

АКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЯДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова

В работе по изучению механизма электродиффузии водорода¹ был подробно рассмотрен вопрос о взаимодействии между „естественной“ и „принудительной“ электрохимической формой диффузии, окклюзии и катализа, т. е. той формой, при которой Н-атомы высаживаются на поверхности электрическим током уже в готовом виде, минуя, таким образом, стадию „естественной“ адсорбции.

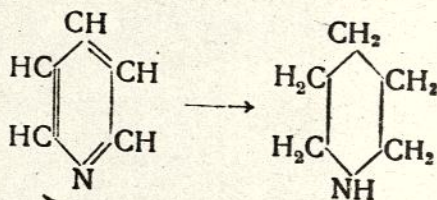
Было показано, что высота энергетических активационных барьеров при естественной и принудительной форме этих процессов в общем должна антибатно меняться с изменением величины энергии адсорбционной связи водородного атома ψ_n с поверхностью металла, а именно: при уменьшении ψ_n активационный барьер в случае обычного катализа диффузии и окклюзии должен возрастать, проходя далее через максимум; при принудительной форме этих явлений он должен при этом монотонно убывать. Таким образом все факторы, влияющие на адсорбционный потенциал поверхности и в частности каталитические яды, должны, в общем, антибатно отражаться на скорости этих двух форм явлений.

С этой точки зрения было объяснено найденное нами и другими исследователями² ускоряющее действие ядов на процесс электродиффузии водорода через металлические мембраны.

В настоящей работе в порядке развития этой точки зрения показывается, что аналогичный активирующий эффект ядов, как это и следует из развитой в цитированной работе¹ теоретической схемы, наблюдается также и при электрокатализе.

Экспериментальная часть

В качестве реакции было исследовано электрокаталитическое восстановление пиридина в пиперидин



В качестве ядов исследовались сулема, мышьяк и сероводород. Опыты велись в приборе, изображенном на рис. 1.

Сосуд В—анодная часть электролитической ячейки—заполнялся 2N раствором H_2SO_4 .

Сосуд А—катодная часть—емкостью 175 см³ заполнялся однопроцентным раствором пиридина в 2N H_2SO_4 .

Катодом служила никелевая пластинка с поверхностью в 12—18 см² (считая обе стороны), закрепленная в мешалку, приводимую во вращение мотором.

Капилляр *F* соединял электролитический сосуд с вспомогательным меркурисульфатным электродом в 1*N* H₂SO₄.

Расстояние капилляра от электрода было всегда одним и тем же.

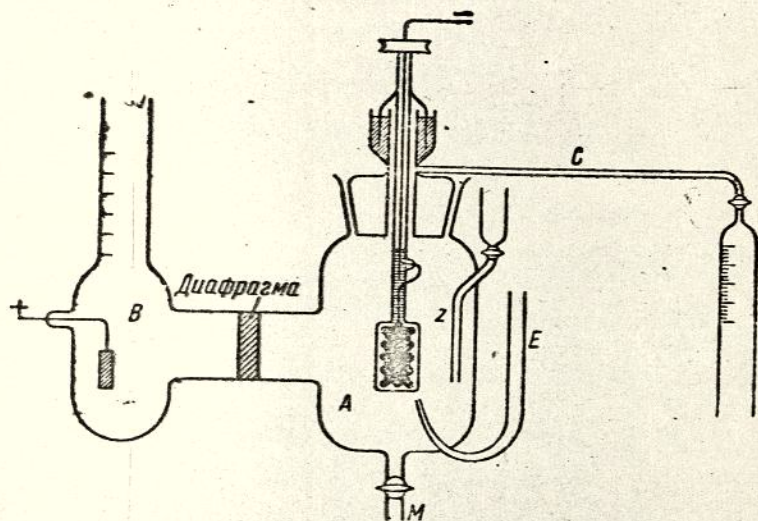


Рис. 1.

Трубки *L*, *M* соответственно служили для наполнения и опорожнения катодной части ванны. Сосуд *A* закрывался шлифом, снабженным газоотводной трубкой (*C*) для собирания выделяющегося газа.

