

Академик АН УССР Л. А. КУЛЬСКИЙ, Е. С. МАЦКЕВИЧ, Л. В. ГОРОШКО

О МЕХАНИЗМАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Взаимодействие растворов солей серебра с активными углями следует отнести к числу наиболее сложных сорбционных процессов в системе уголь / электролит. Здесь в общем случае могут иметь место: 1) специфическая адсорбция $a_{\text{сп}}$ ионов Ag^+ , которая наблюдается и на положительно заряженной поверхности угля ⁽¹⁾, 2) поглощение их углем за счет восстановления ⁽²⁻⁴⁾ до металла (a_m) и 3) ионообменная сорбция a_i катионов серебра поверхностными кислотными функциональными группами, которые могут возникать ⁽⁴⁾ на угле в ходе восстановления ионов Ag^+ или входить в состав поверхностного слоя угля еще до контакта его с раствором. Высказывались соображения и о возможности молекулярной адсорбции соли либо на поверхности самого угля ⁽²⁾, либо на пленке выделившегося металлического серебра ⁽⁴⁾.

Сведения о вкладе каждого из возможных механизмов в общую величину сорбции серебра в зависимости от химической природы поверхности угля в литературе весьма скудны, а для наиболее устойчивой, катионообменной модификации этого сорбента — окисленного угля — отсутствуют вовсе. В настоящей работе приводятся результаты сравнительного исследования различных видов взаимодействия ионов Ag^+ с поверхностью обычного активного (положительного ⁽³⁾) и окисленного (отрицательного ⁽⁵⁾) углей.

В качестве адсорбентов мы использовали беззольные крупнопористые угли из фенолальдегидной смолы. Обычный активный уголь (а.у.) был получен активированием угля-сырца в токе CO_2 при 950°C до 50% обгара. Окислением части его в течение 12 час. в токе влажного воздуха при 450° был приготовлен окисленный уголь (о.у.). Из 0,01N водных растворов образец а.у. хорошо адсорбировал кислоту ($a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,350$ экв/г) и совершенно не поглощал щелочи; наоборот, о.у. сорбировал 0,670 экв/г NaOH и всего 0,040 экв/г кислоты (вследствие некоторой неоднородности поверхности). Опыты проводили с препаратом сернокислого серебра марки ч.д.а., взбалтывая 2 г угля с 400 мл раствора в течение 48 час. при 20° .

Определяя количество восстановившегося серебра, исходили из того, что ионы Ag^+ , сорбированные ионообменно и специфически, могут быть полностью вытеснены с угля при отмывке его в динамических условиях подходящим элюентом. Для этого уголь после адсорбции переносили в колонку с сечением $0,28\text{ см}^2$, отмывали дистиллированной водой от окклюдированного раствора и затем элюировали 1N H_2SO_4 со средней скоростью 100 мл/час. Разность между количеством поглощенного при адсорбции и десорбированного кислотой серебра относили за счет процесса восстановления. Из рис. 1, на котором приведены результаты опытов по адсорбции серебра из растворов, содержащих добавки H_2SO_4 до 0,1 экв/л, видно, что а.у. (электрохимический анионообменник ⁽³⁾) адсорбирует катионы Ag^+ как таковые лучше, чем о.у. (полуфункциональный катионообменник ⁽⁶⁾) и обладает к тому же более высокой восстановительной способностью.

Без добавки кислоты в растворе 0,01N Ag_2SO_4 величины общей сорбции серебра a_{Ag^+} , подкисления раствора после опыта i_{H^+} и адсорбции a_{A^-} анио-

пов SO_4^{2-} для а.у. и о.у. были соответственно равны в (мэкв/г):

Уголь	a_{Ag^+}	i_{H^+}	a_{A^-}	a_m
А.у.	0,540	0,186	0,360	0,120
О.у.	0,416	0,356	0,080	0,074

Обозначив количество перешедших в раствор ионов водорода за счет ионообменной сорбции серебра и восстановления через i_{H^+}' и i_{H^+}'' , а через a_{A^-}' , a_{A^-}'' и a_{A^-}''' — составные части общей величины сорбции сульфат-ионов, отвечающие процессам сорбции кислоты ($a_{\text{A}^-}' = a_{\text{H}^+}$; см. (7)), восстановления серебра и специфической адсорбции ионов Ag^+ , можем записать

$$a_{\text{H}} = i_{\text{H}^+}', \quad (a_{\text{сн}} = a_{\text{A}^-}''')^*, \quad i_{\text{H}^+}'' \leq a_m < a_{\text{A}^-}'' \geq 0 \quad (a_m = i_{\text{H}^+}'' + a_{\text{A}^-}'')^{**}.$$

