

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. СТРАЖЕСКО и Б. Э. ТАРТАКОВСКАЯ

**О МЕХАНИЗМЕ АДсорбЦИИ КИСЛОТ АКТИВНЫМ УГЛЕМ  
ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 IV 1954)

В обширной литературе по адсорбции электролитов на активном угле (<sup>1-4</sup>) имеется всего лишь несколько исследований, посвященных неводным растворам (<sup>5-8</sup>), причем и в этих работах изучалась главным образом адсорбция таких солей ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  и т. п.), которые в большинстве органических растворителей очень плохо диссоциируют (<sup>9</sup>). Некоторые из упомянутых исследований (<sup>5, 6</sup>) были к тому же проведены на недостаточно очищенных технических углях; содержащиеся в этих углях минеральные и особенно органические примеси, естественно, совершенно искажали истинную картину адсорбционного процесса (<sup>1, 4</sup>). Поэтому на основании имеющегося экспериментального материала нельзя сделать сколько-нибудь определенных выводов о механизме адсорбции электролитов углем из неводных растворов. Нельзя, в частности, сказать, наблюдается ли в неводных средах электрохимическая, т. е. зависящая от заряда угля (<sup>10</sup>), ионная адсорбция, играющая, как это показали А. Н. Фрумкин и сотр. (<sup>10-13</sup>), чрезвычайно важную роль в водных растворах сильных электролитов.

В настоящей работе была изучена адсорбция типичной сильной кислоты  $\text{HCl}$  активным углем из различных смесей воды с этиловым спиртом и ацетоном, а также из чистых органических растворителей — метилового и этилового спиртов, этиленгликоля, диоксана и ацетона, адсорбционные опыты проводились как в атмосфере воздуха, так и в водороде. В качестве адсорбентов применялись беззольные угли из фенолоальдегидной смолы (образцы А и Б), активированные в токе углекислого газа при  $850-900^\circ$  (<sup>14, 15</sup>); опыты в атмосфере водорода ставились на платинированном угле Б, содержавшем 0,25% платины. Предварительными испытаниями было установлено, что адсорбционное поведение приготовленных углей в разбавленных водных растворах сильных электролитов  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KJ}$  полностью соответствовало данным электрохимической теории адсорбции (<sup>10-13</sup>).

Все использованные в работе органические растворители тщательно очищались и обезвоживались обычными методами (<sup>16</sup>). Физико-химические константы очищенных растворителей (температура кипения, плотность, показатель преломления, удельная электропроводность) хорошо согласовались с литературными данными для соответствующих чистых (100%) веществ (<sup>17</sup>).

Методика проведения адсорбционных опытов была в принципе аналогична применявшейся в лаборатории А. Н. Фрумкина (<sup>18-21</sup>). Для каждого опыта брали 0,5 г угля и 25 мл исследуемого раствора; продолжительность опыта всегда равнялась 3 час. Концентрацию водородных ионов определяли алкалометрическим способом, содержание ионов  $\text{Cl}^-$  в растворе — по методу Фольгарда. Расхождения между параллельными опытами не превышали 1—2%.

Основные результаты наших исследований представлены в табл. 1 и на рис. 1—3. Опыты по адсорбции HCl в атмосфере воздуха показали (см. рис. 1), что при добавлении органических растворителей — этилового спирта, ацетона — к воде адсорбция кислоты углем резко падает,

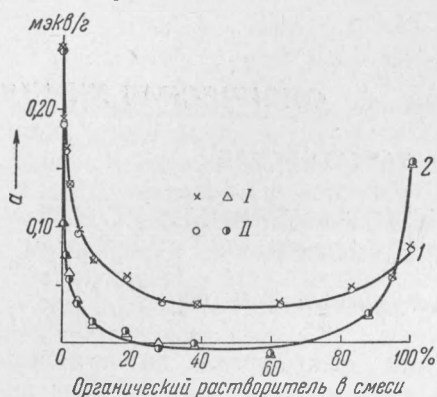


Рис. 1. Адсорбция HCl кислородным углем из смесей органических растворителей с водой (уголь А).  $C_0 = 10$  мэкв/л. 1 —  $C_2H_5OH-H_2O$ ; 2 —  $CH_3COCO_3-H_2O$ ; I —  $a_H$ ; II —  $a_{Cl'}$

причем этот эффект особенно ярко выражен в случае ацетона. В довольно широком интервале концентраций — от 25 до 75% органического растворителя в смеси — адсорбция кислоты имела минимальное и притом практически постоянное значение; из водно-ацетоновых смесей HCl в указанном интервале концентраций вообще не адсорбировалась. При дальнейшем повышении содержания органического растворителя в смеси адсорбция кислоты снова начинала расти, достигая, в частности, в чистом ацетоне сравнительно высокого значения. Таким образом, в полном согласии с результатами более ранних исследований Н. А. Шилова (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) нами установлено, что кривая зависимости адсорбции

сильной кислоты от состава растворителя имеет в атмосфере воздуха характерный «седлообразный» вид с пологим минимумом.

