

КАТАЛИЗ ГРЕМУЧЕГО ГАЗА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. Левина и Р. Розентретер

Изучение адсорбции электролитов на платинированном угле¹⁻¹⁰ показало, что это есть электрохимический процесс, связанный с образованием двойного электрического слоя на поверхности адсорбента. Наблюдаемая адсорбция зависит от потенциала угля, который определяется, с одной стороны, газовым зарядом, с другой стороны, концентрацией водородных ионов раствора. Относительно роли платины в этих процессах было выяснено¹¹, что система платина — уголь — раствор функционирует как локальный элемент, причем платина сообщает свой потенциал поверхности угля.

По аналогии с адсорбционными опытами естественно было ожидать, что кинетика реакции гремучего газа в растворах электролитов также обуславливается электрохимическими свойствами платинированного угля. В пользу такого предположения говорили работы Гофмана и сотрудников¹²⁻¹⁵, посвященные катализу гремучего газа на Pt, Pd и Ir в растворах кислоты и щелочи. Этими авторами была показана полная аналогия между каталитическими и электрохимическими свойствами катализатора. Одновременно с измерением кинетики реакции они определяли потенциал катализатора против водородного электрода. Для Pt и Pd оказалось, что чем значение потенциала ближе к потенциалу водородного электрода, тем реакция течет быстрее. Во всех работах подчеркивалось также влияние, которое оказывает на течение реакции предварительная обработка катализатора кислородом или водородом, причем первая значительно ускоряла реакцию, вторая замедляла.

Изучение кинетики гремучего газа на платинированном угле ввиду ряда специфических особенностей этого катализатора, связанных, главным

образом, с его сильно развитой поверхностью, открывало перспективы более всестороннего исследования механизма этого процесса. Излагаемая ниже работа содержит ряд результатов, которые, однако, являются еще недостаточно полными и далеко не исчерпывают поставленной задачи.

Экспериментальная часть
и обсуждение результатов

Опыты, проведенные в излагаемой работе, ограничивались только стехиометрической смесью гремучего газа. Наблюдения велись на активированном угле с 0,5% Pt в воде, растворах соляной кислоты, хлористого натрия и едкого натра. Постановка опыта