Кроме того, на а.у. имеем $a_{\text{H}} \leq a_m$, поскольку: 1) поверхностные кислотные группы на исходном а.у. отсутствуют, 2) к образованию сверхэквивалентного по отношению к a_m количества этих групп хемосорбционный процесс окисления а.у. в растворе соли серебра привести не может и 3) каталитическое окисление угля кислородом воздуха в этих условиях не происходит (контрольный опыт с применением описанной в (8) вакуумной методики показал, что a_{Ag^+} и i_{H^+} сохраняют свое значение). Используя приведенные выше данные и учитывая, что

$$a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{H}} + a_m + a_{\text{сн}}, \quad (1)$$

$$i_{\text{H}^+} = i_{\text{H}^+}' + i_{\text{H}^+}'' - a_{\text{H}^+}, \quad (2)$$

$$a_{\text{A}^-} = a_{\text{A}^-}' + a_{\text{A}^-}'' + a_{\text{A}^-}''' \quad (3)$$

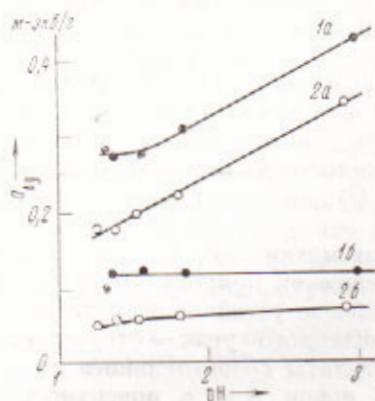


Рис. 1. Адсорбция ионов Ag^+ (а) и их восстановление (б) на углях: 1 — а.у. и 2 — о.у. при различной кислотности раствора $0,01 \text{ N Ag}_2\text{SO}_4$.

находим для опытов с $0,01 \text{ N Ag}_2\text{SO}_4$ такие составляющие величин сорбции (в мэкв/г): а.у. — из (1) $a_{\text{сн}} \geq 0,300$, из (2) $a_{\text{H}^+} < 0,054$, из (2) и (3) $a_{\text{сн}} \leq 0,306$ (в среднем $a_{\text{сн}} \sim 0,303$ и тогда имеем $a_{\text{H}} \sim 0,117$); о.у. — из (2) $a_{\text{H}} \geq 0,318$ и тогда $a_{\text{сн}} \leq 0,024$.

В растворе $0,01 \text{ N Ag}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ величина a_m на а.у. была такой же, как и в отсутствие нейтральной соли, а разность $a_{\text{Ag}^+} - a_m$ на $0,097$ мэкв/г меньше, из чего можно заключить, что вычисленное выше значение a_{H} близко к действительному. В таком случае тот факт, что добавка H_2SO_4 до $0,1$ экв/л понизила обратимую сорбцию серебра на а.у. на $0,140$ мэкв/г, свидетельствует о некотором влиянии кислотности раствора на величину $a_{\text{сн}}$ (ср. (1)).

Судя по выходным кривым десорбции, обратимо сорбированное углем о.у. серебро можно разделить как бы на две части, различающиеся по прочности связи ионов Ag^+ с поверхностью (рис. 2). Менее прочно удерживаемая о.у. часть серебра (ей соответствует четко выраженный десорбционный пик — первые 600 мл элюата) после адсорбции из нейтрального раствора Ag_2SO_4 составляет примерно две трети от общей величины обра-

* Так как при специфической адсорбции ионов Ag^+ на угле из раствора извлекается эквивалентное количество анионов, то в целом этот эффект идентичен молекулярной адсорбции соли (см. (2, 4)).

** Этим учитывается, что восстановление ионов Ag^+ может происходить частично за счет простого переноса к ним π -электронов углеродного каркаса с положительным зарядом поверхности угля и последующей адсорбцией на ней анионов раствора, а не сопровождается только хемосорбционным процессом окисления угля с участием воды, когда $a_m = i_{\text{H}^+}''$ (ср. (2, 4)).

тимой сорбции ($a_n + a_{cn}$) и при увеличении концентрации H_2SO_4 в исходном растворе до 0,075 экв/л уменьшается с 0,226 до 0,082 мэкв/г. Количество более прочно связанных с углем ионов Ag^+ изменяется при этом весьма незначительно (с 0,116 до 0,092 мэкв/г). Так как на о.у. значение $a_n \gg a_{cn}$, то по этим данным можно сделать вывод, что упрочнение связи адсорбированных катионов Ag^+ происходит не с самой углеродной поверхностью, а с атомами кислорода кислотных функциональных групп угля.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает то обстоятельство, что $a_{cn}(a.y.) \gg a_{cn}(o.y.)$ и $a_n(a.y.) > a_n(o.y.)$. В связи с этим мы полагаем, что специфическую адсорбцию ионов Ag^+ на углях следует рассматривать как образование поверхностного комплекса донорно-акцепторного типа, в котором π -электроны графитоподобных сеток кристаллитов угля смещены на вакантные орбитали ионов металла. С увеличением поверхностной концентрации электроно-акцепторных атомов кислорода, которое происходит при окислении угля, взаимодействие π -системы электронов угля с катионами серебра ослабевает, а потому и величина специфической сорбции на о.у. меньше, чем на а.у. Если бы способность катионов Ag^+ к неэлектростатической адсорбции определяла их легкая собственная поляризуемость, то тогда из-за большей деформируемости ионов серебра на отрицательной поверхности о.у. было бы $a_{cn}(o.y.) > a_{cn}(a.y.)$. Уменьшение a_{cn} с ростом кислотности раствора находит свое объяснение в том, что уголь в более кислой среде имеет более положительный потенциал и потому все возрастающее электростатическое отталкивание уменьшает обменное π -электронное взаимодействие между углем и катионом Ag^+ .

