АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УГЛЕ

С. Д. Левина

Адсорбции электролитов на угле посвящено большое число работ, однако, лишь немногие из них способны дать правильное представление о том, как ведут себя электролиты на поверхности раздела вода — чистый уголь. Подобное положение создано тем, что большинство исследований проведено с углем, содержащим заметные количества золы и других примесей. Часто применявшаяся очистка угля от золы путем обработки его кислотами не приводила к желаемым результатам, так как кислоты очень упорно удерживаются на угле, и их удаление требует специальной обработки последнего. Содержащиеся в угле различные органические соединения, а также поверхностные окислы, образующиеся при низкотемпературной активации в присутствии кислорода, могут быть удалены с угля только путем прокаливания при 1000°. Кроме того, на угле возможны и такие соединения, для удаления которых недостаточно простого прокаливания при 1000°, а необходимо вести эту операцию в атмосфере водорода. Все эти обстоятельства выяснились сравнительно недавно, и вполне естественно, что они не могли быть учтены в ряде более старых работ. Ввиду этого результаты адсорбционных опытов очень часто обусловливались не характером адсорбционного процесса собственно на угле, а влиянием посторонних примесей.

Основные результаты, полученные при этом*), можно резюмировать следующим образом:

1. Водородные и гидроксильные ионы адсорбируются сильнее других ионов.

2. Адсорбция ионов водорода в присутствии нейтральной соли с одноименным анионом повышается.

3. По адсорбционным свойствам анионы располагаются в следующий ряд: CNS', J', Br', Cl', SO_4''.

---

*) См. работы Фрейндлиха, Михаэлиса и Рона, ранние работы Шилова и сотр., Свен Одена, Осака и др.

4. В большинстве случаев при адсорбции из растворов солей (в особенности щелочных и щелочноземельных) происходит эквивалентная адсорбция анионов и катионов. Однако наблюдались случаи, например, у некоторых солей красителей и алкалоидов, когда имела место избирательная адсорбция отдельных ионов, т. е. на угле адсорбировался преимущественно один ион, в то время как другой оставался в растворе.

5. Гидролитическая адсорбция не наблюдается. При адсорбции из раствора соли не происходило избирательной адсорбции кислоты или основания.

Как будет показано дальше, далеко не все эти выводы сохранили свою силу при изучении адсорбции на беззольном угле, активированном при высокой температуре.

Адсорбции электролитов на угле большинство авторов приписывало чисто молекулярный механизм. Подобное истолкование адсорбции встречало ряд трудностей. С точки зрения молекулярной адсорбции следовало бы ожидать сильное влияние капиллярно-активных веществ на адсорбцию электролитов. Непонятным было также, почему на угле происходит адсорбция солей, а также сильных неорганических оснований. Исходя из формулы Гиббса, можно было ожидать, что эти вещества, вызывая повышение поверхностного натяжения на границе вода—воздух, не будут адсорбироваться и на угле. Необъяснимым оставалось и сильное влияние нейтральных солей на повышение адсорбции кислот.

Беззольный уголь, активированный при высокой температуре, был впервые приготовлен Бартелом и Миллером[1]. Этим авторам удалось, применив в качестве исходного вещества сахар, приготовить уголь с содержанием золы не более 0,02—0,03%. Активирование угля производилось в условиях ограниченного доступа воздуха при 1000°. На подобном угле Бартел и Миллер показали, что органические кислоты адсорбируются сильнее неорганических; неорганические основания не адсорбируются вовсе. На ряде растворов солей NaCl, KCl, KNO_3, K_2SO_4 было показано, что адсорбция имеет гидролитический характер, причем во всех случаях происходила адсорбция кислоты, в растворе же появлялось эквивалентное количество щелочи[2,3]. Миллер[4] показал также, что количество адсорбируемого HCl в присутствии NaCl увеличивается. Из раствора же KOH адсорбция не имела места, а в некоторых случаях наблюдалась даже отрицательная адсорбция щелочи.

Таким образом, результаты адсорбции из растворов щелочей, кислот и нейтральных солей на чистом угле, с одной стороны, частично противоречили результатам, получавшимся на зольном угле, с другой стороны, находились в согласии с выводами из уравнения Гиббса, основанными на аналогии с поверхностью раздела жидкость — газ.

Для объяснения механизма гидролитической адсорбции Бартелом и Миллером[5] была предложена следующая теория. По-

верхность активированного угля имеет кристаллическую структуру. Атомы, находящиеся на поверхности, за счет остаточных валентностей способны притягивать как положительно заряженные, так и отрицательно заряженные вещества. При этом адсорбированные таким образом вещества ориентируются на поверхности в определенном порядке и сообщают свой заряд поверхности. Уголь, погруженный в воду, способен адсорбировать ионы водорода, гидроксила и молекулы воды по следующей схеме:

а) $C.H_s^+ — OH_f'$
б) $C.OH_s' — H_f^+$
в) $C.HOH_s$ (в избыточном количестве)

Значок *s* обозначает, что ион адсорбирован на поверхности твердой фазы, а значок *f*, — что ион свободно двигается в растворе. Если в растворе присутствует соединение $MA = M^+ + A'$, причем M^+ способно вытеснить H^+, то после адсорбции должно получиться $C.\ M_s^+ — OH_f'$, т. е. на угле будет наблюдаться гидролитическая адсорбция щелочи, в растворе же появится эквивалентное количество свободной кислоты. В случае, если происходит вытеснение ионов гидроксила анионами растворенного вещества, то наблюдаются появление щелочи в растворе и гидролитическая адсорбция кислоты. С точки зрения теории Бартела и Миллера непонятно, почему не происходит адсорбция гидроксилов из растворов солей щелочных металлов, а из растворов щелочей наблюдается даже отрицательная адсорбция. Кроме того, неясно, почему вообще энергично адсорбированные, находящиеся во внутренней обкладке двойного слоя ионы водорода или гидроксила станут вытесняться имеющимися в растворе катионами или анионами.

