

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. В.В. КУЙБЫШЕВА.



Р.Г. РОЗЕНТРЕТЕР.

"Скорость реакции гремучего газа на платинированном
угле в растворах электролитов".

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук.



г. Т о м с к.

ТГУ, Химический факультет.

1941 год.

В В Е Д Е Н И Е

Исключительное значение и распространение поверхностных явлений вызывает большой интерес и внимание многих исследователей к этому вопросу. Необходимость глубокого изучения поверхностных явлений, к которым относятся такие процессы, как катализ, адсорбция, электродные процессы, совершенно очевидна.

Скорость химической реакции т.е. изменение количества реагирующего вещества во времени часто имеет решающее значение при использовании той или иной реакции в промышленности. Даже при самых благоприятных конечных выходах реакция не может быть использована на практике, если она протекает слишком медленно, когда не могут быть достаточно использованы ни об'ем аппаратуры, ни исходные материалы. Так напр. эквивалентные количества водорода и кислорода, при комнатной температуре должны реагировать полностью в водяной пар (на основе термодинамических расчетов), но мы не могли бы использовать реакцию в этих условиях, так как она идет чрезвычайно медленно и первые следы продуктов могли бы быть обнаружены лишь через много тысяч лет. Поэтому изучение факторов, обуславливающих скорость того или иного химического процесса, является необходимым.

Соединение водорода с кислородом является простейшим случаем реакции гидрирования, которые имеют больше значение в технологии органических веществ. Эта реакция неоднократно являлась об'ектом изучения ряда исследователей, но несмотря на это механизм ее как гомогенной реакции, так и в присутствии твердой фазы /катализатора/ до сих пор остается невьясненным.

Не ясны вопросы: какой из составляющих смесь газов водород или кислород определяют скорость реакции, как влияют различные растворы электролитов на данный процесс, какая стадия из возможных в данной реакции ^{оказывает} решающее влияние на ее скорость.

Настоящая работа направлена на изучение механизма реакции гремучего газа на платинированном угле в растворах электролитов. ~~Как и как~~ Реакция образования воды из водорода и кислорода может пойти только при наличии одного из компонентов в ионном состоянии. ^{С другой стороны} учитывая электрохимический характер процесса адсорбции, который связан с образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело раствор, ~~то~~ представляло определенный интерес получить опытные данные ^{как} по адсорбции ^и кинетике данной системы и сопоставить их. Чтобы правильнее оценить полученные результаты, первый раздел настоящей работы посвящен обзору современной литературы по адсорбции электролитов на угле; второй раздел содержит описание методики; в третьем разделе даны результаты исследования и четвертый - ^с посвящен обсуждению полученных нами результатов.

I

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УГЛЕ.

Ряд авторов, - Миллер и Бартел^{1,2,3)}, Кольтгоф и др.^{4,5)} установили факт существования гидролитической адсорбции. Характерным для гидролитической адсорбции является то, что из раствора исчезает один из ионов и заменяется на ионы H^+ или OH^- . Что касается механизма процесса, то по этому вопросу нет единого взгляда и в течение ряда лет велась дискуссия между авторами двух направлений:

1. Химическая теория или теория поверхностных окислов Шилова.

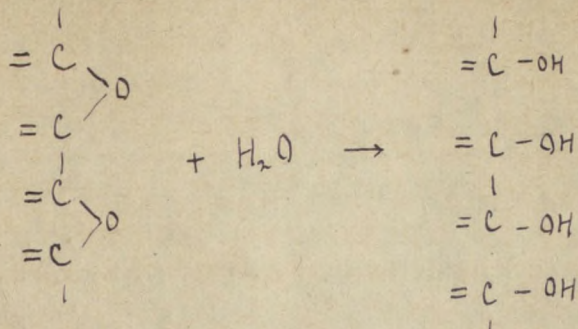
2. Электрохимическая теория Фрумкина.

1. Теория Шилова

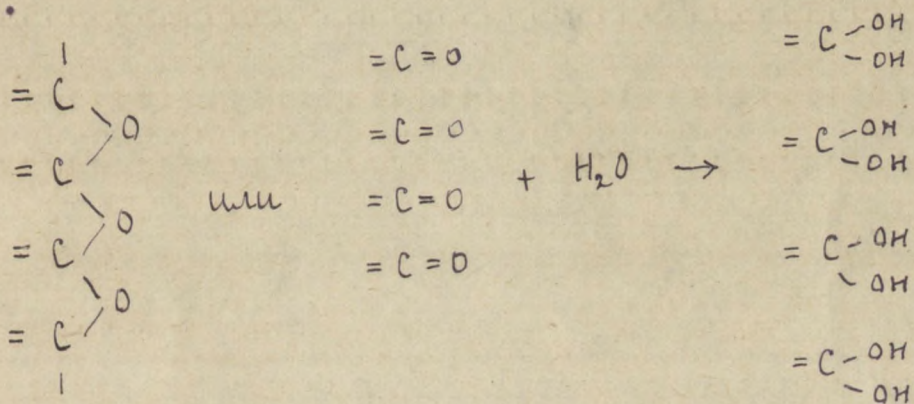
По Шилову и Чмутову⁶⁻¹⁰⁾ в результате взаимодействия кислорода с углем, всегда образуются поверхностные окислы, общей формулы C_xO_y . В зависимости от давления кислорода и температуры при получении угля, авторы предполагают существование трех окислов, обладающих различными свойствами.

Поверхностный окисел "А" образуется при обыкновенной температуре и малых давлениях кислорода, он устойчив в интервале давлений от 10 мм.⁻⁶ до 2 мм. ртутного столба. Окисел имеет основной характер и при взаимодействии с водой дает основание.

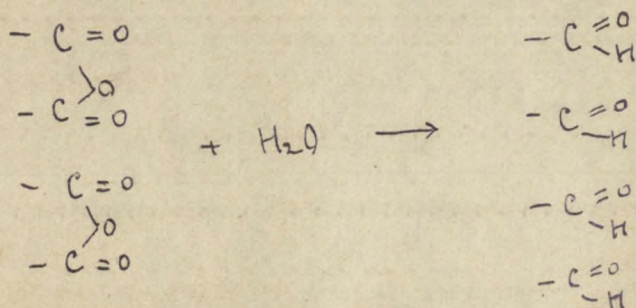
Схематично его структура и взаимодействие с водой представляются в следующем виде:



Окисел „В” образуется при обыкновенной температуре и давлении кислорода, превышающем 2 мм. ртутного столба при меньшем давлении переходит в окисел „А”. Устойчив при более высоких давлениях. Этот окисел имеет тоже основной характер и при взаимодействии с водой образует основание по схеме.



Наличие окисла „В” характеризует обычное состояние поверхности активного угля, полученного при высокой температуре. Окисел „С” образуется при взаимодействии угля с кислородом в интервале температур от 200° до 800°, при более высокой температуре он разрушается. Окисел „С” имеет кислый характер и при взаимодействии с водой образует кислоту по схеме:

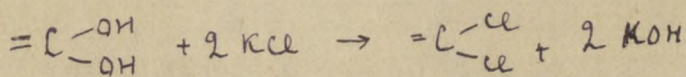


Исходя из таких представлений о поверхности угля III и л о в

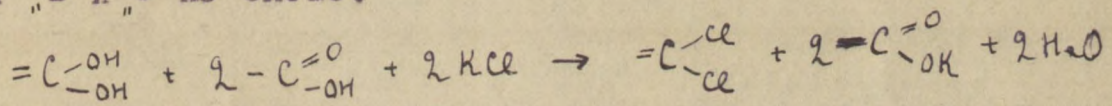
-5-

объясняет адсорбцию сильной кислотой окислами "А" и "В" следующие образы: H^+ -ионы кислоты, находящиеся в растворе соединяются с OH^- -ионами поверхности угля "А" и "В", образуя при этом воду. Анионы кислоты становятся на место OH^- -ионов. Таким образом, из раствора исчезает эквивалентное количество H^+ и Cl^- ^{ионов} ~~так~~, как будто бы молекула кислоты адсорбировалась из раствора. Уголь содержащий окислы "С" адсорбирует щелочь.

При взаимодействии угля "В" с нейтральной солью, имеет место обменная реакция по схеме:



Cl^- -ионы обмениваются на эквивалентное количество OH^- -ионов, концентрация K^+ -ионов остается без изменения. Если поверхность угля одновременно содержит окислы "В" и "С", примерно в равном количестве, то эквивалентное количество катиона и аниона соли адсорбируется из раствора за счет обмена с окислами "В" и "С" по схеме:



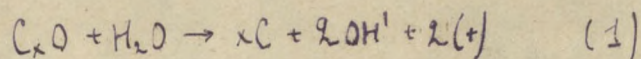
Таким образом, согласно представлениям Шилова адсорбция сильных электролитов углем представляет собой химическую реакцию обмена ионов электролита на ионы, образуемые поверхностными соединениями угля. Основное положение теории Шилова - существование на поверхности угля трех типов окислов "А", "В" и "С" экспериментально не подтверждено, поэтому и ценность теории становится сомнительной.

2. Теория Фрумкина

По теории Фрумкина ^{11, 12, 30, 23)} адсорбция электролитов на угле является электрохимическим процессом, зависящим от газового заряда и от pH раствора. Согласно последней активированный уголь

в растворах электролитов рассматривается, как газовый электрод, который посылает за счет адсорбированных газов ионы в раствор, принимая при этом определенный заряд и притягивает ионы противоположного знака. Таким образом, на границе уголь-раствор возникает двойной электрический слой. Изменение концентрации раствора обусловленное процессом образования двойного слоя рассматривается, как процесс адсорбции. Если активированный беззольный уголь привести в соприкосновение с нейтральной солью / NaCl / в атмосфере кислорода, то раствор станет щелочным. За счет кислорода адсорбированного углем образуются ионы OH^- , которые поступают в раствор, поверхность же угля при этом заряжается положительно и притягивает ионы противоположного знака / в данном случае Ce^+ - ионы / Таким образом, раствор вместо ионов Ce^+ обогащается ионами OH^- и проявляет щелочную реакцию. В кислом растворе ионы OH^- соединяются с ионами H^+ кислоты, в то время как положительные заряды поверхности притягивают анионы, из раствора исчезает кислота. В щелочном растворе никаких изменений не происходит.

Эти явления наблюдали Бартел и Миллер^{1,2,3)}, но последние не придавали значения роли кислорода. Нарай-Шабо¹³⁾ рассматривал поведение угля, как кислородного электрода, им же предложена схема процесса:



согласно, которой адсорбированный кислород находится на поверхности в виде окислов C_xO , которые способны отщеплять ионы гидроксила.

Если процесс адсорбции электролитов обусловлен газовым зарядом угля, то уголь лишенный газа т.е. имеющий нулевой заряд не

должен адсорбировать электролитов. Это положение полностью подтверждается опытами Бурштейн и Фрумкина⁽¹⁴⁾ и Бурштейн, Фрумкина и Лавровской⁽¹⁵⁾, которые показали, что уголь откаченный под высоким вакуумом при $t^{\circ} - 1000^{\circ}$ в течение 48 часов не адсорбировал кислоты из разбавленных растворов HCl и H_2SO_4 . Достаточно такой уголь привести в соприкосновение с кислородом, как последний снова приобретает способность адсорбировать анионы, благодаря положительному заряду, который принимает поверхность угля. При этом, наблюдается полная эквивалентность между поглощенным количеством кислорода и количеством адсорбированной кислоты.

Таблица № 1

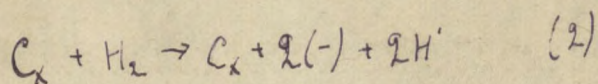
Миллиэквиваленты кислорода на г. угля	Миллиэквиваленты HCl адсорбированных на 1 г. угля
0,012	0,012
0,033	0,033
0,044	0,043
0,052	0,051

В концентрированных растворах, при тех же условиях, с увеличением концентрации сильно увеличивается адсорбция кислоты, которую следует рассматривать, как молекулярную.

Последняя происходит в силу капиллярной активности кислоты, так же как на поверхности раздела раствор-газ. Это по-

ложение доказывается специально поставленными опытами с нейтральной солью KCl , которая, являясь поверхностно неактивным веществом, адсорбируется отрицательно. При действии озона на уголь⁽¹⁶⁾, находящийся в воде или растворе, поверхность угля приобретает более положительный потенциал, чем в присутствии кислорода. Это ведет к росту адсорбционной способности угля по отношению к кислотам. При обработке сухого угля озоном его поверхность приобретает кислые свойства, уголь начинает поглощать щелочь и перестает адсорбировать кислоту из слабых растворов. Присутствие платины на угле, всегда увеличивающей в атмосфере кислорода адсорбцию кислоты в присутствии озона не проявляется.

