

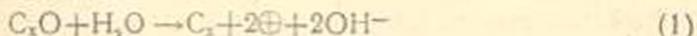
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян

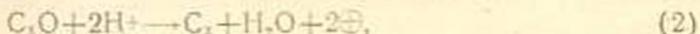
Разложение перекиси водорода на активированном угле

Сообщение 1.

Процессам, происходящим на поверхности угля при участии адсорбированных газов, определяющих поведение угля, посвящено много работ [1—6]. Широко известны обстоятельные исследования А. Н. Фрумкина и его сотрудников, показавших, что активированный уголь ведет себя как газовый электрод, посылающий за счет адсорбированных газов ионы в раствор, принимая при этом определенный заряд и притягивая из раствора ионы противоположного знака [7]. Уголь, адсорбировавший кислород при обычных температурах (кислородный уголь), заряжается положительно и притягивает из раствора анионы. По А. Фрумкину [8—10], происходящий при этом процесс выражается схемой:



(C_2O -атом кислорода, адсорбированный на угле). Подобная схема была предложена также Нарай Шабо [11] для объяснения явлений, происходящих на кислородном угольном электроде. В кислом растворе ионы OH^- соединяются с ионами H^+ по схеме:



причем положительные заряды поверхности угля притягивают из раствора анионы, так что в общей сложности исчезает кислота. Однако активированный уголь нельзя считать обратимым кислородным электродом. Брунс и Пилоян [12] показали, что кислород, поглощенный углем во время адсорбции кислоты, не выделяется в свободном состоянии при десорбции последней (прибавлением в раствор щелочи), а фиксируется на поверхности угля в виде окислов.

Необходимо подчеркнуть, что положительный кислородный уголь получается при адсорбции кислорода только при сравнительно низких температурах, например, соприкасаясь с атмосферным воздухом при комнатной температуре. Если же взаимодействие угля с кислородом происходит при 300—400°С, то кислород связывается, как показали Дубинин [13], а также Кройт и де-Калт [14], в иной форме и в гораздо большем количестве. Получающийся при этом уголь в водных растворах электролитов приобретает отрицательный заряд, посылая в раствор водородные ионы адсорбируя катионы,

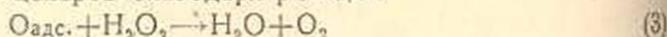
т. е. ведет себя так, как будто на его поверхности образовались кислые, например карбоксильные группы (этот уголь не надо путать с отрицательным водородным углем).

Отрицательный кислородный уголь является устойчивой формой, в которую постепенно переходит положительный уголь и при комнатной температуре.

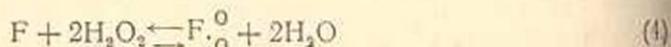
Приводимый краткий обзор литературы приводит к заключению, что при взаимодействии угля с молекулярным кислородом (при обычных температурах) и с атомарным кислородом, образующимся на поверхности угля при высоких температурах, образуются окислы совершенно отличных друг от друга свойств. Для выяснения механизма взаимодействия кислорода с углем и характера образующихся на поверхности угля окислов интересно выяснить, как ведет себя уголь по отношению к кислороду, выделившемуся в результате разложения перекиси водорода на поверхности угля при комнатной температуре. Эта реакция изучена на ряде катализаторов как платина, медь, серебро, ртуть [15, 16]. Последние также, подобно углю, образуют поверхностные окислы. В результате этих исследований был обнаружен ряд интересных явлений, связанных с возникновением и исчезновением поверхностных окислов.

С другой стороны, механизм гетерогенного каталитического разложения перекиси водорода представляет самостоятельный интерес. Большинство исследователей считает его отвечающим схеме теории промежуточных соединений. Металл-катализатор или какой либо низший его окисел сперва окисляется перекисью до более высокого окисла, а затем полученный высший окисел восстанавливается перекисью водорода с выделением молекулярного кислорода.

