

На рис. 2 представлена зависимость между адсорбцией катионов на угле А и $\lg$ концентрации соли в растворе.

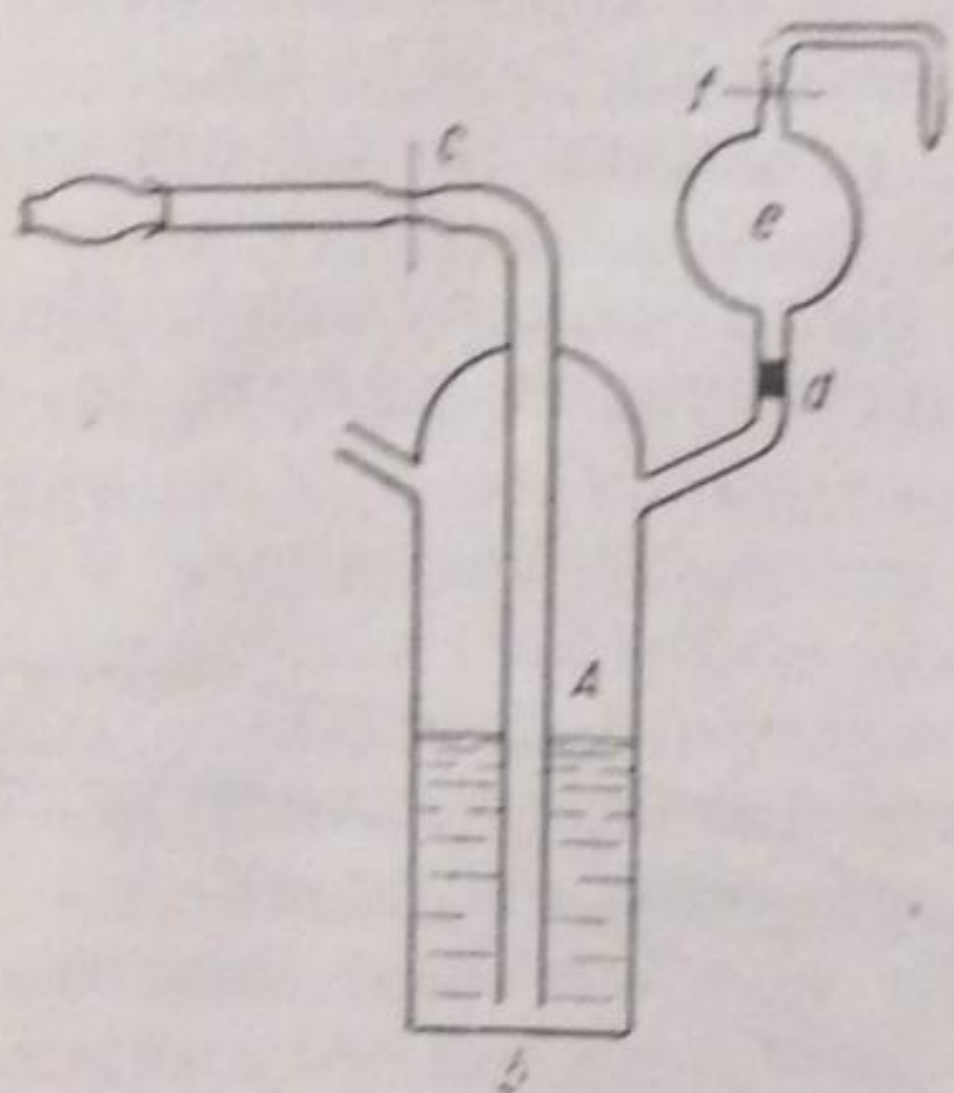


Рис. 1

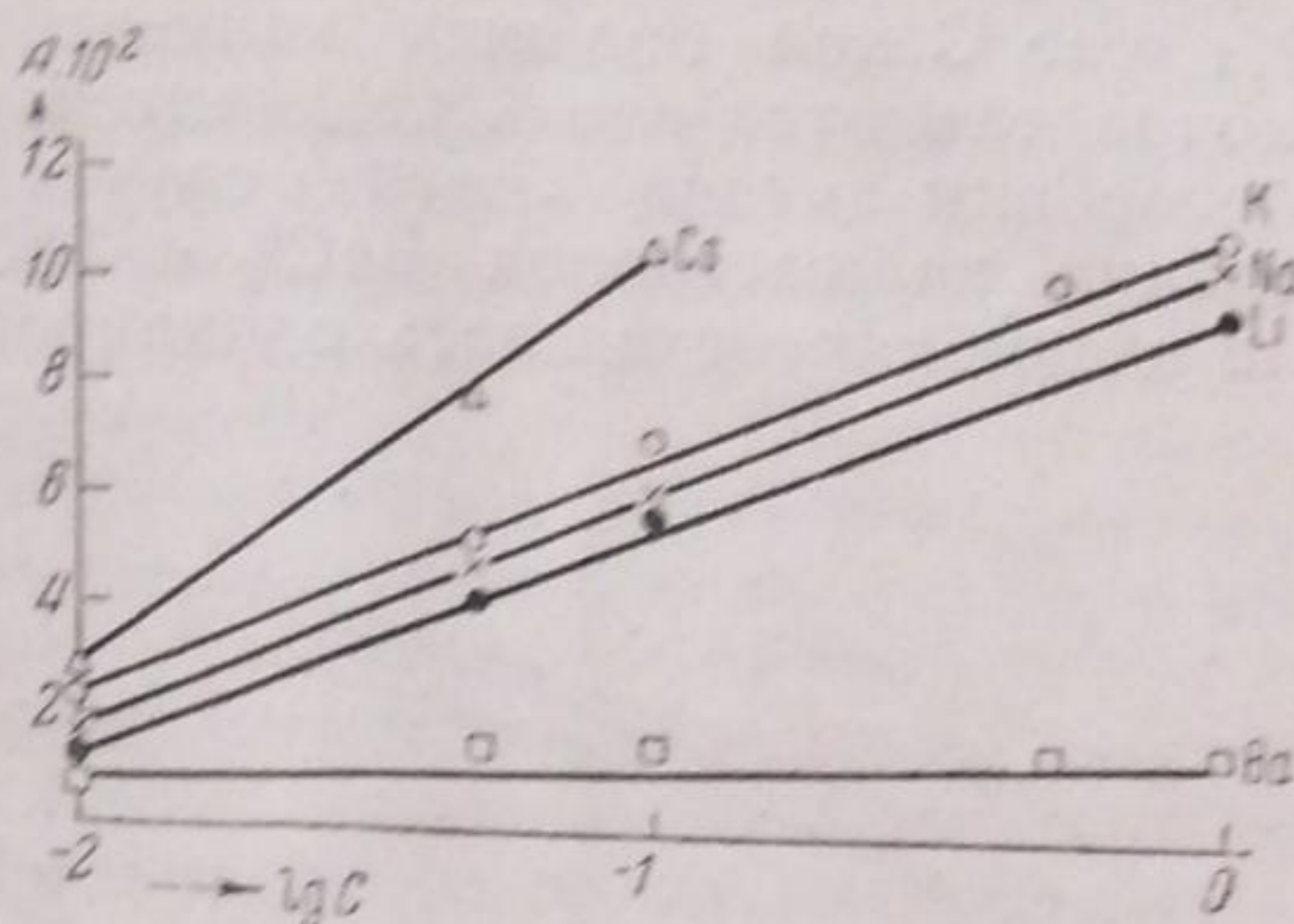


Рис. 2

Совсем иная картина получается для угля В. Адсорбция одновалентных катионов на этом угле больше адсорбции на угле А, причем разница в адсорбированных количествах особенно заметна при малых концентрациях, так, например, при концентрации 0,01 N адсорбция иона К возрастает в 1,5—2 раза. Адсорбция бария на угле В возрастает, примерно, в 8 раз по сравнению с адсорбцией бария на угле А и становится больше адсорбции одновалентных катионов. Адсорбция La^{+++} из растворов небольших концентраций больше адсорбции Ba^{++} , однако, с ростом концентрации адсорбция La^{+++} становится меньше адсорбции Ba^{++} и К. Адсорбция Th определялась только из раствора одной концентрации, и она оказалась равной адсорбции La^{+++} .

