ОБ АКТИВНЫХ УЧАСТКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Б. Брунс, Э. Поз, А. Городецкая и *Ф. Перельман*

1

В прошлых работах была установлена зависимость адсорбции электролитов на активированном угле от газового заряда угля[1]. Бывший в соприкосновении с воздухом, уголь всегда имеет на своей поверхности адсорбированный кислород и, помещенный в раствор, ведет себя, как кислородный электрод. Насыщение водородом бывшего в соприкосновении с воздухом неплатинированного угля несколько понижает его кислородный потенциал, но никогда не сообщает его поверхности отрицательного заряда. Подобная перезарядка становится возможной, если в уголь ввести небольшое количество платины, которая катализирует соединение адсорбированного на угле кислорода с водородом, после чего свободная от кислорода поверхность заряжается водородом и приобретает способность поглощать катионы из раствора. Уголь, содержащий платину, адсорбирует в атмосфере кислорода несколько больше анионов, так как кислородный потенциал платинированного угля более положителен, чем неплатинированного.

Настоящее исследование имело целью выяснить влияние различных металлов, введенных в уголь, на поведение угля в атмосфере различных газов. A priori можно было ожидать, что наибольшее влияние окажут те металлы, которые сами хорошо принимают кислородный или водородный потенциалы. Нами изучены угли, содержащие платину, палладий, золото, серебро, никель и железо. Введение в уголь первых четырех металлов не представляло никаких трудностей, так как их соли легко восстанавливаются углем и металл оседает на поверхности угля[2]. Метод введения этих металлов состоял в том, что уголь всыпался при помешивании в раствор хлорида металла, после чего раствор над углем выпаривался досуха на водяной бане. Чтобы удалить адсорбированный углем HCl, уголь прокаливался при 900° в токе водорода. Применение описанного способа для введения неблагородных металлов дает очень неравномерное покрытие, так как металлы в виде катионов не адсорбируются положительным углем. Железо и никель хорошо вводить в уголь в виде комплексных соединений, в которых металл входит в анион. Мы применяли комплексные кислоты

[1] A. Frumkin, Kolloid-ZS. 51, 123 (1930); B. Bruns und A. Frumkin, ZS. f. phys. Chem. 141, 141 (1929); А. Фрумкин, О. Зарубина и С. Левина, Журн. физ. химии II, 545 (1931).

[2] O. Ruff, ZS. f. Anorg. Chem. 17, 49 (1928).

$H_3Fe(CN)_6$ и $H_2Ni(CN)_4$, которые очень хорошо адсорбируются углем. HCN удалялся так же как и HCl прокаливанием в токе водорода. Хорошо адсорбируются также комплексы типа $H_2Fe(C_2O_4)_2$[1]. Полученные результаты сведены в табл. 1 и нанесены на рис. 1 и 2. Метод определения

ТАБЛИЦА 1

Введенный металл	Адсорбция в атмосфере кислорода			Адсорбция в атмосфере водорода			
	H_2SO_4		NaOH	H_2SO_4		NaOH	
	c	*a*		*c*	*a*	*c*	*a*
Pt 0,02%	0,0122	0,305	Не адсорбируется	Не адсорбируется		0,0131	0,290
Pt 0,2%	0,0103	0,344	„	„	„	0,0119	0,338
Pt 2,0%	0,0091	0,400	„	„	„	0,0098	0,420
Pd 0,01%	0,0126	0,287	„	0,0181	0,051	0,0185	0,065
Pd 0,1%	0,0115	0,314	„	0,0192	0,007	0,0136	0,288
Pd 1%	0,0103	0,374	„	Не адсорбируется		0,0108	0,382
Au 0,1%	0,0135	0,267	„	0,0168	0,132	0,0200	0,015
Au 0,2%	—	—	„	0,0169	0,129	0,0200	0,015
Au 1%	0,0138	0,254	„	0,0180	0,109	0,0197	0,027
Au 2%	0,0135	0,267	„	0,0181	0,082	0,0190	0,052
Ag 0,1%	0,0127	0,268	„	0,0152	0,162	Не адсорбируется	
Ag 1%	0,0126	0,272	„	0,0152	0,162	„	„
Os 2%	0,0126	0,301	„	Не адсорбируется		0,0102	0,405
Уголь без металла	0,0140	0,256	„	0,0157	0,147	Не адсорбируется	

адсорбции в кислороде и водороде ничем не отличался от описанного в одной из предыдущих работ[2].