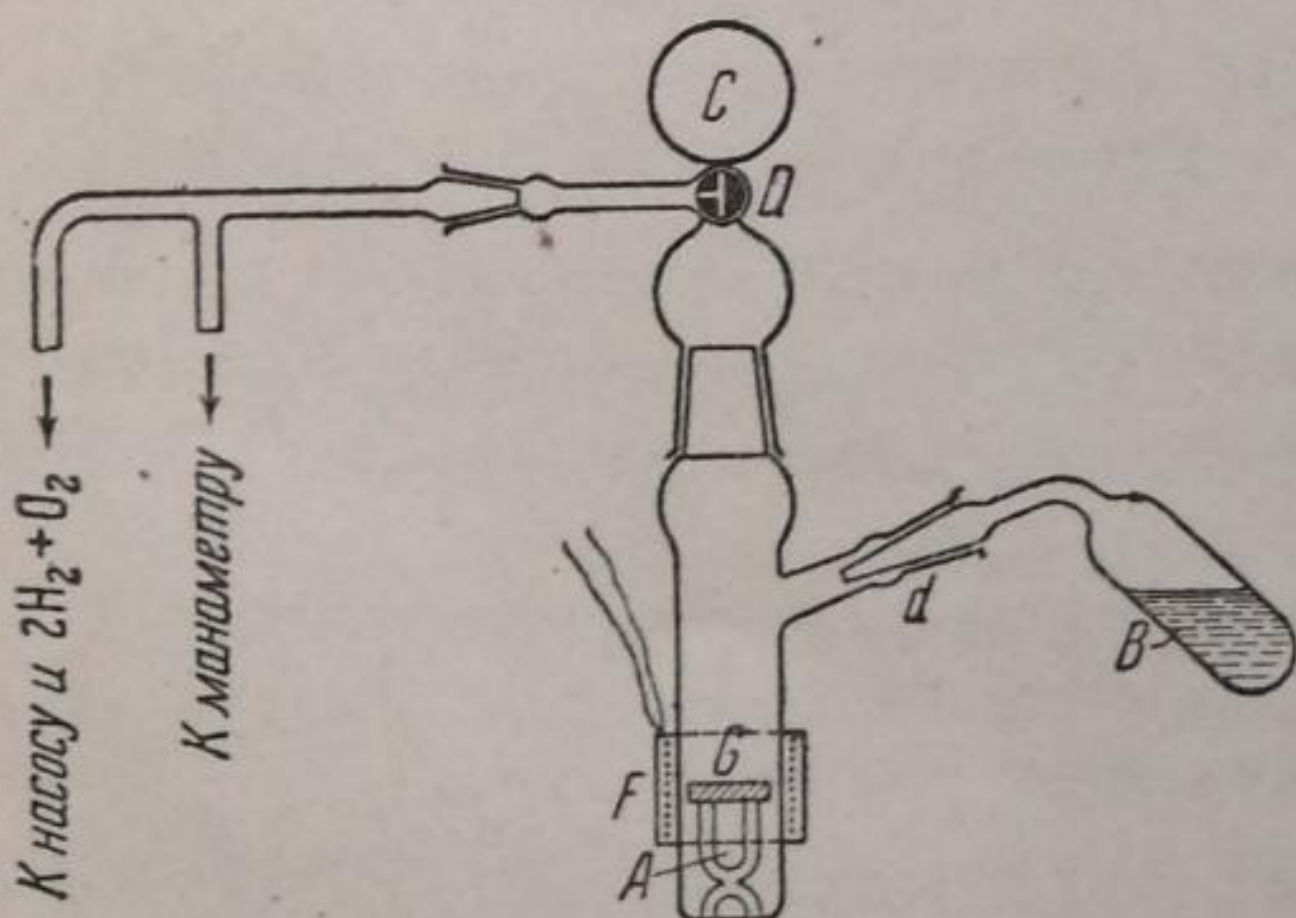


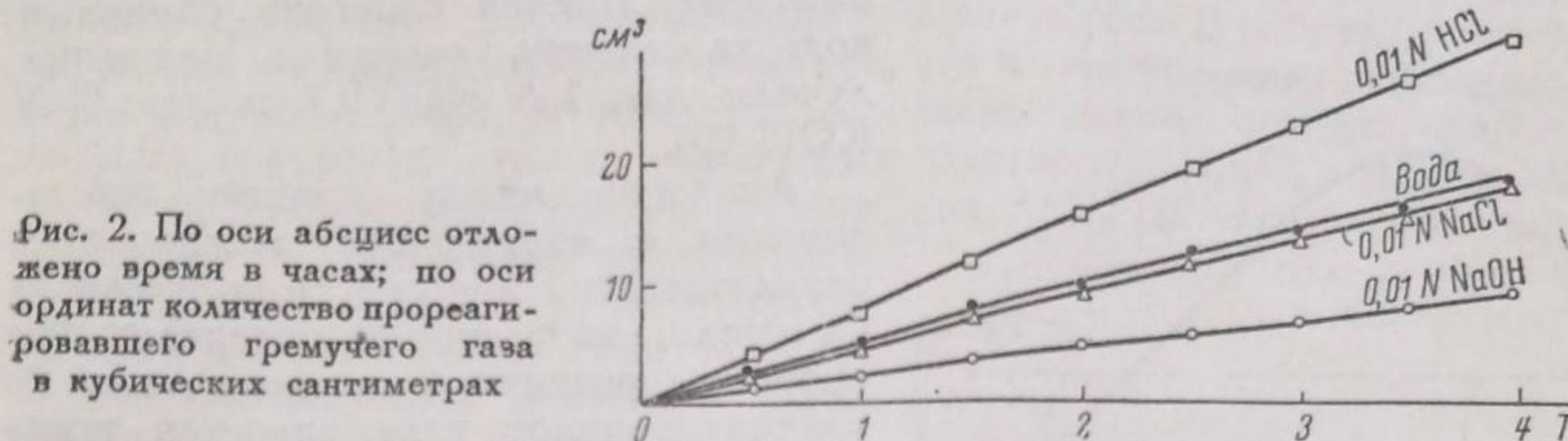
Рис. 1. Прибор для изучения кинетики реакции гремучего газа в растворах электролитов

ясна из рис. 1. В часть прибора A загружалось 0,5 г угля, в отросток B, присоединенный к прибору на шлифе d, наливалось 10 см³ жидкости.

