

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. ПЕЧЕРСКАЯ и В. В. СТЕНДЕР

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

(Представлено академиком С. И. Вольковичем 19 X 1950)

В 1932 г. один из авторов с сотрудниками ⁽¹⁾ показал, что в условиях электролитического производства хлора разные, эквивалентные на первый взгляд, точки катода имеют разные потенциалы.

Потенциал разряда ионов водорода ⁽²⁾, гидроксила, хлора и др. зависит не только от природы металла электрода, что в последнее время связывают с величиной химического потенциала электронного газа в металле ⁽³⁾, но и от состояния поверхности электрода.

Многочисленные исследования в области гетерогенного катализа рассматривают поверхность катализатора как неоднородную ⁽⁴⁾.

В нашей работе, посвященной влиянию примесей на выход по току при электролитическом получении цинка из сернокислых растворов ⁽⁵⁾, мы, изучая условия совместного разряда ионов цинка и водорода, высказали общую точку зрения, согласно которой даже для таких простых процессов поверхность катода следует рассматривать как неоднородную поверхность катализатора гидрогенизации.

В других наших работах ⁽⁶⁾ мы в лабораторных условиях установили, что нанесение на железный катод активного гальванического покрытия из вольфрам-никелевого сплава позволяет значительно снизить катодный потенциал и расход энергии при электролизе водных растворов хлористых солей щелочных металлов и электролизе воды.

В дальнейшем мы установили следующее. Истинная поверхность вольфрам-никелевых покрытий, измеренная методом определения емкости двойного электрического слоя на границе электрод — электролит, практически не отличается от истинной поверхности исходного железного электрода, в то время как потенциал выделения водорода на вольфрам-никелевом покрытии на 0,2—0,4 в более электроположителен, чем на железном катоде. Это говорит о специфической активности вольфрам-никелевого электрода, действующего как катализатор для электролитического выделения водорода.

Активность в смысле эффекта снижения катодного потенциала на вольфрам-никелевых электродах по сравнению с железными пропадала при испытаниях в промышленных условиях (табл. 1).

Изучение влияния добавки к электролиту ряда минеральных солей (Na_2CO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SiO_3 и др.) показало, что в результате отложения гидратов окислов и других соединений на катоде наблюдалось некоторое повышение потенциала (табл. 2), однако этот

Таблица 1

Катодные потенциалы в растворах 100 г/л NaOH + 190 г/л NaCl в вольтах (всегда знак минус) при 70° и при 650 а/м²

Электроды	Лабор. опыты		Заводск. опыт
	2 часа	240 час.	
Железный (исходный ржавый)	1,18	1,21	1,29
Вольфрам-никелевый (эл. натирание)	1,14	1,15	1,35

эффект получался при количествах примесей, далеко превосходящих имеющиеся в промышленных условиях, и не объяснял явления повышения потенциала в этих условиях.

Добавка типичных катализитических ядов: солей ртути и особенно ряда поверхностно активных органических веществ, известных как замедлители коррозии (⁷), в очень малых количествах приводила к резкому повышению катодного потенциала, причем на активном вольфрам-никелевом покрытии это повышение потенциала было больше, чем на менее активном железном катоде (табл. 2).

Таблица 2

Катодные потенциалы в растворах 120 г/л NaOH + 160 г/л NaCl
в присутствии примесей в вольтах (всегда знак минус)
при 75° и 1000 а/м²

Электроды	Примеси				
	без примеси	CO ₂ '' 20 г/л	Ca'' 5 г/л	Hg'' 0,05 мг/л	Анод-графит, пропитанный льняным маслом
Железный гладкий . . .	1,37	1,38	1,37	1,47	1,42
Вольфрам-никелевый (30 а/дм ²)	1,02	1,06	1,05	1,29	1,34

Происходило отравление активных центров катода-катализатора. Это явление полностью объяснило то обстоятельство, что при переходе от чистых лабораторных условий к промышленным снижения потенциала на вольфрам-никелевых электродах по сравнению с железными обнаружено не было (табл. 1), ибо в промышленных растворах всегда могут присутствовать небольшие количества органических веществ (из сырья, частей аппаратуры, прокладок, замазок, анодов и т. д.).

Таким образом, если при электролитическом получении цинка, марганца, хрома и других металлов в условиях совместного разряда ионов металла и водорода или при электролитическом восстановлении некоторых веществ присутствие или добавка катализитических ядов для выделения водорода играет положительную роль «промотирования» основного процесса получения металла или продукта восстановления, то в условиях электролитического производства хлора, электролиза воды и других процессов, имеющих задачу выделения водорода на катоде, малейшие количества поверхностно активных органических веществ отравляют поверхность катода и ведут к повышению расхода энергии на процесс. Это особенно сказывается в случае применения высокоактивных катодных поверхностей. Эти обстоятельства заставляют относиться к поверхности катода с теми же предосторожностями, что и к поверхности промышленных катализаторов. Несомненно, что все это также относится и к анодным процессам.

Институт химии
Академии наук КазССР

Поступило
17 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Стендер, Электролитическое производство хлора и щелочей, Л., 1935.
- ² А. Г. Печерская и В. В. Стендер, ЖФХ, 24, 856 (1950). ³ А. К. Лоренц, ЖФХ, 24, 853 (1950). ⁴ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948; Гетерогенный катализ, изд. АН СССР, 1949.
- ⁵ В. В. Стендер и А. Г. Печерская, ЖПХ, 24, № 9 (1950). ⁶ А. Г. Печерская и В. В. Стендер, ЖПХ, 20, 36 (1947); Изв. АН КазССР, сер. хим., в. 2, 93 (1948). ⁷ Г. В. Акимов, Коррозия и защита металлов, 1946.