С этой точки зрения более приемлема теория Макердяки[6], который для объяснения гидролитической адсорбции дал следующую схему:

$$CH^+ \ldots OH' + A' \rightarrow CH^+ \ldots A' + OH'.$$

Однако и эта теория не отвечает полностью на все вопросы, в частности, почему не происходит адсорбция щелочи.

После исследований Бартела и Миллера изучение адсорбции электролитов на чистом беззольном угле продолжалось рядом других авторов, и из этих работ в первую очередь необходимо остановиться на исследованиях Кольтгофа[7,8]. Этим автором был обстоятельно проанализирован способ приготовления беззольного активированного угля. Кольтгоф показал, что для получения чистого угля необходимо длительное активирование при 900—1000°. Если нагревание вести при более низкой температуре, то получающиеся при обугливании сахарозы углеводороды и органические кислоты не разрушаются, и действие их

сказывается при адсорбции электролитов, а именно: происходит адсорбция щелочи. Кроме того, Кольтгоф отметил, что кислоты очень упорно удерживаются на угле. Так, на угле, обработанном HCl, даже после 24-часового прокаливания при 900° были обнаружены химическим путем следы соляной кислоты. Уголь, активированный при 900—1000°, Кольтгоф рассматривает как химически индиферентный адсорбент. На полученном Кольтгофом угле подтвердились результаты Бартела и Миллера относительно отсутствия адсорбции щелочи на угле и наличия гидролитической адсорбции растворов солей.

Результаты работы Кольтгофа можно резюмировать следующим образом. Анализ показывает, что из раствора кислоты исчезает эквивалентное количество H^+-ионов и анионов. Это приводит к заключению, что адсорбция кислоты происходит молекулярно. По величине адсорбции кислоты располагаются в следующий ряд: $HCNS > HJ > HNO_3 > HBr > HCl > HClO_4 \gg H_2SO_4$ и органических сульфокислот; адсорбция $H_3PO_4 = 0$.

Низкая адсорбция серной кислоты и отсутствие адсорбции фосфорной, как показал Брунс [9], обусловлены малой величиной пор, вследствие чего внутренняя поверхность угля неодинаково доступна для кислот с малым и большим молекулярным объемом. На угле с малыми порами Некрасов и Дубинин наблюдали, что адсорбция жирных кислот не подчиняется правилу Траубе, а именно: адсорбция кислот падает с увеличением их молекулярного веса [10]. Брунсом [9] было показано, что при измельчении угля его адсорбционная способность по отношению к кислотам жирного ряда с большим молекулярным объемом возрастает больше, чем по отношению к кислотам с меньшим молекулярным объемом.

Адсорбция катионов на угле также зависит от степени его обгара и измельчения, т. е., другими словами, от величины его пор. Измерение адсорбции одно-, двух- и трехвалентных катионов [11] показало, что на сильно активированном угле катионы адсорбируются в следующей последовательности: $La^{+++} > Ba^{++} > K^+$, в то время как на слабо активированном угле, у которого поры малых размеров, последовательность адсорбции иная: $K^+ > Ba^{++} > La^{+++}$.

Таким образом, при оценке адсорбционной способности угля необходимо учитывать его измельчение и степень обгара при активации.

Результаты адсорбционных измерений из растворов с концентрацией от 0,1 до 0,005 n укладываются на изотерму Фрейндлиха $\frac{x}{m} = \alpha c^{1/n}$. Далее, в согласии с более старыми данными, Кольтгоф наблюдал, что присутствие нейтральных солей повышает адсорбцию кислоты. Из приведенных им данных видно, что по адсорбции на угле кислоты располагаются в такой же последовательности, как и по их капиллярно-активным свойствам на границе раздела вода — воздух. При действии капил-

лярно-активных неэлектролитов Кольтгоф наблюдал, с одной стороны, вытеснение кислот с поверхности угля, с другой стороны, наоборот, иногда наблюдалось сильное снижение адсорбции этих веществ под влиянием кислот. Кольтгоф также наблюдал положительную адсорбцию органических щелочей, отрицательную адсорбцию растворов неорганических щелочей и гидролитическую адсорбцию из растворов нейтральных солей, которая располагается в такой же ряд, как при адсорбции кислот.

Явление гидролитической адсорбции Кольтгоф объясняет следующим образом. Неорганические кислоты адсорбируются на угле потому, что они капиллярно-активны. Адсорбируемость и капиллярно-активные свойства идут параллельно. Неорганические основания повышают поверхностное натяжение воды и вовсе не адсорбируются на угле. В разбавленных растворах соли почти нацело диссоциированы на ионы, к этому добавляется некоторое количество ионов водорода и гидроксила воды. В результате имеет место адсорбция кислоты из раствора соли. Подобное объяснение гидролитической адсорбции нельзя считать удовлетворительным, как это, впрочем, признавал и сам Кольтгоф. Непонятно, почему ионы водорода и гидроксила, присутствующие в воде в ничтожном количестве, оказывают такое влияние на гидролитическое расщепление соли.

Работы по адсорбции электролитов на угле у нас в Союзе велись одновременно, с одной стороны, Фрумкиным с сотрудниками, с другой, Шиловым с сотрудниками.

Фрумкиным была предложена теория, согласно которой адсорбция электролитов на угле является электрохимическим процессом, зависящим от газового заряда угля и от pH раствора.