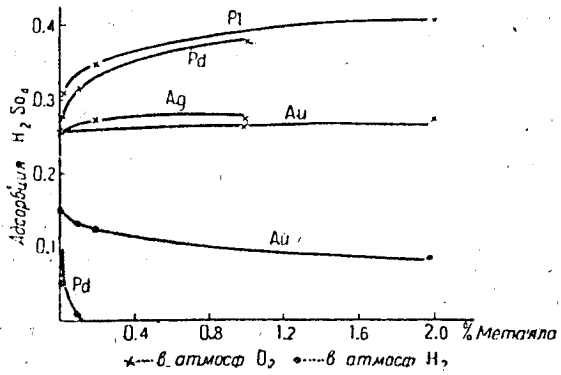

Рис. 1.

Для опытов бралось во всех случаях 0,25 *г* угля и 10 *см*³ приблизительно 0,02 *N* раствора серной кислоты или едкого натра. Конечные концентрации помещены в столбце *c* и выражены в грамм-эквивалентах на 1 *л* раствора, а соответствующие значения адсорбции в столбце *a* и выражены в миллиэквивалентах на 1 *г* угля. Как никель, так и железо, введенные в уголь, не дали ни адсорбции катиона в водороде, ни повышения адсорбции аниона в кислороде. Оба металла довольно заметно извлекаются кислотой из угля и могут быть открыты в растворе

[1] B. Bruns und A. Frumkin, loc. cit.

[2] После окончания этой работы мы нашли простой способ равномерного покрытия угля неблагородными металлами. Уголь подвергается действию кислорода при 300-350°, вследствие чего его поверхность покрывается окислами и приобретает способность поглощать катионы из раствора. Уголь с адсорбированным на нем металлом подвергают прокаливанию в токе H_2 при 800°, причем окислы разрушаются и металл равномерно покрывает уголь.

после 2—3-часового взбалтывания угля с кислотой. Поэтому мы не помещаем результатов, полученных с углем, содержащим Ni и Fe.

Из приведенного материала следует, что введение в уголь платины сообщает ему способность принимать в атмосфере H_2 более отрицательный потенциал, чем введение других металлов; несколько более низким эффект дает введение палладия. Золото сообщает углю способность перезаряжаться в атмосфере H_2, в то время как серебро не обладает этим свойством.

Оба последних металла почти не влияют на адсорбцию анионов в атмосфере O_2.

Следует также отметить, что уголь, содержащий Fe, адсорбирует меньше кислоты в атмосфере кислорода, чем чистый. Причина этого явления нам еще неясна.

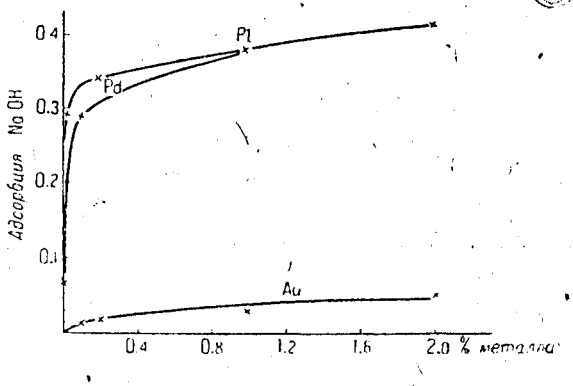

Рис. 2.

Результаты, полученные с осмием, как будто не уступают результатам с платиной, но они мало воспроизводимы в количественном отношении. Возможно, что это объясняется большой летучестью осмиевых соединений, отчего получаются угли с неодинаковым содержанием осмия.

II

Как уже упоминалось в начале этой статьи, насыщение водородом неплатинированного угля несколько сдвигает его кислородный потенциал в отрицательную сторону, так как адсорбция анионов в атмосфере водорода составляет 60—80% адсорбции в атмосфере O_2. Чем активнее уголь, тем, обычно, сильнее понижается адсорбция анионов в водороде. Надо полагать, что на наиболее активных участках угля водород удаляет кислород и тем сдвигает кислородный потенциал угля в сторону водородного. Поэтому интересно было исследовать, как изменяется отношение между адсорбцией анионов в атмосфере кислорода и адсорбцией в атмосфере водорода на углях различной активности.