Другое представление, принципиально не отличающееся от первого, т. е. адсорбционная теория катализа, вместо химического соединения металла с кислородом, предполагает соединение адсорбционного типа на активных центрах, например $Pt...O$, с механизмом освобождения этих центров благодаря реакции:



Более обстоятельным исследованием этого вопроса мы обязаны Н. И. Кобозеву [17—19]. Начальным актом при катализе разложения перекиси водорода Н. И. Кобозев считает переход кислородного атома (или n атомов) от молекулы (или n молекул) перекиси к молекуле (или активному центру) катализатора. Механизм перехода кислородных атомов от перекиси к атому катализатора Кобозев выражает схемой:



и последующей внутримолекулярной рекомбинацией этих атомов:



Данная схема дополняется еще одним, кинетически неактивным,

комплексом, состоящим из молекулы атома катализатора и одного атома кислорода:



(F—атом или молекула катализатора).

В общем случае, согласно схеме Кобозева, механизм распада перекиси водорода будет выражаться совокупностью вышеуказанных трех процессов. Основным, определяющим скорость реакции процессом при каталитическом разложении перекиси водорода, по Кобозеву, является внутримолекулярная рекомбинация активных кислородных атомов.

Полную картину этой кинетической схемы и методов ее анализа можно найти в уже цитированной работе Н. И. Кобозева [17], где приведены все доводы применимости данной им схемы к ряду важнейших случаев катализа действия, а именно, к гемину в растворе и на угле, к кристаллической окиси железа, к гелю гидроокиси железа, к активной и рекристаллизованной платиновой черни, к золям платины и золота и др.

В этих работах не разбирается кинетика разложения перекиси водорода на активированном угле. В упомянутых работах уголь берется лишь как носитель других катализаторов. Имеется лишь одна работа Д. Фаулера и Вальтона [20], где разбирается действие кислорода при высоких температурах, а также действие нейтральных солей на каталитическую активность угля при разложении перекиси водорода. Кислородный уголь сам по себе должен обладать интересными каталитическими свойствами, если принять во внимание неучтенное теорией Кобозева электрохимическое поведение поверхности подобных катализаторов в атмосфере выделяющегося при разложении перекиси кислорода.

Эти соображения и побудили нас к выполнению настоящей работы.

Экспериментальная часть

Исходными веществами при опытах служили:

а) Активированный уголь, приготовленный из продажного сахара путем многократной перекристаллизации последнего из абсолютного спирта. Активация проводилась в токе CO_2 при $1000^\circ C$ с непрерывным перемешиванием в кварцевой трубке по методу Брунса и Фрумкина [8], до 50% абгара.

Зольность полученного угля была меньше 0,02%.

б) Перекись водорода 20%-ая, препарат Мерка, без стабилизатора, хранилась в парафинированном сосуде. Содержание перекиси определялось раствором перманганата калия, титр которого устанавливался химически чистым оксалатом натрия (х. ч., для анализа). Последний был оставлен в сушильном шкафу при $100^\circ C$, а затем охлаждался в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса.

в) Вода для приготовления растворов и употребляемая во время самих опытов была дважды перегнана со всеми известными предосторожностями, после чего проверялась ее электропроводность ($4,42-2,45 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$).

Измерение скорости разложения перекиси водорода производилось в приборе, изображенном на рис. 1.