Результаты опытов с углем В приведены в табл. 2 и на рис. 3 и 4.

Таблица 2
Адсорбция на угле В

Электролит	Концентрация				
	0,01 N	0,05 N	0,1 N	0,5 N	1 N
LiCl	0,025	0,064	0,085	—	0,113
NaCl	0,024	0,065	0,086	—	0,121
KCl	0,029	0,073	0,091	—	0,123
CsCl	0,036	0,092	0,122	—	—
TiNO_4	0,071	0,106	0,116	—	—
BaCl_2	0,058	0,106	0,116	0,1352	0,135
CdCl_2	0,041	0,070	0,084	0,1067	—
LaCl_3	0,068	0,088	0,103	—	0,114
ThCl_4	—	—	0,108	—	—

На рис. 3 и 4 представлена зависимость между адсорбцией одновалентных катионов и $\lg$ концентрации. Адсорбция катионов на угле С возрастает по сравнению с адсорбцией на угле В.

Зависимость адсорбции ионов разной валентности от процента обгара угля представлена на рис. 5.

По величине адсорбции на угле А катионы располагаются в такой ряд: $\text{K} > \text{Ba} > \text{La}$ и Th.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

С. Петров, Р. Буриштейн и Т. Киселева

В ряде работ нашей лаборатории¹ было показано, что активированный уголь ведет себя в растворах электролитов как газовый электрод. В том случае, когда уголь насыщен кислородом, он приобретает в растворе положительный заряд и адсорбирует анионы из раствора электролита. Если же уголь содержит небольшие количества платины и насыщен водородом, он заряжается отрицательно и адсорбирует из раствора катионы.

В настоящей работе исследовалось влияние валентности и атомного веса катионов на адсорбцию их активированным углем в атмосфере водорода. Нами была исследована адсорбция следующих катионов из растворов их хлористых солей: лития, натрия, бария, кадмия, лантана, тория и таллия из азотнокислого таллия.

Все растворы были 0,01 *N* по отношению к HCl. Концентрация соли в растворе менялась от 0,01 до 1 *N*. Уголь, употреблявшийся в опытах, содержал 0,2% Pt. Уголь хранился в запаянных ампулах в атмосфере водорода. Опыты производились следующим образом. В сосуд А (рис. 1) всыпалось 0,5 г угля, затем наливалось 10 см³ раствора электролита. Прибор присоединялся посредством шлифа к установке для получения водорода. Через раствор в течение 3 час. пропусклся водород. После этого прибор отпаивался в атмосфере водорода в *C* и *f* и взбалтывался в течение часа; 3 час. пуска водорода и 1 часа взбалтывания было вполне достаточно для установления адсорбционного равновесия, затем раствор отфильтровывался от угля посредством стеклянного фильтра *d* в шарик *e*, который затем отрезался от прибора. Количество адсорбированного катиона на угле определялось объемным титрованием растворов до и после адсорбции. В качестве индикатора применялся фенолрот. В случае титрования легко гидролизующихся солей употреблялся смешанный индикатор метилоранж с флуоресцеином². Опыты производились с углями различной степени активности 21, 51 и 88% обгара, которые мы в дальнейшем будем называть А, В и С.

Эти опыты показали, что уголь А адсорбирует одновалентные (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) лучше чем двувалентные (Ba²⁺). Адсорбция трехвалентных (La³⁺) и четырехвалентных катионов практически отсутствует. Результаты этих опытов приведены в табл. 1, где адсорбированное количество выражено в миллиэквивалентах на 1 г угля.