В более ранних работах при изучении адсорбционных процессов на металлах Фрумкин высказал предположение, что если металл способен функционировать как водородный электрод, то на нем должна наблюдаться гидролитическая адсорбция [12, 13, 14]. Когда металл соприкасается с раствором, то при наличии ионов, могущих переходить с электрода в раствор и обратно, появляется скачок потенциала электрод — раствор, величина которого зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Если поверхность электрода велика, то двойной слой, образующийся при установлении равновесной разности потенциалов, обусловливает изменение концентрации раствора, которую можно трактовать как адсорбцию «потенциалопределяющих» ионов *). В случае насыщенной водородом платиновой черни ионы водорода посылаются в раствор, поверхность платины заряжается отрицательно и притягивает катионы из раствора. Раствор нейтральной соли должен при этом подкисляться. Действительно, Фрумкин и Обручева [12] наблюдали при адсорбции на 0,8 *г* платиновой черни из 2*n* раствора Na_2SO_4 появление 0,2 *см*^{3} *n*/10 H_2SO_4 в

*) Подобное обозначение было введено в употребление Ланге [15].

растворе. При действии кислорода удалось выделить адсорбированные ионы натрия обратно в раствор.

Кольтгоф и Камеда [16] впоследствии показали наличие адсорбции на платинированной платине. Эти авторы наблюдали в атмосфере водорода адсорбцию щелочи из растворов K_2SO_4KCl, $CaCl_2$; в атмосфере кислорода из этих же растворов имела место адсорбция кислоты. Соляная кислота вовсе не адсорбировалась на платинированной платине в водороде, но в кислороде наблюдалась едва заметная адсорбция. Раствор едкого натра сильно адсорбировался на платинированной платине в водороде. Трудности измерения концентрации водородных ионов при помощи платинового электрода в растворах с малым содержанием буферных веществ Кольтгоф и Камеда объясняют адсорбционными процессами.

По аналогии с адсорбционными явлениями на платиновой черни для объяснения гидролитической адсорбции из растворов солей, а также адсорбции кислот и щелочей на беззольном активированном угле, Фрумкиным [14, 17] была предложена следующая теория. Активированный уголь в растворах электролитов ведет себя как газовый электрод; приходя в соприкосновение с раствором, уголь приобретает определенный потенциал, величина и характер которого зависят от газового заряда и pH раствора. Так, в атмосфере кислорода уголь функционирует как кислородный электрод, поверхность его заряжена положительно, он посылает ионы гидроксила в раствор и адсорбирует анионы. Из раствора нейтральной соли, таким образом, кислородный уголь должен адсорбировать кислоту, в растворе же следует ожидать появления эквивалентного количества щелочи. Величина адсорбции зависит как от конечного значения pH раствора, так и от общей концентрации ионов. При одинаковом значении разности потенциалов более высокой общей концентрации ионов соответствует бо́льшая адсорбция, так как емкость двойного слоя при этом больше, как это следует из теории Штерна [18]. Из кислых растворов должна происходить адсорбция кислоты; из щелочных растворов никакой адсорбции не должно быть. Эти явления, как уже отмечалось выше, были описаны в работах Бартелла и Миллера и подтверждены другими авторами.

На способность угля функционировать в качестве кислородного электрода указывал также Нарай-Шабо [19]. Он высказал предположение, что кислород сидит на поверхности угля в виде окислов типа C_xO, которые способны отщеплять ионы гидроксила по схеме:

$$C_xO + H_2O = xC + 2OH' + 2\ominus.$$

Однако активированный уголь нельзя считать обратимым кислородным электродом. Потенциал кислородного угля отстает от потенциала обратимого кислородного электрода. Как будет

показано ниже, введение ничтожных количеств платины на поверхность угля повышает его потенциал, что сопровождается значительным увеличением адсорбции кислоты.

Подобный кислородный уголь не следует смешивать с кислородным углем, полученным Кройтом и де-Кадтом [20]. Эти авторы показали, что если уголь нагревать в кислороде при 400°, то по данным электрофоретических опытов этот уголь в водном растворе несет отрицательный заряд и адсорбирует щелочь. Кройт полагает, что нагревание до 400—450° на воздухе вызывает образование поверхностных окислов отрицательного характера, которые при соприкосновении с водой дают карбоксилоподобные группы. При нагревании до 1000° происходит распад этих групп, поверхность угля становится заряженной положительно и адсорбция щелочи на подобном угле не наблюдается.

Из теории Фрумкина следует, что уголь, несущий водородный заряд, посылает ионы водорода в раствор и является отрицательно заряженным. Такой уголь, естественно, должен адсорбировать из раствора нейтральной соли щелочь и не адсорбировать кислоты из кислых растворов. Оказалось, что уголь, обладающий такими свойствами, удается получить путем предварительной обработки его водородом при 1000° или при обыкновенной температуре введением небольших количеств платины на уголь, как впервые было показано Фрумкиным и Донде [14]. На неплатинированном угле в атмосфере водорода наблюдается только уменьшение адсорбции кислоты по сравнению с кислородным углем, но перемены знака заряда поверхности не наблюдается.

В работах Брунса и Фрумкина [17] было изучено влияние различных количеств платины на адсорбционные свойства угля. Применявшийся в этой работе уголь был приготовлен из сахара; содержание золы в угле не превышало 0,02—0,03%, активация велась в токе CO_2 при 1000°. Уголь хранился в запаянных ампулах в атмосфере водорода. Платинирование угля производилось прибавлением раствора хлорной платины, после чего уголь сушился на электрической водяной бане и затем прокаливался в токе водорода при 1000° до полного удаления HCl.

Зависимость адсорбции кислоты и щелочи от количества платины на угле приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что адсорбция кислоты на неплатинированном угле на воздухе значительно больше, чем в водороде. Прибавление платины снижает адсорбцию кислоты в водороде, и при содержании Pt (на данном образце угля) в количестве 0,16% адсорбция кислоты уже полностью отсутствует. Наличие платины также сильно повышает адсорбцию кислоты в атмосфере кислорода. Адсорбция щелочи в водороде начинается на угле при небольшом содержании платины и стремится к определенному пределу при некотором содержании платины (около 1%). В дальнейших работах были получены активиро-

ТАБЛИЦА 1

% Pt	Адсорбция HCl в миллиэкв. на 1 *г* угля		Адсорбция NaOH в миллиэкв. на 1 *г* угля	
	на воздухе	в водороде	на воздухе	в водороде
0,00	0,227	0,190	0,00	0,00
0,004	0,298	0,116	0,00	0,00
0,032	0,333	0,048	0,00	0,426
0,16	0,358	0,000	0,00	0,521
0,80	0,376	0,000	0,00	0,557
4,00	0,393	0,000	0,00	0,576
10,00	0,406	0,000	0,00	0,582

анные угли, на которых предельное значение адсорбции аблюдалось уже при содержании платины в 0,1—0,2% и ниже. Адсорбция кислоты в атмосфере кислорода тоже достигает предела при некотором содержании платины. Дальнейшее добавление платины уже не вызывает увеличения адсорбции.