Весь прибор для поддержания постоянной температуры был помещен в термостат.

Поляризация велась плотностью тока от 0,005 до 0,04 А/см².

Количество водорода, пошедшее на восстановление пиридина, определялось по разности числа кубических сантиметров водсрода, выделившегося за одно и то же время из ячейки, и из включенного последовательно к ней газового кулометра. Отношение этой разницы к количеству водорода, выделившемуся из кулометра, давало процент восстановления пиридина (выход по току).

Собирание газа производилось через каждые 10—15 мин. в течение 2—5 мин. в зависимости от плотности тока.

Средняя продолжительность каждого опыта составляла 1½ часа.

Опыты велись следующим образом: определялся процент восстановления пиридина, в зависимости от плотности тока в сернокислом растворе пиридина, не содержащем отравителя; затем без перерыва поляризующего тока к католиту прибавлялся яд и вновь определялся процент восстановления при тех же плотностях тока.

Параллельно измерялся потенциал катода, на котором производилось восстановление.

Первые же опыты показали, что выход по току сильно зависит от состояния поверхности электрода. Так, процент восстановления

пиридина на катодах, приготовленных из одного и того же куска никеля, казалось бы, совершенно одинаковым способом, при одних и тех же условиях опыта (концентрации пиридина, плотности тока, температуры, скорости перемешивания), менялся от 0 до 44,5%. Это, естественно, заставляло сравнивать между собой опыты, проведенные с одним и тем же электродом без перерыва поляризующего тока.

Влияние сулемы

Действие сулемы исследовалось при концентрациях: $0,9 \cdot 10^{-6}$, $1,8 \cdot 10^{-6}$, $3,6 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{HgCl}_2/\text{л}$. Результаты представлены в табл. 1. На рис. 2, 3 и 4 представлена зависимость процента восстановления от плотности тока для различных концентраций сулемы.

ТАБЛИЦА 1

Плотность тока А/см^2	Потенциал в отсутствии Hg^{++} -ионов	Концентрация ионов Hg^{++} в моль/л	Потенциал в присутствии Hg^{++} -ионов	Процент восстановления пиридина		Отношение процента восстановления в присутствии и отсутствии яда
				в отсутствии Hg^{++} -ионов	в присутствии Hg^{++} -ионов	
0,01	1,29	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,56	7	23	3,3
0,02	1,39	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,49	10	39	3,9
0,03	1,47	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,56	24	50	2,1
0,04	1,55	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,74	29	51	1,8
0,005	1,22	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,28	0	23	
0,01	1,26	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,47	5	80	16,0
0,02	1,84	$1,1 \cdot 10^{-5}$	2,03	24	62	2,6
0,01	1,42	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,45	8	28	3,5
0,02	1,53	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,60	34	43	1,26
0,03	1,6	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,70	44	50	1,13
0,005	1,18	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,33	0	11	
0,01	1,32	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,42	0	29	
0,02	1,51	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,55	19	41	2,16
0,03	1,60	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,70	23	75	3,26
0,005	0,9	$1 \cdot 10^{-6}$	1,06	0	4	
0,01	1,0	$1 \cdot 10^{-6}$	1,21	0	7	
0,02	1,17	$1 \cdot 10^{-6}$	1,42	0	5	
0,03	1,36	$1 \cdot 10^{-6}$	1,51	0	7	
0,04	1,49	$1 \cdot 10^{-6}$	1,55	0	7	

(Приведенные цифры представляют собою среднее трех-пяти измерений).

Как видно из приведенных данных, прибавление яда вызывает значительное увеличение процента восстановления. Особо заслуживает быть отмеченным тот факт, что в ряде случаев восстановление

в отсутствии ртути практически не шло, прибавление же ртути поднимало выход по току иногда до 80%. Максимальное ускоряющее действие ртути, не считая тех опытов, где на неотравленном катоде восстановление не шло вовсе, составляет 1500%.

