдаемые на опыте адсорбционные кривые, нужно сверх того допустить, что решающее влияние на положение нулевой точки имеют те атомы кислорода, которые сажаются на поверхность угля или снимаются с нее в том же интервале, от $-0,05$ до $0,15$. Это последнее предположение нуждается еще в дополнительном обосновании. Необходимо было бы также выяснить влияние пористости угля на сте-

пень диффузности двойного слоя. При снятии адсорбционной кривой в нейтральном растворе Na_2SO_4 нулевая точка лежит почти посередине интервала, отделяющего значение кислородного потенциала от значения водородного в том же растворе. В соответствии с этим значение потенциала точки нулевого заряда, полученное в растворе Na_2SO_4 , а именно 0,05, лежит между значениями, характеризующими кислородный и водородный угли.

Как было уже указано выше, кривая зависимости адсорбции аниона от pH раствора для кислородного угля при уменьшении pH ниже значения $\text{pH}=4$ начинает сильно загигаться вверх. Подобный рост адсорбции аниона при увеличении положительного заряда поверхности является, вообще говоря, обычным явлением и может быть объяснен деформацией аниона и соответствующим увеличением емкости. В данном случае, поскольку одновременно с повышением потенциала происходит рост кислотности, можно предположить и появление молекулярной адсорбции кислоты. Над адсорбционной кривой, полученной при поляризационных измерениях, этот загиб, однако, отсутствует. Возможно, что различие связано с разницей в концентрациях аниона в обоих случаях (0,01 *N* при поляризационных опытах и 0,5 *N* при опытах с изменением pH). Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные поляризационные опыты в растворах различной концентрации.

Так как емкость двойного слоя, образованного катионами, мало зависит от природы твердой фазы, то из наклона адсорбционных кривых при адсорбции щелочи можно определить истинную поверхность угля, принимая для емкости значение, найденное для отрицательно заряженной поверхности ртути, т. е. $18 \mu\text{F}$ на см^2 . Так, при изменении потенциала на 0,3 изменение адсорбции ионов K^+ на 1 г угля из раствора 0,01 *N* КОН соответствовало для 1 г угля изменению заряда на 23 кулона. Отсюда для величины поверхности получается:

$$\frac{23 \cdot 10^6}{0,3 \cdot 18} = 4,3 \cdot 10^6 = 430 \text{ м}^2.$$

Для угля другого приготовления (рис. 7) вычисление этим же методом дало величину поверхности 240 м^2 . Используя эти значения величины поверхности, можно из кривых адсорбции кислоты найти емкость двойного слоя, образованного анионами SO_4^{2-} . Таким путем из поляризационных опытов с 0,01 *N* H_2SO_4 получается значение $21,5 \mu\text{F}$ на см^2 . В той же области, где кривая зависимости адсорбции от потенциала загигается вверх (опыты с изменением pH), получаются гораздо более высокие значения, около $90 \mu\text{F}$ на см^2 . Величина поверхности окисленного угля, вычисленная таким же методом, как указано выше, из кривой зависимости адсорбции щелочи от потенциала, оказалась равной 495 м^2 , а после разрушения окисной пленки прокаливанием 470 м^2 . Отсюда можно сделать вывод, что емкость двойного слоя для окисленного угля имеет нормальное значение. Экстраполируя различные кривые, полученные с окисленным углем (рис. 11) до нулевого значения адсорбции щелочи, мы получаем значения потенциала, соответствующие нулю адсорбции, лежащие в пределах $\varphi=1,1-1,4$ в зависимости от степени окисления, которая несколько изменяется при сильных катодных и анодных поляризациях. Иными словами, наличие окисной пленки вызывает в этом случае, в согласии с представлениями де Бура и Фервея [6] и с результатами, полученными для платинового электрода Фрумкинским и Шлыгиным, увеличение контактного скачка потенциала на границе углерод — раствор на величину, превышающую 1 В.