Объем шара C был заранее измерен и служил для определения объема прибора. Перед опытом вся система откачивалась масляным насосом. Затем при закрытом кране

Д система заполнялась гремучим газом до определенного давления с таким расчетом, чтобы при присоединении прибора давление равнялось 200 мм рт. ст. После этого жидкость поворотом шлифа d переливалась из отростка B на уголь и пускалась в ход мешалка G , приводимая в действие находившимся снаружи электромагнитом, который был помещен в герметически запаивную латунную коробку. Поворотом крана D гремучий газ попадал в прибор на уголь, ход реакции изучался по показаниям ртутного манометра. Все измерения производились в термостате.

На рис. 2 представлены результаты опытов в воде, 0,01 N $NaCl$, 0,01 N HCl и 0,01 N $NaOH$.



Кривые, дающие зависимость количества прореагировавшего газа от времени, имеют прямолинейный характер.

Обычно реакция велась при 25°. В растворе 0,01 N $NaCl$ были сделаны измерения также при 17 и 34°. В последнем случае скорость процесса возросла в 1,9 раза. Наблюдаемый температурный эффект настолько велик, что не может быть отнесен за счет увеличения скорости диффузии газа, а обуславливается характером самой реакции.

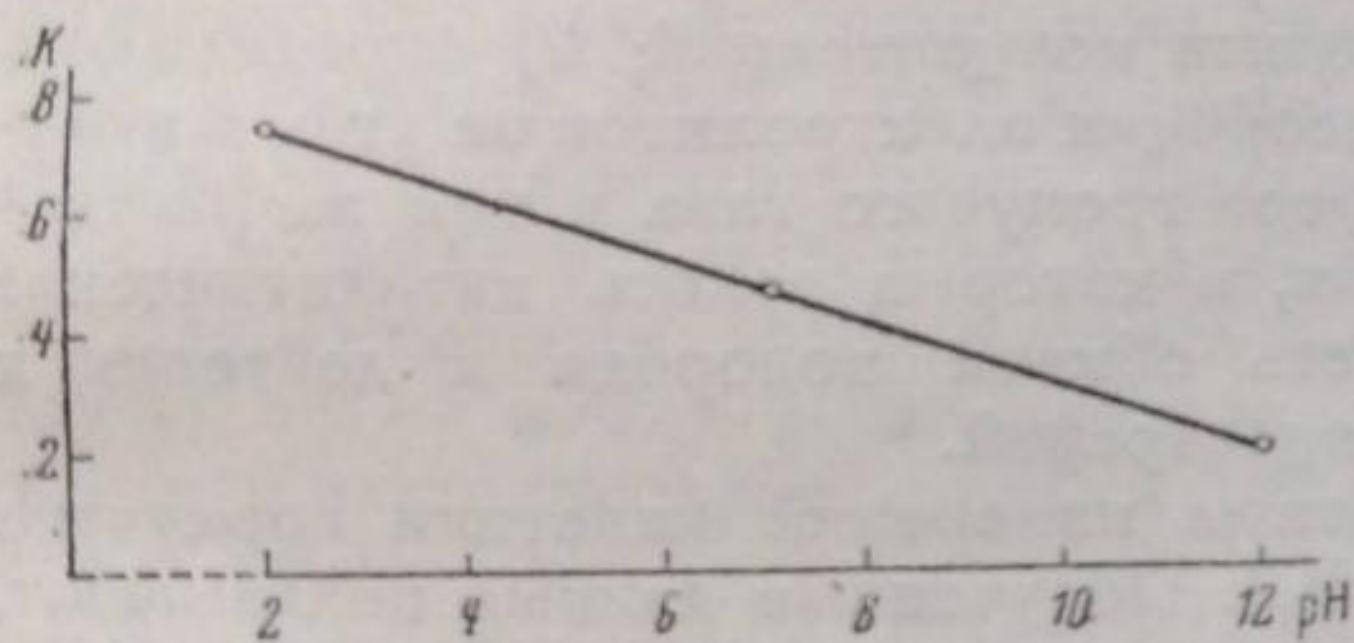
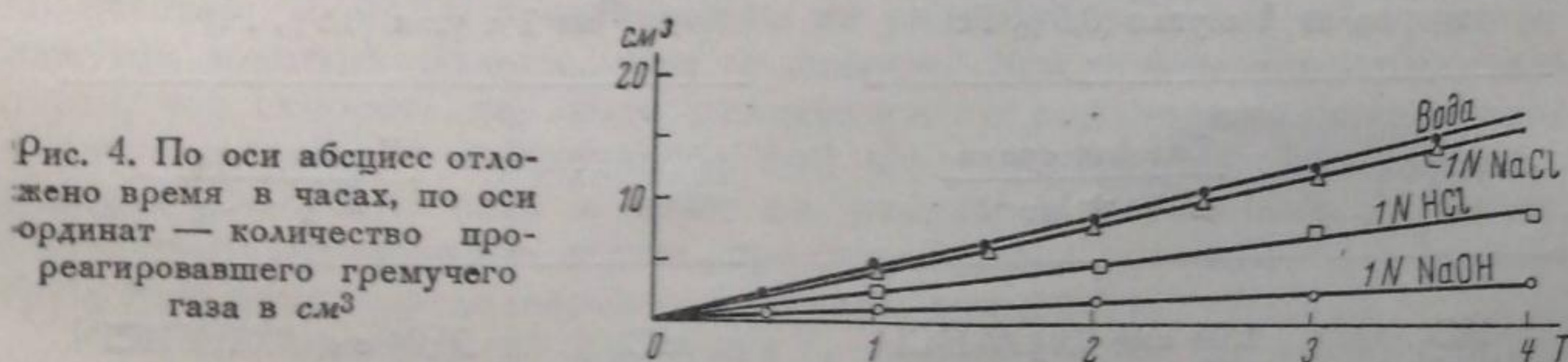