Рассматривая поведение активированного угля, как кислородный электрод, следует отметить, что последний не является обратимым и численное значение его потенциала меньше обратимого кислородного электрода на несколько десятых вольта. Если активированный уголь обработать водородом при температуре 1000° и привести в соприкосновение с раствором нейтральной соли как это сделали Бурштейн и Фрумкин⁽¹⁷⁾, то наблюдается адсорбция щелочи, а раствор подкисляется, уголь в данном случае ведет себя, как водородный электрод, т.е. адсорбированный водород посылает в раствор в виде ионов H^+ , поверхность угля приобретает при этом отрицательный заряд и притягивает из раствора катионы; схематично этот процесс можно представить уравнением:



В растворе кислоты никаких изменений не происходит.

Если обработку угля водородом вести при комнатной температуре, то полного изменения свойств угля /от кислородного электрода до водородного/ не происходит. Кислород находящийся на поверхности угля при комнатной температуре не восстанавливается, потенциал угля остается кислородным и он адсорбирует кислоту, только в меньшем количестве. Щелочь на таком угле не адсорбируется. Объяснить такое поведение угля можно, как показала работа Бурштейн Левина и Петрова⁽¹²⁾ тем, что при низких температурах адсорбция водорода на угле протекает, как молекулярный процесс, т.е. водород адсорбируется молекулярно; при высоких температурах имеет место, так называемая, активированная адсорбция, связанная с распадом адсорбирующихся молекул водорода на атомы. Водород, адсорбированный углем молекулярно, не способен переходить в раствор в виде ионов и заряжать поверхность, в то время, как в случае угля с активированно-адсорбированным водородом на поверхности угля имеются уже готовые атомы водорода и процесс ионо-образования в сильной степени облегчен. Достаточно ввести в уголь следы платины /Брун^{ис}, Фрумкин⁽¹³⁾/, как последний приобретает другие свойства, именно: уже при комнатной температуре в атмосфере водорода уголь принимает отрицательный заряд и адсорбирует только щелочь. На таблице 2. показано изменение свойств угля в зависимости от количества введенной платины.

Таблица №2.

% Pt	Миллэквиваленты HCl, адсорбированные в присут- ствии		Миллэквиваленты NaOH, адсорбирован. в присут- ствии	
	Воздуха	Водорода	Воздуха	Водорода
0,00	0,227	0,190	0,000	0,000
0,04	0,298	0,116	0,000	0,000
0,032	0,333	0,048	0,000	0,426
0,16	0,358	0,000	0,000	0,521
0,80	0,376	0,000	0,000	0,557
4,00	0,399	0,000	0,000	0,576
10,00	0,406	0,000	0,000	0,582

Неплатинированный уголь в атмосфере кислорода адсорбирует кислоту, в атмосфере водорода тоже сохраняет кислородный заряд, но потенциал его несколько меньше; щелочь такой уголь не адсорбирует. При введении в уголь платины кислородный потенциал увеличивается и адсорбция кислоты растет, в атмосфере водорода положительный потенциал угля уменьшается и адсорбция кислоты становится меньше. При содержании 0,032% Pt платины уголь в кислоте в атмосфере кислорода адсорбирует кислоту и в тоже время в растворе щелочи в атмосфере водорода адсорбирует щелочь. Последнее обстоятельство говорит о том, что в атмосфере кислорода уголь имеет положительный заряд, в водороде - отрицательный. Казалось бы, что поверхность угля не однородна и некоторые ее части имеют положительный потенциал, а некоторые отрицательный. Это представление опровергается опытами Брука и Зарубиной⁽¹²⁾, которые показали, что

поверхность угля во всех местах имеет один и тот же потенциал, который зависит не только от газа, но и от pH раствора. Из этих опытов нельзя сделать количественных выводов о распределении заряда.

На этот вопрос дает ответ работа Фрумкина, Зарубиной и Левиной. ¹³⁾Ими получена экспериментальная кривая зависимости адсорбции на угле с различным содержанием платины в растворе. Рис. 1

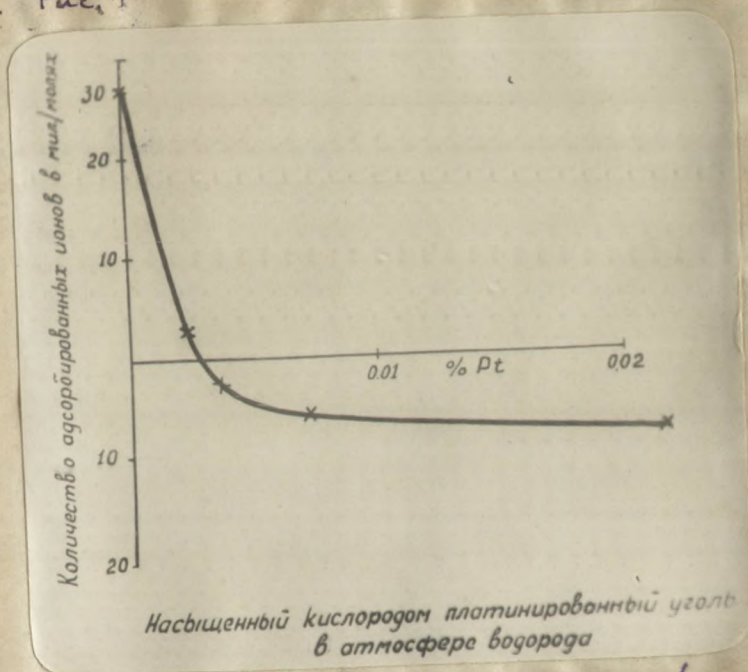


Рис. 1

И одновременно производились измерения /потенциметрически/ количества Se^+ ионов. Результаты на таб. № 3

Таблица № 3

% Pt	Н-во H^+ -ионов в миллимолях адсорбированное 1 гр. угля	Н-во Se^+ ионов в миллимолях адсорбированное 1 гр. угля
0,000	0,027	0,027
0,002	0,002	0,002
0,003	- 0,003	0,000
0,005	- 0,006	0,000
0,020	- 0,008	0,000

До тех пор, пока содержание платины настолько мало, что уголь еще адсорбирует, кислоту, кол-во поглощенных Ce' -ионов и OH' -ионов строго эквивалентно. Уголь совершенно не адсорбирует 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 Ce' -ионов. Вся угольная поверхность заряжена отрицательно. В переходной точке т.е. когда угольная поверхность меняет знак заряда концентрация платины лежит между 0,002 и 0,003%. Если предположить, что платина на поверхности угля находится в виде мономолекулярного слоя, то и при этом условии она не покрывает более 0,002% всей поверхности угля. На основании же рентгеновских снимков угля, содержащего 1% платины известно, что платина имеет кристаллическую структуру, так что на самом деле платина занимает меньшую поверхность чем 0,002%. Приведенные данные наглядно показывают, что введение платины в уголь вызывает равномерное изменение всей поверхности угля и 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. Одновременного появления отрицательных участков и положительных не наблюдается. Изменение заряда угля от положительного к отрицательному кроме указанного метода, можно осуществить действием смеси водорода и кислорода на платинированный уголь.

При стехиометрическом соотношении $2H_2 + O_2$ поверхность угля должна иметь нулевой заряд и адсорбция равняться нулю. Это положение подтверждено теми же авторами / табл. № 4 //

Таблица № 4

1 гр. угля с 0,5% Pt в 0,01N растворе NaCl

Состав газовой смеси	К-во H ⁺ -ионов в миллимолях адсорбированное 1 гр. угля	Заряд на угле	К-во Cl ⁻ -ионов в миллимолях адсорбирован. 1 гр. угля
O ₂	0,027	Положит.	0,025
3O ₂ + 2H ₂	0,020	положит.	0,018
O ₂ + 2H ₂	0,00	нулевой	- 0,002
O ₂ + 6H ₂ O	- 0,020	отрицат	- 0,003
H ₂	- 0,025	отрицат.	- 0,003

Если бы нулевой заряд был результатом одновременно-го существования одинакового числа положительно и отрицательно заряженных участков на поверхности угля, то должна бы наблюдаться молекулярная адсорбция. В действительности этого не наблюдается. В тех опытах, где $H_2 + O_2$ взяты не в стехиометрическом отношении, уголь принимает положительный заряд, когда больше кислорода и отрицательный, когда больше водорода. Платинированный уголь смоченный водой катализирует соединение гремучего газа при комнатной температуре, поэтому и заряд угля обуславливается оставшимся газом в избытке. Влияние платины на свойства угля при соприкосновении с газовой фазой и с раствором

электролитов, различно. Так в области активированной адсорбции водорода на ¹⁷⁾платинированном угле в газовой фазе каталитическое действие платины на адсорбцию водорода не сказывалось при низких температурах, адсорбированное количество водорода из газовой фазы находится в линейной зависимости от количества платины на угле. При адсорбции электролитов на угле наблюдается предельное значение адсорбции для некоторого содержания платины и дальнейшее увеличение платины не оказывает влияния на возрастание адсорбции.

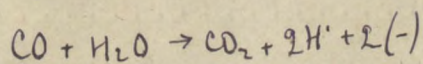
Позднее в работе ¹⁸⁾Левиной, Фрумкина и Лунева было показано, что действие платины на адсорбционные свойства угля, которое наблюдается на платинированном угле в атмосфере водорода, может быть достигнуто не только введением платины химическим путем, а и при простом механическом соприкосновении гладкой металлической платины и угля в растворе электролита. Эти данные приводят к следующему представлению о механизме действия платины / / на уголь при адсорбции электролитов в атмосфере водорода: платина функционирует, как водородный электрод и сообщает остальной поверхности угля отрицательный потенциал, действуя в качестве локального элемента. Тот факт, что при малом содержании платины адсорбция на угле останавливается на каких то промежуточных значениях объясняется отравлением платины, которое препятствует тому чтобы на ней уста-

нов^{ый} потенциал обратимого водородного электрода. Наличие предельной адсорбции соответствует приобретению всей поверхностью угля потенциала обратимого водородного электрода. Чувствительность^{сь} по отношению к водороду, которую приобретает активированный уголь после введения платины исчезает полностью, если отравить платину H_2Se_2 ²¹⁾

Согласно уравнению / 4 / газообразный водород должен исчезнуть при появлении отрицательных зарядов на поверхности угля. Это положение подтверждается опытами Бруна²²⁾ и Фрумкина²³⁾, которые установили, что количество поглощенного водорода при адсорбции щелочи платинированным углем эквивалентно~~е~~ количеству поступающих в раствор H^+ -ионов т.е. количеству адсорбированных M^+ -ионов.

При действии кислоты на уголь, который ранее адсорбировал щелочь, наблюдается выделение газообразного водорода. Эти опы-

ты дают наглядную картину возникновения скачка потенциала у водородного электрода. Возникновение двойного слоя на поверхности водородного электрода связано с переходом газообразного водорода в ионы, которые располагаются в наружной обкладке двойного слоя и могут замещаться находящимися в растворе катионами. Изменение знака заряда платинированного угля может быть достигнуто не только путем обработки угля водородом но и окисью углерода. Образование H^+ -ионов необходимое для адсорбции щелочи, в этом случае может происходить только за счет одновременного перехода CO в уголекислоту.

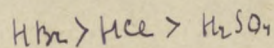


Это уравнение экспериментально подтверждено работой Брунса²⁵⁾ и Зарубиной.

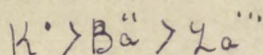
Работа Брунса²⁶⁾, посвященная изучению инверсии сахарозы в присутствии платинированного угля, так же является прямым доказательством, того что уголь в атмосфере водорода приобретает заряд и посылает в раствор ионы водорода; так как если уголь обеспечен то инверсии не происходит.

Исследование влияния аниона²⁷⁾ на адсорбцию кислоты показало, что кислоты адсорбируются кислородным углем из концентрированных растворов в порядке: $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$

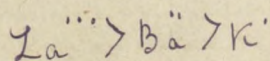
На водородном угле порядок меняется:



Адсорбция катионов на водородном угле малой активности, у которого поры малых размеров представляют следующий ряд:



На угле с большой активностью порядок меняется:



Объясняется это тем, что много-валентные ионы в водном растворе должны обладать большой гидратной оболочкой по сравнению с одновалентными и вследствие этого не способны проникать в узкие поры малоактивного угля.

