

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. БОРЕСКОВ, М. Г. СЛИНЬКО и Е. И. ВОЛКОВА

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ
И ПЛАТИНО-ЗОЛОТЫХ СПЛАВОВ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 VII 1953)

Главным фактором, определяющим каталитическую активность катализаторов, является химический состав и химическое строение катализаторов. Поэтому для развития теории катализа большое значение имеет изучение зависимости каталитической активности от химического состава и химического строения катализатора.

В настоящей работе исследовалась каталитическая активность металлических катализаторов в отношении реакции окисления сернистого газа. Была изучена каталитическая активность хрома, родия, палладия, серебра, вольфрама, платины, золота и платино-золотых сплавов.

Определение каталитической активности проводилось на стандартной установке для испытания контактных масс (1). Контактная трубка с внутренним диаметром 20 мм из иенского стекла находилась в электрической печи с тремя независимо регулируемым обогревательными обмотками. Состав газа до контактной трубки SO₂ 1 ÷ 1,5%, O₂ 20,8%. Степень превращения не выше 50%. Вычисление значений констант скорости реакций производилось по уравнению Г. К. Борескова (2), установленного для платиновых катализаторов:

$$\frac{dC_{SO_2}}{a\tau} = K_1 \frac{C_{SO_2} C_{O_2}^{0,25}}{C_{SO_2}^{0,5}} - K_2 \frac{C_{SO_2}^{0,5}}{C_{O_2}^{0,25}};$$

$$K_1 = \frac{V_r V a^4 V b K_p}{S} \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{y}{1-x} \right)^{0,5} \frac{dx}{K_p V b - y}.$$

Палладий, вольфрам, платина, золото и платино-золотые сплавы испытывались в виде проволок или стружек диаметром 0,1 мм; хром, родий,

Таблица 1

Металл	Температура в°									Энергия активации в кал/моль	
	580	560	531	525	516	509	502	457	428		
Хром	2,9·10 ⁻⁴	—	—	6,4·10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	35 600	
Родий	—	—	—	—	2,1·10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	
Палладий	—	—	—	—	—	—	—	4,9·10 ⁻⁴	—	—	
Серебро	—	—	—	н е а к т и в н о							—
Вольфрам	—	—	—	—	8,2·10 ⁻⁶	—	—	—	—	—	
Платина	—	4,1·10 ⁻²	—	—	1,78·10 ⁻²	1,55·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²	5,7·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	23 000	
Золото	7,25·10 ⁻⁴	4,45·10 ⁻⁴	1,73·10 ⁻⁴	—	—	10 ⁻⁴	—	—	—	39 000	

серебро — в виде пластинок. Истинная поверхность платины, золота и платино-золотых сплавов определялась К. А. Лаптевой переменноточным методом измерения емкости двойного слоя, разработанного Т. И. Борисовой и М. А. Проскуриным⁽³⁾. Значения коэффициента шероховатости приведены в табл. 2. Активность остальных металлов относилась к видимой поверхности.

Результаты измерений каталитической активности металлов приведены в табл. 1 и каталитической активности платино-золотых сплавов в табл. 2.

Таблица 2

	С о с т а в с п л а в а						
	Pt	5,04% Au 94,96% Pt	9,5% Au 90,46% Pt	20,3% Au 79,67% Pt	39,87% Au 60,03% Pt	59,63% Au 40,33% Pt	Au
Константа скорости при 560°	4,1·10 ⁻²	3,1·10 ⁻⁴	3,57·10 ⁻⁴	3,65·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻⁴	4,45·10 ⁻⁴
Энергия активации	23 000	31 000	—	35 000	35 000	34 000	39 000
Кэфф. шероховатости	1,1	1,15	1,15	2,0	2,4	1,76	1,1

Обсуждение результатов

В температурном интервале 420—580° только платина, золото и их сплавы могут характеризоваться устойчивой активностью. Серебро покрывается сульфатной пленкой, хром — зеленой окисной пленкой, родий — темной окисной пленкой, вольфрам — желтой окисной пленкой, палладий — зеленоватой окисно-сульфатной пленкой. Таким образом, малая активность большинства металлов в отношении реакции окисления сернистого газа определяется их неустойчивостью в условиях проведения реакции. Платина при 560° активнее золота на два порядка. Малые добавки золота к платине (~ 5%) приводят к резкому снижению каталитической активности. Активность всех платино-золотых сплавов и значение энергии активации мало отличаются от активности чистого золота.

Эти результаты опровергают мнение Даудена⁽⁴⁾, считающего, что активность сплавов определяется числом дырок в *d*-зоне сплава. Активность сплава состава 5% Au, 95% Pt, имеющего, согласно зонной теории, 0,55 дырки в *d*-зоне, такая же, как и активность чистого золота, у которого вся *d*-полоса заполнена.

Поступило
5 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. М. Малин, Н. Л. Аркин, Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, Технология серной кислоты, 1950. ² Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 535 (1945). ³ Т. И. Борисова, М. А. Проскурин, Acta physico-chim. URSS, 4, 819 (1936). ⁴ D. A. Dowden, J. Chem. Soc., 1, 245 (1950).