Чтобы получить угли различной активности и приблизительно одинакового строения, мы активировали чистый сахарный уголь в токе углекислоты при 900°. По мере сгорания угля мы отбирали пробы и исследовали их на адсорбцию HCl в атмосфере водорода и кислорода. Для сравнения мы определяли адсорбцию фенола, которая может дать представление об изменении величины поверхности угля по мере его активации. Считать, что количество адсорбированного фенола будет точно пропорционально поверхности, однако, нельзя, так как по мере активации уменьшается ультрапористость угля и поверхность его становится более доступной фенолу.

В табл. 2 и рис. 3 даны адсорбции HCl в атмосфере H_2 и O_2

ТАБЛИЦА 2

% угля сгоревшего при активации	Адсорбция HCl в миллимолях на 1 г угля		Адсорбция фенола в % от веса угля	$\frac{a}{c} \cdot 10^3$	$\frac{a-b}{a}$
	в O_2	в H_2			
	a	b	c		
0	0,043	—	14,7	2,9	—
5,0	0,171	0,150	33,3	5,1	0,12
18,0	0,230	0,177	37,5	6,2	0,23
50,0	0,330	0,230	—	—	0,30
57,5	0,369	0,227	51,6	7,1	0,37
72,3	0,378	—	56,0	—	
37,2	0,428	0,252	59,0	7,0	0,41

и фенола в зависимости от количества сгоревшего при активации угля, выраженного в процентах от первоначального веса.

Для определения адсорбции кислоты бралось 15 *см*³ 0,01 *N* раствора HCl на 0,25 *г* угля; для определения адсорбции фенола 0,50 *см*³ 0,28 *N* раствора фенола на 0,20 *г* угля. Концентрация фенола определялась титрованием по бромному методу[1].

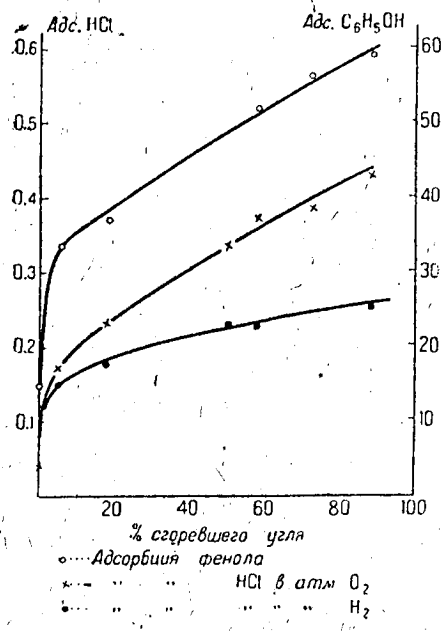

Рис. 3.

Из приведенных результатов видно что по мере активации угля адсорбция кислоты в атмосфере O_2 увеличивается гораздо больше, чем в атмосфере H_2. Если принять количество адсорбированного фенола за величину, пропорциональную поверхности, то для различных углей отношения $\frac{a}{c}$ (см. табл. 2) будут пропорциональны количествам кислоты, адсорбированным единицей поверхности. По мере активации угля $\frac{a}{c}$ растет; следовательно, чем активнее уголь, тем больше анионов адсорбируется в атмосфере кислорода на единицу его поверхности. Отсюда можно заключить, что чем сильнее проактивирован уголь, тем более положительный потенциал он принимает при насыщении его кислородом. Чем больше разница между адсорбцией кислоты в атмосфере водорода и кислорода, тем больше смещается кислородный потенциал угля в отрицательную сторону при насыщении его водородом. По мере активации угля, как видно из табл 2, это разница сильно растет. Величина $\frac{a-b}{a}$ дает отношение между умень-

[1] F. Krezil, Untersuchung u. Bewertung technischer Adsorptiontoffe, Leipzigss (1931).

шением числа зарядов поверхности угля при переходе от атмосферы кислорода к атмосфере водорода и числом зарядов угля в атмосфере кислорода.

