

Къ вопросу объ электрокатализѣ.

Д. АЛЕКСѢЕВА.

Каталитическіе процессы, играющіе такую важную роль при реакціяхъ электролитическаго возстановленія и окисленія, можно свести къ двумъ большимъ категоріямъ—процессы, въ которыхъ катализаторомъ служитъ какое нибудь вещество, растворенное въ электролитѣ, и такіе, гдѣ само вещество электрода направляетъ ходъ реакціи въ ту или другую сторону. Къ первымъ относятся многочисленные случаи возстановленія и окисленія въ присутствіи солей церія, ванадія, титана и др., играющихъ роль переносителей кислорода или водорода; детали этихъ процессовъ мы можемъ представить себѣ достаточно ясно. Что же касается до тѣхъ случаевъ, когда ходъ реакціи на электродѣ опредѣляется матеріаломъ электрода, случаевъ, которымъ собственно и должно принадлежать названіе электрокатализа въ тѣсномъ смыслѣ, то должно сознаться, что о механизмѣ реакціи въ этихъ случаяхъ мы почти ничего не знаемъ.

Общая картина электрокаталитическаго процесса для неразрывимаго электрода (unangreifbar) должна представляться намъ такъ, что въ случаѣ катода выдѣляющійся водородъ образуетъ съ металломъ катода рядъ весьма непрочныхъ сплавовъ, распадающихся, возстановляя электролитъ, и тотчасъ же образующихся вновь, а въ случаѣ анода—что послѣдній покрывается на поверхности тончайшими слоями различныхъ окисловъ, распадающихся съ различной быстротой, обладающихъ различной энергіей, но тотчасъ же снова образуемыхъ электролитическимъ кислородомъ. Другими словами, принимается, что вещество электрода играетъ роль катализатора, и съ этой точки зрѣнія, можетъ быть, въ большинствѣ случаевъ мы имѣемъ дѣло не съ электролизомъ, а съ электрокатализомъ.

Въ пользу этого же взгляда служитъ и то, что на ходъ электролитическаго процесса оказываетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ рѣшающее вліяніе прошлая исторія электрода ¹⁾—болѣе или менѣе продолжительная анодная или катодная поляризація, при которой можно предполагать образованіе болѣе значительныхъ количествъ окисей или соотв. водородныхъ сплавовъ.

¹⁾ Фёрстеръ — Ber., 35, [2515] и Фрисснеръ—Zeit. f. Electrochem., 10, [265].

Въ виду того, что экспериментальная повѣрка этого предположенія, т. е. проведеніе чисто химическимъ путемъ той же реакціи, которая совершается на электродѣ при помощи электричества, представляла бы значительный интересъ, мной начаты въ этомъ направленіи работы, изъ которыхъ пока я могу сообщить слѣдующее. Мной было выбрано изученіе анодныхъ процессовъ, и по двумъ причинамъ: во первыхъ изслѣдовать химическое дѣйствіе металлическихъ окисловъ много проще, чѣмъ предполагаемыхъ водородныхъ сплавовъ, а кромѣ того изученіе отношеній этихъ окисловъ можетъ дать новыя данныя къ рѣшенію насущнѣйшаго вопроса о величинѣ кислороднаго потенциала. Я остановился на электродахъ изъ перекиси свинца въ виду определенности этого соединенія и возможности манипулировать съ большими количествами его. Для окисленія былъ взятъ амміакъ въ видѣ сѣрноокислаго аммонія, насыщенные растворы котораго подвергались электролизу съ діафрагмой, причемъ выделяющіеся газы собирались и анализировались.

Не только съ формальной стороны, но и по существу, окисленіе амміака можно разсматривать, какъ послѣдовательное замѣщеніе водородовъ у пяти-атомнаго N гидроксилами ¹⁾. Ис-

ходя изъ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ замѣной одного H на OH, мы имѣемъ

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{NO} \end{array}$ гидроксиламинъ; слѣдующая замѣна даетъ

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ или $(\text{NOH})_2$ —азотноватистую кислоту; дальнѣйшее всту-

пленіе гидроксила дастъ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ —азотистую кис-

¹⁾ Менделѣевъ. Основы Химіи.

лоту; наконецъ, продуктомъ полнаго окисленія будетъ $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ —азотная кислота. Но кромѣ этихъ продуктовъ при окисленіи амміака могутъ получиться еще, какъ результаты смѣшанной анги-

дризации, N_2 —изъ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \text{N} \text{---} \text{H} + \text{OH} \text{---} \text{N} \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, и закись азота

изъ двухъ частицъ $(\text{NOH})_2 : (\text{NOH})_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, что вполне соответствуетъ взгляду на закись азота, какъ на ангидридъ азотно-ватистой кислоты. Эти два продукта ангидризации интересуютъ насъ сейчасъ болѣе всего; остальные я не разсматриваю.