Таблица 1
Адсорбция на угле А

Электролит	Концентрация				
	0,01 <i>N</i>	0,05 <i>N</i>	0,1 <i>N</i>	0,5 <i>N</i>	1 <i>N</i>
LiCl	0,012	0,042	0,057	—	0,100
NaCl	0,016	0,048	0,062	—	0,107
KCl	0,021	0,053	0,072	0,103	0,110
CsCl	0,028	0,079	0,107	—	—
BaCl ₂	0,008	0,017	0,017	0,017	0,017
LaCl ₃	—	—	0	0,002	—
ThCl ₄	—	—	0	—	—

Для угля В и С при малых концентрациях адсорбция катионов возрастает с увеличением валентности $K < Ba < La$.

Из растворов больших концентраций на угле В последовательность в адсорбции катионов несколько меняется $Ba > K > La$.

На угле С при больших концентрациях различия в адсорбции катионов делаются очень незначительными.

Адсорбции аниона в этих случаях не было обнаружено. При адсорбции из растворов $BaCl_2$ и $ThCl_4$ концентрация хлора до и после адсорбции оставалась одинаковой.

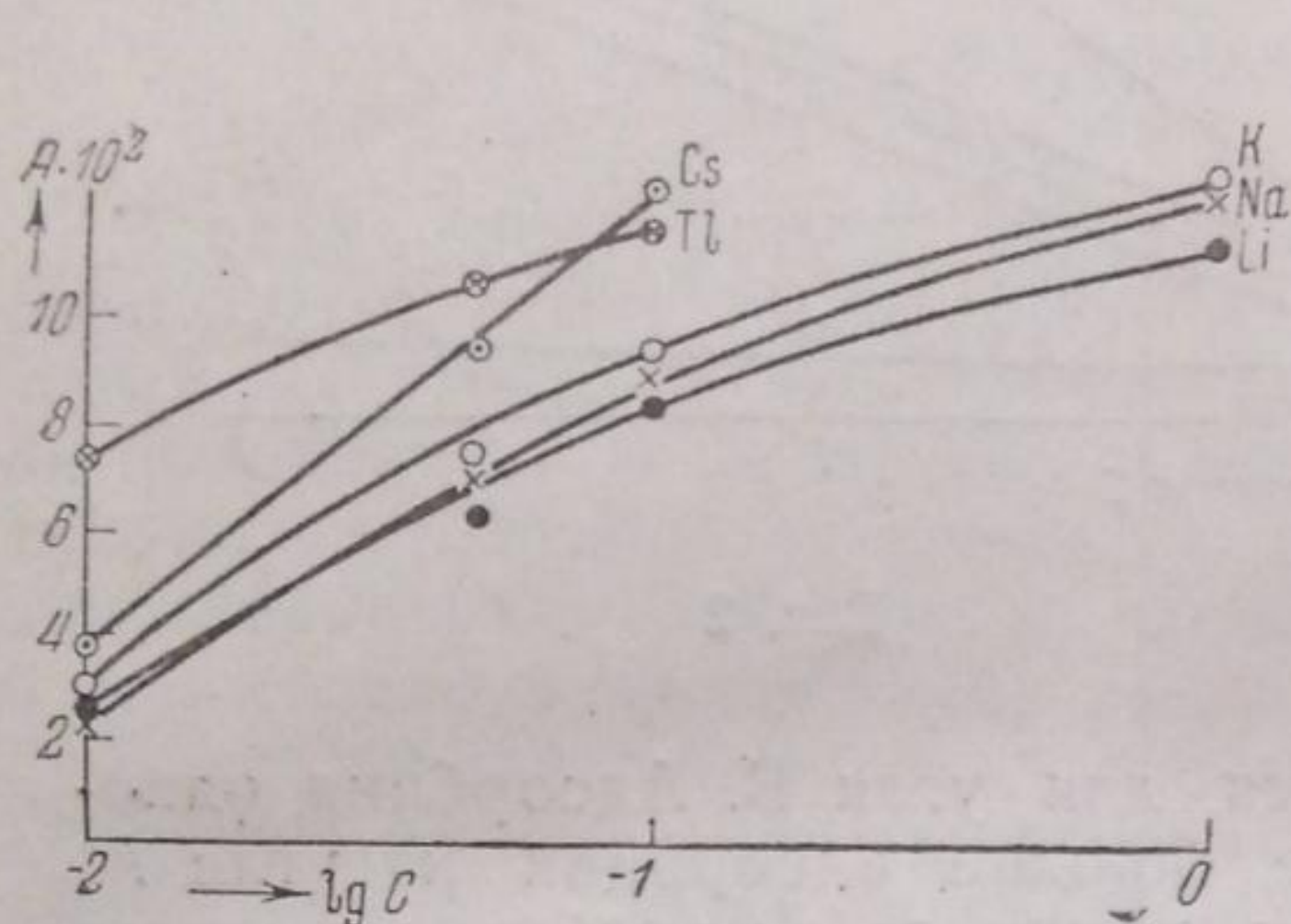


Рис. 3

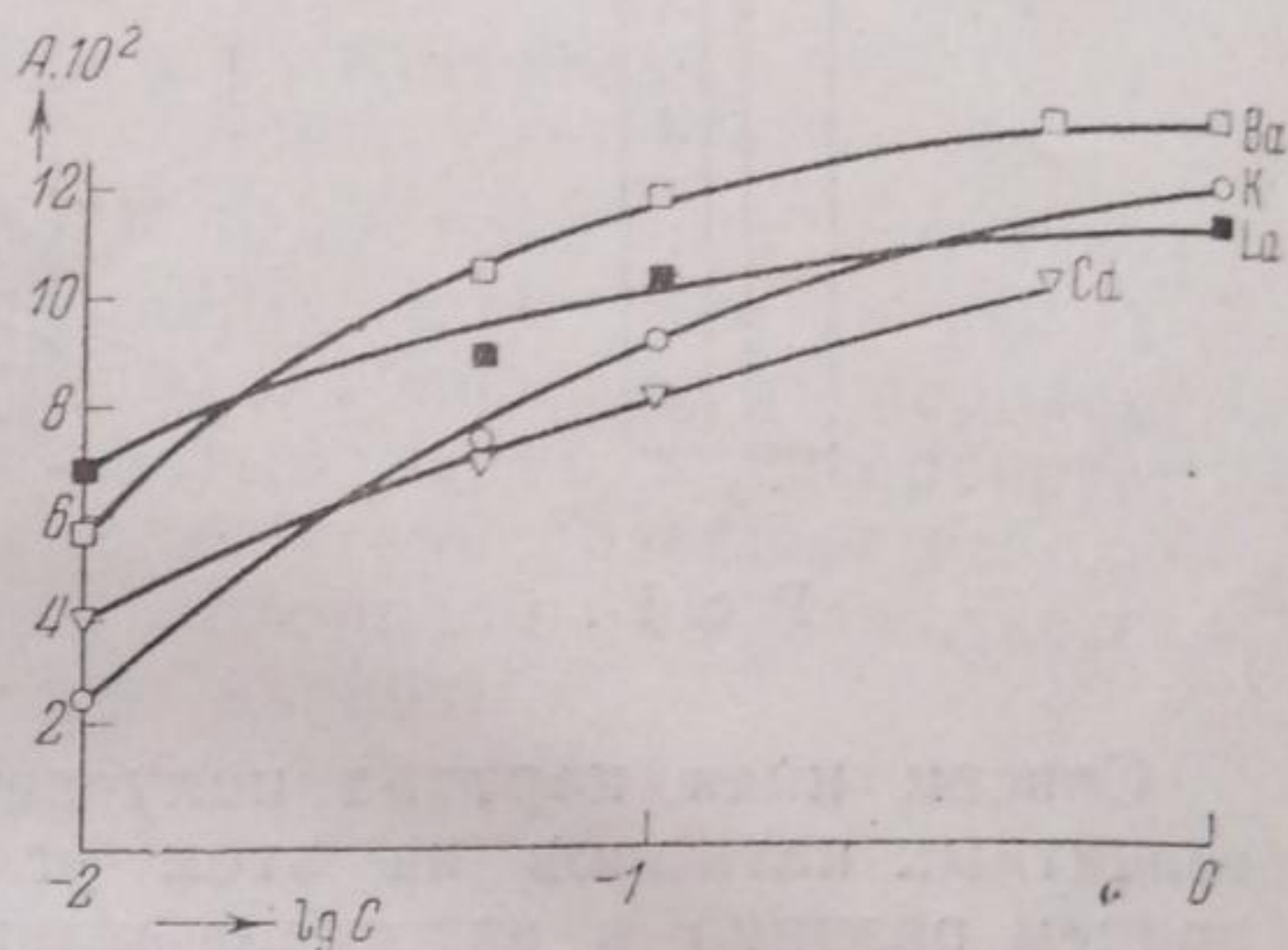


Рис. 4

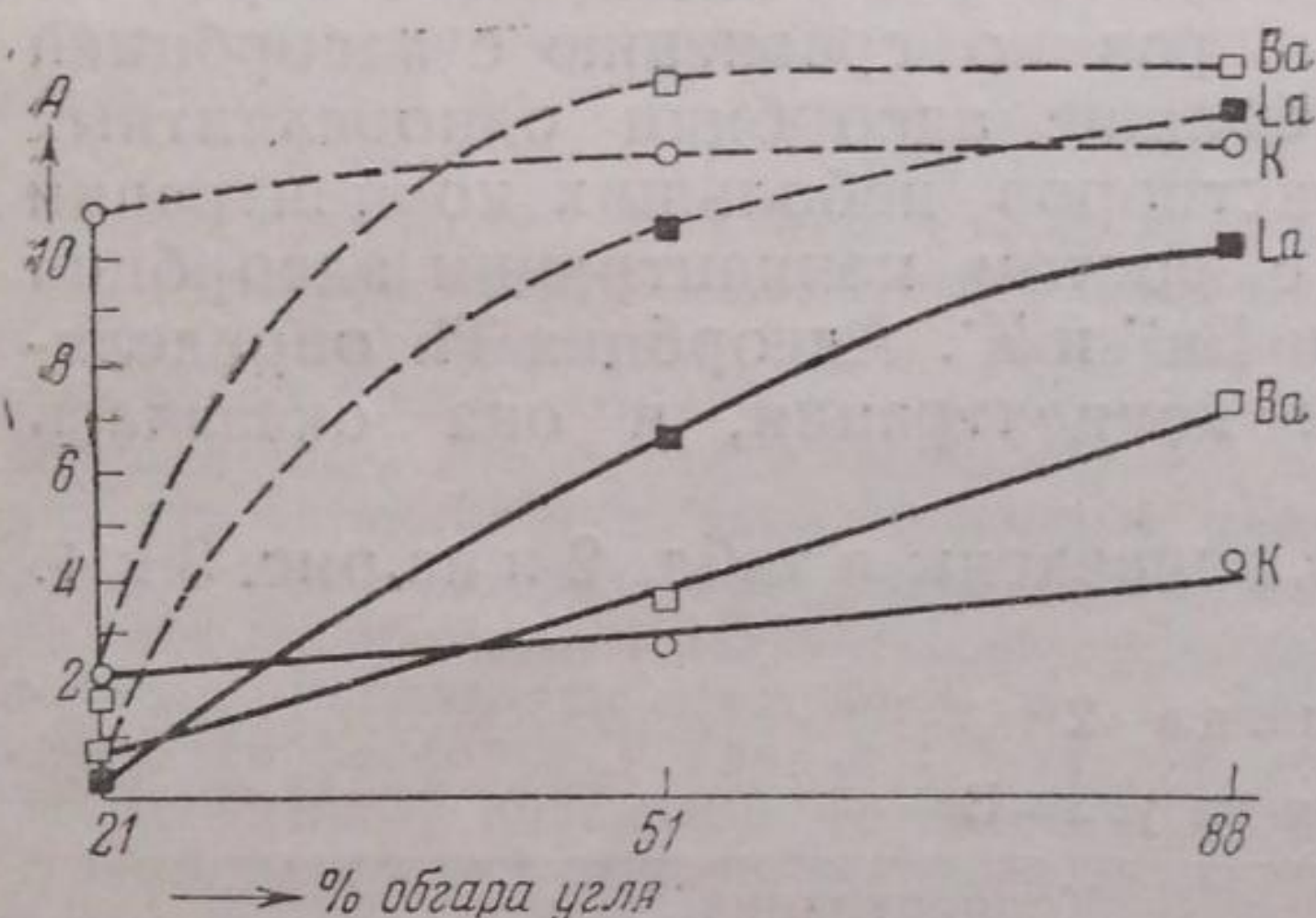