Мы приготовили еще два образца угля, которые были проактивированы значительно сильнее, чем все угли табл. 2, а именно, до обгаров в 94,5 и 98,2% при 850°. Из табл 3 видно, что адсорбция кислоты в кислороде при таких обгарах еще растет, в то время как адсорбция в водороде уже начинает падать.

ТАБЛИЦА 3

Обгар в %	Адсорбция в миллимолях на 1 г угля	
	в атмосф. O_2	в атмосф. H_2
94,5	0,40	0,14
98,2	0,43	0,04

Интересно отметить, что при хранении на воздухе сильно активных углей их адсорбционная способность по отношению к кислоте в атмосфере кислорода падает, а адсорбционная способность в атмосфере водорода возрастает. Вероятно, наиболее активные участки окисляются в первую очередь, и уголь приобретает свойства слабее активированного.

Полученный нами при обгаре в 98,2% уголь ведет себя, следовательно, по отношению к водороду, как очень слабо платинированный. Вопрос о том, можно ли путем еще более сильной активации получить уголь, способный в атмосфере водорода принять отрицательный заряд — остается пока открытым.

Сперва мы думали, что столь значительное влияние водорода на адсорбцию кислоты сильно обгоревшим углем может зависеть от накопления в угле по мере его сгорания какого-либо металла, присутствующего в виде загрязнения. Следует, однако, отметить, что все операции обугливания и активации проводились в кварцевой посуде, и уголь нигде не соприкасался с металлами. Единственный металл, найденный нами в золе наших углей в заметном количестве, было железо, которое, как показано в первой части этой работы, не способствует смещению потенциала угля при насыщении его водородом в отрицательную сторону.

Желая проверить описанное явление с углями, содержащими по возможности меньше посторонних примесей, мы выработали способ приготовления угля, хорошо подвергающегося активации и почти не содержащего минеральных веществ. Наиболее правильно было бы получать уголь, свободный от минеральных веществ из тех соединений, которые легко подвергаются возгонке. Сперва мы пробовали получить уголь из многократно возогнанной бензойной кислоты. Однако последняя, даже при сильном нагревании в отсутствии металлического катализатора, разлагается чрезвычайно плохо. Чтобы получить уголь из бензойной кислоты, мы помещали

последнюю в кварцевую пробирку, которая запаивалась в тугоплавкую трубку из стекла „Durobax". Трубка помещалась в печь и грелась при 350—400° в течение нескольких часов. Углерод, выделяющийся на внутренних стенках кварцевой пробирки, отличается большой чистотой, но имеет тот недостаток, что очень плохо активируется. Самым простым и удобным соединением для получения беззольного, хорошо активирующегося угля, оказался бакелит, так как он очень легко обугливается и получается из соединений, которые могут быть легко очищены перегонкой[1]. Метод приготовления подходящего для этой цели бакелита состоит в нагревании на водяной бане с обратным холодильником, до разделения на два слоя, смеси состоящей из 200 *г* фенола, 240 *г* 40% формальдегида и $^1/_2$ *г* щавелевой кислоты. Все составные части этой смеси перед конденсацией очищались многократной перегонкой. Смесь отделяют от воды помощью делительной воронки, прогревают до полного растворения пробы в бензоле, прибавляют при помешивании несколько капель соляной кислоты и оставляют стоять до затвердевания. При обугливании бакелита получается 50% по весу угля который очень хорошо активируется. Содержание, золы в угле из бакелита не превышало 0,001%. Эти остатки, вероятно, являются следствием его соприкосновения со стеклянной посудой.

При активировании уголь из бакелита, как видно из табл. 4, дает те же результаты, что и сахарный.

ТАБЛИЦА 4

% угля сгоревшего при активации	Адсорбция HCl в миллимолях на 1 *г* угля		$\frac{a-b}{a}$
	в атм. O_2 *a*	в атм. H_2 *b*	
55	0,123	0,090	0,26
87	0,342	0,124	0,64

III

В связи с изложенными выше опытами нам казалось интересным изучить влияние дезактивации угля при высокой температуре на адсорбцию электролитов. Как известно из работ О. Руффа[2] после прокаливания при температуре выше 1000° активный уголь начинает по своим свойствам приближаться к графиту. О последнем можно судить по уменьшению активности, увеличению удельного веса, электропроводности и изменению ряда других свойств.

