Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. СТРАЖЕСКО

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ СОЛЕЙ АКТИВНЫМ УГЛЕМ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 I 1955)

В сообщении ([1]) нами на примере адсорбции хлористоводородной кислоты было показано, что электрохимическая, т. е. зависящая от знака и величины заряда поверхности ([2]), адсорбция ионов активным углем может наблюдаться не только в воде, но и во многих смешанных (водно-органических) и чистых неводных средах. В связи с этим было высказано предположение, что ионная адсорбция такого рода, повидимому, имеет гораздо более общее значение, чем это обычно принималось до настоящего времени. Поскольку, с другой стороны, еще ранее рядом авторов ([2–11]) было установлено, что в водных растворах избирательный, электрохимический характер адсорбции ионов углем наиболее отчетливо проявляется в случае солей типа NaCl *, представлялось особенно интересным выяснить механизм адсорбции этих электролитов из неводных сред. С этой целью и было предпринято настоящее исследование, в котором изучалась адсорбция ряда галогенидов щелочных металлов: LiCl, LiBr, LiJ, NaJ, KJ из растворов в воде, различных смесях воды с органическими растворителями, а также из чистых неводных растворителей — метилового и этилового спиртов, этиленгликоля и ацетона; адсорбционные опыты проводились как в атмосфере воздуха, так и в водороде. В качестве адсорбентов применялись крупнопористые беззольные угли из фенолоальдегидной смолы (образцы А и Б), активированные в токе углекислого газа при 850—900° ([12]); опыты в атмосфере водорода ставились на платинированном угле Б, содержавшем 0,25% платины. Очистка электролитов и растворителей, результаты испытания углей и методика проведения адсорбционных опытов были описаны нами ранее ([1, 13]).

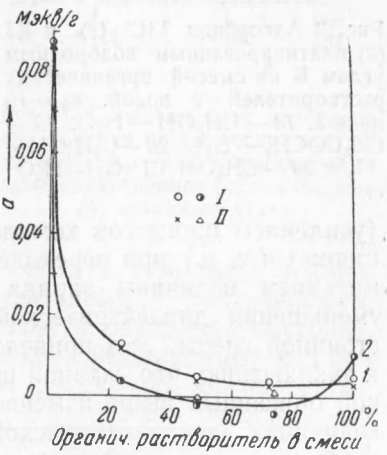


Рис. 1. Адсорбция LiJ кислородным углем А из смесей органических растворителей с водой. $c_0 = 10$ мэкв/л. *1* — $C_2H_5OH - H_2O$; *2* — $CH_3COCH_3 - H_2O$; $I - a_{J'}$, $II - i_{OH'}$

Опыты по адсорбции солей на кислородном угле показали (рис. 1)**, что при добавлении органических растворителей (спиртов, ацетона

* Как известно ([6–9]), в атмосфере кислорода или воздуха активный уголь адсорбирует из раствора такой соли, как хлористый натрий, только анионы, и раствор после адсорбции подщелачивается; наоборот, в водороде он избирательно поглощает катионы соли, а раствор приобретает кислую реакцию.

** Кривые аналогичного вида были получены и для всех остальных исследованных нами солей ([13]).

и др.) к воде адсорбция анионов вначале, как и в случае кислот ([1]), резко падает, а затем, вплоть до чистого (100%) растворителя остается примерно постоянной. При этом не только в смешанных, водно-органических, средах, но и в таких чистых растворителях, как спирты, полностью сохраняется характерный для водных растворов электрохимический характер адсорбции: уголь адсорбирует только анионы соли, а в раствор переходит эквивалентное количество гидроксильных ионов $i_{OH'}$ (рис. 1). Следовало ожидать поэтому, что в атмосфере водорода уголь будет избирательно поглощать из неводных растворов изученных солей катионы, а растворы приобретут после адсорбции кислую реакцию. Это, действительно, всегда и наблюдалось на опыте ([13]). Одновременно был обнаружен, однако, и совершенно неожиданный на первый взгляд факт: оказалось, что с увеличением содержания органического растворителя в смеси адсорбция катионов водородным углем во многих случаях (спирты, кетоны и т. д.) не только не снижается, а, наоборот, сильно — нередко в 2—3 раза (рис. 2) — возрастает, сохраняя и в чистых неводных средах более высокое значение, чем в воде (рис. 3).