Параллельно с увеличением выхода наблюдается и увеличение потенциала катода (рис. 5, 6, 7).

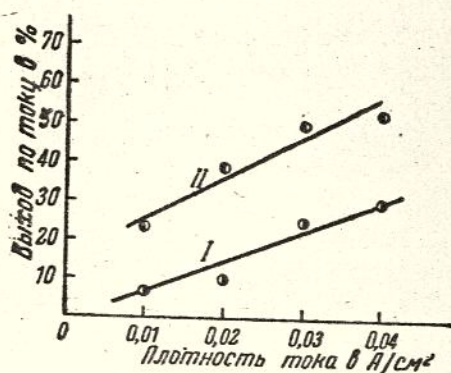


Рис. 2. I—без Hg^{++} ионов; II—концентрация Hg^{++} ионов: $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

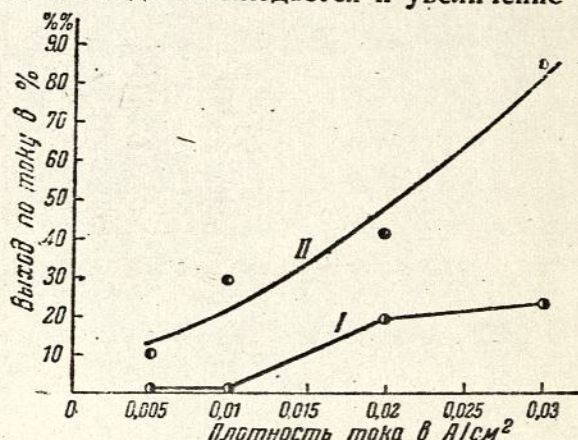


Рис. 3. I—без Hg^{++} ионов; II—концентрация Hg^{++} ионов: $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

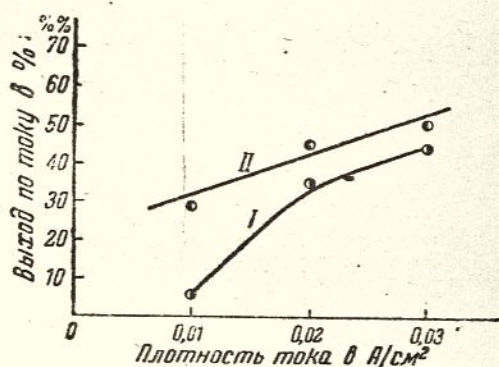


Рис. 4. I—без Hg^{++} ионов; II—концентрация Hg^{++} ионов: $3,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

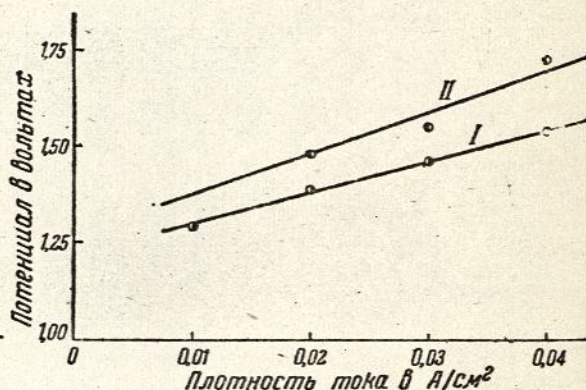


Рис. 5. I—без Hg^{++} ионов; II—концентрация Hg^{++} ионов: $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

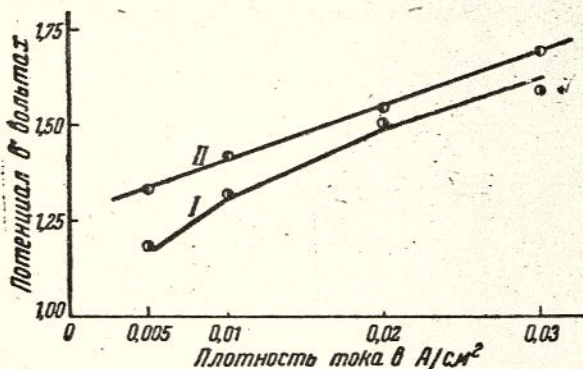


Рис. 6. I—без Hg^{++} ионов; II—концентрация Hg^{++} ионов: $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