В качестве исходного материала нами был взят уголь, приготовленный из сахара и проактивированный при 850° в токе углекислоты. Дезактивация угля велась в графитовой лодочке, помещенной в трубку из К-массы[3]. Последняя вставлялась в печь с молибденовой обмоткой, даю-

[1] Этот метод был предложен А. М. Моносзоном, которому мы, пользуясь случаем, выражаем искреннюю благодарность.

[2] O. Ruff, Kolloidchem. Beih. 26, 312 (1928).

[3] Сорт фарфора, изготовляемого Staatliche Porzellan Manufaktur, Berlin.

щей температуру до 1500°. Трубка помощью шлифа соединялась с установкой для высокого вакуума, так что во время прокаливания давление в трубке не превышало 10^{-4} *мм*. Прокаливание велось в течение двух часов, считая от момента установления требуемой температуры.

Введение в уголь платины производилось после прокаливания при высокой температуре способом, уже описанным вначале.

Полученные образцы испытывались на адсорбцию щелочи и кислоты в атмосфере водорода и кислорода. Чтобы приблизительно оценить величину поверхности наших образцов, была определена адсорбция пропионовой кислоты углем, не содержащим платины. Как показали наши опыты, небольшое количество платины не влияет на адсорбцию неэлектролитов[1].

ТАБЛИЦА 5

Температура графитизации	Адсорбция на 1 *г* угля		$\frac{A}{B}$
	A-серной	*B*-пропионовой	
900°	1,502	0,292	0,194
1020°	1,434	0,268	0,186
1200°	1,283	0,212	0,165
1410°	0,864	0,093	0,107

Как видно из таблицы 5 и рис. 4, адсорбционная способность угля по мере графитизации падает неодинаково по отношению к электролитам и неэлектролитам, и отношение между первой и второй величиной уменьшается. Если величину адсорбции неэлектролита считать пропорциональной поверхности угля, то можно сказать, что при дезактивации падает количество ионов SO_4'', адсорбирующихся на единицу его поверхности, или кислородный потенциал хуже устанавливается на графитированном угле, чем на неграфитированном. Для определения адсорбции во всех случаях бралось 0,25 *г* угля на 100 *см*³ 0,02 *N* пропионовой кислоты и 0,25 *г* угля на 10 *см*³ 0,02 *N* серной кислоты или едкого натра.

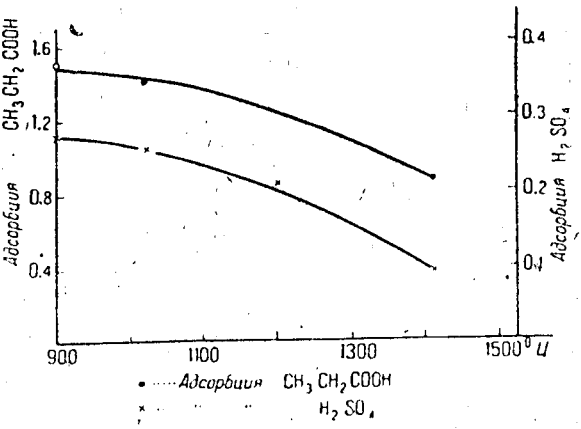

Рис. 4.

Если кривые рис. 4 проэкстраполировать за 1400°, то адсорбция серной кислоты должна исчезнуть приблизительно при 1500°, а адсорбция пропионовой—при значительно более высокой температуре.

[1] B. Bruns und A. Frumkin, loc cit.

ТАБЛИЦА 6

Температура графитизации	Адсорбция H_2SO_4				
	0% Pt	0,002% Pt	0,010% Pt	0,050% Pt	
900°	0,29	0,30	0,38	0,42	В атм. O_2
1020°	0,27	0,27	0,33	0,42	„
1200°	0,21	0,24	0,27	0,31	„
1410°	0,09	0,10	0,11	0,12	„
900°	0,24	0,19	—	0,00	В атм. H_2
1020°	0,21	0,16	0,01	0.01	„
1200°	0,15	0,13	0,01	0,01	„
1410°	0,07	0,06	—	—	„

Введение платины, как показывает табл. 6, также различно влияет на адсорбцию электролитов в зависимости от степени графитизации угля.