Рис. 3

При повторении реакции гремучего газа на одном и том же образце угля и в том же растворе результаты измерений воспроизводились хорошо. Опыты повторялись по 5—6 раз, и при этом уменьшение скорости реакции не имело места.

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 2, видна следующая зависимость скорости реакции от концентрации водородных

ионов раствора. В 0,01 N HCl скорость реакции наибольшая; в воде и 0,01 N $NaCl$ она, примерно, одинакова и ниже, чем в кислоте. Наконец, в растворе 0,01 N $NaOH$ реакция течет медленнее, чем в воде. На рис. 3 представлена зависимость между pH раствора и скоростью реакции; кривая имеет прямолинейный ход.



Полученные данные свидетельствуют о параллелизме между скоростью реакции и потенциалом, который платинированный уголь принимает в растворах электролитов. Однако, оказалось, что если измерения вести в нормальных растворах тех же электролитов, то скорость реакции оказывается максимальной в воде и $NaCl$, более медленной в кислоте и опять самой медленной в щелочи (рис. 4).

Таким образом, в 1 N HCl реакция оказалась сильно заторможенной по сравнению с $0,01\text{ N HCl}$, что противоречит установленной выше зависимости.

При изучении кинетики обмена между водородом из раствора и газообразным дейтерием на платиновой черни Гориути и Поляни¹⁶ нашли зависимость скорости этого процесса от природы электролитов, аналогичную найденной нами для нормальных растворов. Авторы полагали, что платиновая чернь функционировала в данном случае как водородный электрод. Приняв скорость обмена в воде за единицу, Гориути и Поляни получили для 1 N HCl 0,7 и для $\frac{1}{4}\text{ N KOH}$ 0,4.