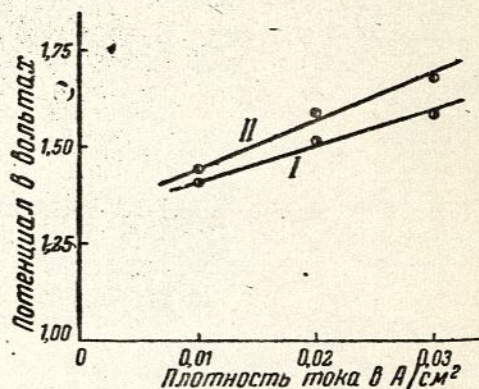


Рис. 7. I—без Hg^{++} ионов; II—концентрация Hg^{++} ионов: $3,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Проследить зависимость изменения потенциала катода от концентрации яда не удалось, так как потенциал при совершенно, казалось бы, одинаковых условиях опыта резко менялся от электрода к электроду, плохо воспроизводясь даже на одном и том же электроде, и сильно зависел от предварительной обработки поверхности. При переходе же от одной концентрации ртути к другой электрод приходилось вынимать из раствора и механически освобождать от осевшей на нем пленки продуктов восстановления.

На таком подвергнутом механической обработке катоде устанавливался в прежних условиях опыта новый потенциал, и восстановление шло с совершенно иным выходом по току. Это обстоятельство не дает возможности сравнить относительные действия различных концентраций ионов ртути.

Влияние более высоких концентраций ртути сказывалось лишь на времени, через которое можно было наблюдать эффект отравления. Так, при концентрации 10^{-4} моль/л действие яда сказывалось через 5—10 мин. после прибавления, тогда как при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л — только через 30—40 мин. Можно также заметить (табл. 1), что относительное активирующее действие ртути, в общем, падает с повышением плотности тока.

Влияние мышьяка

Действие мышьяка, прибавляемого в виде As_2O_3 , исследовалось в концентрациях $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Результаты представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Плотность тока в А/см ²	Концентрация As_2O_3 в моль/л	Процент вос- становления в отсутствии яда	Процент вос- становления в присутствии яда
0,01	$2,5 \cdot 10^{-5}$	5	15
0,02	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0	30
0,03	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0	12
0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	5	18
0,02	$5 \cdot 10^{-5}$	0	20

Как видно из приведенных данных, отравление электрода мышьяком дает вполне отчетливое увеличение процента восстановления.

Следует заметить, что в отличие от ртути мышьяк проявляет свое активирующее действие только в первые 15—20 мин. после прибавления, по истечении которых эффект исчезает.

Это, повидимому, объясняется тем, что мышьяк проявляет свое активирующее действие, будучи высаженным на электроде в металлическом виде. Выделяющийся же водород гидрирует высаженный мышьяк, образуя AsH_3 , и, таким образом, освобождает поверхность. Как только весь металлический мышьяк будет удален с электрода, эффект, вызванный прибавлением As_2O_3 , исчезает. Для подтверждения

этого предположения были поставлены следующие опыты: на никелевом электроде путем электролиза насыщенного раствора Na_3AsO_4 высаживался мышьяк. После тщательной промывки электрод помещался в раствор чистой серной кислоты и подвергался катодной поляризации, причем выделяющийся водород исследовался на содержание AsH_3 при помощи реакции Марша.

Было обнаружено, что водород действительно содержит AsH_3 , но только вначале поляризации; при дальнейшей же-поляризации он выделяется уже без всяких следов AsH_3 . Таким образом удаление металлического мышьяка с катода в начальном периоде опыта можно считать доказанным.

Далее были поставлены опыты, выясняющие влияние на восстановление пиридина мышьяка, специально высаженного в металлическом виде на никелевом электроде.