Рис. 2 Адсорбция LiCl (*1*) и KJ (*2*) платинированным водородным углем Б из смесей органических растворителей с водой. $c_0 = 10$ мэкв/л. *1а* — CH_3OH — H_2O; *1б* — CH_3COCH_3 — H_2O; *2а* — C_2H_5OH — H_2O; *2б* — $CH_2OH \cdot CH_2OH$ — H_2O

Для объяснения этого факта были тщательно проанализированы все экспериментальные данные. Такой анализ показал, что наблюдающееся в ряде случаев прямо противоположное влияние органических добавок на электрохимическую адсорбцию анионов и катионов активным углем нельзя объяснить ни изменением свойств самих растворов электролит (усилением процессов комплексообразования, сольватации, ионной ассоциации и т. п.) при переходе от воды к неводным растворителям, ни изменением величины заряда газового угольного электрода вследствие уменьшения диэлектрической постоянной среды. Это привело нас к заключению, что главной причиной описанных выше изменений в величинах электрохимической адсорбции ионов активным углем является ориентированная адсорбция полярных молекул органического растворителя, сопровождающаяся возникновением у поверхности угля значительного адсорбционного скачка потенциала. Предлагаемое объяснение, непосредственно вытекающее из электрохимической теории А. Н. Фрумкина ([2], [9]), вкратце сводится к следующему.

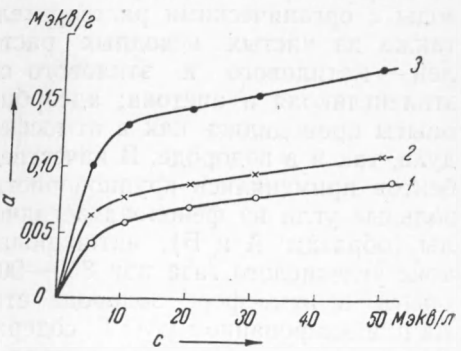


Рис. 3. Изотермы адсорбции катионов Li^+ платинированным водородным углем Б из растворов в воде (*1*), метиловом спирте (*2*) и ацетоне (*3*). Электролит LiCl ($c_0 =$ = 10 мэкв/л)

Известно ([14]), что при адсорбции полярных органических соединений молекулы их определенным образом ориентируются на границе раздела фаз, в результате чего там нередко создается довольно большой адсорбционный скачок потенциала, величина которого может достигать нескольких десятых долей вольта. Наличием такого скачка потенциала

объясняется ряд важных фактов: смещение максимума электрокапиллярной кривой при введении в раствор поверхностно-активных веществ ([15–17]), образование электрического заряда на границе воздух — водный раствор органического соединения ([18], [19]) и т. д. Естественно предположить поэтому, что и при адсорбции полярных органических растворителей на угле у его поверхности возникает скачок потенциала, знак которого определяется характером ориентации адсорбционных молекул в поверхностном слое; у таких веществ, как спирты, ацетон и т. п., он, очевидно, должен быть положительным ([16–18], [4]). Исходя из представления о существовании такого адсорбционного скачка потенциала, можно истолковать все основные факты, установленные при изучении электрохимической адсорбции ионов углем из смешанных и чистых неводных сред.

С этой точки зрения, главная причина падения адсорбции анионов на кислородном угле заключается, повидимому, в том, что скачок потенциала, возникающий в результате ориентированной адсорбции молекул спирта, ацетона или другого подобного растворителя, имеет в данном случае тот же знак, что и потенциал, создаваемый положительным зарядом поверхности угля. Так как общая разность потенциалов уголь — раствор однозначно определяется pH раствора ([2], [20]) и остается, следовательно, практически неизменной, то при наличии положительного адсорбционного скачка потенциала должен понизиться потенциал ионного двойного слоя, что и приводит к уменьшению адсорбции анионов кислородным углем (рис. 4*а*). Описанное явление соответствует, очевидно, смещению точки нулевого заряда угля в положительную сторону (ср. также ([21], [9])).

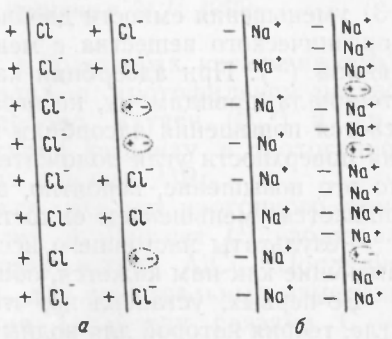


Рис. 4. Схематическое изображение влияния органических растворителей на электрохимическую адсорбцию анионов (*а*) и катионов (*б*) активным углем

Аналогично можно истолковать и обнаруженное нами повышение адсорбции катионов в атмосфере водорода. Так как водородный уголь заряжен отрицательно, то поле, образуемое слоем адсорбированных органических молекул (например ацетона), имеет здесь направление, противоположное полю, создаваемому ионным двойным слоем. Для сохранения неизменного суммарного значения разности потенциалов уголь — раствор должен, естественно, возрасти отрицательный потенциал ионного двойного слоя, что и является причиной увеличения адсорбции катионов на водородном угле (рис. 4*б*).