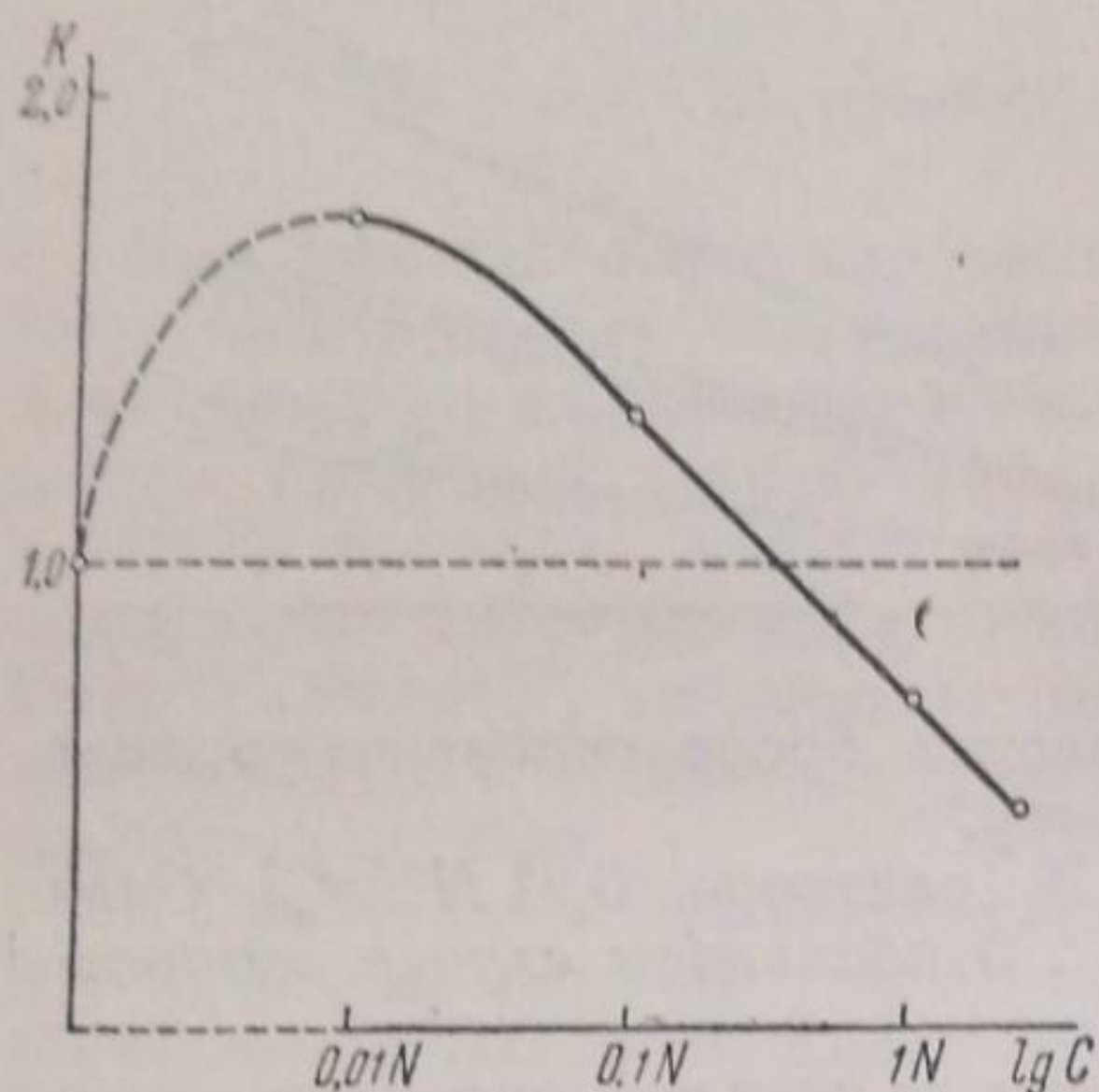


Рис. 5. По оси абсцисс отложены логарифмы концентраций HCl ; по оси ординат сопоставлены скорости реакций, единица соответствует скорости в воде

Аналогия между нашими наблюдениями в нормальных растворах и результатами Гориути и Поляни навела на мысль, что фактором, определяющим скорость реакции гремучего газа на платинированном угле, является поведение водорода, и замедление реакции с повышением концентрации кислоты тоже обусловлено этой же причиной. Для более детального выяснения механизма изучаемой реакции были поставлены опыты в трех направлениях: 1) изучалась скорость реакции гремучего газа в растворах HCl различных концентраций; 2) определялась адсорбция электролитов на угле в атмосфере гремучего газа в тех же растворах, в которых велись каталитические

процессы; 3) исследовалась скорость обмена водорода и дейтерия в растворах кислоты различных концентраций.

На рис. 5 сопоставлены результаты измерений кинетики гремучего газа в $0,01\text{ N}$, $0,1\text{ N}$, 1 N и 2 N HCl . Полученные данные показывают, что максимальная скорость реакции наблюдается в $0,01\text{ N HCl}$; в $0,1\text{ N HCl}$ реакция замедляется, но все же идет быстрее, чем в воде и, наконец, в 1 N и 2 N HCl значительно медленнее, нежели в воде.