Значительная адсорбция HCl кислородным углем наблюдалась не только в этиловом спирте и ацетоне, но и в ряде других органических растворителей — метило-вом спирте, этиленглико-ле и диоксане (табл. 1). При этом во всех исследованных растворителях адсорбция кислоты углем носила, так же как и в воде, строго эквивалентный характер: величина адсорбции  $H^+$ -иона ( $a_H$ ) всегда в точности соответствовала адсорбции анионов  $Cl'$  ( $a_{Cl'}$  из того же раствора. Отсюда нельзя еще, однако сделать никаких выводов относительно механизма адсорбции HCl из неводных растворов, так как эквивалентное уменьшение концентрации обоих ионов кислоты может иметь место и в случае молекулярной адсорбции, и наружной обкладки двойного слоя кислородного угля (<sup>4</sup>).

Для того чтобы разобраться в существе изучаемого явления, мы поставили аналогичные опыты по адсорбции HCl платинированным углем в атмосфере водорода (см. рис. 2, 3 и табл. 1). Согласно представлениям А. Н. Фрумкина (<sup>10-13</sup>), если кислота адсорбируется в атмосфере воздуха только путем электрохимического ионного обмена, ее адсорбция должна упасть до нуля при перезарядке угля в водороде. Это, действительно, и наблюдается в разведенных водных растворах таких кислот, как соляная, серная и т. п., где адсорбция происходит именно по указанному механиз-

Таблица 1

Данные об адсорбции HCl кислородным и водородным углями из 0,01-н растворов в различных растворителях (Уголь Б)

| Растворитель          | Кислородный уголь |                     | Водородный уголь |                     |
|-----------------------|-------------------|---------------------|------------------|---------------------|
|                       | $a_H$<br>мэкв/г   | $a_{Cl'}$<br>мэкв/г | $a_H$<br>мэкв/г  | $a_{Cl'}$<br>мэкв/г |
| Вода . . . . .        | 0,316             | 0,317               | -0,003           | -0,004              |
| Метиловый спирт . .   | 0,198             | 0,198               | -0,002           | 0,000               |
| Этиловый спирт . . .  | 0,074             | 0,073               | -0,001           | -0,002              |
| Этиленгликоль . . . . | 0,156             | 0,155               | -0,001           | -0,003              |
| Ацетон . . . . .      | 0,138             | 0,139               | 0,032            | 0,031               |
| Диоксан . . . . .     | 0,212             | 0,211               | 0,165            | 0,169               |

му (<sup>20</sup>, <sup>4</sup>). Наши опыты показали, что HCl совершенно не адсорбируется водородным углем не только из водных растворов, но и из смесей воды с органическими растворителями (рис. 2), а также из чистых водоподобных растворителей — метилового, этилового спиртов и этиленгликоля (табл. 1 и рис. 3) \*. Отсюда можно заключить, что адсорбция кислот типа HCl (подобные же факты наблюдались нами и при адсорбции других сильных кислот — HBr, HI и т. п. (<sup>4</sup>)) кислородным углем из разбавленных спиртовых растворов, очевидно, имеет, как и в воде, чисто электрохимическую природу.

Сложнее обстоит, повидимому, дело в случае адсорбции HCl из ацетоновых растворов, где при перезарядке угля в атмосфере водорода адсорбция кислоты тоже очень резко снижается (табл. 1), но все же не



Рис. 2. Адсорбция HCl платинированным водородным углем из смесей органических растворителей с водой (уголь Б).  $C_0 = 10$  мэкв/л. 1 —  $C_2H_5OH - H_2O$ ; 2 —  $CH_3COCH_3 - H_2O$

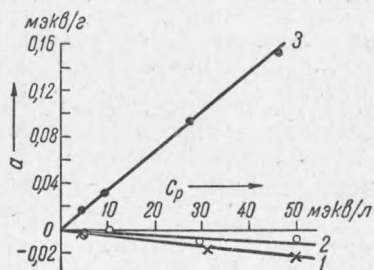


Рис. 3. Изотермы адсорбции HCl платинированным водородным углем из неводных растворов (уголь Б). 1 — метиловый спирт; 2 — этиловый спирт; 3 — ацетон