Рис. 5. Пунктир — концентрация в 1,00 N; сплошные линии — концентрация в 0,01 N

Таблица 3
Адсорбция на платинированном угле С

Электролит	Концентрация	
	0,01 N	1 N
KCl	0,049	0,126
BaCl ₂	0,076	0,136
LaCl ₃	0,102	0,131

Обсуждение результатов

С точки зрения электрохимической теории адсорбции электролитов, адсорбция катионов должна возрастать по мере увеличения валентности катиона. По данным ряда авторов³, слабо активированный уголь обладает большей внутренней поверхностью, но очень узкими порами. При адсорбции органических кислот на таком угле наблюдается обращение правила Траубе. С повышением активности происходит расширение пор. В случае адсорбции из растворов узкие поры угля мало доступны для крупных частиц адсорбирующегося вещества, тогда как для этих же частиц, при адсорбции на угле с большим процентом обгара, таких затруднений не существует. В случае адсорбции катионов их фактические размеры в растворе могут сильно отличаться друг от друга вследствие различной степени гидратации. Поэтому одновалентные катионы, которые обладают относительно небольшой гидратной оболочкой, а следовательно, небольшими размерами, могут проникать даже в узкие поры мало активного угля, в то время как двухвалентные катионы

(Ba^{++}), а тем более трехвалентные La^{+++} , обладающие большей гидратной оболочкой, неспособны проникать в узкие поры и вследствие этого они мало адсорбируются. На угле же с большим количеством пор с большим диаметром адсорбция ионов с большой гидратной оболочкой резко возрастает.

Кольтгофф⁴, измеряя адсорбцию анионов на активированном угле, нашел, что анионы адсорбируются в следующей последовательности: $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{PO}_4$. Эти опыты были повторены Брунсом и Фрумкиным, и было показано, что на угле анионы адсорбируются в другой последовательности $\text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{PO}_4$.

Явление, которое наблюдал Кольтгофф, аналогично нашему наблюдению по адсорбции катионов на угле А и может быть объяснено ультрапористой поверхностью угля.

Анализируя полученные экспериментальные данные со стороны влияния порядкового номера атома на величину адсорбции, необходимо отметить, что одновалентные катионы адсорбируются на угле А и В в одной и той же последовательности, а именно, адсорбция возрастает с ростом порядкового номера.

Как видно из рис. 2 и 3, разница в величинах адсорбции для лития, натрия, калия невелика. Адсорбция таллия и цезия значительно возрастает по сравнению с указанными выше одновалентными катионами.

Следует отметить, что изотермы адсорбции для большинства изученных одновалентных катионов имеют более крутой ход, чем изотермы адсорбции для двухвалентных, а тем более для трехвалентных.

Во всех рассмотренных случаях адсорбция катионов носит чисто электростатический характер, обусловленный образованием двойного электрического слоя на границе раздела уголь/раствор.