Электролитическимъ окисленіемъ амміака съ самыми разнообразными электродами занимались главнымъ образомъ Э. Мюллеръ съ учениками и потомъ Бильцъ и Траубе, и продуктами окисленія они получали въ растворѣ нитраты и нитриты, а выдѣляющіеся газы состояли изъ смѣси N_2 , NO и NO_2 . Первые же мои опыты съ PbO_2 —электродами дали очень любопытный результатъ: въ электролитѣ не было и слѣдовъ NO'_2 и NO'_3 и соотвѣтственно не выдѣлялось NO и NO_2 ; газы состояли изъ N_2 , O_2 и N_2O . Это показываетъ, что окисленіе амміака не распространяется далѣе

фазы $\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$, ангидридомъ которой является N_2O , и что это

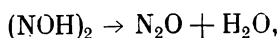
окисленіе проходитъ черезъ промежуточную фазу NH_2OH —гидроксиламина, т. к. выдѣляющійся свободный N_2 можетъ произойти

только изъ реакціи: $\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} \cdot \text{OH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; [возможное

возраженіе, что окисленіе идетъ до нитратовъ и нитритовъ [NH_4NO_3 и NH_4NO_2], которые, тутъ же распадаясь, даютъ N_2 и N_2O , устраняется дальнѣйшими опытами съ окисленіемъ чистаго гидроксиламина]. При опытахъ съ нейтральными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ я получалъ газы, содержащіе смѣсь N_2 , N_2O и O_2 ; кислые растворы не давали вовсе азота, а щелочные, напротивъ, одинъ чистый азотъ; на послѣднемъ фактѣ я особенно останавливаюсь, т. к. ясно, что увеличеніе количества азота въ газахъ служить указаніемъ на преобладаніе образующагося NH_2OH , а не $(\text{NOH})_2$, т. е. на преобладаніе реакціи



надъ реакціей:

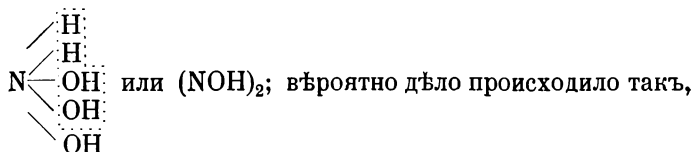


и поэтому всякое обстоятельство, способствующее увеличенію количества гидроксилamina, напр., щелочность раствора и избытокъ NH_3 , будетъ вести за собой увеличеніе $\%$ азота. Слѣдующая таблица содержитъ данныя нѣкоторыхъ опытовъ; количества газовъ даны въ $\%$, I растворъ былъ слабо подкисленъ сѣрной кислотой, II почти $\frac{\text{N}}{\text{I}}$.

	N_2O	N_2	O_2
Нейтральный растворъ	25	10	65
I растворъ, содержащій H_2SO_4 . . .	47	0	53
II » » » . . .	12	0	88
NH_3 —содержащій растворъ	0	100	0

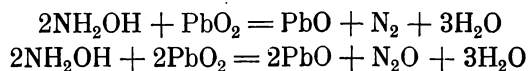
NO'_3 и NO'_2 въ жидкости не находились вовсе, равно какъ не было слѣдовъ NO и NO_2 въ газахъ.

Такимъ образомъ анодъ изъ перекиси свинца обладаетъ свойствомъ почему то не давать амміаку окисляться далѣе фазы



что въ моментъ образованія этой фазы [и даже раньше] вещество анода, PbO_2 , само принимало дѣятельное участіе въ химическомъ процессѣ, результатомъ чего и было образованіе N_2 и N_2O , которые улетаютъ и ускользаютъ отъ дальнѣйшаго окисленія въ нитритъ и нитратъ. Это предположеніе можно повѣрить опытомъ: амміакъ [въ водныхъ растворахъ] не поддается дѣйствию перекиси свинца, но первый продуктъ его окисленія—гидроксилaminъ—окисляется крайне легко.

