

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1—1959

Г. Д. САХАРОВ

## НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(предварительное сообщение)

Роль поверхностных соединений в катализе общеизвестна. Однако наши сведения об их природе и о механизме их образования чрезвычайно ограничены. Это объясняется несовершенством существующих методов их исследования.

Сведения о поверхностных соединениях, полученные в результате каталитических опытов, обычно бывают неоднозначными. Характерный пример, подтверждающий это положение, приведен в работе [1]. Разными авторами было предложено 5 различных механизмов взаимодействия этилена и водорода с поверхностью никеля в простейшей реакции гидрирования этилена на никеле. Хотя эти механизмы взаимно исключали друг друга, все они (по заявлению авторов) оправдались на опыте.

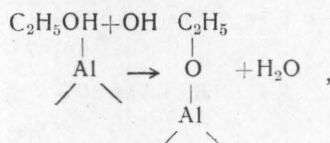
Хорошо известно, что, кроме чисто каталитических способов изучения поверхностных соединений, разработан целый ряд других методов. Наиболее совершенным из них нужно признать снятие инфракрасных спектров поглощения поверхности — метод, развиваемый в СССР школой академика А. Н. Теренина [1—6]. Однако и этот метод не всегда дает однозначные результаты. Например, если из более ранних работ [2] следовало, что вода адсорбируется на поверхностных гидроксильных группах силикагеля, то из некоторых последующих работ [5, 6] можно сделать вывод о том, что вода адсорбируется в основном на поверхностных атомах кремния или связанного с ним кислорода.

В ряде случаев при изучении каталитических реакций (например, дегидратации спиртов) мы имеем основания предполагать, что первой стадией каталитического процесса является такое взаимодействие исходного вещества с какими-то поверхностными группами катализатора, которое ведет к образованию наряду с поверхностным соединением (например, поверхностным алкоголятом), также и продуктов, не связанных химически с поверхностью (например, воды или спирта). Кажется бы, что в этих случаях, чтобы простейшим способом эксперимен-

тально подтвердить наше предположение, нужно обнаружить эти не-связанные с поверхностью вещества. Однако внимательное рассмотрение проблемы показывает, что этим путем мы еще не выясним вопроса. Специфическая трудность при решении подобных задач состоит в возможности протекания каталитической реакции. Оказывается, что исследованию механизма каталитической реакции мешает сама каталитическая реакция.

Поясним сказанное примерами.

Пусть мы хотим доказать, что реакция дегидратации спирта (которая при невысоких температурах дает эфир и воду) идет через стадию образования поверхностного алкоголята



а не по какой-то другой схеме без участия алкоголята (как, например, полагали Эйкен и Викке [17]). При каталитической дегидратации спирта (независимо от механизма) выделяется вода. Поэтому факт появления следов воды при контакте спирта с алюмогелем еще ничего не говорит ни о механизме дегидратации, ни о механизме адсорбции. Для того чтобы на основании этого факта сделать вывод об образовании алкоголята, нам нужно показать, что обнаруженная вода образуется не в результате катализа.

Аналогичную трудность мы встретим при изучении взаимодействия диэтилового эфира с алюмогелем. Здесь дело еще сложнее. Если в случае изучения взаимодействия спирта с алюмогелем нам может помочь прямое обнаружение алкоголята на поверхности (например, методами инфракрасной спектроскопии), то в случае эфира и этого оказывается недостаточно. Дело в том, что эфир при каталитической дегидратации дает спирт [7—9], который затем превращается в алкоголь [10, 11]\*. Итак, в этом случае ни наличие спирта в объеме, ни наличие алкоголята на поверхности ничего не говорит о механизме процесса.

Можно думать, что сказанное выше относится и к другим классам органических соединений (сложные эфиры, меркаптаны, диалкилсульфиды и т. д.).

Нужно отметить, что подведение полного баланса поверхностной реакции в ряде случаев оказывается затруднительным. Во-первых, из-за аналитических трудностей (например, определение следов эфира в избытке спирта в нашем первом примере). Во-вторых, из-за того, что продукты каталитической реакции могут по-разному адсорбироваться.