С этой целью сначала был определен процент восстановления пиридина при данной плотности тока на чистом электроде; потом на этот же электрод был высажен мышьяк путем электролиза раствора Na_3AsO_4 , затем электрод был вновь перенесен в первоначальный раствор пиридина и вновь определен процент восстановления при той же плотности тока. Результаты представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Плотность тока в А/см^2	Процент восстановления	
	на чистом никеле	на никеле, на котором был высажен мышьяк
0,01	0	11
0,02	0	12
0,02	0	10 — через 10 мин. выход падает до нуля

Из приведенных данных видно, что металлический мышьяк оказывает то же активирующее действие, что и As_2O_3 .

Действие сероводорода

Опыты по восстановлению пиридина в присутствии сероводорода не дали достаточно определенных и надежных результатов. Только в сравнительно небольшом числе опытов наблюдалось увеличение процента восстановления при отравлении никелевого катода сероводородом; в большинстве же случаев восстановление шло с одним и тем же выходом по току как на отравленном, так и на неотравленном электроде. Существенно, однако, отметить, что ни в одном случае не наблюдалось отрицательного эффекта от прибавления сероводорода.

Неустойчивость действия сероводорода, повидимому, должна объясняться легкостью гидрирования серы на никеле и, отсюда, трудностью создания на поляризуемом катоде ее заметной концентрации. Опыты с мышьяком могут служить косвенным подтверждением этого предположения.

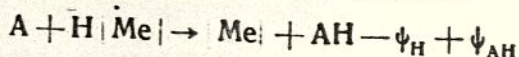
Обсуждение результатов

Основным результатом настоящего исследования является установление того факта, что типичные яды (Hg , As), оказывающие угне-

тающее действие на обычный „естественный“ катализ, в случае электрокатализа проявляют обратное, активирующее действие.

Этот факт находит вполне естественное объяснение в рамках развитой ранее схемы, согласно которой адсорбция молекул яда поверхностью резко снижает адсорбционный потенциал последней и этим облегчает реакционную стадию катализа, т. е. переход адсорбированного Н-атома к гидрируемой молекуле.

В случае простейшей реакции гидрирования



(здесь ψ_H — энергия связи Н атома с металлом, а ψ_{AH} — с гидрируемой молекулой А).

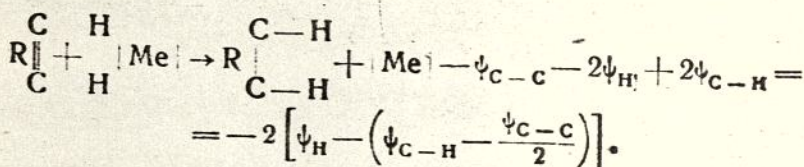
Активационный барьер этого реакционного звена выразится

$$q_r = p'' \psi_H - q'' \psi_{AH},$$

где p'' и q'' — некоторые коэффициенты, характеризующие вид потенциальных кривых комплексов ($Me-H$) и ($A-H$). Из этого уравнения видно, что реакционный барьер q_r падает с уменьшением ψ_H . Однако при реальном катализе мы всегда имеем дело с насыщением не свободной, а замкнутой связи. В соответствии с этим величина ψ_{AH} будет выражать не работу изотермического разрыва элементарной связи $A-H$, а энергию более сложного процесса.

Однако нетрудно показать, что общий тип функциональной зависимости q_r от ψ_H от этого не меняется.

Пусть, например, происходит гидрирование замкнутой этиленовой связи $C=C$.

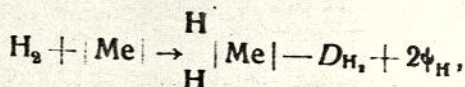


Активационный барьер этого процесса изобразится

$$q_r = p'' \psi_H - q''' \left(\psi_{C-H} - \frac{\psi_{C-C}}{2} \right) = p'' \psi_H - q''' \psi_{A'H}.$$

Как видно, тип зависимости q_r от ψ_H сохраняется и для более сложных процессов, но вместо величины элементарной работы ψ_{AH} в уравнение входит некоторый энергетический эквивалент более сложного процесса присоединения Н-атома; хотя весьма трудно утверждать, что величина $\psi_{A'H}$ является простой разностью энергии элементарных связей, все же можно думать, что $\psi_{A'H}$ должно быть меньше ψ_{AH} , хотя бы уже потому, что активационный барьер q_r для молекулы, очевидно, должен быть выше, чем для ненасыщенного радикала.