Из рис. 5 и 6 видно, что платина оказывает тем меньшее влияние на адсорбцию кислоты, чем сильнее графитирован уголь. Следовательно, чем менее активна поверхность, тем менее влияние на ее кислородный потенциал оказывает введенная платина.

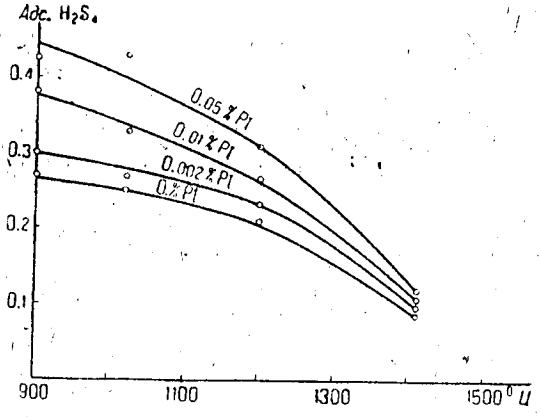

Рис. 5.

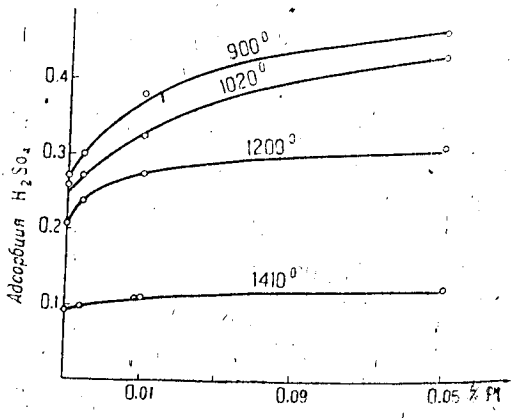

Рис. 6.

Направление кривых рис. 5 и 6 показывает, что после дезактивации при температуре около 1500° введение платины уже не окажет практически никакого действия на адсорбцию ионов SO_4''.

Адсорбция щелочи, так же как и адсорбция кислоты, как видно из табл. 7, должна исчезнуть при графитизации угля немного выше 1500

ТАБЛИЦА 7

Температура графитизации	Адсорбция NaOH в атмосфере H_2			
	0% Pt	0,002% Pt	0,010% Pt	0,050% Pt
900°	—	—	0,415	0,47
1020°	0,00	0,04	0,33	0,42
1200°	0,00	0,03	0,245	0,305
1410°	0,00	—	0,10	0,15

Из результатов, приведенных в последней части работы, следует, что ионная адсорбция гораздо более чувствительна к дезактивации угля, чем молекулярная, откуда можно заключить, что уголь не является инертным носителем платины, принимающим потенциал последней. В противном случае на графитированном угле, обладающем большей электропроводностью потенциал устанавливался бы лучше, чем на неграфитированном.

Выводы

1. Введение в уголь благородных металлов повышает его адсорбционную способность по отношению к анионам в атмосфере O_2 и катионам в атмосфере H_2 в следующей последовательности: Pt, Os > Pd > Au > Ag. Никель не влияет на адсорбционную способность угля к электролитам, Fe даже несколько понижает последнюю.

2. При продолжительной активации угля его адсорбционная способность к анионам в атмосфере O_2 возрастает сильнее, чем в атмосфере H_2. При еще более продолжительной активации угля адсорбция анионов в атмосфере H_2 начинает падать. Сильно активированные угли ведут себя по отношению к электролитам в атмосфере H_2, как содержащие небольшие количества благородных металлов.

3. При дезактивации угля нагреванием при высокой температуре его адсорбционная способность уменьшается по отношению к электролитам гораздо сильнее, чем к не электролитам. Чем сильнее дезактивирован уголь, тем меньше оказывает влияние введение Pt на адсорбцию электролитов.

Пользуемся случаем выразить благодарность Александру Наумовичу Фрумкину как за совет заняться этим вопросом, так и за советы и указания при выполнении этой работы.

Москва, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.
Лаборатория поверхностных явлений.

Поступило в редакцию
10 февраля 1932 г.