Далее Брунсом и Фрумкиным[21] было показано, что при адсорбции щелочи в атмосфере водорода на платинированном угле наблюдается исчезновение газообразного водорода, который идет на формирование двойного слоя. Обратно, действие кислоты на уголь, на котором были ранее адсорбированы ионы Na^+, сопровождается выделением газообразного водорода. Как видно из табл. 2 совпадение между количеством водорода, поглощенным в щелочи и выделенным в кислоте, удовлетворительное.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация щелочи до прибавления кислоты	Число *см*³ H_2, затраченного на 1 *г* угля при адсорбции щелочи	Число *см*³ H_2, выделенного 1 *г* угля при добавлении кислоты
0,02 *норм*	1,84	1,86
0,13	3,04	2,93

Опыты с поглощением водорода при адсорбции NaOH и выделением его под действием кислоты дают наглядную картину возникновения скачка потенциала у водородного электрода. Возникновение двойного слоя на поверхности водородного электрода связано с переходом газообразного водорода в ионы, которые располагаются в наружной обкладке двойного слоя и могут замещаться находящимися в растворе катионами.

К этому циклу исследований следует отнести и работу Брунса[22] относительно инверсии сахарозы в присутствии платинированного угля. Если раствор сахарозы в воде привести в соприкосновение с обезгаженным углем, то никакой инверсии не происходит. Инверсия наблюдается, если этот процесс вести в атмосфере водорода, что также свидетельствует о появлении ионов водорода.

Одновременно с водородным углем изучался вопрос о том, как изменяется ограниченный объем кислорода, находящийся в адсорбционном равновесии со смоченным водой углем, во время адсорбции воды на угле [23]. Оказалось, что при прибавлении кислоты и происходящей при этом адсорбции на угле наблюдается уменьшение наличного газообразного кислорода. Количественное изучение этого процесса затрудняется окислением угля, что, в свою очередь, вызывает уменьшение количества газообразного кислорода.

Если справедливо, что адсорбция электролитов определяется и обусловливается газовым зарядом угля, то обезгаженный уголь вовсе не должен адсорбировать электролитов. Действительно опыты Бурштейн и Фрумкина [24], а также Бурштейн, Фрумкина и Лавровской [25] показали, что активированный уголь, который откачивался под высоким вакуумом в течение 36 час. при 1000°, не адсорбировал кислоты из разбавленных растворов HCl. При более высоких концентрациях адсорбция кислоты на обезгаженном угле происходит молекулярно в силу капиллярной активности кислоты, так же как на границе раствор — воздух. Доказательством служит тот факт, что адсорбция из раствора KCl, не являющегося капиллярно-активным, не имеет места на обезгаженном угле. В этом случае наблюдается даже отрицательная адсорбция KCl (0,24 миллимоля на 1 *г* угля).

Если на обезгаженный уголь действовать небольшим количеством кислорода, то адсорбция кислоты идет по схеме

$$C_xO + 2H^+ + 2Cl' \rightarrow xC + 2Cl' + H_2O + 2\oplus$$

При более значительных давлениях кислорода адсорбция кислоты меньше, чем это можно было ожидать по количеству кислорода, т. е. часть кислорода вступает в химическое соединение с поверхностью угля и является неспособным к обмену.

При изучении адсорбции водорода на угле из газовой фазы Бурштейн, Фрумкиным и Федотовым [26] было показано, что на угле при температуре выше 100° имеет место активированная адсорбция водорода, и такой уголь адсорбирует щелочь из растворов. Другими словами, активированно-адсорбированный водород способен в водном растворе переходить в состояние ионов. Адсорбция щелочи может итти, однако, не только за счет активированно-адсорбированного водорода, но также и за счет содержащегося в самом угле водорода, который, очевидно, в процессе активации угля переходит в активное состояние. Баррер [27], изучавший взаимодействие между активированным углем и водородом при высоких температурах, дал другое объяснение адсорбции щелочи на угле, которое наблюдал Бурштейн. По Барреру эта адсорбция может быть обусловлена присутствием металлических примесей или наличием фенольных групп на угле. Баррер считает принципиально невозможным

обмен между адсорбированным водородом и ионами натрия, потому что теплоты активированной адсорбции водорода на угле достигают очень высоких значений (около 50 000 *кал*).

Как показала Бурштейн[28], точка зрения Баррера не может быть признана правильной, так как введение 0,2% Pt в уголь не влияет на адсорбцию щелочи на угле, который адсорбировал водород при 500°. Что касается взаимодействия с фенольными группами, то и это соображение отпадает ввиду того, что при соприкосновении с кислородом воздуха вся адсорбированная на угле щелочь целиком выделяется обратно из угля в раствор. Что касается высоких значений теплот адсорбции, то, как было показано Рейерсоном и Джонстоном[29], наблюдается обмен между дейтерием, находящимся в растворе, и водородом, входящим в ацетилен.