Что касается обычно катализа, то здесь реакционной стадии предшествует стадия адсорбции молекулярного водорода



вносящая в процесс нормального катализа дополнительный энергетический барьер $\bar{E}_a = p \frac{D_{H_2}}{2} - q\psi_H$, который обычно, повидимому, и определяет скорость катализа. Но так как адсорбционный барьер $\bar{E}_a$ в противоположность реакционному q , возрастает с уменьшением ψ_H , то введение ядов, понижающих величину ψ_H , сказывается отрицательно, на обычном естественном катализе.

Из антибатности величин $\bar{E}_a$ и q , относительно изменения ψ_H следует необходимость существования при обычном катализе некоторой оптимальной величины энергии связи Н-атома с катализатором — $\psi_{H_{max}}$, характерной для каждого каталитического процесса. Этот вывод широко подтверждается всей каталитической практикой: эмпирически давно известно, что вещества, чрезмерно прочно связывающиеся с водородом или вообще с одним из компонентов реакции, не проявляют удовлетворительной каталитической активности. Например металлы, образующие прочные химические гидриды (Са, Na), менее активны в качестве гидрогенизационных катализаторов, чем металлы, связывающие водород силами адсорбционной валентности; окиси металлов, энергично связывающих воду (например щелочных и щелочноземельных металлов), практически не обладают дегидратационными каталитическими свойствами; металлы, образующие очень устойчивые хлориды и оксиды, не катализируют окисления хлористого водорода (процесс Дикона); металлы, дающие прочные нитриды (например Li), мало активны в качестве аммиачных катализаторов и т. д.

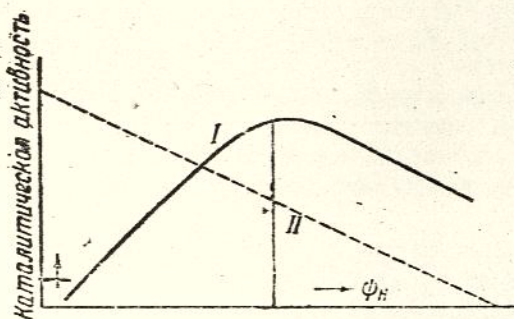


Рис. 8. I — естественный катализ; II — принудительный электрокатализ.

к компонентам реакции, что, естественно, объясняется торможением адсорбционной стадии катализа. Таким образом каталитическая активность, выраженная как функция энергии связи адсорбируемого компонента с катализатором, изобразится для естественного и принудительного катализмов кривыми рис. 8.

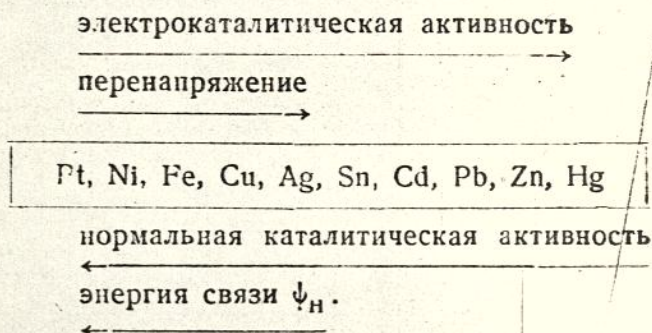
Подавляющее большинство случаев обычного катализа располагается влево от максимума и потому: 1) обычный катализ в виде правила подавляется при понижении энергии связи и 2) ведет себя обратно электрокатализу.

