

# О СОСТОЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА И О ДЕЙ- СТВИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

А. Фрумкин, О. Зарубина и С. Левина

265  
102

В прежних работах одним из нас<sup>1</sup> было показано, что при нанесении платины на уголь происходит значительно более сильное изменение свойств его поверхности, чем это можно было предположить, судя по величине, той части поверхности, которая покрыта платиной. Это изменение не обуславливается тем, что при нанесении небольших количеств платины на остающейся в общем неизменной поверхности угля появляются отдельные участки, обладающие свойствами платинированного угля, а наоборот мы наблюдаем постепенное изменение свойств всей поверхности угля. Доказательством этого служит поведение насыщенного кислородом угля в атмосфере водорода.

Насыщенный кислородом неплатинированный уголь при комнатной температуре не восстанавливается водородом и в смысле адсорбционных свойств ведет себя в присутствии водорода так же, как в атмосфере кислорода, т. е. из водных растворов адсорбирует кислоту, но не основание, даже если раствор имеет слабо щелочную реакцию.<sup>2</sup>

При нанесении более значительных количеств платины получается уголь, который в присутствии водорода приобретает водородный потенциал (кислород, насыщающий уголь, восстанавливается водородом). Подобный уголь обладает адсорбционными свойствами противоположного характера, а именно—он адсорбирует основания и не адсорбирует кислоты, даже из слабо кислых растворов<sup>3</sup>. В первую очередь можно было бы предположить, что у угля с небольшим содержанием платины, часть

<sup>1</sup> Брунс и Фрумкин. Z. f. phys. Chem. (A) 141, 152, (1929) и в особенности Фрумкин. К теории действия промоторов. Доклад на 8-й физико-химической конференции в Ленинграде (май 1928 г.). Напечатано в сборнике „Катализ“. НХТИ. Ленинград (1930).

<sup>2</sup> Брунс и Фрумкин, loc. cit. и Z. f. phys. Chem. (A) 47, 125 (1930); Фрумкин. Kolloidzeitschrift, 51, 123 (1930).

<sup>3</sup> В данном случае мы ограничиваемся рассмотрением лишь сравнительно разбавленных растворов, оставляя в стороне совершенно отличные по своей природе адсорбционные явления, наблюдаемые с кислотами более сильных концентраций (ср. Бурштейн, Фрумкин и Лавровская, Z. f. phys. Chem. (A) 150, 421 (1930).

поверхности ведет себя как поверхность платинированного угля, а остальная часть, как поверхность неплатинированного. Если бы подобное предположение было правильным, то уголь, после нанесения на него небольшого количества платины, должен был бы в той же мере повысить свою способность к адсорбции щелочи в атмосфере водорода, в какой у него происходит понижение адсорбции кислоты. Этот вывод не находит подтверждения на опыте.

Так например из работы Брунса и Фрумкина<sup>1</sup> следует, что уголь с содержанием платины в 0,004% в присутствии водорода адсорбирует из кислого раствора лишь 60% того количества кислоты, которое в аналогичных условиях адсорбирует неплатинированный уголь. Можно было бы ожидать, что из щелочного раствора будет иметь место адсорбция 40% количества щелочи адсорбируемой углем с более значительной платинировкой. На самом же деле адсорбция щелочи равна нулю. Эти явления могут быть объяснены без труда, если предположить, что нанесение платины вызывает постепенный сдвиг потенциала всей поверхности угля.

Из тех адсорбционных явлений, которые наблюдаются у неплатинированного, насыщенного кислородом угля в атмосфере водорода следует, что такой уголь как в кислом, так и слабо щелочном растворе несет положительный заряд, характерный для кислородной обкладки. При нанесении платины понижается абсолютная величина заряда, как это видно по уменьшению адсорбции кислоты; знак заряда все же остается положительным. Уголь с несколько большим содержанием платины сохраняет еще положительный заряд в кислых растворах, но в щелочных растворах под влиянием водорода приобретает уже отрицательный заряд (в цитированной ниже работе это наблюдалось у угля с 0,032% Pt). В соответствии с этим подобный уголь адсорбирует в атмосфере водорода как кислоту из кислого раствора, так и основание из щелочного. При введении еще больших количеств платины получается наконец уголь, у которого в атмосфере водорода потенциал настолько сильно сдвинут в отрицательную сторону, что заряд становится отрицательным также и в кислом растворе. Подобный уголь независимо от pH раствора, адсорбирует только щелочь, а отнюдь не кислоту (с ограничением, приведенным выше).