Естественно, что катион серебра, поглощенный по ионообменному механизму, испытывает электростатическое притяжение со стороны отрицательного заряда, который сосредоточен на атоме кислорода диссоциированной по связи $O-H$ кислотной группы. В дополнение к этому он является, по-видимому, акцептором неподеленной электронной пары атома кислорода, предоставляя ей свою вакантную орбиталь. Это может служить причиной упрочнения связи некоторой части ионообменно сорбированных на о.у. катионов серебра. Полученные нами данные свидетельствуют в пользу того, что этот вид донорно-акцепторного взаимодействия оказывается в целом более слабым, чем взаимодействие ионов Ag^+ с системой π -электронов сопряженных связей кристаллитов угля.

Основываясь на различиях в адсорбционных свойствах а.у. и о.у. в отношении кислот и оснований, относительно $a_n(a.y.) > a_n(o.y.)$ здесь мы только заметим, что теория Гартена и Вейсса (^{9, 10}), которая исходит из

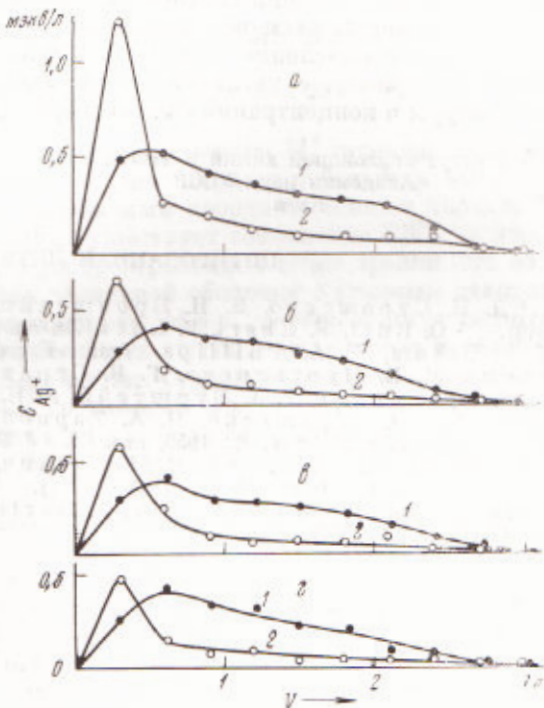


Рис. 2. Кривые вымывания серебра 1N серной кислотой с углей после адсорбции: 1 — а.у. и 2 — о.у. а — из раствора 0,01 N Ag_2SO_4 ; б, в и г — то же, но при содержании H_2SO_4 соответственно 25, 50 и 75 мэкв/л

хинон-гидрохинонного характера строения кислородсодержащих групп на поверхности углеродных адсорбентов и согласно которой восстановительная способность угля должна повышаться с ростом способности поглощать щелочь вследствие увеличения количества поверхностных гидрохинонных групп, непригодная для истолкования взаимосвязи между ионо- и электронообменными свойствами указанных модификаций угля в растворах электролитов.

На основании полученных нами опытных фактов нетрудно предвидеть, что различия между вкладом каждого из описанных механизмов в общую величину сорбции серебра на обычном активном и окисленном углях будут уменьшаться под влиянием тех факторов, которые вызывают более глубокое окисление поверхности угля в ходе восстановления ионов серебра (например, с увеличением продолжительности опыта, с ростом температуры и концентрации соли серебра и др.).

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
18 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Стражеско, В. Н. Бронштейн, Укр. хим. журн., 15, № 1, 53 (1949). ² O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 170, 49 (1928). ³ T. R. Volam, W. A. Phillips, Trans. Farad. Soc., 31, 1443 (1935). ⁴ Л. К. Лепинь, М. Н. Нургалиева, Г. В. Страхова, ЖФХ, 30, № 2, 286 (1956). ⁵ Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, № 4, 441 (1940). ⁶ Д. Н. Стражеско, И. А. Тарковская, Сборн. Получение, структура и свойства сорбентов, Л., 1959, стр. 61. ⁷ Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ДАН, 32, 327 (1941). ⁸ Е. С. Мацкевич, Н. Г. Васильев, Д. Н. Стражеско, Док. АН УРСР, № 12, 1617 (1964). ⁹ V. A. Garten, D. E. Weiss, Austral. J. Chem., 8, 68 (1955). ¹⁰ V. A. Garten, D. E. Weiss, Rev. Pure and Appl. Chem., 7, 69 (1957).