Нами была сделана попытка рассчитать величины адсорбции для катионов разной валентности из растворов изученных концентраций, пользуясь теорией двойного слоя Штерна⁵, и сравнить вычисленные данные с экспериментальными. Расчет производился без учета специфической адсорбции. Емкость двойного слоя угля была принята равной емкости для ртути. Поверхность 1 г угля была принята равной 500 м^2 . Полный заряд внешней обкладки двойного слоя равен:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -F\delta \left(c_1 e^{-\frac{\zeta F}{RT}} + c_2 e^{-\frac{\nu F}{RT}} - c_3 e^{\frac{\zeta F}{RT}} \right) - \\ - V \frac{RID}{2\pi} V \sqrt{c_1 \left(e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - 1 \right) + c_2 \left(e^{-\frac{\nu F}{RT}} - 1 \right) + c_3 \left(e^{\frac{\zeta F}{RT}} - 1 \right)},$$

где c_1 и c_2 — концентрации ионов водорода, катиона соли и аниона, D — диэлектрическая постоянная, ν — валентность, ζ — дзета потенциал, F — число Фарадея.

Вычисление ζ потенциала производилось по способу, описанному Фрумкиным⁶. Полная разность потенциалов между углем и раствором, рН которого равен 2, равна 0,089 (так как нулевая точка для угля⁶ соответствует потенциалу, приблизительно, — 0,027). Емкость двойного слоя (K) — 19 мкФ на 1 см^2 , $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$.

Так как в случае адсорбции из раствора, содержащего смесь электролитов, вычисление заряда диффузной части слоя представляет значительные трудности, мы прибегли к приближенному методу расчета, приняв одинаковое распределение ионов в гельмгольцевой и диффузной части слоя.

В этом случае заряд, обусловленный адсорбцией катионов соли, равен

$$\varepsilon_h = \varepsilon_0 \frac{c_2 e^{-\frac{z_2 F}{RT}}}{c_1 e^{-\frac{z_1 F}{RT}} + c_2 e^{-\frac{z_2 F}{RT}} - c_3 e^{-\frac{z_3 F}{RT}}}$$

или для адсорбции получаем:

$$\Gamma = \frac{\varepsilon_h S}{F}$$

Вычисленные таким путем адсорбции катионов из растворов различных концентраций KCl, BaCl₂ и LaCl₃ приведены в табл. 4. Вычисленные данные сравнивались с результатами для угля В.

Таблица 4

c	KCl			BaCl ₂			LaCl ₃		
	Г _{экс}	ζ	Г _{выч}	Г _{экс}	-ζ	Г _{выч}	Г _{экс}	-ζ	Г _{выч}
0,01	0,029	0,0275	0,031	0,058	0,035	0,046	0,068	0,0183	0,057
0,05	0,073	0,0175	0,073	0,106	0,014	0,083	0,088	0,118	0,098
0,1	0,091	0,0129	0,098	0,116	0,010	0,105	0,103	0,010	0,107

Как видно из табл. 4, значения, полученные для адсорбции катионов по теории Штерна, удовлетворительно сходятся с экспериментальными данными.

Выводы

Измерена адсорбция одно-, двух-, и трехвалентных катионов на платинированном угле в атмосфере водорода. Показано, что на сильно активированном угле катионы адсорбируются в следующей последовательности: K⁺ < Ba²⁺ < La³⁺, в то время как на слабо активированном угле катионы адсорбируются следующим образом: K⁺ > Ba²⁺ > La³⁺.

Полученные результаты сравнивались с данными для адсорбции, вычисленными по теории Штерна.

Выражаем благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложение темы и помощь при обсуждении результатов.

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

Поступило в редакцию
20 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. Brunns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem., **141**, 141, 1929; A. Frumkin, Koll. Z., **51**, 123, 1930.
2. R. Burstein, Acta Physicochimica URSS, **7**, 311, 1937.
3. Brunns u. Zarubina, Koll. Z., **64**, 279, 1933, Dubinin u. Saverina, Acta Physicochimica URSS, **4**, 647, 1936.
4. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. Bas., **46**, 549, 1927.
5. Z. Elektroch., **30**, 508, 1924.
6. Z. physik. Chem., **164**, 121, 1933.