Нулевая точка, полученная из кривой зависимости адсорбции кислоты от потенциала на окисленном угле, лежит при 0,67; она, следовательно, также сдвинута в положительную сторону, но в значительно

меньшей степени, чем нулевая точка, полученная из кривой адсорбции щелочи¹.

Для окисленного угля имеется, таким образом, значительный интервал потенциалов, в котором может происходить адсорбция как катиона, так и аниона. Этот вывод находится в согласии с прежними данными нашей лаборатории и школы Кройта [4], которые показывают одновременное поглощение катионов и анионов при адсорбции окисленным углем из растворов нейтральных солей, и указывает на ощутимые различия электрического потенциала в различных точках поверхности окисленного угля. В согласии с этим находится следующий факт. Наклон кривой зависимости адсорбции кислоты от потенциала (рис. 10) на окисленном угле аномально мал (приблизительно в четыре раза меньше наклона кривой адсорбции щелочи). В действительности, при адсорбционных измерениях в растворе кислоты мы учитываем только изменение количества анионов в поверхностном слое угля, связанных с положительными зарядами поверхности. Однако, на ряду с положительно заряженными участками, притягивающими анионы SO_4^{--} , в интервале потенциалов, в котором изучалась адсорбция кислоты, как видно из определения нулевой точки по адсорбции щелочи, поверхность этого угля должна содержать также и отрицательно заряженные участки, притягивающие ионы H^+ . При анодной поляризации изменение скачка потенциала будет происходить только частично за счет увеличения адсорбции анионов, частично же за счет уменьшения количества катионов в двойном слое, что и приводит к уменьшению наклона кривой адсорбции кислоты.

Если бы все адсорбированные атомы кислорода и водорода принимали участие в образовании двойного слоя, то кривые заряджения и адсорбционные кривые были бы параллельны друг другу. В действительности, как видно из рис. 6 и 7, кривые заряджения, обнаруживающие, как и адсорбционные кривые, прямолинейный ход в значительном интервале потенциалов, имеют больший наклон. Отношение наклонов прямолинейных частей кривых заряджения и адсорбционных кривых составляет 1,3—1,4. Различие между обеими кривыми говорит о том, что одновременно со снятием или посадкой ионов, принимающих участие в образовании двойного слоя, происходит снятие или посадка атомов газа, не принимающего участия в его образовании. Из прямолинейной формы кривых заряджения следует, что количество этих атомов газа в очень значительном интервале потенциалов меняется линейно в зависимости от последнего, как это наблюдается и в случае платины по данным Шлыгина и Фрумкина [12]. Однако, в отличие от платины, степень заполнения поверхности этими атомами газов очень мала (порядка 2%)², и область кислородной и водородной адсорбций не разделяется друг от друга. Никаких признаков образования поверхностных химических соединений определенного состава кривые заряджения не обнаруживают, как это можно было ожидать и по данным Фрумкина, Бурштейн и Левина о зависимости между давлением кислорода и количеством газа, поглощенного углем. Для объяснения прямолинейной зависимости между адсорбированным количеством и потенциалом, т. е. логарифмом активности адсорбированного газа, необходимо принять значительное уменьшение энергии связи по мере увеличения количества адсорбированных атомов газа. Этот вывод совпадает с результатами

¹ Интересно, что нулевая точка, полученная экстраполяцией кривой адсорбции кислоты обычным положительным углем после анодной поляризации выше кислородного потенциала лежит не при 0,15, как в других опытах, а при 0,28 (рис. 6), т. е. также несколько сдвинута в положительную сторону. Повидимому, в этих условиях на поверхности угля также возрастает количество прочно связанного кислорода.

² На поверхности угля могут, конечно, присутствовать еще электрохимически неактивные атомы адсорбированных газов, в особенности кислорода, которые не будут оказывать влияния на ход кривых заряджения.