Весьма существенное значение имеет вопрос о зависимости адсорбции от pH раствора. Так, Ланге[15, 30] показал на примере нескольких систем, что если адсорбционный процесс связан с образованием двойного слоя, то адсорбированное количество пропорционально изменению скачка потенциала ($d\varphi$) электрод — раствор, т. е. при постоянном значении емкости двойного слоя $d\Gamma = k d \ln c$, $d\varphi = \frac{RT}{nF} d \ln c$, где $d\Gamma$ — изменение адсорбированного количества, а k — константа, пропорциональная емкости двойного слоя. Отсюда следовало видать, что при гидролитической адсорбции электролитов на платинированном угле будет наблюдаться линейная зависимость между адсорбированным количеством Γ и pH раствора. Действительно, как показали Брунс, Бурштейн, Федотов и Лифшиц[31], при адсорбции из растворов солей на платинированном угле в атмосфере водорода наблюдается линейная зависимость (рис. 1) между адсорбированным количеством Γ и pH раствора. При pH = 0,42 адсорбция равна нулю, что отвечает нулевому заряду угля. В присутствии поверхностно-активных ионов (Cl′, J′) при pH ниже 2,5 наблюдается отклонение от линейного хода, что объясняется специфической адсорбцией ионов Cl′ и особенно J′ на угле.

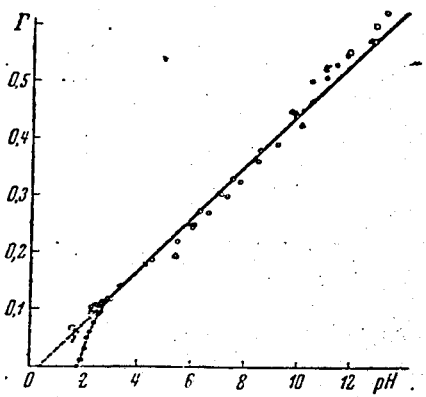


Рис. 1. Зависимость адсорбированного количества Γ от pH растворов

Необходимо остановиться еще на одном цикле исследований с платинированным углем, а именно на работах с угольными суспензиями. Поведение угольных суспензий в зависимости от газового заряда представляет интерес в том отношении, что на этих

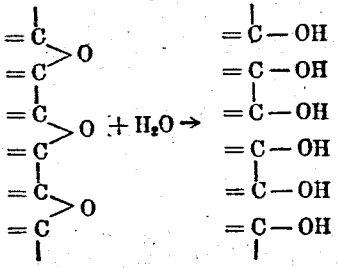
объектах удается установить связь между электрохимическими и коллоидно-химическими явлениями.

Работы Н. Бах[32, 39] с суспензиями платинированного угля показали, что при кислородном заряде угольные суспензии более стабильны в растворе щелочи, при водородном — в кислоте. Кислородный уголь ведет себя как положительно заряженный золь, на него сильно действуют поливалентные анионы; водородный уголь характеризуется противоположными свойствами и оказывается чувствительным к поливалентным катионам. Минимум стабильности наблюдается при нулевом заряде. Условия стабильности угля во всех случаях соответствуют его электрохимическим свойствам, являющимся результатом газового заряда.

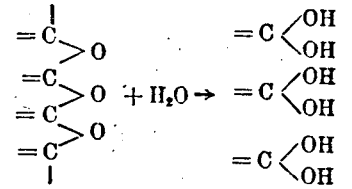
Измерения катафоретической скорости показали, что как платинированный, так и неплатинированный уголь несут в воде, а также в разбавленных растворах NaOH и HCl положительный катафоретический заряд. В атмосфере водорода платинированный уголь в воде в тех же условиях несет отрицательный катафоретический заряд. В соответствии с данными Кройта и де-Кадта было показано, что уголь, подвергавшийся нагреванию на воздухе в течение 15 час. при 400°, является электрокинетически отрицательным.

Теория, предложенная Шиловым[34, 35, 36], в окончательном виде заключается в следующем. Поверхность угля после прокаливания в высоком вакууме покрыта пленкой окислов. Хотя прямых доказательств существования этих окислов нет, однако на основании адсорбционных данных и некоторых соображений теоретического характера были сделаны выводы относительно химической природы и структуры этих окислов. По Шилову и Чмутову[34] на угле возможны три типа окислов.

I. Окисел А. Образуется при низких давлениях кислорода (меньше 2 *мм*) и устойчив в интервале давлений от $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* до 2 *мм*. При температурах до 1000° этот окисел имеет основной характер и при взаимодействии с водой отщепляет гидроксильные группы, что обусловливает положительный заряд поверхности угля в водном растворе. Его строение может быть выражено схемой, в которой каждый атом углерода соединяется с кислородом посредством одной валентности



II. Окисел В. Образуется из окисла А при давлениях кислорода, больших 2 *мм*, и устойчив при очень высоких давлениях (4 *ат*). Этот окисел также имеет основной характер, в водных растворах его поверхность также заряжена положительно. Ему соответствует схема, в которой каждый углерод связывается с кислородом при помощи двух валентностей

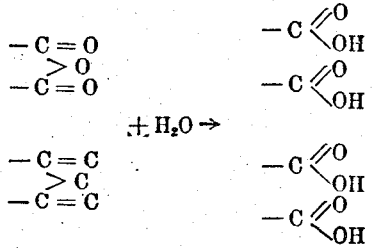


Окисел В характерен для обычного активированного угля; при высоких температурах он отщепляется от угля в виде CO.

III. Окисел С. Образуется из окисла В нагреванием угля на воздухе при 300—800° и распадается с выделением CO_2. Окисел С устойчив по отношению к давлению, но распадается, если температура превышает 850°.

Окисел С имеет кислый характер; при взаимодействии с водой он дает карбоксильные группы, уголь, имеющий поверхностный окисел С, отделяет водородные ионы в водном растворе, и поверхность заряжается отрицательно.

Как видно из схемы окисла С, поверхностные атомы углерода соединены с кислородом при помощи трех валентностей



В водных растворах окислы А и В дают ионы OH' и сообщают поверхности угля положительный заряд. Окисел С, который отщепляет ионы H^+, сообщает углю отрицательный заряд.