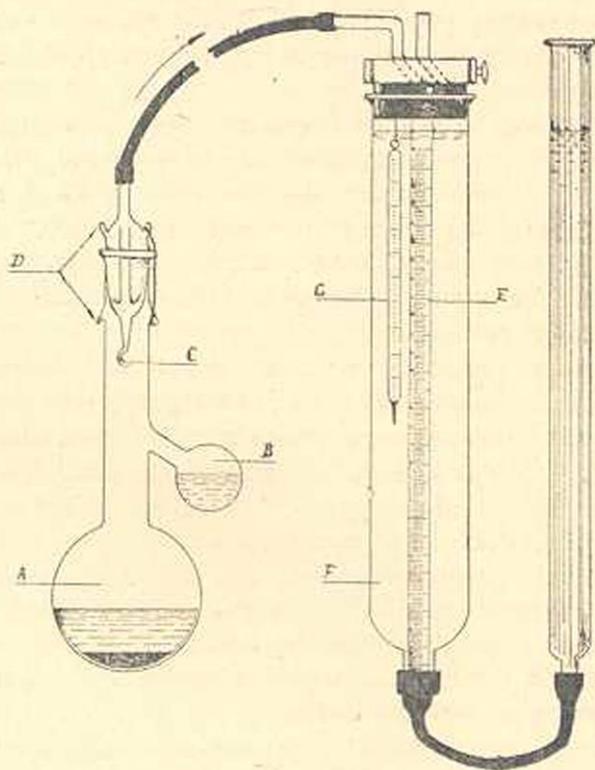


Рис. 1. А—большое отделение, В—малое отделение реактора, С—газоотвод, D—рожки для закрепления шлифа, F—водяная рубашка, G—термометр, E—газовая бюретка.

В большое отделение (А) реактора вводились навеска угля и определенный объем воды. Реактор с содержимым помещался в термостат (см. рис. 2) и равномерно взбалтывался в течение 2-х часов. Далее, прекратив взбалтывание, по отстаиванию угля, с верхней части жидкости осторожно отбиралась проба в 15 мл. Затем, через специально изогнутую воронку вводился в малое отделение (В) реактора рассчитанный объем раствора перекиси водорода. Объем введенного раствора перекиси водорода доводился водой до 15 мл. Оставляя реактор в течение 30 мин. без перемешивания, выжидалось выравнивание температур в малом и большом отделениях реактора. При этом уровень воды в газовой бюретке приводился к нулю и атмосферному давлению. Наконец, перелив содер-

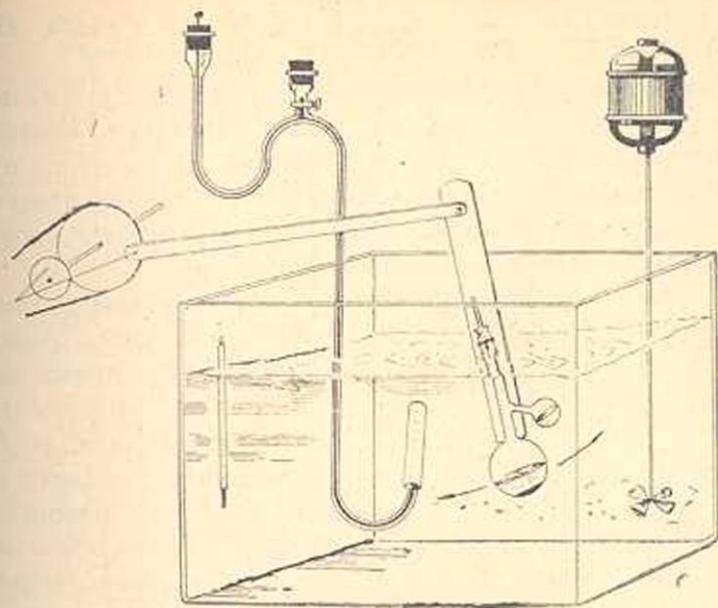


Рис. 2

жимое малого отделения реактора в большое, при равномерном взбалтывании, отмечалось время начала разложения и записывался ход скорости разложения по объему выделившегося кислорода. Специальными опытами проверено, что выделяющийся при реакции газ не содержит аналитически определяемых количеств CO_2 .

Оценка погрешности при опытах. Наибольшая погрешность связана с отсчетом объема выделившегося кислорода и времени, который в конечном счете накладывается на погрешность определения объема газа. (Объем газа отсчитывался с точностью 0,25 мл.). Максимальная относительная погрешность при определении объема газа равнялась 4,24% при больших скоростях разложения и 7,8% при малых скоростях разложения перекиси. Этой погрешностью и определяется, в основном, погрешность при расчете константы скорости второго порядка.