Таким образом адсорбционные явления на платинированном угле легко объясняются, если исходить из того положения, что свойства всей поверхности угля испытывают постепенное изменение при возрастающем содержании платины. Однако из описанных опытов нельзя сделать количественных выводов о распределении зарядов на поверхности слабо платинированного угля, так как мы а priori не можем утверждать, что конечные состояния насыщенной кислородом поверхности угля в атмосфере водорода идентичны как в кислом, так и в щелочном растворе. Например возможно, что уголь с незначительным содержанием платины под действием водорода в кислом растворе восстанавливается сильнее, нежели в ще-

лочном. В подобном случае из наблюдаемых нами свойств такого угля нельзя сделать однозначных выводов о характере влияния платиновых центров на поверхность угля.

Чтобы выяснить этот вопрос, мы решили исследовать адсорбцию растворов нейтральных солей при различном содержании платины на угле. Мы руководствовались следующими соображениями. Неплатинированный, насыщенный кислородом уголь адсорбирует кислоту из раствора нейтральной соли также и в присутствии водорода, причем раствор становится щелочным (положительный заряд поверхности). Подобная адсорбция является чисто гидролитической, так как щелочь при этом ни в коей мере не адсорбируется. Количество адсорбированных  $\text{Cl}^-$ -ионов (в случае раствора  $\text{NaCl}$ ) эквивалентно количеству появившихся в растворе  $\text{OH}^-$ -ионов (при более высоких концентрациях солей необходимо, однако, учесть также адсорбцию самого растворителя).

Уголь со сравнительно большим содержанием платины адсорбирует из раствора нейтральной соли только основание, в результате чего раствор подкисляется; концентрация  $\text{Cl}^-$ -ионов остается неизменной (отрицательный заряд поверхности угля). Путем соответствующего подбора содержания платины удастся приготовить уголь, который занимает среднее положение между двумя описанными крайними; такой уголь не изменяет нейтральной реакции раствора. Тут возможны два случая.

Во-первых, на поверхности подобного угля может иметься одинаковое число как положительно, так и отрицательно заряженных участков. Такой уголь должен адсорбировать равные количества кислоты и щелочи; реакция раствора останется неизменной, но при этом должна произойти заметная молекулярная адсорбция соли.

Во-вторых, заряд всей поверхности угля может практически равняться нулю; при этом условии на поверхности угля адсорбция вовсе не происходит, и концентрация раствора остается без изменения. В общем можно утверждать, что если различные участки на поверхности угля имеют разные знаки заряда, то в переходной области наряду с гидролитической адсорбцией должна наблюдаться также и молекулярная. Если же из двух ионов, входящих в состав соли, постоянно адсорбируется только какой-либо один, то это свидетельствует о том, что поверхность угля во всех своих точках имеет одинаковый электрический потенциал.

Как видно из табл. 1 (рис. 1), опытные данные говорят в пользу второго предположения. До тех пор пока содержание платины настолько мало, что уголь еще адсорбирует кислоту, количество поглощенных  $\text{Cl}^-$ -ионов и  $\text{OH}^-$ -ионов строго эквивалентно. Уголь не адсорбирует совершенно  $\text{Na}^+$ -ионов, и в соответствии с этим поверхность угля не имеет отрицательно заряженных участков. Если же содержание платины превышает известный предел, то уголь начинает адсорбировать щелочь; одновременно с этим совершенно исчезает адсорбция  $\text{Cl}^-$ -ионов. Вся угольная поверхность заряжена отрицательно. В описываемых опытах 1 г насыщен-

<sup>1</sup> Loc. cit, стр. 148. Подобные опыты были впоследствии поставлены также Брунсом и Зарубиной, причем было определено значительно большее количество точек. Результаты этих опытов полностью подтверждают данные Брунса и Фрумкина.

