

ДИСКУССИЯ

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова

В статье Багоцкого и Иофа [1] и в «письме в редакцию» Багоцкого, Иофа и Фрумкина [2] по поводу нашей работы [3] по эмиссии атомного и возбужденного водорода с поляризуемых катодов приводится ряд соображений, говорящих, по мнению их авторов, против нашего толкования наблюдаемых фактов.

Основной факт, установленный в наших работах, заключается в том, что индикатор на атомный водород — суспензия вольфрамового ангидрида, приведенная в соприкосновение с поляризуемыми катодами, отмечает появление в катодном пространстве различных количеств атомного водорода, возрастающих вместе с водородным переполяризацией металла.

Если слегка проплатинировать вольфрамовый ангидрид, то он чрезвычайно повышает свою чувствительность к активным формам водорода и начинает чувствовать колебательно-возбужденные формы водорода, генерируемые катодами с низким водородным переполяризацией (например, платиной).

Таким образом, по нашим данным «катодный водород» химически не идентичен обычному водороду, а представляет смесь различных модификаций: нормальных молекул H_2 , возбужденных форм H_2^* и H -атомов, существующих, по видимому, в форме незаряженных оксониевых комплексов, H_3O .

Багоцкий, Иофа и Фрумкин выдвигают ряд возражений, отчасти экспериментального, отчасти общего характера, против такого толкования найденных явлений.

Возражения эти представляются нам совершенно неосновательными. В настоящей заметке мы остановимся на экспериментальных доводах указанных авторов. Их теоретические аргументы будут разобраны особо.

1. Один из опытов, которому эти авторы придают значение веского аргумента, заключается в том, что порошок WO_3 помещался в марлевом мешочке на расстоянии 0,1—0,2 мм от поляризуемого ртутного катода и при этом не наблюдалось восстановления индикатора. Отсюда делается вывод, что никакого атомного водорода вне катода не существует. Нам непонятен замысел подобного опыта: ведь для того, чтобы H -атом дошел от катода до «марлевого мешочка» с WO_3 , ему нужно пробиться приблизительно через миллион молекулярных слоев воды.

Очевидно, что при таких условиях опыта для H -атома нет никаких шансов достигнуть индикатора.

Если авторы возлагали надежду на транспорт H -атомов от катода к индикатору в газовом пузырьке, то это в той же мере неосновательно: время подъема пузырька составляло в этом опыте не менее сотых долей секунды, т. е. в тысячи раз превышало длительность жизни атомного водорода при атмосферном давлении. Но даже если бы каким-либо невероятным путем атомный водород мог сохраниться в пузырьке, то все же остается непонятным, что он мог бы сделать с индикатором, налипнув в виде пузырька на «марлевый мешочек»?

Неубедительность описанного опыта, нам кажется, не требует дальнейших пояснений.

2. Авторы письма ссылаются на опыт Багоцкого и Иофа с восстановлением молекулярным водородом плотно прижатого к платинированной платине вольфрамового ангидрида.

Неясно, чем эти опыты могут помочь авторам в их возражениях против нашей концепции, поскольку условия этих опытов не имеют ничего общего с условиями электровосстановления WO_3 : во-первых, у Багоцкого и Иофа WO_3 плотно прижимался к платинированной платине, что в корне меняет характер эксперимента, во-вторых, восстановление велось в течение нескольких часов против нескольких минут в наших опытах. Опыты Багоцкого и Иофа показывают только одно: что WO_3 термодинамически способен восстанавливаться молекулярным водородом при длительном и плотном контакте с катализатором — платинированной платиной.

Здесь нет ничего необычного: хорошо известно, что ряд веществ, например, этиленовые углеводороды, способны гидрироваться молекулярным водородом только с помощью катализаторов, а атомным водородом гидрируются без катализатора, в гомогенной фазе.

Очевидно, то же самое имеет место и при восстановлении WO_3 .

3. Следующая группа возражений Багоцкого, Иофа и Фрумкина сводится к тому, что WO_3 является полупроводником и что его восстановление на разных катодах есть

результат простой передачи катодного потенциала индикатору за счет его электронной проводимости, т. е. является переходом электронов, которые его и восстанавливают до низшей ступени окисления (W_2O_3).

Здесь можно было бы привести ряд возражений по поводу самой постановки опытов, которыми указанные авторы пытаются аргументировать этот механизм восстановления WO_3 ; но поставленные нами опыты, как нам кажется, обладают убедительностью, делающей излишней подобное обсуждение деталей.

Опыты эти следующие:

1. Была приготовлена суспензия оксалата кальция $Ca(COO)_2$ и испытана на катодное восстановление в растворе хлористого кальция*. В этой среде оксалат совершенно не растворим, как это было установлено специальными опытами.

Изучение электрогидрирования этой суспензии показало, что она совершенно не восстанавливается на электродах с низким перенапряжением (например Pt) и заметно (на 10—20%) гидрируется на амальгмированном свинцовом катоде. По данным Н. А. Изгарышева и И. И. Аримовой [4], из которых мы исходили при постановке этих опытов, аналогично ведет себя и сама щавелевая кислота. При этом восстановление идет до глиоксиловой кислоты или соответствующей соли.

Неудобством системы «оксалат кальция — хлористый кальций» является отложение извести на катоде и отсюда невозможность длительно вести опыт. Но для наших целей это обстоятельство не имело значения.

Таким образом в суспензиях оксалата кальция мы имеем нерастворимый и лишенный электронной проводимости акцентор катодного водорода; при этом оказывается, что это вещество, как и WO_3 , способно акцентировать водород именно с катодов с высоким перенапряжением (Pb — Hg) и индифферентно к катодам с низким перенапряжением (Pt).

Очевидно, что представление Фрумкина и его сотрудников о простой передаче потенциала суспензии явно не удовлетворяет описанному опыту.

Представление же об эмиссии атомного водорода с катодов высокого перенапряжения хорошо объясняет и эти данные.

2. Готовилась суспензия пиролюзита в сернокислотном растворе. Пиролюзит — классический полупроводник. Его электронная проводимость, по нашей ориентировочной оценке (сравнивались образцы, примерно, одинаковой степени прессовки), приблизительно вдвое больше, чем у WO_3 .

Изучение суспензии MnO_2 показало, что в изученных условиях она совершенно не восстанавливается ни на одном из катодов — от платины до амальгмированного свинца.

Этот опыт ясно показывает, что наличие электронной проводимости у окисла (с окислительным потенциалом значительно большим, чем у WO_3) совершенно недостаточно, чтобы вызвать электровосстановление его суспензии даже на катодах с высоким перенапряжением.

Конечно, если плотно припрессовать MnO_2 к катоду (вроде того, как это делается в элементах Лекланше), то безусловно можно добиться разрядки на нем H_3O^{+} -ионов и его восстановления.

Но подобная постановка эксперимента не имеет ничего общего с механизмом восстановления свободных частиц суспензии.

Приведенные две серии опытов ясно обнаруживают, что наличие электронной проводимости само по себе не обеспечивает электровосстановления суспендированных частиц окисла, а отсутствие этой проводимости не препятствует этому электровосстановлению.

Таким образом, представление Фрумкина с сотрудниками о механизме электровосстановления WO_3 , как о передаче катодного потенциала за счет электронной проводимости, стоит в противоречии с фактами.

Концепция же об эмиссии Н-атомов с поляризуемых катодов естественно объясняет найденные явления и дает правильное объяснение фундаментальной связи между электровосстановлением, перенапряжением и энергией связи «Н-атом — катод».

Лаборатория катализа и газовой
электрохимии Московского госуд. универ-
ситета им. Ломоносова

Кафедра химии 2-го Московского
медицинского ин-та

Поступила
18. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, **53**, 5, 1946.
2. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. Журн. физ. хим., **21**, 241, 1947.
3. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Z. f. Elektroch., **8**, 592, 1930; Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова, Журн. физ. хим., **20**, 653, 1946.
4. Н. А. Изгарышев и К. И. Аримова, ДАН, **57**, 1, 45 1947.

* В кислых растворах оксалат кальция оказался несколько растворимым.