Изложенные выше соображения о механизме влияния органических растворителей на электрохимическую адсорбцию ионов углем качественно хорошо согласуются со всеми установленными в настоящей работе фактами. Они не только объясняют причину прямо противоположного во многих случаях действия органических добавок на адсорбцию анионов и катионов активным углем, но и позволяют приближенно оценить зависимость этого эффекта от структуры молекул прибавляемого вещества, его полярности, молекулярного веса и т. п. ([13]). Убедительное доказательство правильности развитых нами представлений было получено недавно Л. Л. Червяцовой ([22]) при исследовании изотопного обмена водорода между ацетоном и тяжелой водой в присутствии кислородного и водородного углей как катализаторов. Вместе с тем, как показывает количественная проверка, эти представления еще нуждаются в существенных дополнениях и уточнениях. В самом деле, если допустить, что наблюдающиеся на опыте изменения в величинах адсорбции ионов углем в основном обусловливаются смещением точки нулевого заряда, то, учитывая прямую пропорциональность между электрохимической адсорб-

цией и потенциалом ([2], [9]), следовало бы ожидать, что одинаковому содержанию органического растворителя в смеси должны соответствовать и примерно равные изменения величин адсорбции анионов и катионов активным углем. Между тем в действительности адсорбция анионов в атмосфере воздуха падает гораздо более резко, чем повышается адсорбция катионов в водороде ([13]). На основании анализа литературных данных, а также результатов ряда специальных опытов ([23]) мы пришли к заключению ([13]), что относительно более сильное изменение величины адсорбции анионов при добавлении органических растворителей к воде является следствием одновременного наложения трех факторов: 1) понижения положительного потенциала кислородного угля вследствие образования на его поверхности пленки адсорбированного органического растворителя, 2) смещения точки нулевого заряда (большей частью в положительную сторону), т. е. изменения доли потенциала ионного двойного слоя в общей разности потенциалов уголь — раствор, и, наконец, 3) уменьшения емкости двойного слоя, обусловленного внедрением в него органического вещества с меньшей, чем у воды, диэлектрической постоянной ([24]). При адсорбции катионов на водородном угле изменения потенциала, повидимому, не играют существенной роли ([13], [23]); что же касается повышения адсорбции катионов, обусловленного возникновением на поверхности угля положительного адсорбционного скачка потенциала, то это повышение, вероятно, в большей или меньшей степени уравновешивается уменьшением емкости двойного слоя угля.

Результаты настоящего исследования позволяют сделать два вывода, имеющие как нам кажется, общее значение.

Во-первых, установлено, что электрохимическая адсорбция ионов на угле, теория которой для водных растворов была разработана А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками, представляет собой широко распространенное явление, наблюдающееся не только в воде, но и во многих неводных средах.

Во-вторых, обнаружено значительное сходство между адсорбционными явлениями на границах раздела уголь — раствор, ртуть — раствор и воздух — раствор, что дает возможность рассматривать указанные явления с единообразной точки зрения.

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

Поступило
22 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Н. Стражеско, Б. Э. Тартаковская, ДАН, **98**, 107 (1954). [2] А. Фрумкин, ЖФХ, **5**, 240 (1934). [3] E. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1150 (1924). [4] E. J. Miller, J. Phys. Chem., **31**, 1197 (1927). [5] I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim., **46**, 549 (1927). [6] А. Фрумкин, А. Донде, Ber., **60**, 1816 (1927). [7] А. Фрумкин, Koll. Zs., **51**, 123 (1930). [8] А. Фрумкин, О. Зарубина, С. Левина, ЖФХ, **2**, 545 (1931). [9] Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, ЖФХ, **14**, 441 (1940). [10] Н. Шилов, Е. Шатуновская, К. Чмутов, Zs. phys. Chem., (A), **150**, 31 (1930). [11] Л. Лепинь, Г. Страхова, ЖФХ, **13**, 216 (1939). [12] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **23**, 469 (1949). [13] Д. Н. Стражеско, Докт. дисс., Киев, 1951. [14] Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М.—Л., 1947. [15] M. Gouy, Ann. chim. et phys., (8), **8**, 291 (1906). [16] M. Gouy, Ann. chim. et phys., (9), **7**, 129 (1917). [17] А. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. [18] А. Фрумкин, Zs. phys. Chem., **111**, 190 (1924). [19] А. Фрумкин, А. Донде, Р. Кульварская, Zs. phys. Chem., **123**, 321 (1926). [20] Б. Брунс, Р. Бурштейн, Н. Федотов, М. Лившиц, ЖФХ, **11**, 7 (1938). [21] А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, Acta physicochim. URSS, **4**, 911 (1936). [22] Д. Н. Стражеско, Л. Л. Червяцова, ДАН, **90**, 607 (1953). [23] Д. Н. Стражеско, Б. Э. Тартаковская, Докл. АН УССР, в. 2, 109 (1950). [24] М. Проскурнин, А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., **31**, 110 (1935).