ного кислородом угля встряхивался в течение 3 час. с 10 см<sup>3</sup> 0,01 норм раствора NaCl при пропускании водорода. Весьма вероятно, что состояние, которое таким путем достигается, не соответствует действительному равновесию и что при более продолжительном встряхивании потенциал сдвигается в водородную сторону. Это обстоятельство однако не имеет значения для наших дальнейших выводов. По окончании встряхивания раствор отделяется от угля, и путем титрования определялась его щелочность или кислотность. Количество Cl<sup>-</sup>-ионов в растворе измерялось потенциометрически (титрованием 0,01 норм. раствором AgNO<sub>3</sub>). Начальная концентрация раствора NaCl была взята низкой (0,01 норм.), чтобы по возможности уменьшить эффект адсорбции растворителя.

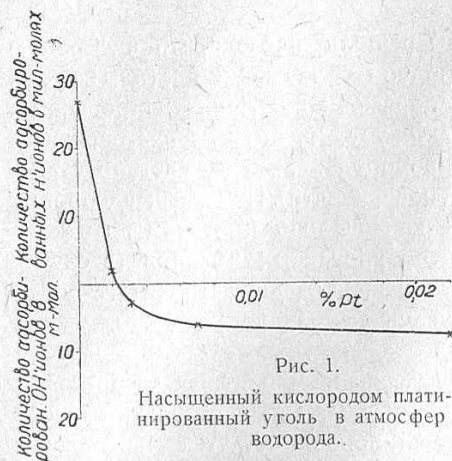


Рис. 1.

Насыщенный кислородом платинированный уголь в атмосфере водорода.

ТАБЛИЦА 1

| Проц. Pt | Количество H-ионов в миллимолях, адсорбированное 1 г угля | Количество Cl-ионов в миллимолях, адсорбированное 1 г угля |
|----------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0,000    | 0,027                                                     | 0,026                                                      |
| 0,002    | 0,002                                                     | 0,002                                                      |
| 0,003    | — 0,003 <sup>1</sup>                                      | 0,000                                                      |
| 0,005    | — 0,006                                                   | 0,000                                                      |
| 0,020    | — 0,008                                                   | 0,000                                                      |

Концентрация Pt в переходной точке, т. е. при перемене знака заряда угольной поверхности, лежит между 0,002 и 0,003%. Если предположить, что все наличное количество платины распределено по поверхности угля в виде мономолекулярного слоя, то и при этом условии платина покрывает не более 0,002% всей поверхности<sup>2</sup> и все же, как это видно из данных табл. 1, поверхность угля имеет во всех своих точках одинаковый потенциал. На самом деле платина занимает, вероятно, еще меньшую долю поверхности угля, так как в случае более высоких концентраций платины было показано, что она имеет явно кристаллическую структуру. По нашей просьбе, в рентгеновской лаборатории института были произведены снимки (по методу Debye'я и Scherrer'a) угля, содержащего 1% Pt.<sup>3</sup> Уголь был приготовлен по тому же способу, что и для описанных

<sup>1</sup> Знак минус обозначает увеличение количества H<sup>+</sup>-ионов или уменьшение количества OH<sup>-</sup>-ионов.

<sup>2</sup> Ср. Брунс и Фрумкин. Z. f. phys. Chem. 141, 152 (1929).

<sup>3</sup> За снимки приносим благодарность руководителю рентгеновской лаборатории проф. А. И. Рабиновичу.

адсорбционных опытов. Снимки дали вполне отчетливую линейную диаграмму, в то время как у неплатинированного угля получились лишь расплывчатые полосы. Для сравнения был произведен рентгеновский снимок платиновой черни, полученной действием магния на водный раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Линия на диаграммах платиновой черни и платинированного угля оказались идентичными.

Наблюдаемый нами на опыте факт, что в присутствии ничтожных количеств Pt происходит равномерное изменение всей поверхности угля, может получить различное истолкование. В настоящее время вряд ли возможно с уверенностью решить, имеет ли тут место электрохимический процесс или же увеличение сферы действия активных центров обуславливается каким-либо иным механизмом. Во всяком случае, казалось бы, что описанные опыты дают основание высказать следующие предположения для общего случая реакции, протекающей на поверхности смешанного катализатора. Представим себе гетерогенный катализатор с поверхностью S<sub>1</sub> и обозначим энергию активации какой-либо определенной реакции в поверхностном слое через W<sub>1</sub>, тогда величина скорости будет опреде-

ляться выражением  $S_1 e^{-\frac{W_1}{RT}}$ . Если мы нанесем на поверхность катализатора активные центры, которые займут часть поверхности S<sub>2</sub> (S<sub>2</sub> << S<sub>1</sub>) и при этом будем считать, что реакция с энергией активации W<sub>1</sub> (W<sub>2</sub> < W<sub>1</sub>) протекает у этих центров, то в таком случае по обще-