Реакція PbO_2 и NH_2OH идетъ въ двухъ направленіяхъ:



т. е. избытокъ гидроксилamina влечетъ за собой преимущественное образованіе азота по первой схемѣ, а избытокъ перекиси свинца—образованіе закиси азота. На практикѣ получаютъ смѣси

обоихъ газовъ. Мной былъ конструированъ маленькій аппаратикъ, позволявшій вести реакцію между PbO_2 и NH_2OH въ безвоздушномъ пространствѣ, причемъ растворъ гидроксиламина вливался къ охлажденный до 0° перекиси свинца. Согласно ожиданію болѣе концентрированный растворъ далъ большее количество N_2 . Такъ окисленіе раствора въ 5,3% дало

$$22\% — \text{N}_2\text{O}$$

$$78\% — \text{N}_2$$

а растворъ въ 1,4% далъ

$$30\% — \text{N}_2\text{O}$$

$$70\% — \text{N}_2$$

причемъ—въ растворѣ послѣ реакціи оказались лишь ничтожные слѣды нитрита, не болѣе, чѣмъ сколько образовалось бы при одновременномъ стояніи на воздухѣ раствора гидроксиламина, который, какъ извѣстно, чрезвычайно легко разлагается. NO и NO_2 въ газахъ не оказалось и слѣдовъ.

Эти опыты съ гидроксиламиномъ оказались для меня важны не только въ томъ отношеніи, что исключили возможность объяснить происхожденіе N_2 и N_2O при электролитическомъ окисленіи амміака переходящимъ образованіемъ и распаденіемъ NH_4NO_2 и NH_4NO_3 , но и тѣмъ, что показали, гдѣ въ этомъ окисленіи кончается электрическій и начинается химическій процессъ. Картину, по моему мнѣнію, надо представлять себѣ такъ: при прохожденіи тока выдѣляющійся кислородъ окисляетъ амміакъ лишь до гидроксиламина или лишь частью до $(\text{NOH})_2$; можетъ быть окисленіе пошло бы и дальше, но съ этого момента начинается гораздо болѣе легко идущая реакція между NH_2OH и PbO_2 , дающая N_2 и N_2O въ разныхъ пропорціяхъ и раскисляющая перекись свинца въ окись. Дальнѣйшее прохожденіе тока регенерируетъ перекись свинца и рядомъ съ этимъ вызываетъ опять окисленіе NH_3 въ NH_2OH и т. д. Такимъ образомъ PbO_2 ведетъ себя, какъ типичный катализаторъ, съ той только особенностью, что половина его дѣйствія принадлежитъ химическому, половина электрическому процессу. Другими словами—процессъ выдѣленія N_2 и N_2O на электродахъ изъ перекиси свинца есть типичный электрокаталитическій процессъ.

Въ электрохимической литературѣ имѣется масса данныхъ относительно вліянія вещества электрода на ходъ процесса, болѣе или менѣе систематизированныхъ для случаевъ электролитическаго

возстановленія, причемъ слѣдуетъ имѣть въ виду еще то обстоятельство, что картина явленія можетъ быть очень усложнена перенапряженіемъ, о природѣ котораго мы почти ничего не знаемъ. Что же касается въ частности анодовъ изъ перекиси свинца, то они по своему окисляющему дѣйствию занимаютъ совершенно особое положеніе. Къ фактамъ, сгруппированнымъ у Фёрстера [стр. 450, 492 и др.], относительно ихъ дѣйствія, я могу прибавить мои личныя наблюденія надъ окисленіемъ фосфористой кислоты, которое идетъ только на анодахъ изъ PbO_2 , какъ въ нейтральныхъ, такъ и въ кислыхъ растворахъ, и мышьяковистой кислоты, которая анодами изъ PbO_2 окисляется въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и фосфористая, но кромѣ того въ щелочномъ растворѣ окисляется на платиновыхъ [гладкихъ и платинированныхъ] анодахъ — [щелочность до $3N$ относительно OH' , а растворъ $\frac{1}{5}$ молекулярнаго].

Наши современныя свѣдѣнія объ окисяхъ платины и ихъ химическихъ отношеніяхъ совершенно не могутъ объяснить этого послѣдняго факта, равно какъ и не могутъ дать сколько нибудь детальной картины роли платины, какъ катализатора вообще, но можно надѣяться, что дальнѣйшія изслѣдованія разобьютъ можетъ быть и происходящіе на платиновыхъ анодахъ окислительные процессы на электрическіе и чисто химическіе.

Часть настоящей работы была произведена въ Карлсруэ, въ Физ.-Хим. Институтѣ Политехникума, а часть въ лабораторіи проф. Умова въ Москвѣ, которому и выражаю мою признательность за предоставленіе мнѣ рабочаго мѣста.

Августъ 1909 г.