Химическая природа окислов выявляется в адсорбционных свойствах угля по отношению к растворам кислот и щелочей. При наличии окислов А и В уголь адсорбирует только кислоту, причем на окислах В адсорбируется значительно больше кислоты (в 4 раза), чем на окислах типа А.

Адсорбция кислоты на угле по Шилову и Чмутову находится в следующей зависимости от давления кислорода.

До двух *мм* давления кислорода адсорбция сохраняет постоянное значение. При давлении в 2 *мм* наблюдается внезапный рост адсорбции, после чего она остается неизменной до очень высоких давлений. Нагревание угля на воздухе при 300—800° сообщает ему способность адсорбировать щелочь вследствие образования окислов С; 450° является оптимальной температурой для образования окислов С.

На основании этих данных адсорбция электролитов представляется следующим образом. Первая стадия этого процесса заключается в ионном обмене растворенного электролита и поверхностных окислов. В случае адсорбции из щелочного или кислого раствора имеет место нейтрализация. Вторая стадия является молекулярной адсорбцией. Это может быть показано на изотермах адсорбции соляной кислоты. При небольших концентрациях кислоты и низких давлениях кислорода изотермы имеют почти прямолинейный характер, а потом при определенном значении концентрации кислоты происходит сильный рост кривой, что свидетельствует о переходе адсорбции типа ионного обмена к молекулярной адсорбции.

По данным Шилова и Чмутова[37,38], на обезгаженном угле в условиях высокого вакуума (6—7 час. при 825°) наблюдалась адсорбция небольшого количества HCl. Однако, как было показано в работе Бурштейн, Фрумкина и Лавровской[25], эта адсорбция объясняется недостаточно энергичным удалением газа из угля. Адсорбцию соляной кислоты на обезгаженном угле наблюдал также Бретшнейдер[39]. В данной работе это явление обусловлено, вероятно, посторонними примесями, так как применявшийся уголь содержал около 1,1% золы.

Окислы С, получаемые при 450°, соответствуют, очевидно, описанным Кройтом[20] поверхностным окислам кислого характера.

Как показали Брунс, Максимова и Поз[40], эти окислы взаимодействуют со щелочами. Однако этот процесс нельзя считать идентичным процессу адсорбции щелочи, идущим на заряженном водородом угле.

Что касается самого механизма адсорбции, а именно замещения анионами из раствора (или катионами) гидроксилов (или ионов H^+), образующихся на поверхности угля из окислов, то это является приближением к тому толкованию, которое давал адсорбционным явлениям электрохимическая теория Фрумкина. Вопрос о наличии на угле трех типов поверхностных окислов А, В и С и их роль в адсорбционных процессах оставались открытыми, так как имевшийся экспериментальный материал не давал прямых доказательств их существования. В течение некоторого времени в литературе велась оживленная дискуссия между авторами электрохимической теории адсорбции на угле и авторами теории поверхностных окислов.

В работах последних лет, посвященных, с одной стороны, выяснению механизма влияния платины на уголь, с другой

стороны, влиянию поляризации на адсорбционные свойства угля, был получен ряд результатов, подтверждающих электрохимическую теорию Фрумкина.

В течение долгого времени вопрос о механизме влияния платины на свойства поверхности угля оставался неясным. Шваб[42] пишет, что механизм влияния платиновых центров на всю поверхность угля является «загадочным действием на расстоянии... до сих пор этому явлению не дано объяснения». Если содержание платины на угле составляет 0,1—0,2%, то дальнейшее увеличение этого количества не вызывает практически уже никакого возрастания адсорбции электролита на угле.

Из данных по адсорбции водорода в газовой фазе[43] удалось вычислить величину поверхности платины на платинированном угле. Оказалось, что при содержании платины в 0,2% она покрывает лишь 0,03 $м^2$ на 1 $г$ угля, общая поверхность которого составляет, примерно, около 500 $м^2$. Эти выводы подтвердились данными рентгеновского анализа, которые показали, что платина находится на поверхности угля в виде кристаллов с линейными размерами порядка $1 \cdot 10^{-6}$ $см$.

Из приведенных данных, таким образом, видно, что в растворах электролитов свойства поверхности активированного угля испытывают радикальные изменения, если незначительная часть его покрыта платиной. В этом отношении платина ведет себя как типичный промотор, механизм действия которого оставался, однако, непонятным[44].

Здесь необходимо отметить, что, вообще говоря, влияние платины на свойства угля при соприкосновении с газовой фазой и с раствором электролитов различно. Так, например, в области активированной адсорбции водорода на платинированном угле в газовой фазе каталитическое влияние платиновых центров значительно меньше, чем при адсорбции электролитов. При адсорбции водорода в условиях комнатной температуры каталитическое действие платины вовсе не сказывается, т. е. она не влияет на увеличение скорости адсорбции водорода (см. работу Брунштейн, Левина и Петрова[42]). При низкотемпературной адсорбции водорода из газовой фазы адсорбированное количество находится в линейной зависимости от количества платины на угле. Кроме того, как показала работа Брунса и Аблезовой[45], процесс гидрирования этилена на платинированном угле протекает исключительно на платиновых центрах, так как константа скорости этой реакции находится в линейной зависимости от количества платины на угле. В отличие от процессов в газовой фазе при адсорбции электролитов, как уже отмечалось выше, для некоторого содержания платины на угле наблюдается предельное значение адсорбции. Дальнейшее увеличение содержания платины на угле не оказывает влияния на возрастание адсорбции.

Наиболее естественным казалось электрохимическое истолко-

вание явлений, связанных с адсорбцией электролитов, т. е. предположение, что платиновые центры в атмосфере водорода играют роль водородных электродов, которые навязывают свой потенциал всей поверхности угля. Такое истолкование подтверждалось неопубликованными опытами Чугунова, который производил непосредственные измерения потенциала угольных электродов со значительным содержанием платины. Оказалось, что этот потенциал идентичен таковому обратимого водородного электрода. Таким образом, становилось понятным, с одной стороны, существование предельной адсорбции, которая соответствует приобретению всей поверхности угля потенциала обратимого водородного электрода, а с другой стороны, также то обстоятельство, что аналогичный эффект не наблюдается при течении процесса в газовой фазе. Однако с точки зрения этой теории было затруднительно объяснить существование устойчивых промежуточных состояний адсорбции, более низких, чем предельное.