Первоначальные опыты были проделаны со свежеприготовленным активированным углем. Он оказался значительно более активным вначале реакции, после чего активность быстро падала во времени. При этом получались невоспроизводимые результаты. По прошествии некоторого времени (15–20 дней) уголь, поглощая кислород из воздуха, стабилизировался и давал уже воспроизводимые результаты. Дальнейшие опыты были поставлены с таким углем. Результаты опытов представлены на рис. 3, где на оси абсцисс отложено время в минутах, а на оси ординат—количество разложившейся перекиси водорода, определенного либо измерением объема выделившегося кислорода, либо титрованием ос-

тавшейся перекиси 0,01 н раствором перманганата калия. При всех опытах рН среды колебался между 6,5 и 6,8.

Иллюстрацией воспроизводимости опытов служат кривые 2 и 3 (рис. 3), точки которых почти в точности совпадают. Кривая 5 той же фигуры показывает, что отработанный уголь (т.е. уголь от предыдущего опыта) в значительной степени теряет свою каталитическую активность (в 3 раза) благодаря отравлению кислородом, выделившимся на угле при разложении перекиси.

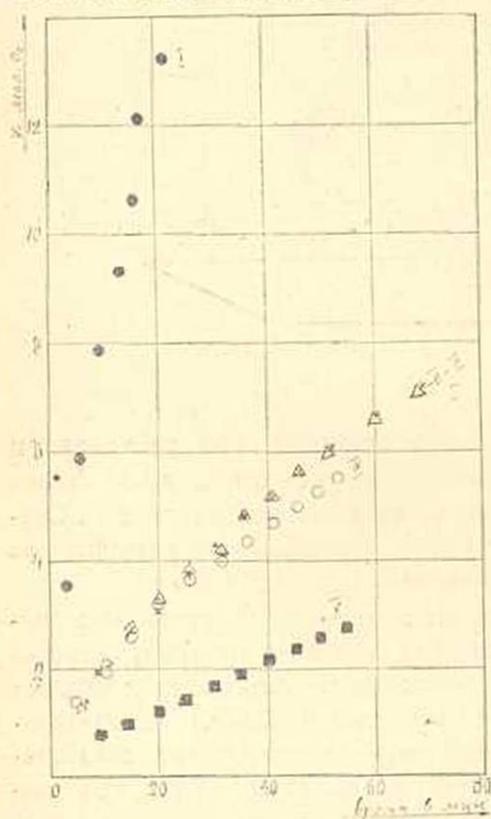


Рис. 3. Навеска угля 0,50 гр, начальная концентрация H_2O_2 0,143 гр-экв/литр, температура 25°C. 2 и 3. Навеска угля 0,25 гр, начальн. конц. H_2O_2 0,0803 гр экв/литр, температура 25°C. 4. Навеска угля 0,25 гр, начальн. конц. H_2O_2 0,0803 гр экв./литр, температура 20°C. 5. Навеска отработанного угля (опыта 3), начальная концентр. H_2O_2 0,0803 гр-экв./литр, температура 25°C. 6. Навеска угля 0,50 гр, начальн. конц. H_2O_2 0,0972 гр-экв./литр, температура 25°C, количество оставшейся H_2O_2 определено титрованием.

