

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. СТРАЖЕСКО и Л. Л. ЧЕРВЯЦОВА

**О ВЛИЯНИИ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ТАУТОМЕРНОЕ
ПРЕВРАЩЕНИЕ АЦЕТОНА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 31 III 1953)

Согласно электрохимической теории, развитой А. Н. Фрумкиным и его сотр. (1-4), активный уголь следует рассматривать как газовый электрод, обменивающий в растворах электролитов ионы наружной обкладки двойного электрического слоя на одноименно заряженные ионы электролита. Так, в атмосфере кислорода или воздуха, где уголь ведет себя как необратимый кислородный электрод, он адсорбирует, например, из раствора нейтральной соли анионы, а раствор после адсорбции подщелачивается. В водороде, наоборот, уголь действует уже как водородный электрод, поглощает из раствора соли катионы, а раствор приобретает после адсорбции кислую реакцию. С точки зрения электрохимической теории следовало ожидать, что такой газовый угольный электрод будет ускорять реакции, катализируемые водородными или гидроксильными ионами. И действительно, Б. Брунс и М. Ваньян (5) экспериментально доказали, что платинированный водородный уголь заметно ускоряет, например, инверсию сахарозы. Этот факт авторы объяснили каталитическим действием H⁺-ионов, образующих наружную обкладку двойного электрического слоя водородного угля.

Основываясь на этих данных, мы решили изучить в настоящей работе влияние активного угля на таутомерное превращение ацетона, которое, согласно имеющимся в литературе указаниям (6), существенно ускоряется в присутствии кислот и особенно оснований. Поскольку скорости энוליзации, с одной стороны, и обмена между ацетоном и тяжелой водой, с другой, определяются одной и той же общей стадией, а именно ионизацией ацетона (7-8), то о скорости таутомерного превращения можно судить по величине обмена между ацетоном и D₂O. Изотопный обмен между ацетоном и водой был нами исследован как в отсутствие катализаторов, так и при наличии в системе кислородного или водородного угля.

В качестве катализатора был использован безольный уголь из фенолальдегидной смолы, активированный при 900° в токе углекислого газа до обгара около 50%; он применялся для опытов либо как таковой, либо после нанесения на него 0,25% платины по способу Брунса и Фрумкина (9). Полученный уголь давал нормальный ряд Траубе при адсорбции одноосновных жирных кислот и был, следовательно, достаточно крупнопористым (10). Адсорбционное поведение угля по отношению к сильным электролитам (HCl, NaOH, KJ) в атмосфере воздуха и в водороде полностью соответствовало данным электрохимической теории. Ацетон очищался обработкой марганцовокислым калием, высушивался над свежeproкаленным хлористым кальцием и дважды перегонялся; очищенный

препарат имел следующие константы: т. кип. $56,0^{\circ}$ при 756 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3588, d_4^{20} 0,7910 г/мл. Применявшаяся для опытов тяжелая вода содержала примерно 2% D_2O .

Опыты по обмену проводились в обработанных кипящей 3N соляной кислотой (во избежание выщелачивания) стеклянных ампулах, куда вносили тяжелую воду, ацетон и уголь. В ампуле создавали атмосферу соответствующего газа (например, водорода), после чего ее запаивали и помещали в термостат. По окончании опыта уголь отфильтровывали от жидкости, а затем отделяли ацетон от обменной воды перегонкой, сушили его хлористым кальцием и сжигали над окисью меди. Содержание дейтерия в воде после обмена и в воде от сжигания ацетона определяли флотационным методом ⁽¹¹⁾. При вычислении результатов обменных опытов всегда учитывался коэффициент изотопного распределения водорода между ацетоном и водой, который был принят равным 0,8 ⁽¹²⁾.

Основные результаты опытов представлены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 видно, что в отсутствие катализаторов обмен между ацетоном и тяжелой водой, даже при повышенной температуре, не превышает 3—4%, т. е. лежит в пределах возможных ошибок опыта. Не наблюдается сколько-нибудь заметного обмена и при наличии в смеси кислородного угля, хотя указанный выше обменный процесс весьма чувствителен к гидроксильным ионам, образующим внешнюю обкладку двойного электрического слоя кислородного угля. Отсутствие обмена между ацетоном и тяжелой водой в атмосфере воздуха свидетельствует о том, что сам по себе факт адсорбции молекул ацетона на поверхности угля не оказывает влияния на таутомерное превращение адсорбтива.

Таблица 1

Обмен в системе ацетон—тяжелая вода

(Состав смеси: 5 г тяжелой воды + 3,96 г ацетона. Опыты проводились в атмосфере воздуха)

Время, час.	Т-ра в °	Избыточная плотность вод в γ				% обмена		
		исходной	выч. для 100% обмена по воде		найд. по данным анализа воды		по обменной воде	по воде от сожж. ацетона
			от обмена	от сожж. ацетона	от обмена	от сожж. ацетона		

Без катализатора

0,15	Комн.	2112	1320	—	2122	—	-1,2	—
18	80	2112	1320	—	2083	—	3,6	—
9	80	1730	1085	866	1724	0	0,9	0

В присутствии кислородного угля (0,5 г)

3,5	Комн.	2112	1320	—	2070	—	5,3	—
9	80	2031	1270	1016	2042	41	-1,4	4,0
9*	80	1650	1040	—	1686	—	-5,9	—

* Опыт проводился в присутствии платинированного угля.