принятым представлениям величину  $S_1 e^{-\frac{W_1}{RT}}$  нужно заменить величиной  $S_1 e^{-\frac{W_1}{RT}} + S_2 e^{-\frac{W_2}{RT}}$ . Результаты наших исследований дают однако повод считаться и с другой возможностью, а именно константа скорости реакции может в некоторых случаях повидимому определяться и выражением вида  $S_1 e^{-\frac{W}{RT}}$ , где W варьирует в пределах от W<sub>1</sub> до W<sub>2</sub> в зависимости от отношения S<sub>2</sub>:S<sub>1</sub>.<sup>2</sup>

Во всяком случае распространение действия платиновых центров на всю поверхность катализатора стоит в теснейшей связи с природой того субстрата, на котором они находятся: так например свойства платинированного силикагеля в этом смысле коренным образом отличаются от платинированного угля. Адсорбция водных растворов электролитов платинированным силикагелем не зависит от газового заряда; потенциал платиновых центров таким образом не влияет на остальную поверхность силикагеля (неопубликованные опыты М. Ваньян).

Нанесение возрастающих количеств платины на угольную поверхность не является единственным способом для осуществления постепенного перехода от положительно заряженного угля к отрицательному. Другая

<sup>1</sup> Тут следует указать на данные Ward'a (Rideal. Surface Chemistry (1930), стр. 236), согласно которым теплота адсорбции на свежеприготовленной поверхности меди имеет значительно большую величину, чем на старой поверхности не только у активных центров, но во всех ее точках.

возможность состоит в действии смесей  $H_2 + O_2$  на платинированный уголь. Смоченный водой платинированный уголь катализирует соединение гремучего газа при комнатной температуре. В настоящее время одним из нас ведется исследование зависимости кинетики этой реакции от степени платинировки угля и состава раствора; о результатах и методике этих опытов будет сообщено позже. Здесь мы ограничимся лишь некоторыми данными, относящимися к состоянию поверхности платинированного угля в смесях  $H_2 + O_2$  различного состава (см. также рис. 2).

ТАБЛИЦА 2

1 г угля с 0,5% Pt в 10 см<sup>3</sup> 0,01 норм. раствора NaCl

| Состав газовой смеси              | Колич. Н <sup>+</sup> -ионов в миллимолях, адсорбированное 1 г угля | Заряд на угле        | Колич. Cl <sup>-</sup> -ионов в миллимолях, адсорбированное 1 г угля |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------|
| O <sub>2</sub>                    | 0,027                                                               | Положительный        | 0,025                                                                |
| 3O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> | 0,020                                                               | „                    | 0,018                                                                |
| O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>  | 0,0                                                                 | Нулевой <sup>1</sup> | —0,002                                                               |
| O <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub>  | —0,020 (адсорбция OH <sup>-</sup> -ионов)                           | Отрицательный        | —0,003                                                               |
| H <sub>2</sub>                    | —0,025                                                              | „                    | —0,003                                                               |

Из табл. 2 явствует, что наблюдаемый в атмосфере гремучего газа нулевой заряд (рис. 2) не есть результат сосуществования одинакового

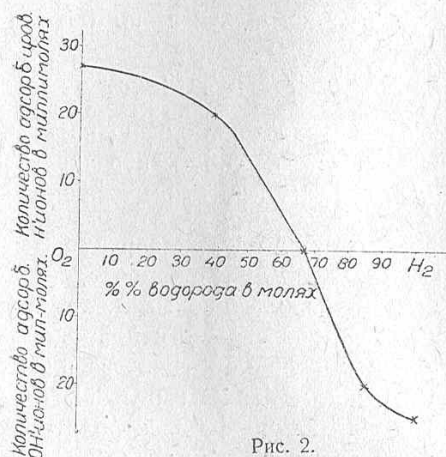


Рис. 2.

Платинированный уголь в смесях кислорода и водорода.

числа положительно и отрицательно заряженных участков на поверхности угля. Действительно, в этом случае в нейтральной точке должна была бы иметь место молекулярная адсорбция растворенной соли. Величина этой адсорбции составляла бы около половины той, которая наблюдается у угля, заряженного только кислородом или только водородом. Концентрация Cl<sup>-</sup>-ионов при этом должна была бы уменьшиться приблизительно на 12%. На самом же деле происходит некоторое увеличение количества Cl<sup>-</sup>-ионов, обусловливаемое адсорбцией растворителя.<sup>2</sup>

Таким образом мы неизбежно приходим к выводу, что в атмосфере гремучего газа на поверхности угля нет обособленных участков,

<sup>1</sup> С другими углями и при другом содержании платины не всегда наблюдается нулевой заряд именно при стехиометрическом составе смеси  $H_2 + O_2$ , что однако не имеет значения для дальнейших выводов. При вычислении адсорбции в атмосфере гремучего газа вводилась небольшая поправка на разведение, вследствие образование воды во время реакции.

<sup>2</sup> Этот эффект не наблюдается по данным табл. 1. Опыты табл. 2 были в некоторых отношениях уточнены; вероятно также, что в этих опытах уголь был сильнее просушен и адсорбция растворителя оказалась более заметной.

несущих одновременно положительные и отрицательные заряды; напротив поверхностный слой во всех своих точках имеет одинаковый электрический потенциал. В этом смысле явления, наблюдаемые при катализе гремучего газа, совершенно аналогичны тому квази-стационарному состоянию, которое устанавливается на поверхности угля при взаимодействии водорода и адсорбированного на угле кислорода. Поэтому если уж говорить о „локальных элементах“ на поверхности угля, то мы должны их себе представить накоротко замкнутыми. Во всяком случае по этим опытам состояние поверхности угля, являющейся катализатором, представляется значительно более однородным, чем это следовало ожидать в связи с обычными представлениями о механизме гетерогенного катализа.

В заключение необходимо указать на существование третьего пути для перехода от положительно заряженного к отрицательно заряженному углю. А именно если уголь, несущий положительный заряд, нагревать при 400° в токе кислорода, то на поверхности угля образуются кислые группы, как это впервые показали Кройт и де Кадт.<sup>1</sup> Путем варьирования продолжительности нагревания можно, пользуясь этим способом, получить ряд промежуточных состояний. В этом случае, в противоположность описанным нами выше, можно легко показать, что в промежуточных состояниях на поверхности угля одновременно появляются как положительные, так и отрицательные группы; в растворах нейтральных солей у этого угля наблюдается значительная молекулярная адсорбция (неопубликованные опыты Б. Брунса и Э. Поз), что свидетельствует о неоднородности поверхности.

### Выводы

Неплатинированный уголь, несущий кислородный заряд, сохраняет его в атмосфере водорода; платинированный уголь в этих же условиях приобретает водородный потенциал, т. е. становится отрицательно заряженным. При нанесении незначительных количеств платины на поверхность угля можно осуществить постепенный переход между этими двумя крайними случаями. Наблюдения адсорбционных свойств подобного угля в растворах нейтральных солей показывают, что переход от положительно к отрицательно заряженному углю осуществляется так, что заряд всей поверхности переходит от положительных значений к отрицательным, оставаясь при этом во всех точках поверхности одинаковым; появления же отрицательных участков при наличии положительных не наблюдается. Концентрация Pt, которая отвечает нулевому значению заряда, лежала в одной серии опытов между 0,002 и 0,003%; такое количество Pt может покрыть меньше 0,002% поверхности угля. Аналогичные переходные состояния наблюдаются при изучении адсорбционных явлений на платинированном угле в смесях  $H_2 + O_2$  различных составов. В случае угля, содержащего 0,5% Pt в 0,01 норм. растворе NaCl, нулевой заряд наблю-

<sup>1</sup> Kolloidzeitschrift, 47 44 (1929).

дался в стехиометрической смеси кислорода и водорода. В данном случае, адсорбционные свойства угля также свидетельствуют о том, что нулевое значение заряда обуславливается не одновременным появлением положительно и отрицательно заряженных участков, а тем, что поверхность угля, которая при этом катализирует реакцию между водородом и кислородом, во всех своих точках имеет одинаковый потенциал. Мы считаем, что описанные нами опыты имеют некоторое значение для теории гетерогенного катализа.

В заключение выражаем благодарность Б. Брунсу за помощь, оказанную им при постановке части опытов.

Москва, Химический институт им. Л. Я. Карпова, лаборатория физической химии.

Март 1931 г.