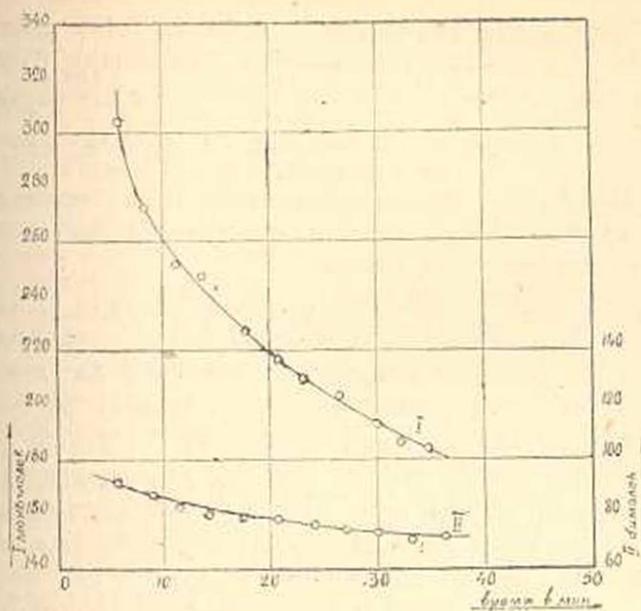
Из полученных данных определен порядок реакции. Последний, как видно из рис. 4, близок ко второму порядку. Систематическое уменьшение константы второго порядка во времени лишней раз указывает на постепенное необратимое „закрепление“ выделившегося кислорода на поверхности угля, т. е. отравлении последнего, что вполне соответствует вышеупомянутому наблюдению Брунса и Пилояна [19].

Характерно то, что при разложении перекиси водорода до конца, т. е. до полного исчезновения H_2O_2 в растворе, объем собранного в газ-биоретке кислорода был меньше стехиометрически рассчитанного объема, что еще раз указывает на необратимое закрепление части кислорода на поверхности угля.

Так как константа скорости второго порядка, как указывалось выше, не остается строго постоянной во времени, то за меру каталитической активности угля целесообразно принимать константу, рассчитанную согласно уравнению:

$$k = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{1}{c_1^2},$$

где Δp число гр. эквивалентов перекиси, разложившейся за



1. Рис. 4. 1. Константа первого порядка: $k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$

2. Константа второго порядка: $k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$

ковечный промежуток времени Δt , а c — средняя концентрация перекиси за тот же промежуток времени.

Сводка этих расчетов приводится в таблице 1.

Таблица 1

(номера опытов соответствуют номерам кривых рис. 3)

| Опыт 1 | | Опыты 2 и 3 | | Опыт 4 | | Опыт 5 | | Опыт 6 | |
|--------------|------|--------------|------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|------|
| время в мин. | k | время в мин. | k | время в мин. | k | время в мин. | k | время в мин. | k |
| 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — |
| 3 | 0,24 | 5 | 0,15 | 5 | 0,17 | 10 | 0,06 | 5 | 0,52 |
| 6 | 0,21 | 10 | 0,10 | 10 | 0,10 | 15 | 0,03 | 10 | 0,12 |
| 9 | 0,20 | 15 | 0,10 | 15 | 0,08 | 20 | 0,04 | 15 | 0,08 |
| 12 | 0,16 | 20 | 0,10 | 20 | 0,10 | 25 | 0,03 | 20 | 0,12 |
| 15 | 0,18 | 25 | 0,10 | 25 | 0,09 | 30 | 0,035 | 25 | 0,18 |
| 18 | 0,18 | 30 | 0,10 | 30 | 0,05 | 35 | 0,03 | 30 | 0,20 |
| 21 | 0,17 | 35 | 0,12 | 35 | 0,07 | 40 | 0,04 | 35 | 0,09 |
| 24 | 0,17 | 40 | 0,09 | 40 | 0,06 | 45 | 0,03 | 40 | 0,09 |
| 27 | 0,18 | 45 | 0,09 | 45 | 0,08 | 50 | 0,03 | | |
| 30 | 0,15 | 50 | 0,10 | 50 | 0,07 | 55 | 0,04 | | |
| 33 | 0,15 | 55 | 0,10 | 55 | 0,06 | 60 | 0,03 | Ср. | 0,12 |
| 36 | 0,21 | 60 | 0,11 | 60 | 0,07 | | | | |
| Средн. | 0,18 | Ср. | 0,10 | Ср. | 0,075 | Ср. | 0,034 | | |

Опыт 1 отличается от опыта 2 тем, что в первом навеска угля 0,50 гр и начальная концентрация перекиси 0,143 гр-экв/л., а во втором—навеска угля 0,25 гр, а начальн. конц. H_2O_2 0,080 гр-экв/л.