Это противоречие было устранено в работе Левиной, Фрумкина и Лунева [46], где было показано, что для того, чтобы заставить уголь функционировать как водородный электрод, совершенно не требуется введения в уголь платины химическим путем, а достаточно механического добавления к углю металлической платины (проволоки, кусочков фольги и т. п.). На подобной системе в атмосфере водорода наблюдаются гидролитическая адсорбция щелочи из раствора нейтральной соли и все уже описанные выше явления, как и при введении платины химическим путем. Этот факт говорит в пользу того, что система уголь-платина-раствор функционирует как локальный элемент, причем платина, заряжаясь отрицательно в атмосфере водорода, сообщает свой потенциал поверхности угля.

Факт отравления поверхности платины был показан в ряде опытов. Так, если после установления адсорбционного равновесия щелочи на угле, к которому прибавлены кусочки платины (опыт велся в атмосфере водорода), ввести свежую платину, то вновь начинает наблюдаться адсорбция щелочи, хотя до этого рост адсорбции уже не наблюдался в течение нескольких дней. С другой стороны, наоборот, если по окончании адсорбционного процесса к участвовавшей в этом процессе платине добавить свежий уголь и щелочь, то адсорбция практически не происходит, другими словами, поверхность платины успела отравиться и не способна влиять на уголь. Что является причиной отравления, пока не вполне выяснено. Как показали Атен и Цирен [47, 48], на гладкой платиновой проволоке устанавливается потенциал обратимого водородного электрода, если в раствор предварительно ввести большой платиновый электрод, на котором происходит адсорбция ничтожных примесей посторонних веществ, имеющихся в чистейших химических реактивах. Возможно, что процесс отравления более сложен, и мы имеем дело с фактом отравления поверхности угля активированно-адсорбированным

водородом. По данным Бурштейн,[49, 50] последнее обстоятельство служит причиной отравления при реакции пара-ортопревращения водорода на угле.

Все описанные факты свидетельствовали об электрохимическом характере адсорбции электролитов на угле. Однако совершенно однозначно это было доказано в опытах с поляризацией угля в работе Кучинского и Бурштейн[51]. Оказалось, что в атмосфере азота в зависимости от того, поляризован ли уголь катодно или анодно, из раствора нейтральной соли наблюдается соответственно адсорбция щелочи или кислоты. На кривой (рис. 2) по оси абсцисс вправо от нуля отложено количество адсорбированной кислоты, влево — щелочи, вверх — значение анодного потенциала угля, вниз — катодного. Ход кривой показывает, что с уменьшением анодного потенциала адсорбция кислоты уменьшается, переходит через нуль, после чего по мере возрастания катодной поляризации происходит увеличение адсорбции щелочи.

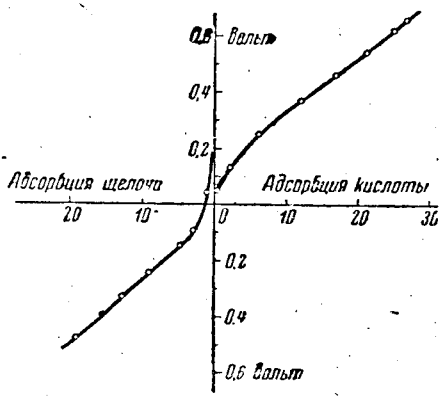


Рис. 2. Адсорбция из раствора нейтральной соли в зависимости от потенциала угля.

Эти последние опыты показывают, что при анодной поляризации угля наблюдается тот же адсорбционный эффект, что и на заряженном кислородом угле, а при катодной поляризации адсорбция идет так же, как на угле в атмосфере водорода.

Подобная зависимость адсорбции электролитов от характера поляризации*) угля не оставляет сомнения в правильности теории, с точки зрения которой адсорбция электролитов на угле определяется его газовым зарядом и электрохимическим потенциалом.

Подводя итоги всего изложенного материала, автор считает, что дискутировавшийся долгое время в литературе вопрос о том, определяется ли адсорбция электролитов на угле его газовым

*) В связи с приведенными данными влияния поляризации угля на адсорбцию электролитов интересно остановиться на результатах, полученных Тиле[52] по окислению графита при обыкновенной температуре. Если анодно поляризовать графит в щелочных растворах, то получающийся кислород целиком удаляется, графитовый анод при этом остается без изменения. Если же анодную поляризацию вести в кислотах, то кислород поглощается электродом; при последующей обработке графита щелочью кислород выделяется обратно. Анодная поляризация графита в некоторых кислотах вызывает в нем сильные изменения структуры, которые уже не могут быть устранены обработкой электролитов в щелочах.

зарядом и электрохимическим потенциалом или наличием поверхностных окислов, окончательно решен в пользу первой теории.

Выводы

Адсорбция электролитов на угле является примером процессов, в которых адсорбционные явления тесно связаны с электрохимическими. Если электрод приходит в соприкосновение с раствором, то при этом происходит переход ионов из твердой фазы в раствор или в обратном направлении до тех пор, пока не установится соответствующий данным условиям равновесный скачок потенциала. Этот процесс перехода ионов определяет величину заряда поверхности и количество адсорбированных ионов. В случае активированного угля, ввиду его огромной поверхности, адсорбцию ионов удается изучить по изменению концентрации раствора. Фрумкин предложил теорию, согласно которой адсорбция электролитов на активированном угле определяется его электрохимическими свойствами как газового электрода. В атмосфере кислорода находящиеся в наружной обкладке двойного слоя (образовавшиеся за счет адсорбции кислорода) ионы гидроксила замещаются анионами из раствора. При этом наблюдается адсорбция кислоты как из кислых растворов, так и из растворов нейтральных солей. В атмосфере водорода (в присутствии платины) находящиеся в наружной обкладке двойного слоя ионы водорода замещаются катионами раствора — происходит адсорбция щелочи. В литературе имеется много опытных данных, подтверждающих эти предположения относительно заряженного кислородом угля. Полученные Фрумкиным и сотрудниками результаты по адсорбции водородным углем из различных растворов также подтверждают представление об угле как газовом электроде.