Результаты адсорбционных опытов собраны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Адсорбция из сантинормальных растворов на 1 г угля ($0,5\%$ Pt)

Электролит	Газовая среда $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 1)
HCl	$1,04\text{ см}^3$ $0,01\text{ N HCl}$
NaCl	$0,00$
NaOH	$1,85$ „ $0,01\text{ N NaOH}$

Таблица 2

Адсорбция из нормальных растворов на 1 г угля ($0,5\%$ Pt)

Электролит	Газовая среда $2\text{H}_2 + \text{O}_2$
HCl	$50,04\text{ см}^3$ $0,01\text{ N HCl}$
NaCl	$0,00$
NaOH	$4,97$ „ $0,01\text{ N NaOH}$

1) Уголь предварительно обработан кислородом.

Если сопоставить кинетические и адсорбционные опыты в сантинормальных растворах, то при этом получается следующая зависимость — в $0,01\ N\ HCl$ имеет место небольшая адсорбция кислоты ($1,04\ см^3$), и скорость реакции гремучего газа значительно больше, чем в воде; в $0,01\ N\ NaCl$ адсорбция равна нулю, и скорость реакции близка к таковой в воде; наконец, в $0,01\ N\ NaOH$ имеет место адсорбция щелочи ($1,85\ см^3$) и наблюдается замедление реакции гремучего газа¹⁾.

Результаты адсорбции в нормальных растворах показывают значительную адсорбцию кислоты ($50,04\ см^3$) и, как уже отмечалось выше, сильное уменьшение скорости реакции гремучего газа. В работе Бурштейн, Фрумкина и Лавровской⁶ было показано, что в этих условиях наблюдается молекулярная адсорбция кислоты. Согласно нашим опытам скорости реакции гремучего газа в нормальных растворах H_2SO_4 , HCl и HBr относятся между собой соответственно, как $3:1,5:1$. Это также свидетельствует о том, что с увеличением адсорбции кислоты на угле происходит замедление реакции гремучего газа, так как величина адсорбции этих кислот на угле располагается в следующий ряд:⁶ $HBr > HCl > H_2SO_4$.

Однако эти данные недостаточны для того, чтобы полностью объяснить замедление реакции при повышении концентрации кислоты, и это явление остается пока непонятным.

Выше уже высказывалось предположение, что эффект замедления реакции гремучего газа, наблюдаемый с повышением концентрации кислоты, обуславливается поведением водорода.

Для выяснения этого вопроса был изучен обмен между дейтерием и водородом на платинированном угле в $0,01\ N$ и $1\ N\ HCl$.

В часть прибора A , изображенного на рис. 6, наливалось $5\ см^3$ раствора с содержанием дейтерия около 1% . В отросток B насыпалось $0,5\ г$ угля с $0,5\%$ Pt . Объем прибора составлял около $100\ см^3$. Прибор заполнялся водородом, после чего закрывались краны F и G ; прибор снимался со шлифа и при соответствующем наклоне уголь пересыпался в раствор. Прибор помещался в шюттель-аппарат и вся система встряхивалась. Содержание дейтерия перед началом и после опыта измерялось с помощью микропикнометра по методу Гильфиллана и Поляни¹⁷. Результаты предварительных опытов в $0,01\ N$ и $1\ N\ HCl$ показали, что в первом случае количество дейтерия, исчезнувшего из раствора за один и тот же промежуток времени, больше, чем во втором. Эти опыты свидетельствуют о том, что скорость перехода молекулярного водорода из газовой среды в растворы кислот подчиняется той же зависимости, что и кинетика реакции гремучего газа в этих же растворах. Последние опыты подтверждают высказанное выше предположение, что кинетика реакции гремучего газа определяется поведением водорода.