Из данных таблицы 1 нетрудно видеть, что отношение констант скоростей 1-го и 2-го опытов $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{H_2O_2}^1}{C_{H_2O_2}^2} = 1,8$, т. е. это отношение равно отношению начальных концентраций H_2O_2 . Это значит, что в выбранных нами условиях скорость разложения перекиси не зависит от навески угля.

Далее, сравнение констант скоростей опыта 2 (при 25°C) и опыта 4 (при 20°C) иллюстрирует зависимость скорости разложения перекиси от температуры. На основании этих данных можно оценить величину кажущейся энергии активации рассматриваемой реакции (точный расчет кажущейся энергии активации ненадежен, т. к. скорость определена только при двух температурах). Величина эта оказалась равной 10,3 к кал. Кажущаяся энергия активации реакции разложения H_2O_2 на золе платины равна 11,7 к кал., на ферменте каталаза [22] 5,5 к кал., на золе $Fe(OH)_2$ [23] 17 к кал. Найденная нами величина несколько меньше таковой на золе платины.

Наконец, сравнивая данные опытов 1 и 6, с учетом отношения начальных концентраций H_2O_2 ($\frac{0,143}{0,097} = 1,47$) можно убедиться, что величина константы скорости реакции, вычисленной из измеренных объемов выделившегося кислорода и из титриметрически определенного количества оставшейся перекиси, одна и та же.

В ы в о д ы:

1. Изучена кинетика разложения перекиси водорода на активированном беззольном угле при различных навесках угля, начальной концентрации перекиси и температурах.
2. Установлено, что каталитическая активность угля падает по мере отравления последнего кислородом, выделившимся при разложении перекиси, а также кислородом, поглощенным из воздуха.
3. Установлено, что скорость разложения перекиси водорода на активированном угле в слабо кислых и почти нейтральных средах второго порядка.
4. Показано, что в выбранных условиях опытов скорость разложения перекиси водорода одна и та же при навесках угля в 0,25 и 0,50 гр.
5. Из данных измерений скорости при двух различных температурах оценена кажущаяся энергия активации в 10,3 к кал. Последняя сопоставлена с кажущейся энергией активации реакции разложения H_2O_2 на платиновой золе, на золе $Fe(OH)_2$ и на ферменте каталаза.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. E. Bartell a. Miller—J. Am. Chem. Soc., 44, 1866, 1922; 45, 1100, 1923.
2. Miller—J. Am. Chem. Soc., 46, 1150, 1924; 47, 1270, 1925.
3. Miller—J. Phys. Chem., 30, 1031, 1062, 1926; 31, 1197, 1927.
4. Н. А. Шилов и К. В. Чмутов—Ztschr. Ph. Ch., 133, 188, 1928.
5. М. М. Дубинин—Ztschr. Ph. Ch., 135, 29, 1928.
6. Ogawa—Bioch. Ztschr., 161, 279, 1925; 172, 279, 1926.
7. А. Н. Фрумкин и Л. Донде—Ber. 60, 1816, 1927.
8. Б. П. Брунс и А. Н. Фрумкин—Ztschr. Ch. Ph. Ch., А. 141, 141, 1929.
9. Р. X. Бурштейн и А. Н. Фрумкин—Ztschr. Ph. Ch. А. 141, 158, 1929.
10. А. Н. Фрумкин, Р. X. Бурштейн и П. Левин—Ztschr. Ph. Ch., А. 157, 442, 1931
11. St, V. Nagy Szabó—Ztschr. Elektroch. 30, 508, 1924; 33, 15, 1927.
12. Б. П. Брунс и А. Г. Пилоян—Ztschr. Ph. Ch., А. 155, 77, 1931.
13. М. М. Дубинин—Ztschr. Ph. Ch., А. 150, 145, 1931.
14. H. Kruyt u de-Kadt—Koll. Ztschr., 477, 44, 1929.
15. G. Bredig u. Weinmayr—Ztschr. Ph. Ch., 42, 601, 1903.
16. E. S. Hedges a. J. E. Meyers—J. Chem. Soc., 125, 1282, 1924.
17. Н. И. Кабозов—ЖФХ, 7—8, 852, 1941.
18. Н. И. Кабозов и Н. Н. Соколов—ЖФХ, 4, 406, 1933.
19. Н. И. Кабозов и Н. Н. Соколов ЖФХ, 3, 275, 1933.
20. D. Fowler a. J. H. Walton—C. 1, 273, 1936.
21. 22, 23. Landolt—Phys. Chem, Tab. Eg. III c, 2892.