При низкой температуре (0°) обмен между ацетоном и тяжелой водой практически не происходит и в присутствии водородного угля (табл. 2). Как показали поставленные нами специальные контрольные опыты, в которых в качестве катализаторов применялись сильные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4), этот результат объясняется тем, что ионы водорода могут сколько-нибудь заметно ускорять обмен между ацетоном и водой

лишь при достаточно высокой температуре (ср. также (13)). В полном соответствии с данными этих опытов нами было установлено (табл. 2), что при высокой температуре (80—85°), несмотря на нейтральную реакцию среды, в присутствии водородного угля наблюдается довольно значительный обмен, достигающий за 9 час. 20—25% *. Этот обмен, очевидно, обусловлен каталитическим действием ионов водорода, образующих наружную обкладку двойного электрического слоя водородного угля.

Таблица 2

Обмен в системе ацетон—тяжелая вода в присутствии водородного угля

(Состав смеси: 5 г тяжелой воды + 3,96 г ацетона + 0,5 г платинированного угля
Опыты проводились в атмосфере водорода)

Время, час.	Т-ра в °	Избыточная плотность вод в γ				% обмена		
		исходной	выч. для 100% обмена по воде		найд. по данным анализа воды		по обменной воде	по воде от сожж. ацетона
			от обмена	от сожж. ацетона	от обмена	от сожж. ацетона		
12	0	2128	1340	1065	2108	25	2,5	2,3
13	0	1650	1040	—	1648	—	0,3	—
9	80	1873	1175	940	1727	162	20,9	17,3
9	80	1668	1050	840	1551	143	18,9	17,1
9	85	1730	1085	870	1569	196	25,0	22,6

Отсутствие обмена между ацетоном и тяжелой водой при наличии в смеси кислородного угля кажется, на первый взгляд, несколько неожиданным, если учесть высокую чувствительность изучаемого процесса к гидроксильным ионам. Указанный факт хорошо согласуется, однако, с результатами, полученными одним из авторов (14) при исследовании адсорбции сильных электролитов из смесей воды с органическими растворителями (спиртами, ацетоном и т. д.). Этими опытами было установлено, что при добавлении органических растворителей к воде адсорбция анионов углем в атмосфере кислорода резко падает, тогда как адсорбция катионов в водороде, наоборот, значительно повышается. Полученные результаты были истолкованы с точки зрения представлений о возникновении на поверхности угля адсорбционного скачка потенциала, обусловленного образованием ориентированного слоя полярных молекул органического растворителя (14). Совершенно аналогично можно объяснить и данные наших опытов по обмену между ацетоном и тяжелой водой в присутствии кислородного и водородного углей.

В самом деле, поскольку у молекул ацетона положительные концы диполей, очевидно, обращены к поверхности угля, возникающий здесь адсорбционный скачок потенциала имеет положительный знак. Так как, с другой стороны, суммарная разность потенциалов уголь—раствор остается неизменной, то образование положительного адсорбционного скачка потенциала должно приводить к уменьшению положительного заряда ионного двойного слоя кислородного угля. При достаточно высоком содержании ацетона в растворе двойной электрический слой на поверхности кислородного угля, повидимому вовсе не содержит гидроксильных ионов, о чем свидетельствует полное отсутствие электрохимической адсорбции анионов на этом угле из смесей, содержащих 25 и более процентов ацетона (14). Неудивительно поэтому, что в наших опытах, где со-

* Для сравнения можно указать, что при наличии в растворе 0,01 г экв/л HCl обмен при тех же условиях не превышал 10%.

держание ацетона в смеси равнялось примерно 45%, не наблюдалось влияния кислородного угля на обмен изотопов водорода между ацетоном и водой. Наоборот, в атмосфере водорода образование положительного адсорбционного скачка потенциала должно даже повышать отрицательный заряд поверхности водородного угля и, следовательно, его каталитическое действие. Этим и объясняется значительное ускорение энолизации ацетона, обнаруженное нами по увеличению обмена между ацетоном и тяжелой водой.

Полученные в настоящей работе данные являются еще одним убедительным доказательством правильности электрохимических представлений об адсорбционных и каталитических свойствах активного угля, развивавшихся школой А. Н. Фрумкина. Вместе с тем эти данные свидетельствуют о том, что на течение прототропных процессов можно оказывать значительное влияние, вводя в систему электрохимический адсорбент — активный уголь.

Авторы выражают благодарность действительному члену АН УССР А. И. Бродскому, в лаборатории которого была выполнена данная работа, за интерес к ней и ценные указания.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
10 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин, *Koll. Z.*, **51**, 123 (1930). ² А. Фрумкин, *ЖФХ*, **5**, 240 (1934). ³ Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, *ЖФХ*, **14**, 441 (1940). ⁴ А. Н. Фрумкин, *Усп. хим.*, **18**, 9 (1949). ⁵ Б. Брунс, М. Ваньян, *ЖФХ*, **1**, 381 (1930). ⁶ К. J. Pederson, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 237 (1938). ⁷ К. F. Vonhoeffler, К. Н. Geib, О. Reitz, *J. Chem. Phys.*, **7**, 664 (1939). ⁸ Г. П. Миклухин, *Усп. хим.*, **17**, 663 (1948). ⁹ Б. Брунс, А. Фрумкин, *Z. phys. Chem.*, (A), **141**, 141 (1929). ¹⁰ М. М. Дубинин, Юбил. сборн. АН СССР, **1**, 1947, стр. 562. ¹¹ А. И. Бродский, *Химия изотопов*, изд. АН СССР, М., 1952. ¹² А. И. Бродский, *ЖФХ*, **9**, 755 (1937). ¹³ R. Klar, *Z. phys. Chem.*, (B), **26**, 335 (1934). ¹⁴ Д. Н. Стражеско, Докт. дисс., Киев, 1951.