падает до нуля, как в водных или спиртовых растворах. По всей вероятности, это объясняется тем, что адсорбция хлористоводородной кислоты из растворов в ацетоне носит смешанный, ионно-молекулярный характер (следует иметь в виду, что HCl ведет себя в ацетоне уже как сравнительно слабая кислота (<sup>22</sup>, <sup>23</sup>)). В водороде, где уголь приобретает отрицательный заряд, электрохимическая (ионная) адсорбция HCl становится, естественно, невозможной, и сохраняется только небольшая молекулярная адсорбция кислоты. Вполне допустимо, что в атмосфере водорода несколько уменьшается также и молекулярная адсорбция кислоты: так как при адсорбции молекулы кислоты, повидимому, ориентируются отрицательными концами своих диполей к углю (<sup>20</sup>), они должны отталкиваться отрицательно заряженной поверхностью водородного угля. Следует отметить, что в пользу высказанных выше соображений о молекулярной природе адсорбции HCl водородным углем из растворов в ацетоне говорит и своеобразный, линейный вид адсорбционной изотермы, полученной в этих опытах (рис. 3, кривая 3 (<sup>20</sup>)) \*\*.

Адсорбция HCl из растворов в неполярном диоксане почти не зависит от рода газовой атмосферы (табл. 1) и имеет, очевидно, чисто молекулярный характер.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что электрохимическая адсорбция ионов на угле может наблюдаться не только в воде, но и в ряде неводных сред. Она имеет, таким образом, гораздо более общее значение, чем это можно было предполагать на основании имевшегося до сих пор экспериментального материала. Поэтому следует думать, что основные положения электрохимической теории А. Н. Фрум-

\* Фактически во всех этих случаях имела место даже небольшая «отрицательная» адсорбция кислоты, обусловленная поглощением растворителя углем.

\*\* Молекулярная адсорбция сильных кислот углем имеет место, правда в области более высоких концентраций, также и в водных растворах (<sup>20</sup>, <sup>4</sup>).

кина (<sup>10-13</sup>) должны быть применимы и к адсорбции электролитов углем из смесей органических растворителей с водой, а также из многих чистых неводных растворителей.

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

Поступило  
26 IV 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Д. Левина, Усп. хим., 9, 196 (1940). <sup>2</sup> Л. К. Лепинь, там же, 9, 533 (1940). <sup>3</sup> A. Kelleghann, E. Lange, Koll. Zs., 90, 89 (1940). <sup>4</sup> Д. Н. Стражеско, Докт. дисс., Киев, 1951. <sup>5</sup> Н. Шилов, Л. Лепинь, Zs. phys. Chem., 94, 25 (1920). <sup>6</sup> Н. А. Шилов, С. М. Певзнер, ЖРХО, 59, 158 (1927). <sup>7</sup> Д. Н. Стражеско, Наук. зап. КДУ, 3, 197 (1937). <sup>8</sup> Д. Н. Стражеско, ЖФХ, 14, 964 (1940). <sup>9</sup> P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Leipzig, 1924. <sup>10</sup> А. Фрумкин, ЖФХ, 5, 240 (1934). <sup>11</sup> А. Фрумкин, Koll. Zs., 51, 123 (1930). <sup>12</sup> Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, ЖФХ, 14, 441 (1940). <sup>13</sup> А. Фрумкин, Усп. хим., 18, 9 (1949). <sup>14</sup> Б. Брунс, Э. Позидр., ЖФХ, 3, 97 (1932). <sup>15</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 469 (1949). <sup>16</sup> К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, М., 1950. <sup>17</sup> J. Timmermans, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, N. Y., 1950. <sup>18</sup> Б. Брунс, А. Фрумкин, Zs. phys. Chem., (A), 141, 141 (1929). <sup>19</sup> Б. Брунс, А. Фрумкин, ЖФХ, 1, 219 (1930). <sup>20</sup> Р. Бурштейн, А. Фрумкин, Д. Лавровская, Zs. phys. Chem., (A), 150, 421 (1930). <sup>21</sup> С. Петров, Р. Бурштейн, Т. Киселева, ЖФХ, 13, 1156 (1939). <sup>22</sup> Th. K. Brownson, F. M. Crau, J. Chem. Soc., 127, 2923 (1925). <sup>23</sup> Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара, Сборн. работ по физической химии, Изд. АН СССР, 1947, стр. 310.