Работы Шлыгина и Фрумкина¹⁸, посвященные изучению емкости платинового электрода, показывают, что на снятие водорода с поверхности платины путем поляризации в кислоте затрачивается меньше

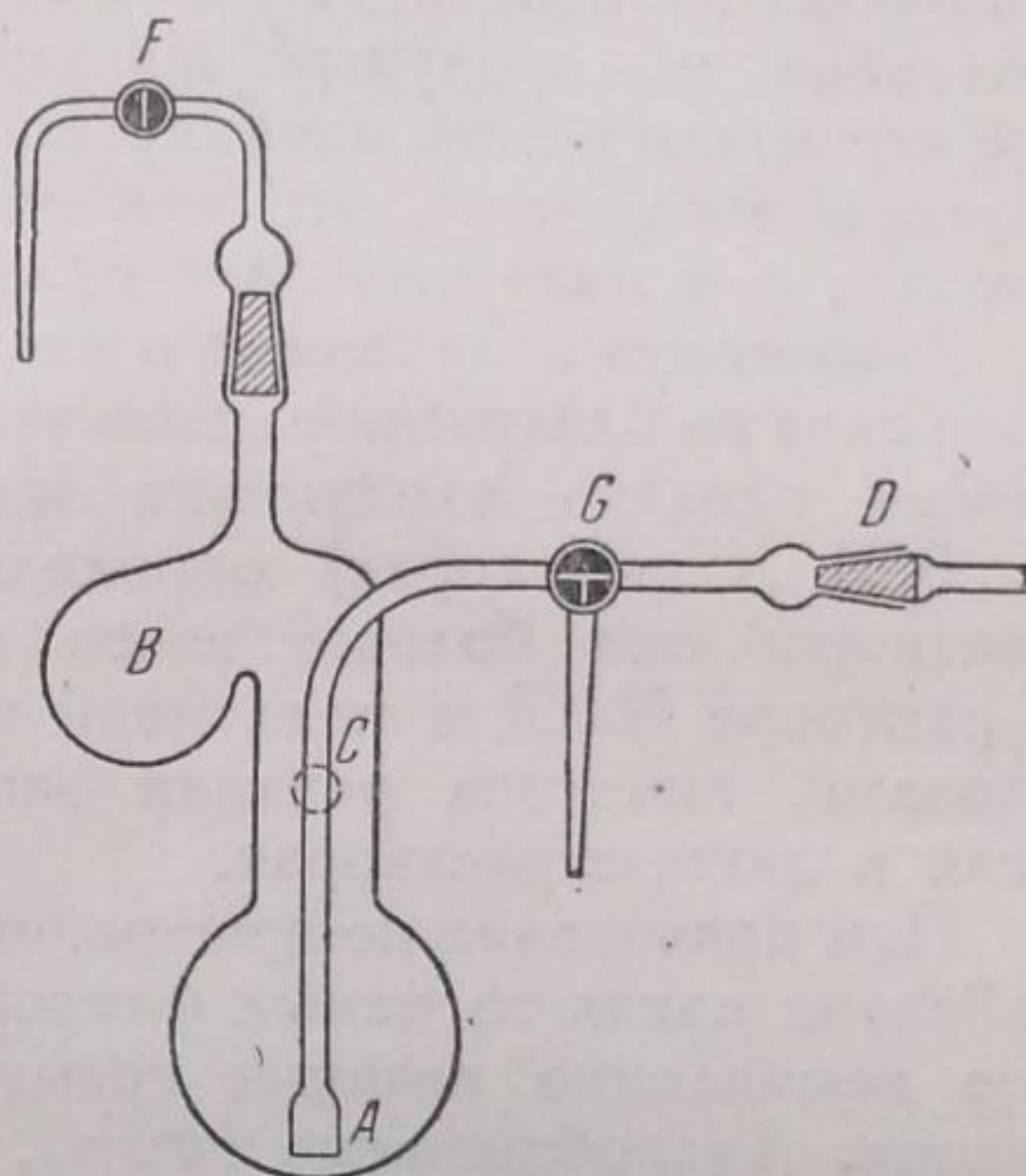


Рис. 6. Прибор для изучения обмена между дейтерием и водородом на угле в растворах электролитов

1) Любопытно, что скорость реакции в $0,01\ N\ NaOH$ и в $1\ N\ HCl$ примерно одинакова. В первом случае наблюдается ионная адсорбция $1,85\ см^3\ NaOH$, а во втором молекулярная адсорбция $50,04\ см^3\ HCl$.

энергии, чем в щелочи. Это явление обусловлено большей энергией связи в щелочи по сравнению с кислотой. Однако, необходимо отметить, что энергия связи водорода с поверхностью, получаемая в той же работе для 0,01 *N* и 1 *N* H_2SO_4 , больше в первом случае, что не согласуется с нашими данными, если подойти к ним с точки зрения энергии связи водорода с поверхностью угля.