Относительно первого вывода следует, впрочем, оговориться, что поскольку кривая активности нормального катализа проходит через максимум, то, следовательно, должны существовать нормальные каталитические процессы, способные активироваться под действием ядов (т. е. лежащие вправо от максимума). Установление

Каталитическая инактивность во всех подобных случаях объясняется тем, что энергия связи соответствующего компонента с катализатором чрезмерно велика, т. е. лежит далеко за оптимумом, благодаря чему реакционная стадия катализа оказывается энергетически заторможенной. В равной мере из опыта хорошо известно о каталитической инактивности веществ, обладающих слишком малой энергией связи по отношению

подобного эффекта представляло бы большой интерес. Возможно, что именно к этому классу явлений следует отнести найденный Роземунгом и Жорданом³ факт двукратного увеличения активности палладия при его отравлении хинолином по отношению к восстановлению бензальдегида и анисового альдегида до спиртов.

В отношении второго вывода нужно указать, что указанная антибатность этих двух форм катализа не ограничивается вариациями свойств в пределах данного металла (например путем его отравления), но может быть прослежена и при переходе от одного металла к другому. Так например, уже давно со времени работ Тафеля⁴ известно, что расположение металлов в порядке возрастающей электрокаталитической гидрогенизационной активности (это же соответствует и их расположению по величине катодного перенапряжения) как раз соответствует их расположению в порядке падающей нормальной каталитической активности:



Эта перевернутость рядов нормальной и электрокаталитической активности металлов становится вполне понятной с точки зрения теории перенапряжения, развитой Кобозевым и Некрасовым⁵, согласно которой катодное перенапряжение на металле тем больше, чем меньше энергия связи водорода ψ_H .

Таким образом написанный ряд есть ряд падения величины ψ_H , а следовательно, он и должен соответствовать падению нормальной каталитической активности и росту электрокаталитической активности металлов.

Установленный в настоящем исследовании активирующий эффект ядов на электрокатализ есть собственно подтверждение в пределах данного металла той зависимости, которая наблюдается для ряда металлов. Отметим здесь же, что симбатность между катодным перенапряжением и электрокаталитической активностью здесь также остается в силе: отравление никеля ртутью (табл. 1) повышает и процент восстановления и потенциал катода.

В связи с механизмом найденного нами явления особый интерес представляет вопрос о том, происходит ли усиление электровосстановления только на участках, непосредственно покрытых ядом (Hg, As), или же, как мы это предполагали при аналогичном активировании электродиффузии, действие яда распространяется и на соседние элементы поверхности.

К сожалению, гидрирование пиридина осложняется образованием на катоде пленок, препятствующих количественному изучению связи между величиной адсорбции яда и ускорением электрокатализа. Этот

вопрос подвергается нами специальному исследованию в более подходящих условиях. Однако из результатов по активации электровосстановления пиридина мышьяком можно извлечь некоторые данные в пользу второго решения поставленного вопроса: действительно, поскольку мышьяк, высаженный на никеле, очень легко сам гидрируется водородом, то водородные атомы, высаживаемые непосредственно на участки, занятые мышьяком, должны иметь даже меньше шансов прореагировать с пиридином; следовательно, если бы активация ограничивалась пределами участка, занятого самим ядом, то покрытие катода мышьяком скорее должно было бы приводить к понижению, чем к повышению процента гидрогенизации пиридина; поэтому наблюдающееся активирующее действие мышьяка следует приписать повышению интенсивности электрокатализа на участках, непосредственно не экранированных атомами яда.

Москва
Лаборатория неорганического
катализа I МГУ
им. Покровского

Поступило в редакцию
25 ноября 1935 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kobosew u. W. Monblanowa, Acta physicochimica URSS, 1, 611, 1934.
2. Aten u. Zieren, Rec. Trav. chim Pays-Bas, 49, 641, 1930; Aten und Bloeker, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 943, 1931; Алексеев и Сабинина, Журнал общей химии, 56, 560, 1929.
3. Rosemund u. Jordan, Ber., 56, 160, 1925.
4. Tafel, Z. physik. Chem., 34, 20, 1920.
5. Kobosew u. Nekrasow, Z. Electrochem., 36, 68, 1930.