Հ. Հ. Զայրիկյան եւ Հ. Ն. Արամապետ

ՋՐԱՄԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄՆ ԱԿՏԻՎ ԱՄՈՒԻԻ ՎՐԱ

ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ 1.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ինչպես հայտնի է ակտիվացրած անմոխիր ածուխը դրսևորում է մի շարք հետաքրքրական հատկություններ: Նա իրեն պահում է ինչպես գազային էլեկտրոդ և որպես այդպիսին թթվածնի (օդի) մթնոլորտում պահած ածուխը ջրային լուծույթների հետ շփվելիս լիցքավորվում է դրական լիցքով և ազատում բացասական իոններ: Սակայն ածուխը չի կարելի դիտել որպես հակադարձելի թթվածնական էլեկտրոդ: Թթվածնի (համեմայն դեպս) մի մասը կլանվում է ածուխի կողմից անհակադարձելիորեն, առաջացնելով վերջինիս վրա մակերեսային օքսիդներ:

Հետաքրքիր էր պարզել, թե ինչպես կազդվի ածուխը, եթե վերջինի մակերեսի վրա կատարվող ռեակցիայի հետևանքով անջատվի թթվածին: Այդպիսի ռեակցիա կլինի ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը: Բացի այդ, զանազան կատալիզատորների վրա ջրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան ներկայացնում է նաև ինքնուրույն և մեծ հետաքրքրություն:

Պատահական չէ, որ այդ հարցին նվիրված են բազմաթիվ աշխատություններ: Սակայն այդ աշխատություններից ոչ մեկում ակտիվ ածուխը որպես կատալիզատոր ջրածնի պերօքսիդի քայքայման ռեակցիայի համար համարյա բոլորովին չի ուսումնասիրված: Ակտիվ ածուխը հաճախ օգտա-

դործվել է որպես նույն սեակցիայի կատալիզատորների կրող: Մինչդեռ պետք է սպասել, որ ակտիվ ածուխն ինքը հետաքրքիր կատալիտիկ հատկություններ կցուցաբերի հիշված սեակցիայի նկատմամբ: Ներկա աշխատությունը ձեռնարկելիս ղեկավարվել ենք այս նկատառումներով:

1. Ուսումնասիրված է ջրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան անմոխիր ածուխի վրա ածուխի տարբեր քանակությունների, ջրածնի պերօքսիդի սկզբնական տարբեր կոնցենտրացիաների և տարբեր ջերմաստիճանների դեպքում:

2. Պարզված է, որ ածուխի կատալիտիկ ակտիվությունը հետզհետե ընկնում է պերօքսիդի քայքայումից առաջացած, ինչպես նաև օդից կլանված թթվածնով ածուխի թունավորվելու հետևանքով:

3. Պարզված է, որ ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագությունն ածուխի վրա թույլ թթվային կամ համարյա չեզոք միջավայրում երկրորդ կարգի է:

4. Ցույց է տրված, որ փորձի պայմաններում պերօքսիդի քայքայման արագությունը միևնույնն է 0,25 գր և 0,50 գր ածուխի վրա:

5. Ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագությունը երկու տարբեր ջերմաստիճաններում չափելու միջոցով գնահատված է այդ սեակցիայի առերևույթական ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 10,3 կ կալ: Բաղդատված են միմյանց հետ H_2O_2 քայքայման սեակցիայի ակտիվացման էներգիաներն ածուխի, պլատինի զրլի, $Fe(OH)_2$ զրլի և կատալիզատորների վրա: