

Доклад А. Н. Фрумкина.

К теории действия промоторов.

Работы ряда исследователей, в особенности, Варбурга и Рай-
инга, привели к созданию теории, согласно которой на поверхно-
сти гетерогенных катализаторов сложного состава существуют раз-
личные участки, обладающие весьма различной каталитической
способностью. При этом предполагается, что различные части по-
верхности катализатора действуют независимо друг от друга, так,
напр., вводя в уголь железо и азот, мы получаем, согласно этой
теории, очень активные участки, содержащие С, Fe и N; в осталь-
ном же, поверхность угля остается неизменной. Не имея оснований
утверждать, что эта теория вообще неправильна, я должен ука-
зать, однако, на некоторые факты, из которых следует, что введе-
ние небольших количеств какого-нибудь постороннего вещества в
поверхность твердого тела может оказать влияние и на свойства
всей поверхности, а не только какой-нибудь небольшой ее части.

Работы Бартеля и Миллера, подтвержденные также
Огава и Кольтгофом, показали, что активированный при
высокой температуре беззольный уголь обладает способностью
презвычайно энергично адсорбировать кислоты, которые погло-
щаются им даже из нейтральных или слабо-щелочных растворов
солей, но совершенно не адсорбирует щелочей. Исследования,
выполненные в институте им. Карпова мною и А. А. Донде,
а, в особенности, Б. П. Брунсом и Р. Х. Бурштейн,
выяснили, что эти избирательные адсорбционные свойства угля
связаны с наличием на поверхности угля кислорода.

Активированный уголь, согласно этому толкованию, ведет себя
в атмосфере воздуха или кислорода как кислородный электрод, ко-
торый посылает в раствор ионы OH^- (или принимает из раствора
ионы H^+) и заряжается при этом положительно; положительно за-
ряженная поверхность угля притягивает из раствора анионы, так
что, в общем, наблюдается адсорбция кислоты. Если уголь, кото-
рый был в соприкосновении с окислительной атмосферой, поме-
стить затем в атмосферу водорода, то адсорбционные свойства его
меняются весьма мало; правда, количество кислоты, которое адсор-
бируется в атмосфере водорода, несколько меньше того, которое
адсорбируется на воздухе, но адсорбции щелочи не наблюдается
и в этом случае; иначе говоря, поверхность угля не перезаряжа-
ется водородом. Однако, если ввести в уголь некоторое количество

платины (после активации уголь смачивается раствором PtCl_4 и затем прокаливается в струе H_2 при 1000°), то уголь приобретает способность перезаряжаться в атмосфере водорода. Будучи помещен в атмосферу H_2 , такой „платинированный уголь“ действует, как водородный электрод, который посылает в раствор ионы H^+ и заряжается при этом отрицательно; отрицательно заряженная поверхность угля притягивает из раствора катионы, иначе говоря, происходит адсорбция щелочи, адсорбция же кислоты исчезает. В атмосфере же воздуха такой „платинированный уголь“ адсорбирует, как и не платинированный, кислоту и не адсорбирует щелочи, при чем кислота адсорбируется им в этом случае значительно сильнее, чем неплатинированным углем.

К сожалению, я не могу останавливаться здесь подробнее на истолковании последнего, очень любопытного факта. Эти результаты, которые были установлены исследованием Б. П. Брунса, лучше всего могут быть иллюстрированы нижеследующей таблицей, в которой приведены величины адсорбции кислоты и щелочи углем (в миллиэквивалентах на грамм угля), как функции содержания в нем платины. В этих опытах 0,25 г угля взбалтывались с 10 куб. см HCl или NaOH ; концентрация HCl была 0,0107 норм., концентрация NaOH — 0,0586 норм.

Т а б л и ц а

% Pt	HCl на воздухе	HCl в H_2	NaOH на воздухе	NaOH в H_2
0.00	0,227	0,190	0,00	0,000
0,004	0,298	0,116	0,00	0,000
0,032	0,333	0,048	0,00	0,426
0,16	0,358	0,000	0,00	0,521
0,80	0,376	0,000	0,00	0,557
4,00	0,393	0,000	0,00	0,576
10,00	0,406	0,000	0,00	0,582

Из этих полученных Брунсом данных видно, что уже при содержании Pt , равном 0,16%, адсорбционные свойства всей поверхности угля претерпевают полное изменение. Между тем, если рассчитать, какая поверхность угля может быть покрыта платиной при содержании ее в 0,16%, то мы получаем, при самых оптимальных предположениях (считая, что вся введенная в уголь

платина находится в виде монослоя на его поверхности), значение 0,4 кв. м. в то время, как все методы определения величины поверхности самого угля дают для этих высоко-активных углей значение порядка нескольких сот кв. м. Иначе говоря, несмотря на то, что платина покрывает, в лучшем случае, только несколько сотых % поверхности угля, присутствие ее коренным образом изменяет адсорбционные свойства угля, которые зависят от состояния всей поверхности угля.

В настоящее время нельзя еще сказать, каким образом проявляется при этом действие платины на всей поверхности. Возможно, что платиновые центры действуют в качестве маленьких водородных электродов, которые навязывают свой потенциал всей поверхности угля, подобно тому, как маленькая цинковая палочка может навязать свой потенциал большому угольному электроду, с которым она приведена в соприкосновение в каком-нибудь растворе.

В этом случае, возможность такого эффекта оказывается связанной с наличием металлической проводимости у угля. Возможно однако, что платиновые центры действуют и иначе, проявляя себя в качестве катализаторов, при реакции между газообразным водородом и кислородом, адсорбированным на угле; как бы то ни было, несомненно, что в изученном нами случае наличие определенного количества платиновых центров на поверхности угля приводит к тому результату, что состояние всей поверхности угля во время какой-нибудь реакции, в которой уголь будет играть роль катализатора, должно отличаться от состояния находящейся в тех же условиях поверхности угля, не содержащего платины.