Как выше было указано, потенциал платинированного угля зависит от газовой атмосферы и pH раствора. Рассматривая адсорбционный процесс, как электрохимический следует ожидать линейной зависимости адсорбированного количества на платинированном угле от pH раствора. Так, изменение адсорбированного количества Γ пропорционально разности потенциалов φ на границе твердое тело-раствор, т.е.

$$nF d\Gamma = \kappa d\varphi$$

где: n -валентность адсорбируемого иона F - число Фарадея κ -емкость двойного слоя /здесь емкость принимается за величину постоянную, т.к. рассуждение ведется для случая избытка постороннего электролита в растворе/

С другой стороны по формуле Нернста:

$$\varphi = -\frac{RT}{nF} \ln c$$

где: c -концентрация, n -валентность потенциал-определяющих ионов. *)

В работе Брукс, Бурштейн, Федоров и Лившиц экспериментально получена кривая, показывающая линейную зависимость адсорбированного количества Γ от pH раствора на платинированном угле в атмосфере водорода.

*) Сопоставление двух последних выражений дает:

$$d\Gamma = -A d\lg c$$

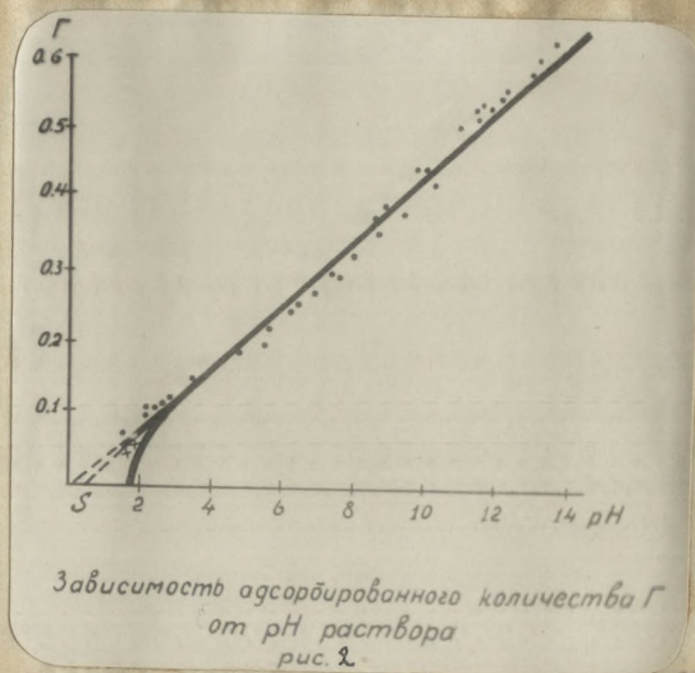
т.к. $-\lg c = -\lg [H^+] = pH$

то: $d\Gamma = A dpH$

или $\Gamma = A pH$

где: A - постоянная





Как видно из рис. 2, только в области малых значений $pH = 0,42$ наблюдается отклонение от прямолинейности, что соответствует нулевому заряду поверхности угля. На кислородном угле линейный ход наблюдается при pH между 2,5 и 8,8. Отклонения от линейного хода в области малых значений pH можно объяснить специфической адсорбируемостью анионов. При pH выше 8,8 гидролитическая адсорбция практически исчезает, очевидно в этой области потенциал поверхности не обусловлен зарядами ионов.

В работе Кучинского, Бурштейн и Фрумкина²⁹⁾ исследована адсорбция нейтральной соли в зависимости от потенциала. Указанные авторы в атмосфере азота в растворе Na_2SO_4 подвергали угольный электрод катодной или анодной поляризации и наблюдали соответственно адсорбцию щелочи или кислоты. Рис. 3.

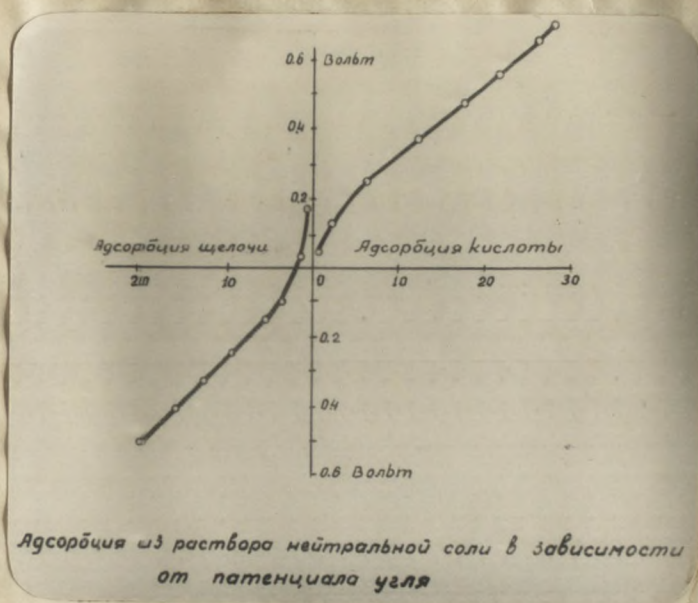


Рис. 3.

Приведенные данные свидетельствуют, что как в случае адсорбции анионов, так и в случае адсорбции катионов зависимость между потенциалом и адсорбцией имеет прямолинейный характер, как этого требует электрохимическая теория. Уменьшением анодного потенциала адсорбция кислоты уменьшается, переходит через нуль после чего по мере возрастания катодной поляризации происходит увеличение адсорбции щелочи. При анодной поляризации угля наблюдается тот же адсорбционный эффект, что и на заряженном кислородном угле, а при катодной поляризации адсорбция идет так же как и на угле в атмосфере водорода.

II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение скорости реакции гремучего газа в растворах электролитов на платинированном угле велось в трех направлениях:

1. Измерялась скорость реакции на платинированном угле в растворах электролитов: 0,01N NaOH, 0,01N HCl, 0,01N KCl, вода, 1N NaOH, 1N HCl, 1N KCl, 0,1N HCl, 2N HCl, 1N H₂SO₄, 1N HBr.

2.ход реакции фиксировался по изменению давления гремучего газа.

3. Определялась адсорбция электролитов на платинированном угле в атмосфере гремучего газа в 0,01N KCl, 0,01N HCl, 0,01N NaOH, 1N KCl, 1N HCl, 1N NaOH.

4. Определялся обмен между дейтерием и водородом на платинированном угле из растворов 1N HCl и 0,01N HCl.

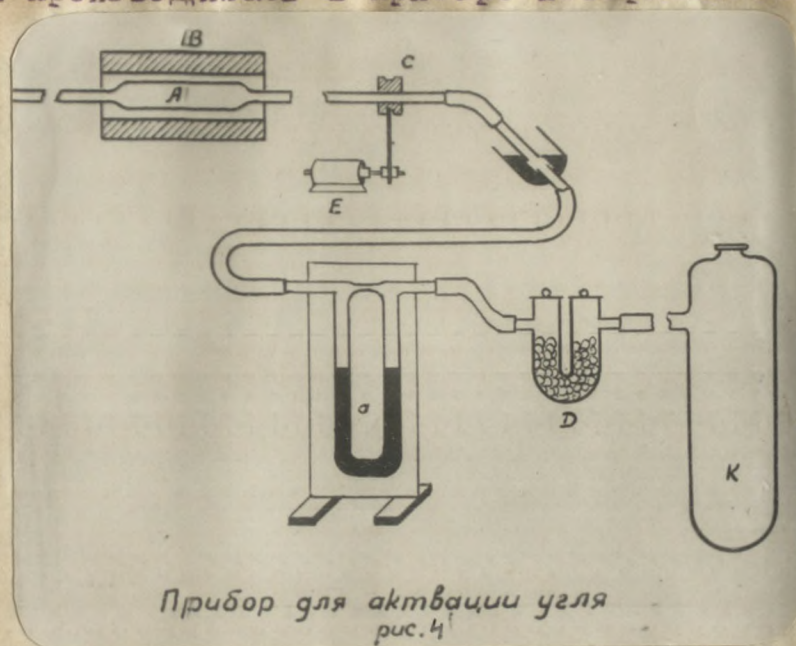
Приготовление угля

Уголь готовился из продажного сахара. Чтобы удалить возможные примеси, сахар предварительно дважды перекристаллизовывался из спирта и затем сжигался в кварцевой чашке при 500-600° и измельчался. Получаемый таким образом уголь подвергался активированию углекислотой. Сущность процесса активации состоит в том, что углекислота взаимодействует с углем по ур-ию:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

разрыхляет уголь, сильно увеличивая его поверхность.

Активация производилась в приборе изображаемом на рисунке (рис. 4)



40-50 гр. угля помещалось в расширенную часть кварцевой трубки А, находящейся внутри цилиндрической электрической печи В. Через конец кварцевой трубки С пропусклся ток CO_2 предварительно осушенный хлористым кальцием /трубка Д/ баллона К со скоростью 200-300 см. в час. Скорость прохождения газа определялась по реометру А. Для того, чтобы обеспечить равномерное активирование всего угля трубка с углем медленно вращалась при помощи мотора Е. Чтобы избежать потерь углекислоты, кварцевая трубка была соединена с баллоном при помощи особой трубки с ртутным затвором. Температура активации $900-920^\circ\text{C}$. Кольтгоф⁴⁵⁾ показал, что для получения чистого беззольного угля необходимо длительное активирование при $900-1000^\circ\text{C}$. Если нагревание вести при более низкой температуре, то получающиеся при обугливании сахарозы углеводороды и органические кислоты не разрушаются и действие их сказывается при адсорбции электролитов, а именно: происходит адсорбция щелочи. Кроме того Кольтгоф отметил, что кислоты очень упорно

удерживаются на угле. Так на угле, обработанном соляной кислотой, даже после 24-часового прокаливании при 900°C , были обнаружены химическим путем следы соляной кислоты. Уголь активированный при $900-1000^{\circ}\text{C}$, Н о л ь т г о ф рассматривает как химически индифферентный адсорбент. Продолжительность активации определяется требованиями, предъявляемыми к углю в смысле его активности, — чем дальше идет процесс активации, тем более активным становится уголь. В нашей работе употребляли уголь средней активности. Зольность активированного сахарного угля составляет не более одной двух сотых процента.

Платинирование угля.

Точно взвешенное количество угля помещали в платиновую чашку, смачивали бидестиллятом и при постоянном помешивании прибавляли разбавленный раствор хлорной платины с таким расчетом, чтобы покрытие угля платиной составляло 0,5 весовых процентов. Смачивание угля бидестиллятом и употребление разбавленного раствора хлорной платины обеспечивает более равномерное покрытие угля платиной. Нагревая уголь на электрической водяной бане испаряли воду. Просушенный уголь помещали в кварцевый приборчик рис. 5 для восстановления водородом платины из PtCl_4 .

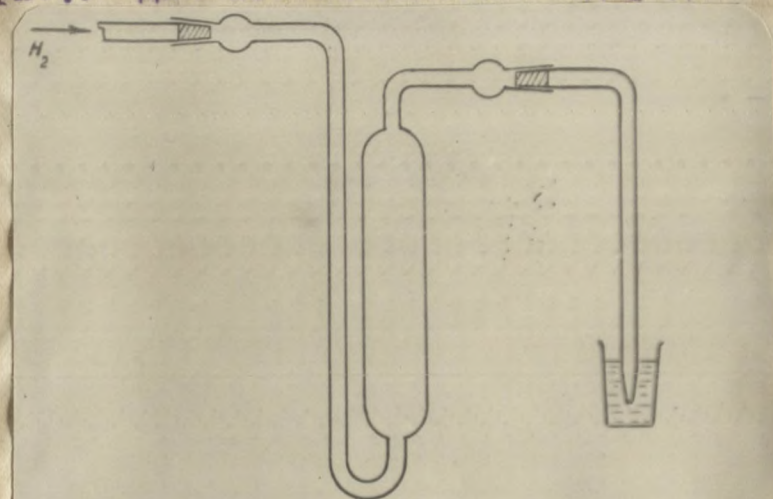
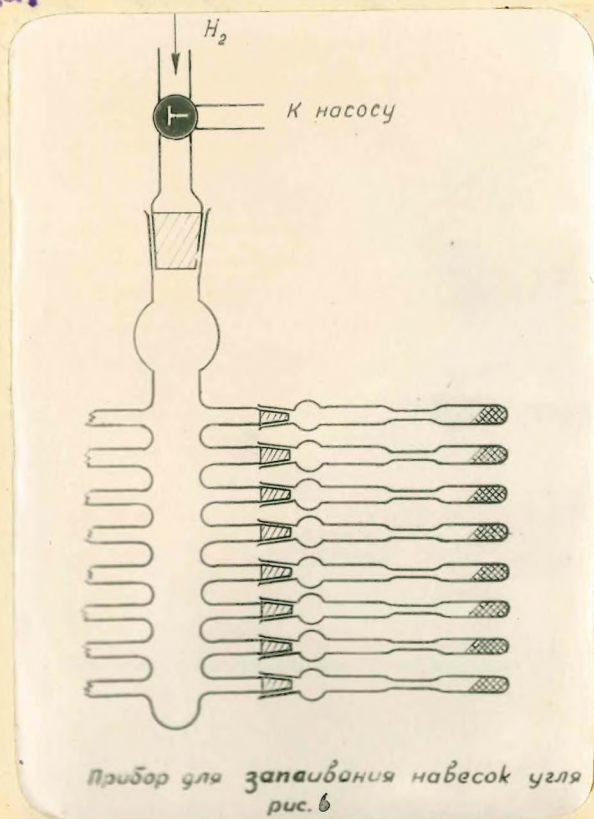


Рис. 5

Чистый сухой водород пропускали через уголь на холоду до полного удаления из приборчика воздуха, а затем включали электрическую печь. Восстановление происходило при температуре 900°C . в течение 6-8 часов. В этих условиях хлор с водородом образует хлористый водород, который легко удаляется током водорода. Конец реакции восстановления определяли качественной реакцией на ион хлора в растворе, через который проходил газ выходящий из трубки с углем.

Платинированный уголь при длительном соприкосновении с воздухом может менять свои свойства вследствие окисления. Поэтому чтобы сохранить уголь с постоянными, неизменяемыми свойствами при меняли следующий способ. Точно взвешенные навески угля помещались в чистые ампулы с перетяжками и шлифами. Ампулы соединялись через шлифы с прибором изображенным на рис. 6, составляя два ряда.

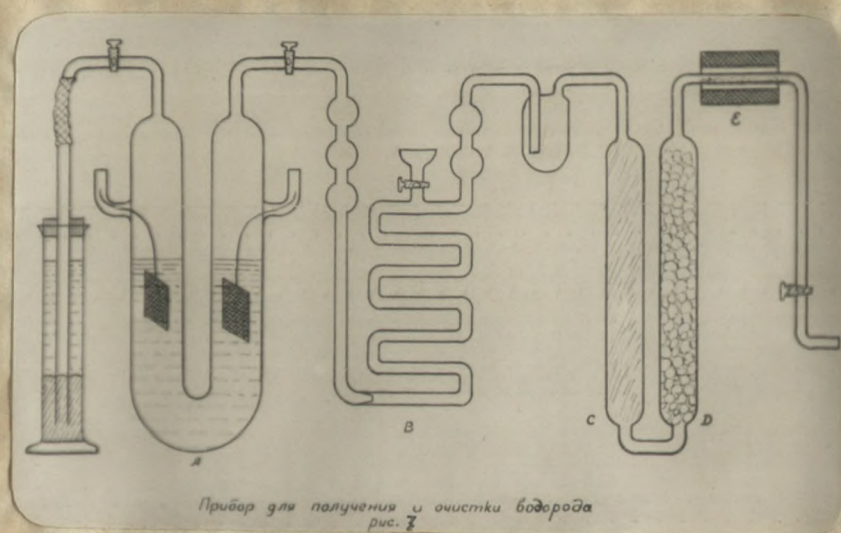


Все ампулы помещались в две электрические печи, имеющие форму ящика. При температуре 400°C . уголь обезгаживался с помощью масляного насоса, затем при этой же температур

насыщался чистым, сухим водородом. Уткчивание и насыщение водородом производили 5-6 раз. После охлаждения ампулы отпаивались в атмосфере водорода. В таком виде уголь хранился до опыта.

Получение и очистка газов.

Водород получали электролитически из 30% раствора щелочи фирмы К о л ь б а у м " а. (рис. 7)



Прибор для получения и очистки водорода
рис. 7

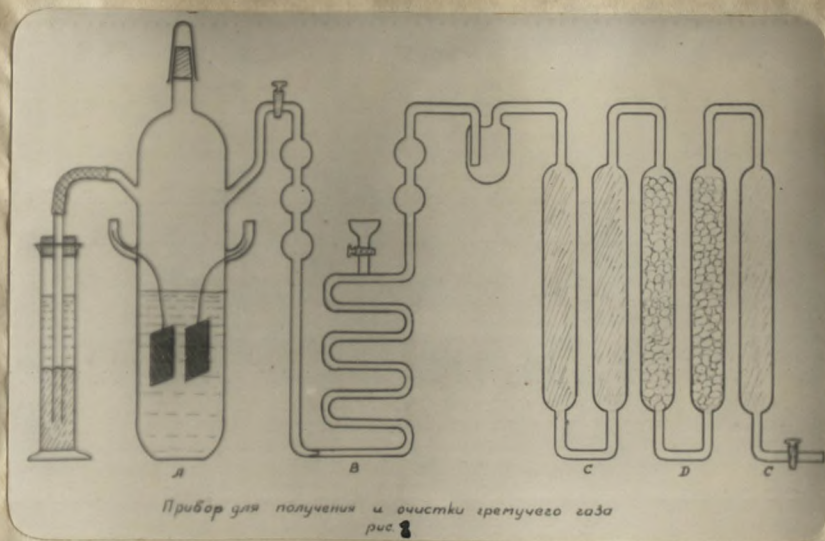
В электролит предварительно добавляли 5% В.О для удаления углекислоты. Очистка водорода от возможных примесей сероводорода, производилась путем промывки в растворе плюмбита.
/промывалка В /

В печи Е держали температуру 450° в ней находился платинированный азбест. Водород, содержащий следы озона, проходя через нагретый платинированный азбест очищался от последних.

С - трубка со стеклянной ватой

Ф - трубка с хлористым кальцием.

Гремучий газ получали тоже электрически из 30% раствора щелочи рис. 8



С целью очистки газ проходил через промывалку В с раствором плюмбита, потом через ряд трубок со стеклянной ватой С, для улавливания механически увлекаемых капелек плюмбита. Для осушки проходил через трубки Д, заполненные хлористым кальцием и снова через трубку со стеклянной ватой.

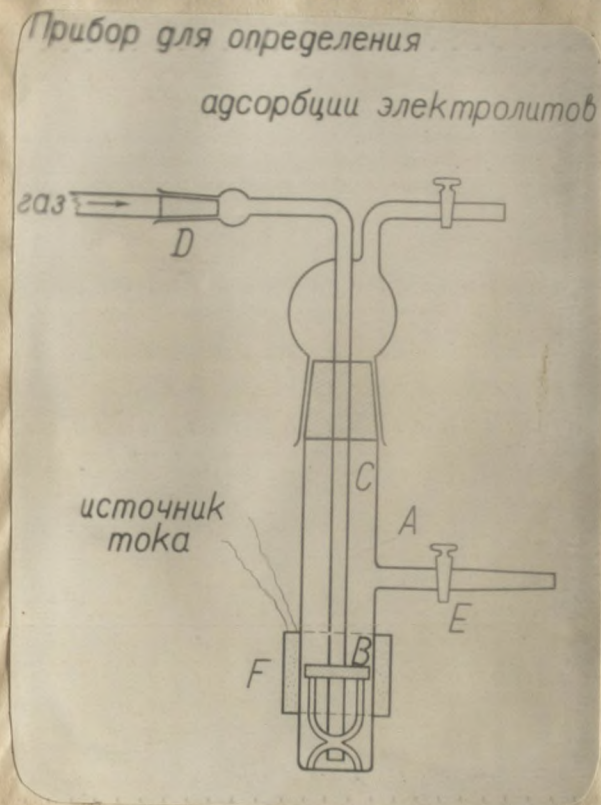


Рис. 9

Растворы. Для приготовления растворов употреблялись реактивы фирмы Кольбауна. Вода дважды перегнанная в специальной установке из стекла "иена", имела электропроводность 10^{-7} . Концентрация растворов солей проводилась весовым методом.

Адсорбционные опыты производились следующим образом. Рис. 9.

В стеклянный приборчик / А / / стекло иенское/, имеющий форму стаканчика с краном, помещалось 0,5 гр. платинированного / 0,5% Pt / угля, 5 см.³ ^{но}однормального электролита и мешалка В. В случае сантинормальных растворов брали 10 см.³ электролита. Мешалка представляет собой кольцообразную стеклянную трубку с загнутыми ножками в виде спирали. Запаянная кольцевая часть мешалки заполнена мелким железным порошком. Через трубку / С / поступал очищенный гремучий газ. С наружной стороны нижняя часть приборчика А помещалась в электромагнит F соответствующей формы. Электромагнит питался от 2-х вольтового аккумулятора. В цепь включался метроном с определенной постоянной скоростью. При замыкании цепи, через метроном мешалка на момент притягивалась до уровня электромагнита, при размыкании и падала на дно стаканчика. Эти движения мешалки обеспечивали равномерное перемешивание угля в растворе. При длительном действии электромагнит разогревается и меняет температуру опыта, чтобы избежать этого электромагнит запаянный в латунную коробку с нижней частью приборчика А помещали в термостат с постоянной температурой. Приборчик соединялся с источником газа через шлиф / Ф / Опыт продолжался в течение трех часов. По окончании поворотом шлифа / Ф / весь приборчик наклонялся и жидкость под давлением гремучего газа выливалась через кран / Е /, в носик которого впаян стеклянный фильтр, чтобы задерживать частицы угля увлекаемые жидкостью. Эти предосторожности производились для того, чтобы не изменить состава газа, а значит

и заряда угля от которого зависит адсорбция, как ранее было указано. Частицы угля попавшие в раствор при соприкосновении с кислородом воздуха сразу изменяют свой заряд, а это влечет за собой изменение адсорбции. Адсорбционный эффект определялся путем титрования сантиформальными растворами кислоты и щелочи. В случае однонормальных растворов, при определении конечной концентрации, жидкость бралась не по объему, а по весу. В качестве индикатора употребляли фенол роз. Титрование производилось при нагревании, которое имеет цель удаления CO_2 . Измерительная посуда /пипетки, бюретки, была откалибрована ртутью на определенную температуру. При пользовании ими вводились соответствующие поправки.

Скорость реакции изучалась в приборе изображаемом на рис. 10.

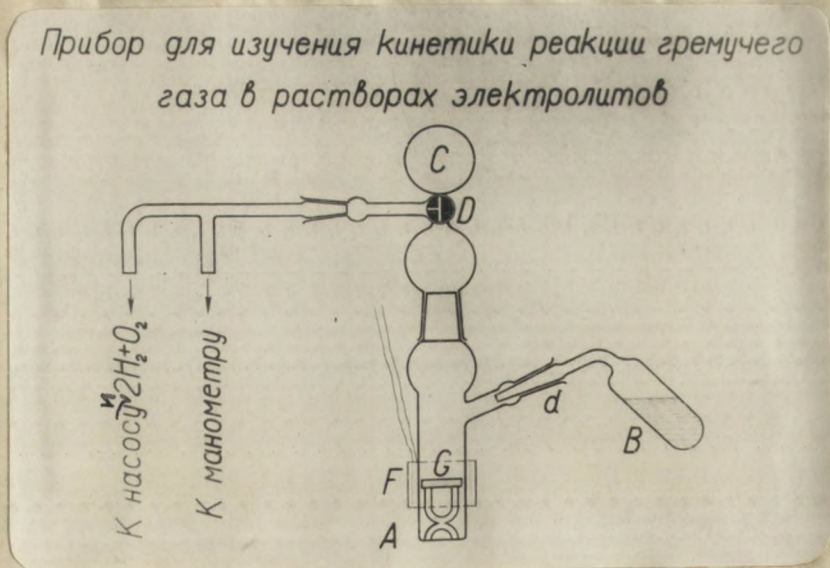


Рис. 10

В часть прибора *н* загружалось 0,5 гр. угля с содержанием 0,5% платины; в отросток *В*, присоединенный к прибору на

3

шлифе α , наливалось 10 см. электролита. Объем шара С был заранее измерен и служил для определения объема прибора.

Перед опытом вся система откачивалась масляным насосом.

Уголь и электролит помещались отдельно с той целью, чтобы с поверхности угля удалить успевшие адсорбироваться газы и привести его к более постоянному исходному положению. Затем открывая кран / Φ / система заполнялась гремучим газом до определенного нужного давления. После этого жидкость поворотом шлифа α переливалась из отростка В на уголь и пускалась в ход электромагнитная мешалка. Φ , приводимая в действие, находившимся снаружи электромагнитом, который был как выше указано помещен в герметически запаивную латунную коробку. Затем повторным поворотом трехходового крана Φ гремучий газ попадал в прибор на уголь. В этот момент замечалось время начала реакции. Ход реакции изучался по изменению давления в системе, которое фиксировалось ртутным манометром с точностью до 0,1 см. Все измерения велись в термостате при 25° С.

Опыты по обмену между дейтерием и водородом производились в приборчике изображенном на рис. 11

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

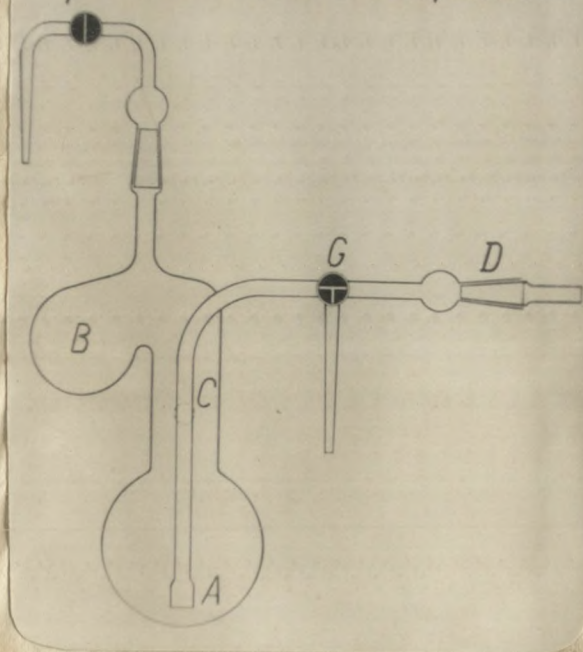


Рис. 11

3

В часть прибора А наливалось 5 см. раствора с содержанием дейтерия около 1%. В отросток В насыпалось 0,5 гр. угля с содержанием 0,5% платины. Объем прибора составлял около 100 см.³ Через шлиф Д и кран Г прибор заполнялся чистым водородом в течение 2 часов, после чего кран Б и Г закрывались. Прибор снимался со шлифа Д и при соответствующем наклоне уголь пересыпался в раствор. Прибор помещался в шоттель-аппарат и вся система встряхивалась. Содержание дейтерия, перед началом и после опыта, измерялось с помощью микро-пикнометра по методу Гильфиллана и Поляни.³¹⁾

Метод Гильфиллана и Поляни

На рис. 12 показан микро-пикнометр, представляющий собой капилляр длиной 6 мм. с диаметром 2 мм.

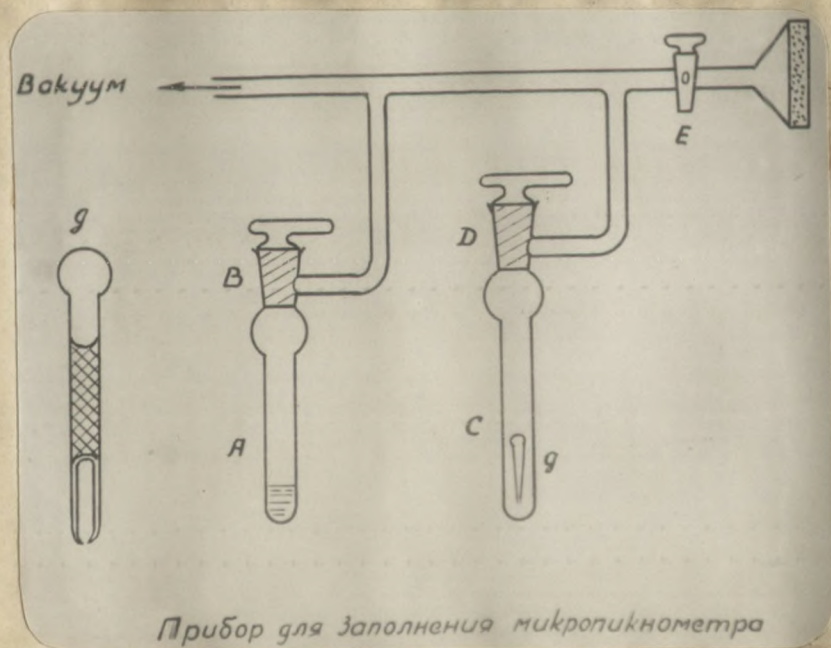
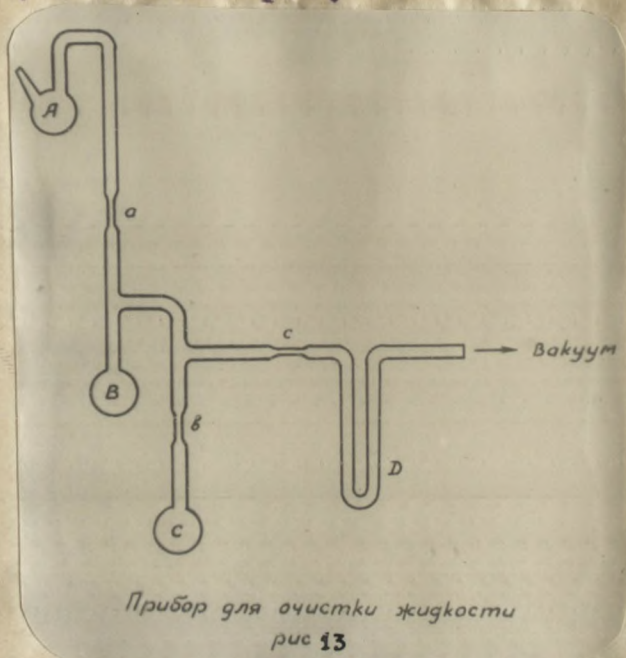


Рис. 12

Один конец микропикнометра оттянут и заканчивается отверстием в 1,5 мм. второй конец запаян и содержит стеклянный пузырек. Размер последнего таков, что подъемная сила плавающего пикнометра наполненного обыкновенной водой при температуре льда находится в равновесии.

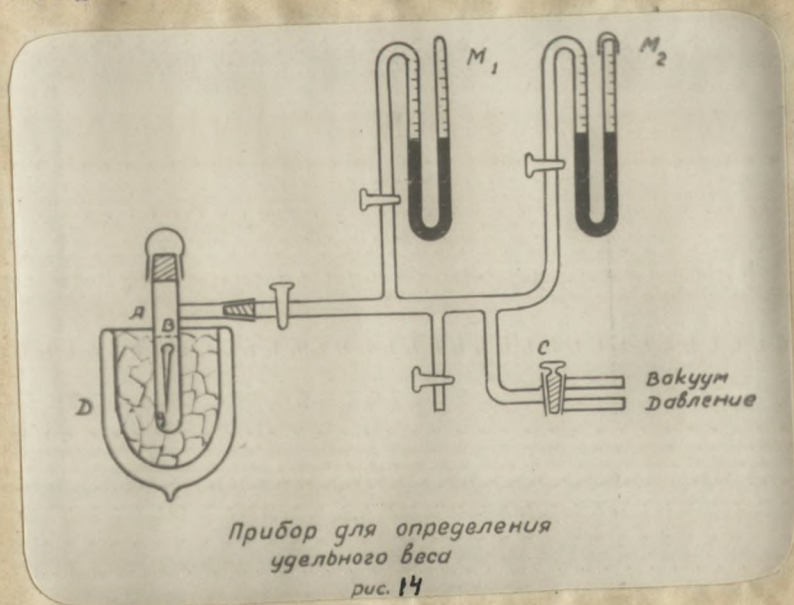
Раствор, в котором определялось содержание дейтерия подвергался следующей очистке рис. 13.



Кислота нейтрализовалась безводным углекислым натрием. Обезгаживание жидкости производилось вымораживанием. Раствор наливался в А и замораживался жидким воздухом. Во всей системе создавался высокий вакуум. Жидкость расплавлялась после чего снова включался насос и жидкость снова замораживалась. После 3-4 таких манипуляций система А, В, С вместе с перетяжками "с" отпаивалась. Ловушка Д была помещена в дюар с жидким воздухом. В системе А, В, С был вакуум и в этих условиях жидкость из А перегонялась в В, в месте перетяжки "а" часть прибора А отпаивалась. Далее из В перегонялась в С. Таких перегонок проделывалось 3-4, при чем последняя из твердой фазы, замороженной при -10° /лед с поваренной солью/ в твердую же фазу при температуре жидкого воздуха.

На рис. 12 показано заполнение микропикнометра жидкостью перед определением. Несколько кубич. мм. жидкости помещают в

А, где она обезгаживается путем вымораживания в жидком воздухе. В системе создается вакуум, жидкость замораживается. После этого кран В закрывается, жидкости д^ют оттаять; при этом из нее выделяются растворенные газы. Затем снова замораживают воду; кран В открывают и соединяют с вакуумом, так проделывается несколько раз. Потом под А подставляют стакан с теплой водой, а под сосуд С стакан со льдом. Вода из А перегоняется в С, где находится эвакуированный микропикнометр "д". Когда в С накопится некоторое количество жидкости впускают осторожно воздух через фильтр F открывая кран Е. Вода под давлением заполняет пикнометр д. На рис. 14 изображена схема определения удельного веса по методу Гильфиллана и Поляни



Д - дюар со смесью воды и льда, причем дюар имеет два участка, (в виде щели) не посеребренных для того чтобы можно было вести наблюдения за микропикнометром.
M₁ - манометр для измерения вакуума.

M_2 - манометр для сверхдавления.

Сосуд А заполняется обезгаженным бидеистиллятом путем кипячения. Пикнометр "д" с испытуемой водой помещается в воду, находящуюся в А. В зависимости от удельного веса воды, находящейся в микропикнометре, для создания условий, при которых микропикнометр не опускается и не поднимается над жидкостью, приходится создавать или разрежение или давление. Наблюдения положения микропикнометра ведутся при помощи небольшой увеличительной трубки.

III

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опытные данные по кинетике катализа гремучего газа на платинированном угле в сантиномальных растворах соляной кислоты, хлористого натра, едкой щелочи /натриевой/ и воде /бизастиллята/ представлены в таблицах №№ 5, 6, 7, 8

где: t - время в минутах.

p_1, p_2 - уровень ртути в первом и втором коленах манометра

$(p_1 - p_2)$ - давление в системе в данный момент

Δp - изменение давления от начала опыта

Δv - количество прореагировавшего гремучего газа в кубических сантиметрах /при нормальных условиях/

Таблица № 5

0,01wHCO начальное давление 272,5 мм. упр. пара 7,0 мм.

t	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	Δp	Δv
	503,0	496,0	7,0		
	538,5	248,0	490,5		
	635,0	355,5	279,5		
10	634,0	357,5	276,5	3,0	0,87
20	632,5	360,0	272,5	7,0	2,03
30	631,0	362,5	268,5	11,0	3,19
60	625,0	369,5	255,5	24,0	6,96
90	618,0	377,0	241,0	38,5	11,16
120	612,0	384,0	228,0	51,5	14,93
150	606,0	391,3	214,7	64,82	18,70
180	600,0	399,0	201,0	78,5	22,76
240	530,0	411,5	178,5	101,0	29,29

Таблица № 6

H₂O нач. давление 271,5 мм. упруг. пара 9,0 мм.

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δ p	Δ v
	504,0	495,0	9,0		
	739,0	247,0	492		
	635,5	355,0	280,5		
10	630,0	356,5	277,5	3,5	1,01
20	632,0	358,5	274,0	6,5	1,88
30	631,0	360,0	271,0	9,5	2,75
60	627,0	365,0	262,0	18,5	5,36
90	623,5	369,0	254,5	26,0	7,54
120	620,5	373,0	247,5	33,0	9,54
150	616,5	377,7	238,8	41,7	12,10
180	613,5	381,5	232,0	48,5	14,07
210	611,5	384,0	227,5	53,0	15,37
240	608,5	387,0	221,5	59,0	17,11
270	606,5	390,5	216	64,5	18,70

Таблица № 7

0,01 N NaOH начало давлен. 269,5 мм. упр. пара 9,0 мм

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δ p	Δ v
	504,0	495,0	9,0		
	740,0	245,0	495,0		
	635,0	356,5	278,5		
30	634,0	358,5	275,5	3,0	0,87
60	632,0	360,5	271,5	7,0	2,03
90	630,0	362,5	267,5	11,0	3,19
120	628,5	364,5	264,0	14,5	4,20
150	626,5	367,0	259,5	19,0	5,51
180	625,0	369,0	256,0	22,5	6,52
210	623,7	371,0	252,7	25,8	7,68
240	621,7	373,7	248,0	30,5	8,84

Таблица № 8

0,01N NaCl начальное давление 271,5 мм. упр. пара 9,0 мм.

t	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	Δp	Δv
	504,0	495,0	9,0		
	739,0	247,0	492,0		
	635,5	355,0	280,5		
30	632,0	359,0	273,0	7,5	2,17
60	629,0	362,3	266,7	13,8	4,00
90	625,0	366,8	258,2	22,3	6,46
120	621,5	370,4	251,1	29,4	8,52
150	617,5	374,6	242,9	37,6	10,91
180	614,5	378,3	236,2	44,3	12,85
210	611,5	381,3	230,2	50,37	14,60
240	607,5	387,5	220,0	60,3	17,48

Результаты таблиц № 5, 6, 7, 8 и представлены на рис. 15

По оси абсцисс отложено время в часах; по оси ордината количество, прореагировавшего гремучего газа в кубических см. (ав)
/ 15 / рис.

Зависимость количества прореагированного газа от времени в санинормальных растворах электролитов

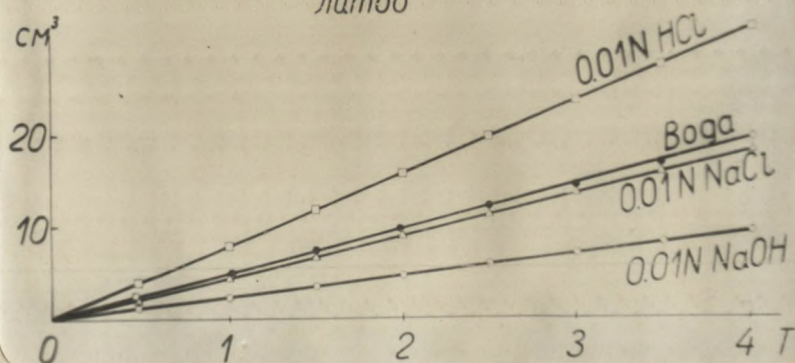


Рис. 15

Кривые зависимости количества прореагировавшего газа от времени имеют прямолинейный характер. Как видно, реакция протекает быстрее в 0,01N растворе соляной кислоты; в воде и 0,01N растворе хлористого натрия, примерно, одинаково и значительно медленнее чем в кислоте. Наконец, в 0,01N едкой щелочи медленнее, чем в воде.

В таблицах №№ 9, 10, 11, 12 приведены результаты скорости ^{катализ} Грегучего газа в нормальных растворах; хлористого натрия, соляной кислоты, едкой щелочи и воде /бидеистилляте/

Таблица № 9

1N NaOH начальное давление 200 мм. упр. пара 9,0 мм.

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δp	Δv
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	393,0	209,0		
30	601,5	394,0	207,5	1,5	0,43
60	601,0	395,0	206,0	3,0	0,9
120	599,5	397,5	202,0	7,0	2,0
180	598,5	399,5	199,0	10,0	2,9
240	597,0	401,0	196,0	13,0	3,8
300	594,5	403,5	192,0	17,0	5,0

таблица № 10

I. № 10 начальное давление 200 мм. упр. пара 9,0 мм.

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δ p	Δ v
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	393,0	209,0		
30	600,0	395,0	205,0	4,0	1,2
60	598,0	397,0	200,5	8,5	2,46
120	594	402,5	191,5	17,5	5,1
180	590,5	407,0	183,5	25,5	7,4
260	587,0	411,5	175,5	33,5	9,71
300	583,5	415,5	168,5	41,0	11,89

таблица № 11

I. № 11 начальное давление 200 мм. упр. пара 9,0 мм.

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δ p	Δ v
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	393,0	209,0		
30	599,5	396,0	203,5	5,5	1,6
60	596,0	400,5	195,5	13,5	3,9
90	593,0	404,0	189,0	20,0	5,8
120	591,0	407,0	184,0	25,0	7,25
150	588,5	410,5	178,0	31,0	8,99
180	586,5	413,5	173,0	36,0	10,44
210	584,5	416,5	161,5	41,5	12,03
240	581,5	420,0	161,5	47,5	13,77
270	579,5	423,0	156,5	52,5	15,22
300	577,0	426,5	150,5	58,5	17,0

таблица № 12

H_2O начальн. давление 200 м. упр. пара 9,0 мм.

t	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	Δp	Δv
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	393,0	209,0		
30	598,5	397,5	201,0	80	2,32
60	595,0	401,5	193,5	15,5	4,6
90	592,0	405,0	187,0	22,0	6,38
120	589,0	408,0	181,5	27,5	8,0
150	585,5	413,0	172,5	36,5	10,0
180	583,0	416,5	166,5	42,5	12,32
210	581,0	418,0	163,0	46,0	13,34
240	578,0	421,5	156,5	52,5	15,22

Результаты таблиц №№ 9, 10, 11, 12 представлены на рис. 16. Координаты имеют тоже значение, что и в рис. 15. Скорость реакции катализа гремучего газа в нормальных растворах имеет другую последовательность. Имено: наибольшая скорость наблюдается в воде и нормальном растворе хлористого натра, медленнее в соляной кислоте и самая меньшая скорость в едкой щелочи, так же как и в случае санинормальных растворов.

рис.

Зависимость количества прореагированного газа от времени в нормальных растворах электролитов

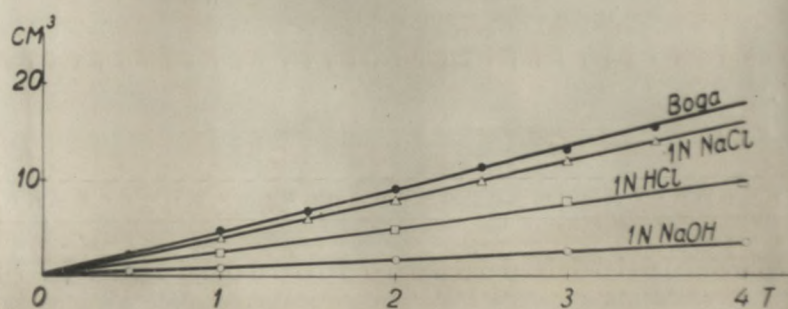


Рис. 16

Таблицы № 13, 14, 15 содержат данные по скорости катализа в 0, 1N, 1M и 2M растворах соляной кислоты

Таблица № 13

0,01N HCl начальн. давление 273,5 мм. управ пара 7,0 мм.

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δ p	Δ v
	503,0	496,0	7,0		
	739,0	247,5	491,5		
	635,5	355,0	280,5		
10	630,0	355,5	279,5	1,0	0,29
20	634,0	357,0	277,0	3,5	1,40
30	633,0	358,5	274,5	6,0	1,74
60	628,0	364,0	264,0	16,5	4,78
90	623,0	370,0	253,0	27,5	7,97
120	617,5	376,5	241,0	39,5	11,45
150	612,5	383,0	229,5	51,0	14,79
180	607,5	389,0	218,5	62,5	18,12
210	602,5	395,0	207,5	73,0	21,17

Таблица № 14

I, II начальные давл. 271,5 мм. упр. пара 990 мм.

t	p ₁	p ₂	p ₁ -p ₂	Δp	Δv
	504,0	495,0	9,0		
	739,0	247,0	492,0		
	635,5	355,0	280,5		
10	635,5	355,5	279,5	1,0	0,29
20	633,5	357,5	276,0	4,50	1,3
30	632,5	359,0	273,5	7,0	2,03
60	630,5	362,0	268,5	12,0	3,48
90	627,5	365,5	268,0	18,5	5,36
120	624,5	368,5	256,0	24,5	7,1
150	622,5	371,5	251,0	29,5	8,55
180	621,0	374,0	247,0	33,5	9,71
210	619,5	376,5	243,0	37,5	10,87
240	617,5	378,0	239,5	41,0	11,89
270	615,5	380,0	235,5	45,0	13,05

Таблица № 15

2, II начальные давление 273,5 мм. упр. пар. 7,0

t	p ₁	p ₂	p ₁ -p ₂	Δp	Δv
	503,0	496,0	7,0		
	739,0	247,5	491,5		
	635,5	355,0	280,5		
30	634,5	356,0	278,5	2,0	0,58
60	633,0	358,0	275,0	5,48	1,59
90	631,0	359,8	272,2	8,31	2,41
125	628,0	361,25	266,75	13,75	3,69
150	627,5	362,0	265,5	15,0	4,35
210	623,0	366,0	257,0	23,05	6,81
240	621,0	368,0	253,0	27,5	7,97

Результаты измерений, помещенных в таблицах № 6, 13, 14 и 15 изображены на рисунке

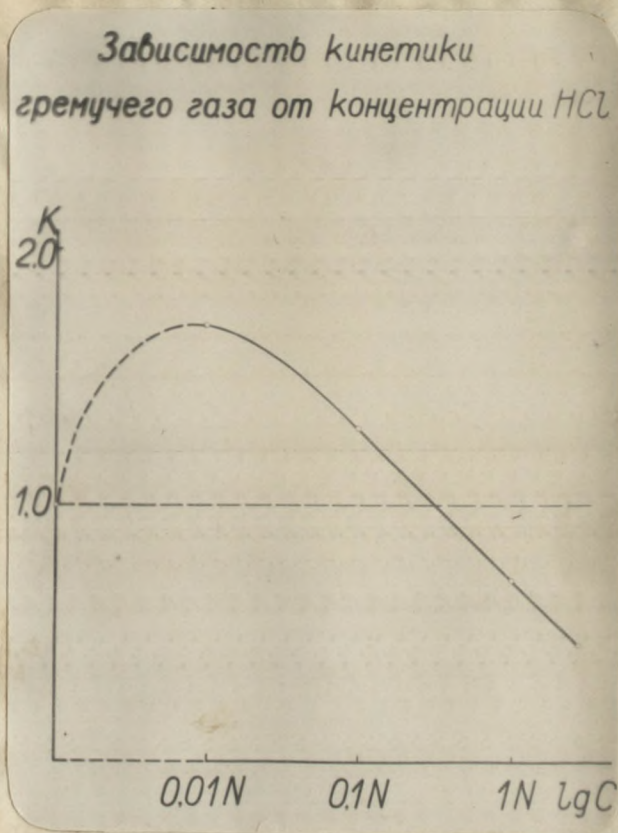


Рис. 17

Здесь скорость реакции в воде принята за единицу; скорость же в 0,01N, 0,1N, 1N и 2N растворах кислоты выражена по отношению к воде и отложена по оси ординат. По оси абсцисс отложены логарифмы концентраций соляной кислоты.

В воде и растворах кислоты скорость реакции гемучего газа в воде.

Измерения скорости катализа гемучего газа в 0,01N растворе HCl при температурах 17° и 34° C содержат таблицы № 16 и 17.

Таблица № 16

0,01 w Kall начальное давление 273,5 мм. упр. пар. 7,0 мм t° 17 $^{\circ}$

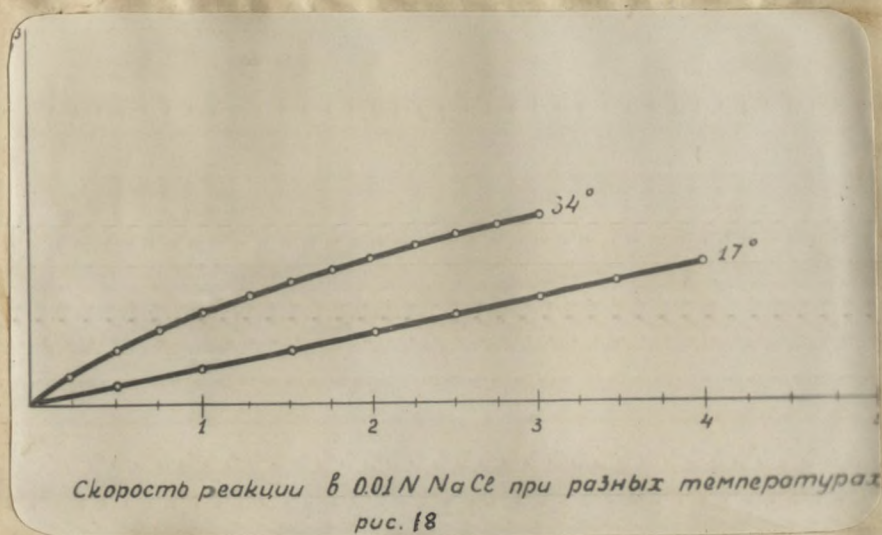
t	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	Δp	Δv
	503,0	496,0	7,0		
	739,0	247,5	491,5		
	635,5	355,0	280,5		
30	631,5	359,9	271,6	8,9	2,0
60	628,5	364,6	264,0	16,5	4,8
90	625,5	368,4	257,1	23,4	6,8
120	622,0	372,9	249,1	31,4	9,1
150	619,0	376,4	242,6	37,9	11,0
180	616,0	380,0	236,0	44,5	12,9
210	612,5	384,0	228,5	52,0	15,1
240	609,5	387,6	221,9	58,0	17,0

Таблица № 17

0,01 w Kall начальное давление 272,5 мм. упр. пара 7,0 мм t° 34 $^{\circ}$

t	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	Δp	Δv
	503,0	496,0	7,0		
	738,0	248,0	490,5		
	635,0	355,5	279,5		
15	629,5	362,0	267,5	12	3,5
30	723,5	369,1	254,4	25,1	7,3
45	620,0	373,2	246,8	32,7	9,5
60	617,0	376,5	240,5	39,0	11,3
75	613,5	380,2	233,3	46,2	13,4
90	612,0	382,5	229,5	50,0	14,5
105	609,5	385,2	224,3	55,2	16,0
120	607,0	387,8	219,2	60,3	17,5
135	605,5	389,8	215,7	63,8	18,5
150	602,5	392,0	210,5	69	20
165	600,0	394,6	205,4	74,1	21,5
180	598,5	396,5	202,0	77,5	22,5

Графически результаты представлены на рис. 18



Сравнивая результаты опытов при температуре 17° и 34° получаем, что при $t^{\circ} 34^{\circ}$ скорость реакции возрастает в 1,9 раза. В таблицах № 18, 19 и 20 представлены результаты измерения скорости реакции в нормальных растворах серной, соляной и бромисто водородной кислот

Таблица № 18

Лх H_2SO_4 начальное давление 176 мм. упр. пара 9,0

t	p ₁	p ₂	p ₁ - p ₂	Δ p	Δ v
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	398,0	209,0		
10	599,0	397,5	201,5	7,5	2,17
20	596,0	401,0	194,5	14,5	4,2
30	592,0	406,5	185,5	23,5	6,81
40	588,5	411,0	177,5	31,5	9,13
50	586,0	415,0	171,5	37,5	10,87
60	584,0	417,0	167,0	42,0	12,18
90	578,0	424,5	153,0	55,5	16,1
120	575,0	428,0	147,0	62,0	17,98
150	573,5	430,5	143,0	66,0	19,24
180	572,5	432,5	140,0	69,0	20,01
240	571,0	434,5	136,5	72,5	21,02

Таблица № 19

I-III начальное давление 178 мм. упр. в. пара 9,0 мм

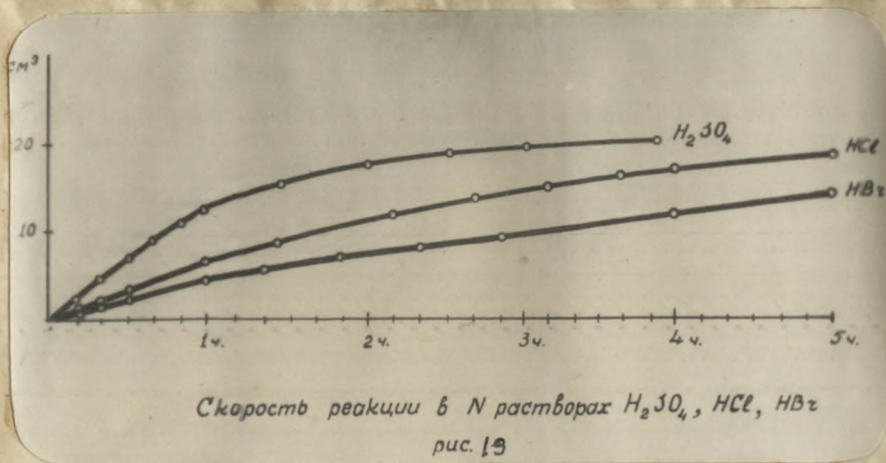
t	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	Δp	Δv
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	393,0	209,0		
10	600,5	395,0	205,0	4,0	1,26
20	599,5	397,5	202,0	7,0	2,03
30	597,5	400,5	197,0	12,0	3,48
60	592,5	406,0	186,5	22,5	6,52
85	591,5	411,0	180,5	28,5	8,26
130	585,5	417,5	168,0	41,0	11,9
160	583,0	420,5	162,5	46,5	13,38
190	580,5	424,0	156,5	52,5	15,22
220	578,5	426,5	152,0	57,0	16,53
250	577,5	427,5	150,0	59,0	17,11
300	575,0	431,0	144,0	65,0	18,9

Таблица № 20

1w нр_н начальное давление 175 мм. упругость пара 9,0 мм

t	p ₁	p ₂	p ₁ -p ₂	Δp	Δv
	504,0	495,0	9,0		
	675,0	314,0	361,0		
	602,0	393,0	209,0		
10	601,5	394,2	207,3	1,7	0,49
20	600,9	394,9	206,0	3,0	0,87
30	599,0	395,5	203,5	5,5	1,6
60	595,5	400,0	195,5	13,5	3,91
80	594,0	402,0	192,0	17,0	4,93
110	591,0	405,5	185,5	23,5	6,81
140	589,0	408,5	180,5	28,5	8,26
170	587,0	411,5	175,5	33,5	9,71
230	588,0	416,0	167,0	42,0	12,28
300	579,0	421,0	158,0	51,0	14,79

Изображая полученные данные в таб. 18, 19, 20 графически можно установить следующую зависимость скорости катали за гремучего газа в зависимости от электролита. Реакция идет быстрее в серной кислоте, медленнее в соляной кислоте и еще медленнее в бромисто водородной. Рис. 19.



Результаты адсорбционных опытов представлены в табл. № 21 и 22.

Таблица № 21

Адсорбция и санинормальных растворов на 1 гр. угля / 0,5% Pt /

Таблица № 22

Адсорбция из нормальных растворов на 1 гр. угля / 0,5% Pt /

Электролит	Газовая среда	Электролит	Газовая среда
	$2H_2 + O_2$		$2H_2 + O_2$
H_2SO_4	1,04 см. ³ 0,01н H_2SO_4	H_2SO_4	50,04 см. ³ 0,01н H_2SO_4
HCl	0,00	HCl	0,00
$NaOH$	1,85 см. ³ 0,01н $NaOH$	$NaOH$	4,97 см. ³ 0,01н $NaOH$

IV

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные опытные данные при измерении скорости реакции гремучего газа на платинированном угле в зависимости от природы электролита в сантинормальных растворах, дают следующую последовательность: / рис. 15... / реакция протекает быстрее в 0,01*N* соляной кислоте, в воде^и поваренной соли наблюдается, примерно, одинаковая скорость и меньшая, чем в кислоте; медленнее всего реакция идет в 0,01*N* растворе щелочи. Установленная зависимость хорошо согласуется с электрохимическими представлениями. Так, если представить графически зависимость скорости реакции от pH раствора, то получим линейную зависимость. Рис. 20.

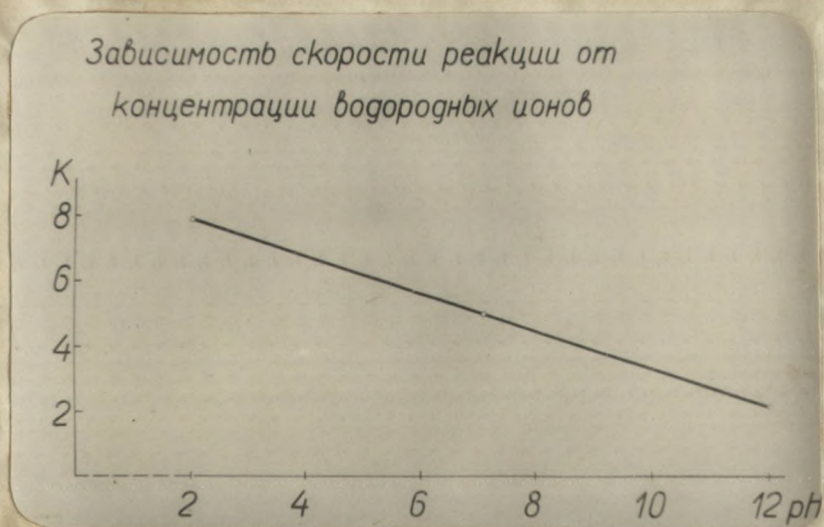


Рис. 20.

С другой стороны Брун²⁸⁾, Бурштейн, Федотов и Лифшиц показали, что адсорбированное количество на платинирован-

ном угле в зависимости от pH раствора имеет прямолинейный характер / рис. 2. / Позднее Кучинским, Бурштейн и Фрумкин²³⁾ получена линейная зависимость между количеством адсорбированного электролита и потенциалом электрода из активированного угля в растворе Na_2SO_4 /рис. 3 / Подобная зависимость адсорбции электролитов не оставляет сомнения в правильности теории, с точки зрения которой адсорбция электролитов на угле есть электрохимический процесс, связанный с образованием двойного электрического слоя на поверхности адсорбента. Наблюдаемая адсорбция зависит от потенциала угля, который определяется с одной стороны, концентрацией ионов с другой газовым зарядом.

Аналогичная линейная зависимость от pH раствора, полученная нами при измерении скорости реакции и наблюдаемая при адсорбции электролитов, свидетельствует о параллелизме между скоростью реакции гремучего газа и потенциалом, который принимает платинированный уголь в растворах электролитов. Гофманом²⁴⁻²⁷⁾ с сотрудниками показано полная аналогия между каталитическими и электрохимическими свойствами катализатора. Они измеряли скорость катализа гремучего газа и потенциалы на контактах покрытых платиной, палладием и иридием в растворах электролитов. В качестве катализатора употребляли пористые глиняные трубки покрытые металлом путем смазывания раствором соответствующей соли и последующим прокаливанием на горелке или гальваническим покрытием / в последнем случае получили катализатор с большой поверхностью / Опыты велись в воде и растворах электролитов.

Работами Гофман³⁸⁾ установлена зависимость скорости катализа гремучего газа от потенциала, который устанавливает в данной системе, именно, чем скорее идет реакция, тем ближе значение потенциала данной системы к нормальному водородному электроду. Установлена³⁹⁾ также зависимость скорости от предварительной обработки катализатора водородом или кислородом. При чем предварительная обработка катализатора кислородом действует ускоряюще на образование воды из водорода и кислорода, в случае палладия скорость возрастает от 30 до 50 раз; на платине в 3 раза; на иридии от 3 до 10 раз. Наоборот обработка водородом замедляет реакцию.

Факты ускоряющего действия кислорода на платиновые катализаторы отмечены также Вильштеттером⁴⁰⁻⁴²⁾ и др. при реакции ~~и~~ гидрирования.

По Гофману действие кислорода, предварительно поглощенного платиной или др. металлами, не может дать заметное ускорение реакции за счет непосредственного образования воды. Количество газа, поглощенного катализатором при предварительной обработке ^{или} кислорода или ^{или} водорода было измерено; оно представляет малую величину по сравнению с наблюдаемым эффектом ускорения. И ^{реакции} действие его могло бы сказаться только в первый момент реакции. Опытные же данные показывают увеличение скорости на всем промежутке времени реакции.

Гофман⁴³⁾ различает два типа катализаторов, рассматривая последний, как газовый эл-д, "свежий" или "новый" и "устаревший"

Контакт предварительно насыщенный кислородом при соприкосновении с водородом из смеси $H_2 + O_2$ отдает свой кислород

и принимает водородный потенциал. В зависимости от сорта катализатора и процентного соотношения кислорода и водорода в газовой смеси, потенциал устанавливается тотчас же или спустя некоторое время / 5-20 минут / Таким образом в процессе опыта образуется "свежий" водородный электрод. Ирридий при известных условиях дает второй максимум, вследствие того что образует и кислородный электрод.

Наибольшее каталитическое действие достигается тогда, когда катализатор приобретает потенциал свежего водородного или кислородного электрода в таких случаях он действует на поступающие газы с максимальной активностью. Замедление скорости реакции, которое обуславливает предварительная обработка водородом объясняет образование гидридов на поверхности катализатора.

Гофман так же исследовал вопрос влияния электролитов на скорость реакции катализа гремучего газа при чем установил, что для платинового катализатора /глиняная трубка покрытая платиной/ в кислой среде реакции идет во много раз быстрее, чем в щелочной; предварительная обработка кислородом ускоряет процесс. В случае же ирридия в кислой среде кислородная обработка ускоряет процесс, но здесь возможно получить и кислородный электрод. В щелочной среде для ирридия обработка кислородом действует тормозяще и наоборот водородная ускоряет. В последнем случае среда не оказывает существенного влияния. Гофман считает, что предварительная обработка водородом, особенно длительная, вызывает образование гидроксида на поверхности платины $Pt + H \rightarrow Pt' + H'$ Образовавшийся гидрид занимает часть деятельной поверхно-

сти катализатора с одной стороны и с другой он находится в равновесии с растворенным атомным водородом и способствует обратному превращению водорода атомарного в молекулярный. Платина, обработанная кислородом, тоже имеет пониженную каталитическую силу, потому что образуется некоторое количество окиси, но в последнем случае, как подтверждают многократные опыты, активность катализатора остается все же много больше, чем после обработки водородом. Гофман⁴⁴⁾ считает наиболее активным идеальным катализатором, когда он не содержит ни гидридов, ни окислов, что им получено при применении переменного тока. / или вводя вещество легко окисляющееся и восстанавливающееся, которое играет роль передатчика /

Боденштейн^{45,46)} изучал реакцию образования воды из смеси водорода и кислорода на гладкой платине в газовой фазе. Им установлено, что реакция протекает на платине, даже при комнатной температуре с очень большой скоростью⁴⁷⁾, что последняя обусловлена скоростью диффузии кислорода через слой воды, которая получается в результате реакции и оседает на поверхности платины. Водород же, имея большую скорость диффузии, всегда находится на платине в избытке. Если газовая смесь содержит кислорода больше / в избытке /, то и скорость процесса будет обусловлена диффузией водорода. В этом случае на поверхности платины находится избыток кислорода и как только поступает водород, он вступает в реакцию. Концентрация водорода на поверхности платины равна нулю и скорость реакции обусловлена давлением водорода в газовом объеме.

В более поздней работе Боденштейн⁴⁷⁾ провел измерения контактного потенциала платины в 2N H₂SO₄ в атмосфере смеси водорода и кислорода разного состава, против нормального водородного электрода и установил скачек потенциала, который дает электрод насыщенный смесью газа состава:

H₂:O₂ = 2 : 3,6. Скачек потенциала соответствует перемене заряда катализирующей поверхности от водородного к кислородному.

Наши измерения скорости катализа гремучего газа велись в других условиях, именно: в растворах электролитов на платинированном угле. Для проверки не обусловлен ли процесс скоростью диффузии, были поставлены опыты при 17° и 34° C. в растворе 0,01N NaCl. Из полученных опытных данных получаем, что скорость реакции при 34° возрастает в среднем в 1,9 раза, а для некоторых промежутков времени в 2 раза. Коэффициент диффузии для этих температур имеет значение 1,12 если принять $\phi \approx T^2$. Наблюдаемый температурный эффект значительно выше, чем соответствующий коэффициент диффузии и поэтому не может быть объяснен за счет увеличения скорости диффузии газа, а обусловлен характером самой реакции.

Если сопоставить кинетические и адсорбционные опыты в стандартных растворах, то при этом получается следующая зависимость - в 0,01N HCl имеет место небольшая адсорбция кислоты 1,04 см.³ и скорость реакции гремучего газа значительно больше чем в воде; в 0,01N NaCl адсорбция равна нулю и скорость реакции близка к таковой в воде; наконец в

0,01 N HCl имеет место адсорбция щелочи $1,85 \text{ см.}^3$ и наблюдается замедление реакции гремучего газа.

Если продолжить мысль о электрохимическом характере природы реакции гремучего газа на платинированном угле в растворах электролитов, то переходя к более концентрированным растворам, следовало бы ожидать подобную зависимость от природы электролита. На наши опытные данные в нормальных растворах противоречат установленной зависимости в сантиномальных растворах. Так скорость реакции оказывается максимальной в воде и все более медленной в кислоте и самой медленной в щелочи. Реакция в 1 N HCl протекает значительно медленнее, чем в 0,01 N HCl

Для более полного выяснения механизма реакции гремучего газа были проведены измерения скорости в растворах соляной кислоты различной концентрации: 0,01 N, 0,1 N, 1 N, 2 N. Полученные данные показывают, что максимальная скорость реакции наблюдается в 0,01 N HCl, в 0,1 N HCl реакция замедляется, но все же идет быстрее чем в воде и, наконец, в 1 N и 2 N значительно медленнее, нежели в воде.

Наши результаты по адсорбции в нормальных растворах показывают, значительную адсорбцию кислоты $50,04 \text{ см.}^3$ на 1 гр. и, как уже отмечено сильное уменьшение скорости реакции гремучего газа. В работе Бурштейн Фрумкина и Лавровской¹⁵⁾ было показано, что в этих условиях наблюдается молекулярная адсорбция кислоты, механизма которой имеет другое происхождение. Измерения скорости реакции гремучего газа в нормальных растворах кислот серной, соляной и бромистоводородной, показывают, что реакция

проходит скорее в серной кислоте медленнее в соляной и еще медленнее в бромистоводородной. Величина же адсорбции этих кислот на платинированном угле по данным Бурштейна, Шрумкина, Лавровской располагается в следующий ряд $HBr > HCl > H_2SO_4$

Это также свидетельствует о том, что с увеличением адсорбции кислоты на угле происходит замедление реакции гремучего газа. Гориути и Поляни²⁴²⁾ изучая скорость обмена между водородом из раствора и газообразным дейтерием нашли что скорость этого процесса зависит от природы электролита. Они полагали, что каталитический обмен^{на} платиновой чернью²⁴³⁾ является следствием ионизации водорода²⁴⁴⁾, т.е. платиновая чернь функционирует как водородный электрод. Приняв скорость обмена в воде за единицу, Гориути и Поляни получили для нормальной соляной кислоты 0,7 и для 1/4 нормальной щелочи 0,4. Полученная ими зависимость скорости от природы электролита аналогично установлена нами для нормальных растворов. Указанная 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 выяснения этого вопроса был изучен обмен между дейтерием и водородом на платинированном угле в сантинормальном и нормальном растворе соляной кислоты.

Результаты наших измерений показали, что в случае сантинормальной соляной кислоты количество дейтерия, исчезнувшего из раствора за один и тот же промежуток времени, больше, чем в случае однонормальной кислоты.

Эти опыты свидетельствуют о том, что скорость перехода молекулярного водорода из газовой среды в растворы кислот подчиняются той же зависимости, что и кинетика реакции гремучего газа в этих же растворах. Также подтверждают высказанные выше предположения, что кинетика реакции гремучего газа определяется поведением водорода.

Работы Шлыгина и Фрумкина⁵⁰⁾, посвященные изучению емкости платинового электрода, показывают, что на снятие водорода с поверхности платины путем поляризации в кислоте затрачивается меньше энергии чем ^вщелочи. Это изменение обусловлено большей энергией связи щелочи по сравнению с кислотой. Однако необходимо отметить, что энергия связи водорода с поверхностью, получаемая в той же работе для O_2 , OI_2 , H_2SO_4 и I_2 и 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 последнее время рядом авторов.

Илей и Поляни⁵¹⁾, а также Кельвин⁵²⁾ для выяснения этого процесса пользовались реакцией обмена между газообразным дейтерием и водородом воды, а также и реакцией пара-превращения 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 атом. Так как это расщепление зависит от природы и pH раствора, то продукты диссоциации испытывают очевидно, сильное электростатическое влияние со стороны находящихся в растворе ионов. Авторы зак-

лучают, что водород фигурирует не в виде гомеополярных атомов, а в виде атомов в сильно поляризованном состоянии. Наши опытные данные не позволяют еще сделать определенных выводов по механизму реакции, однако остается несомненным, что скорость реакции определяется поведением водорода. Ясно, что водород должен быть в активированном состоянии и для этого пройти следующие стадии: адсорбция молекулярного водорода, переход из молекулярного в атомарное состояние, из атомарного в ионное состояние. Какая из этих стадий определяет скорость реакции пока сказать трудно.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе изучена кинетика реакции гремучего газа на платинированном угле в воде, $0,01\% \text{ HCl}$, $0,01\% \text{ NaCl}$ и $0,01\% \text{ NaOH}$, а также в нормальных растворах тех же электролитов.

2. Скорость изучаемой реакции в сантинормальных растворах определяется концентрацией водородо^{вых} ионов раствора; она больше всего в кислоте, несколько медленнее в воде и растворе NaCl и медленнее всего в растворе $0,01\% \text{ NaOH}$. Другими словами, кинетика реакции зависит от электрохимического потенциала угля в данных растворах.

3. В нормальных растворах скорость реакции больше в воде и растворе NaCl , медленнее в кислоте и попрежнему самой медленной в щелочи. Здесь на основной процесс налагается действие каких-то ^{других} факторов, в результате чего наблюдается сильное замедление реакции гремучего газа. Природа этих факторов пока не ясна.

Адсорбционные опыты, проведенные в тех же условиях не дали определенного ответа.

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

5. Кривая зависимости скорости реакции от концентрации в растворах HCl имеет максимум, приблизительно, в $0,01 \text{ M}$ растворе HCl , в нормальном растворе HCl эта реакция сильно замедлена.

6. Скорость обмена между газообразным водородом и дейтерием в $0,01 \text{ M}$ HCl больше чем в 1 M . Этот факт показывает, что замедление реакции гремучего газа H_2O_2 с ростом концентрации кислоты объясняется влиянием этого фактора на поведение водорода.

7. Показано, что скорость реакции в нормальных растворах располагается в следующий ряд: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$

x

x

x

Тема настоящей работы предложена академиком А. Н. Фрумкиным. Экспериментальная часть работы выполнена в Физико-Химическом институте им. Л. Н. Картова в г. Москве.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Bartell a. Miller J. Am. Chem. Soc. 45, 1106, 1923.
2. Miller, J. Am. Chem. Soc. 46, 1150, 1924.
3. Miller, J. Am. Chem. Soc. 47, 1920, 1925.
4. Kolthoff. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 46, 549, 1927.
5. Kolthoff, Z. Elektrochem, 33, 497, 1927.
6. Schilow. Tschmutow u. Schatunovskaja Z. physik, Chem. A 150
31, 1930
7. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники
1935.
8. Lepin. Sow. Phys. 4 282, 1938.
9. Schilow u. Tschmutow, Z. physik. Chem. A 143, 41, 1929
10. Schilow u. Tschmutow. Z. physik. Chem. A 148, 233, 1930
11. Frumkin u. Donde. Ber. 60, 1816, 1924.
12. Bruns u. Frumkin. Z. physik. Chem. A 141, 141, 1928.
13. Noray-Szabo, Z. Elektrochem, 33, 15, 1927.
14. Burstein u. Frumkin, Z. physik. Chem. A 141, 219, 1929.
15. Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja, Z. physik. Chem. A 150, 421
16. Bruns u. Pygow. Z. Physik. Chem. 154, 57, 1930.
17. Burstein, Lewin u. Petrow. Sow. Phys. 4 197, 1933.
18. Bruns u. Zarubina. Koll, Z. 64 279, 1933.
19. Frumkin, Lewina u. Zarubina, A. 155, 41 1931.
20. Lewina, Frumkin u. Lunew, Acta Physicochimica URSS 3, 397
1935
21. Wassiljew u. Frumkin. Z. physik, Chem. 151, 87, 1930.
22. Bruns u. Frumkin, Z. physik, chem. A. 147, 125
23. Левина, Успехи химии 9, 196, 1940.
24. Calvin, Trans. Farad. Soc. 32, 1428, 1936.
25. Неопубликованные опыты Брунса и Зарубиной.
26. Bruns, Z. physik. Chem. A 151, 97, 1930.

27. Petrow, Burstein u. Kiselewa. Acta Physicochimica URSS, 11, 59, 1939.
28. Bruns, Burstein, Fedotow u. Liwschitz. Acta Physicochimica URSS 8, 47, 1938.
29. Кучинский, Бурштейн и Фрумкин. Ж.Ф.Х. 14, 441, 1940.
30. Frumkin, Sow. Phys. 4 239, 1933.
31. Gilfillan a. Polanyi, Z. Physik. Chem. A. 166, 255, 1933.
32. Hofmann, Ber. 1165, 1923.
33. Hofmann, Ber, 49, 2379, 1916.
34. Hofmann, Ber. WK, 53, 306, 1920.
35. Hofmann, Ber. 51, 1526, 1918.
36. Hofmann, Ber. 52, 1185, 1919.
37. Hofmann, Ber. 53, 914, 1920.
38. Hofmann, Ber. 55, 1265, 1922.
39. Hofmann, Ber. 55, 573, 1922.
40. Willstätter u. Waldschmidt-Leitz, Ber 113, 1920.
41. Willstätter, Ber, 51, 767, 1918.
42. Willstätter, Ber. 54, 113m 1921,
43. Hofmann u. Zipfel. Ber. 298, 1920.
44. Hofmann Ber. 57, 1969, 1924.
45. Bodenstein, Z. Physik- Chem. 46, 725, 1903.
46. Bodenstein, Z. Physik Chem. 576, 1907.
47. Bodenstein, J. An. Chem. 177, 1924.
48. Horvati a. Polanyi. Nature, 133, 819, 1933.
49. Horvati a. Polanyi. Nature 133, 928, 1933.
50. Slygin a. Frumkin. Acta Physicochimica URSS, 3, 79, 1938.
51. Eley a. Polanyi, Trans. Farad. Soc. 32, 1385, 1935.

О Г Л А В Л Е Н И Е:

В в е д е н и е	I стр.
I. Гидролитическая адсорбция на угле...	3 "
II. Экспериментальная часть	20 "
III. Результаты исследования	33 "
IV. Обсуждение результатов	47 "
В ы в о д ы	56 "
Л и т е р а т у р а	58 "