Было показано уменьшение объема газообразного водорода (кислорода) при адсорбции щелочи (кислоты) на угле, а также обратный процесс. Найденная линейная зависимость количества адсорбируемого вещества от pH раствора также соответствует представлению об угле как газовом электроде. Было выяснено, что влияние платины на адсорбционные свойства угля носит чисто электрохимический характер. Система уголь — платина — раствор функционирует как локальный элемент. При анодной и катодной поляризации угля в атмосфере азота наблюдается такой же характер адсорбции электролитов, как, соответственно, без поляризации в атмосфере кислорода и водорода.

Все изложенные данные говорят в пользу электрохимической теории, объясняющей адсорбцию электролитов на угле газовым зарядом и величиной электрохимического потенциала. Исходя из этой теории, легко можно объяснить такие явления, как гидролитическая адсорбция из растворов нейтральных солей, отсутствие адсорбции сильных оснований в атмосфере кислорода, влияние нейтральных солей на увеличение адсорбции кислоты и др.

Объяснение всех этих явлений с точки зрения других теорий встречало ряд трудностей, для преодоления которых приходилось прибегать к физически маловероятным допущениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartell a. Miller, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1868, 1922. — 2. Bartell a. Miller, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1106, 1923. — 3. Miller, J. Am. Chem. Soc., 46. 1150, 1924. — 4. Miller, J. Am. Chem. Soc., **47**. 1920, 1925. — 5. Bartell a. Miller, J. Phys. Chem., **28**, 992, 1924. — 6. Mukerjee, J. Ind. Chem. Soc., **2**, 191. 1925. — 7. Kolthoff. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **46**, 549, 1927. — 8. Kolthoff, Z. Elektrochem., **33**, 497, 1927. — 9. Брунс, Ж. физ. хим., I, 673, 1930.

10. Nekrasow, Z. physik. Chem., **136**, 18, 379, 1930. — Dubinin, Z. physik. Chem., **140** 314, 1929. - 11. Petrow, Burstein u. Kiselewa, Acta Physicochimica URSS, **11**, 59, 1939. — 12. Frumkin u. Obrutschewa, Z. anorg. Chem., **158**, 84, 1926. — 13. Frumkin, Sow. Phys., **4**, 239, 1933. — 14. Frumkin u. Donde, Ber, **60**, 1816, 1927. — 15. Lange u. Berger, Z. Elektrochem., **36**, 171. 980, 1930. — 16. Kolthoff a. Kameda, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2888, 1929. — 17. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., A **141**, 141, 1928. — 18. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 509, 1924. — 19. Naray-Szabo, Z. Elektrochem., **33**, 15. 1927.

20. Kruyt u. de Kadt, Koll. Z., **47**, 44, 1929. — 21. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., A **147**, 125, 1936. — 22. Bruns, Z. physik. Chem., A **151**, 97, 1930. — 23. Брунс, Ж. физ. хим., **2**. 244, 1931. — Burstein u. Frumkin, Z. physik. Chem., A **141**, 219, 1929. — 25. Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., A **150**, 421, 1920. — 26. Burstein, Frumkin u. Fedotow, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3052, 1933. — 27. Barrer, Proc. Roy. Soc., **149**, 253, 1935. — 28. Burstein, Acta Physicochimica URSS, **6**, 371, 1937. — 29. Reyerson a. Jonston, J. Am Chem Soc., **56**, 176, 1934.

30. Lange, Handb. Experimentalphysik, **12**. 11, 360, 1932. — 31. Bruns, Burstein, Fedotow u. Liwschitz, Acta Physicochimica URSS, **8**, 47, 1938. — 32. N. Bach, Koll. Z., **64**, 153, 1933. — 33. N. Bach, Koll. Z., **65**, 281, 1933. — 34. Schilow, Tschmutow u. Schatunovskaja, Z. physik. Chem., A 150. 31, 1930. — 35. Lepin, Sow. Phys., **4**, 282, 1938. — 36. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935. — 37. Schilow u. Tschmutow, Z. physik. Chem., A **143**, 41, 1929 — 38. Schilow u. Tschmutow, Z. physik. Chem., A **148**, 233, 1930. — 39. Bretschneider, Z. physik. Chem., **159**. 437, 1932.

40. Bruns, Maximowa u. Pos, Z. physik. Chem., **48**, 286, 1933. — 41. Шваб, Катализ, перев. с нем., ОНТИ, 1934. — 42. Burstein, Lewin u. Petrow, Sow. Phys., **4**, 197, 1933. — 43. Frumkin, Lewina u. Zarubina, Z. physik. Chem., A. **155**, 41, 1931. — 44. Bruns u. Ablezowa, Acta Physicochlmica URSS, **3**, 397, 1935. — 45. Lewina, Frumkin u. Lunew, Acta Physicochimica URSS, **3**, 397, 1935. — 46. Aten a. Zieren, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **48**, 944, 1929. — 47. Aten a. Zieren, Trans. Am. Elektrochem. Soc., **58**, 153, 1936. — 48. Burstein, Acta Physicochimica URSS, **1**, 465, 1934. — 49. Бурштейн, Ж. физ.-хим., **9**, 19, 1937.

50. Кучинский, Бурштейн, и Фрумкин Ж. физ. хим., 1940 (печатается). 51. Thiele, Trans. Farad. Soc., **34**, 1033, 1938.