Бленча и Гарнера [13], Кееса и Маршала [14] и др., измерявшими теплоты адсорбции кислорода на угле при комнатной температуре. Этими авторами было показано, что при изменении степени покрытия поверхности угля кислородом теплоты адсорбции меняются от 70 до 4—5 кал. Последнее в случае угля, когда степень заполнения поверхности мала, может быть объяснено только энергетической неравноценностью адсорбирующих центров.

При переходе к потенциалам, которые лежат положительнее естественного кислородного потенциала угля, кривая заряжения загибается вверх, т. е. количество потребляемого кислорода сильно возрастает. Эти состояния, однако, являются совершенно неравновесными, так как после выключения тока потенциал возвращается к своему исходному значению. К сожалению, кинетика и механизм процессов, поддерживающих стационарное значение кислородного потенциала угля, пока совершенно не изучены, и мы не можем, например, объяснить тот факт, что при изменении pH на единицу потенциал этот смещается не на 0,058, а в среднем только на 0,050. Интересно, что при переходе в область водородного перенапряжения (в щелочных растворах) кривые заряжения не обнаруживают никаких изменений хода.

Отклонения от прямолинейного хода, которые наблюдаются в начальных участках кривых заряжения (см., например, рис. 7, кривая 2), связаны, повидимому, с неполной равновесностью состояний, которые мы проходим при поляризации током; если в том же щелочном растворе, к которому относится кривая заряжения рис. 7, предварительно катодно отполяризовать уголь и затем вернуть его к исходному кислородному потенциалу, то кривая заряжения сохраняет свой прямолинейный ход и в интервале потенциалов между $\varphi = -0,1$ и $\varphi = 0,2$. Повидимому требуется некоторый предварительный сдвиг потенциала по сравнению с исходным значением, чтобы процессы снятия и посадки адсорбированных атомов пошли с достаточной скоростью.

Если сравнить характер кривых зависимости адсорбции от потенциала, наблюдающихся в случае угля и платинированной платины, то бросается в глаза значительно более простая форма этих кривых и большее их приближение к прямолинейности в первом случае. Так как нарушение прямолинейного хода на платине в основном определяется влиянием адсорбированных атомов на механизм возникновения скачка потенциала [15], то это различие нужно объяснить гораздо меньшей поверхностной концентрацией адсорбированных атомов на угле по сравнению с платиной, а также тем обстоятельством, что изменение их поверхностной концентрации происходит, в отличие от платины, совершенно равномерно в очень широком интервале потенциалов. Однако, как было указано выше, влияние адсорбированных атомов на строение двойного слоя может быть обнаружено и в случае угля по различию в положении нулевых точек в растворах кислоты и щелочи. В случае же окисленных углей, где поверхностная концентрация кислорода гораздо больше, присутствие адсорбированных атомов приводит к резкому изменению адсорбционных свойств угля.

Выводы

Исследована зависимость между количеством адсорбированного электролита и потенциалом электрода из активированного угля в растворах H_2SO_4 , KOH и Na_2SO_4 . Зависимость эта имеет прямолинейный характер в широком интервале потенциалов, обнаруживая отклонения от прямолинейности вблизи нулевой точки заряда угля. Данные, полученные этим методом, сопоставлены с результатами адсорбционных измерений, проведенных с кислородным и водородным углями в растворах с различными значениями pH. Показано, что положение нулевой

точки заряда угля, в зависимости от условий, в которых происходит ее определение, варьирует в пределах от $\varphi = -0,05$ до $\varphi = 0,15$ и что эти различия могут быть объяснены влиянием адсорбированных атомов кислорода на механизм возникновения скачка потенциала. Показано, что между количеством электричества, необходимым для сдвига потенциала угольного электрода на некоторую величину, и значением этого сдвига существует линейная зависимость. Исследована зависимость между потенциалом и адсорбированным количеством для угля, окисленного при температуре 400° , и показано, что наблюдаемые явления и в этом случае могут быть объяснены с помощью электрохимической теории, если учесть дипольный характер связи между углеродом и кислородом, а также неоднородность поверхности этих углей.