Механизм активирования водорода на платиновом электроде изучался в последнее время рядом авторов. Илей и Поляни¹⁹, а также Кэльвин²⁰ для выяснения этого процесса пользовались реакцией обмена между газообразным дейтерием и водородом воды, а также и реакцией паравращения водорода. Илей и Поляни подчеркивают сильное влияние природы электролита на механизм этого процесса. Эти авторы не приходят к определенному выводу, но высказывают предположение, что стадией, определяющей скорость процесса, является расщепление молекул водорода на атомы. Так как это расщепление зависит от природы и рН раствора, то продукты диссоциации испытывают, очевидно, сильное электростатическое влияние со стороны находящихся в растворе ионов. Авторы заключают, что водород фигурирует не в виде гомеоплярных атомов, а в виде атомов в сильно поляризованном состоянии.

Резюмируя полученные в настоящей работе измерения кинетики гремучего газа на платинированном угле в воде и растворах HCl , $NaCl$ и $NaOH$, можно сделать следующие заключения. Скорость изучаемой реакции (в 0,01 *N* растворах) определяется концентрацией водородных ионов раствора; она больше всего в кислоте, несколько медленней в воде и растворе $NaCl$ и медленней всего в растворе 0,01 *N* $NaOH$. Другими словами, кинетика реакции зависит от электрохимического потенциала угля в данных растворах.

При повышении концентрации кислоты на основной процесс налагается действие каких-то новых факторов, в результате чего наблюдается сильное замедление реакции гремучего газа. Природа этих факторов пока неясна. Адсорбционные опыты, проведенные в тех же условиях, не дали определенного ответа.

Если судить по результатам опытов по изучению скорости обмена дейтерия и водорода на платинированном угле в 0,01 *N* и 1 *N* HCl , то можно пока лишь ограничиться заключением, что действие тормозящих реакцию гремучего газа факторов в основном сказывается на поведении водорода

Выводы

1. Изучена кинетика реакции гремучего газа на платинированном угле в воде, 0,01 *N* HCl , 0,01 *N* $NaCl$ и 0,01 *N* $NaOH$, а также в нормальных растворах тех же электролитов.

2. Показано, что скорость процесса находится в линейной зависимости от рН раствора или иначе определяется потенциалом, принимаемым платинированным углем в этих растворах.

3. Кривая зависимости скорости реакции от концентрации в растворах HCl имеет максимум приблизительно в 0,01 *N* растворе HCl , в нормальном растворе HCl эта реакция сильно замедлена.

4. Скорость обмена между газообразным водородом и дейтерием в 0,01 *N* HCl больше, чем в 1 *N* HCl . Этот факт показывает, что замедление реакции гремучего газа с ростом концентрации кислоты объясняется влиянием этого фактора на поведение водорода.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и внимательное отношение при выполнении работы.

Москва
Физико-химический институт им. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
17 января 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Frumkin, Koll. Z., **51**, 123, 1930.
2. Frumkin, Phys. Z. Sow. Un., **4**, 239, 1933.
3. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 141**, 141, 1929.
4. Burstein u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 141**, 219, 1929.
5. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 147**, 125, 1930.
6. Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., **A 150**, 421, 1930.
7. Wassiljev u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 151**, 187, 1930.
8. Frumkin, Lewina u. Zarubina, Z. physik. Chem., **A 155**, 41, 1931.
9. Bruns, Z. physik. Chem., **A 155**, 77, 1931.
10. N. Bach, Koll. Z., **64**, 153, 1933; **64**, 288, 1933.
11. Lewina, Frumkin u. Lunev, Acta Physicochimica URSS, **3**, 397, 1935.
12. Hofman u. Berl, Ber., **53**, 298, 1920.
13. Hofman u. Zipfel, Ber., **55**, 573, 1922.
14. Hofman, Ber., **56**, 1166, 1924.
15. Hofman u. Dolde, Ber., **57**, 1969, 1924.
16. Horiuti a. Polanyi, Nature, **133**, 819, 928, 1933.
17. Gilfillan a. Polanyi, Z. physik. Chem., **A 166**, 255, 1933.
18. Slygin a. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 79, 1935.
19. Eley a. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **32**, 1385, 1936.
20. Calvin, Trans. Farad. Soc., **32**, 1428, 1936.