Москва

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
20 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Донде, Ber., **60**, 1816, 1927; Брунс и Фрумкин, Z. physik. Chem., **A 141**, 141, 1929; Бурштейн и Фрумкин, там же, **141**, 158, 1929; Фрумкин, Koll. Z., **51**, 123, 1930; Брунс и Фрумкин, Z. physik. Chem., **A 147**, 125, 1930; Бурштейн, Фрумкин и Лавровская, там же, **150**, 421, 1930; Брунс и Пилоян, там же, **155**, 77, 1931; Фрумкин, Левина и Зарубина, там же, **155**, 41, 1931; Брунс и Пыжов, там же, **157**, 57, 1931; Брунс и Зарубина, Журнал физич. химии, **2**, 680, 1931; Фрумкин, Бурштейн и Левин, Z. physik. Chem., **A 157**, 442, 1931; Брунс, Поз, Городецкая и Перельман, Sow. Phys., **2**, 497, 1932; Фрумкин, там же, **4**, 239, 287, 1933; Бурштейн, Левин и Петров, там же, **4**, 197, 1933; Левина, Фрумкин и Лунев, Acta Physicochimica URSS, **3**, 397, 1935; Бурштейн, там же, **6**, 371, 1937.
2. Брунс, Бурштейн, Федотов и Лившиц, Acta Physicochimica URSS, **8**, 47, 1938.
3. Bartell, Miller, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1866, 1922; **45**, 1100, 1923; Miller, там же, **46**, 1150, 1924; **47**, 1270, 1925; J. Phys. Chem., **30**, 1031, 1062, 1926; **31**, 1197, 1927; Coll. Symp. Mon., **5**, 55, 1928.
4. Kruij, de Kadt, Koll. Z., **47**, 44, 1929; de Kadt, Dissert. Utrecht, 1929; Kruij, de Kadt, Koll. Beih., **32**, 250, 1931; Дубинин, Z. physik. Chem., **A 150**, 145, 1931. Дальнейшие работы по адсорбционным свойствам окисленных при 400° углей: Брунс, Максимова и Поз, Koll. Z., **63**, 285, 1933; Kruij and Truus Kruij, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, **38**, 570, 1935; Verlinden, Dissert. Utrecht, 1935.
5. Фрумкин, Sow. Phys., **4**, 258, 1933; Шлыгин, Фрумкин, Медведевский, Acta Physicochimica URSS, **4**, 911, 1936.
6. Verwey, de Boer, Rec. Trav. Chim. P. B., **55**, 675, 1936.
7. Веселовский, Acta Physicochimica URSS, **11**, 815, 1939.
8. Брунс и Пилоян, loc. cit., Miller, J. Phys. Chem., **36**, 2697, 1932; Бах и Зимин, loc. cit.
9. King, J. Chem. Soc., London, 1489, 1937; Chambers, King, там же, 688, 1938; Bennister, King, там же, 991, 1938.
10. Шилов и Чмутов, Z. physik. Chem., **A 143**, 41, 1929; **148**, 233, 1930; Шилов, Шатуновская и Чмутов, там же, **149**, 149, 211, 1930; **150**, 31, 1930; Лепинь, Sow. Phys., **4**, 282, 1933.
11. Лепинь и Страхова, Acta Physicochimica URSS, **10**, 175, 1939.
12. Шлыгин и Фрумкин, Acta Physicochimica URSS, **3**, 812, 1935.
13. Blench, Garner, J. Chem. Soc., **125**, 1288, 1924.
14. Keyes, Marschal, J. Am. Chem. Soc., **49**, 157, 1927.
15. Фрумкин, Шлыгин, Acta Physicochimica URSS, **5**, 819, 1936.