Общим методом выяснения вопроса о том, образовалось ли данное вещество (в приведенных примерах — вода и спирт) в результате отдельной химической реакции с поверхностью или в результате катализа, является, как нам кажется, изучение кинетики накопления этого вещества. Здесь возможны три случая:

1. Если вещество образуется в результате катализа, то количество его должно монотонно расти с увеличением времени пребывания ис-

\* То, что алкогольаты при действии спиртов на алюмогель все же образуются можно считать доказанным на основании всей суммы наших знаний об этом процессе, но не на основании вышеупомянутого факта выделения воды.

ходного вещества над адсорбентом, а не останавливаться на малых значениях (принимается, что исходное вещество имеется в большом избытке).

2) Если вещество получается в результате отдельной химической реакции с поверхностными группами (например, гидроксилами), то количество его должно быть ограничено количеством этих поверхностных групп и накопление его должно прекратиться при достижении этого предела.

3) Наконец, если оно получается, как и в предыдущем случае, в результате взаимодействия с поверхностными группами адсорбента, но затем образует с поверхностью последнего какое-нибудь соединение, то его количество должно проходить через максимум с увеличением времени контакта. При этом количество поверхностного соединения должно соответствовать количеству вышеупомянутых поверхностных групп.

Поэтому интересно было попытаться изучить кинетику образования поверхностных соединений по количеству продуктов этого взаимодействия. Насколько нам известно, такого рода измерения проводятся впервые.

В качестве объекта исследования нами были выбраны диэтиловый эфир и окись алюминия. Этот выбор был сделан потому, что эфир является одним из продуктов реакции дегидратации спирта над окисью алюминия [7, 9, 12—14].

В качестве адсорбента использовалась промышленная черенковая окись алюминия завода НИУИФ. Абсолютный эфир адсорбировался из бюретки на предварительно прокаленной при откачке окиси алюминия, которая находилась в термостатированной ампуле. По истечении нужного времени эфир вымораживался в съемный «палец». По окончании десорбции «палец» снимался, эфир из него растворялся в определенном объеме воды (100 мл) и в этом растворе определялся спирт.

Для определения следов спирта в водном растворе в присутствии большого избытка эфира (который сильно мешает этому анализу) были применены различные способы: 1) алкилнитритный способ [15]; 2) способ, основанный на определении  $\text{Cr}^{3+}$ , полученного при окислении спирта бихроматом калия в сернокислой среде и являющийся видоизменением уже известного метода [16]; 3) метод Шмидта и Манца [18], несколько видоизмененный нами. Наиболее совершенным оказался последний метод. Однако поскольку раствор спирта был очень разбавленным ( $10^{-4}$  М/л) и содержал огромный избыток эфира, точность анализа была невелика и не превышала  $\pm 5\%$ .

После опыта адсорбент помещался в воду на сутки. Затем в этой воде определялся спирт. После внесения поправки, учитывающей количество спирта, свободного к моменту десорбции, мы получали количество поверхностного алкоголя, образовавшегося к моменту десорбции. Как количество спирта, так и количество алкоголя мы относили к единице веса адсорбента. Насколько нам известно, поверхностный алкоголь ранее таким способом не определялся. Для каждой точки мы брали свежую порцию адсорбента.

Большим затруднением была необходимость проводить процессы адсорбции и десорбции очень быстро — за время, во много раз меньшее обычного времени адсорбционного опыта. Необходимость работы при таких малых временах контакта вызывалась самой постановкой задачи, заключавшейся в изучении кинетики адсорбции.

Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 показана зависимость количества спирта (нижняя кривая) и алкоголята (верхняя кривая), приходящихся на 1 г адсорбента, от времени при следующих условиях: температура адсорбента при адсорбции  $70^{\circ}$ , температура прокаливания адсорбента  $450^{\circ}$ , величина  $P/P_s$  при адсорбции 0,14. Анализ производился по способу, основанному на определении  $\text{Cr}^{3+}$  [16]. Из рис. 1 видно, что количество поверхностного алкоголята быстро возрастает до приблизительно постоянной

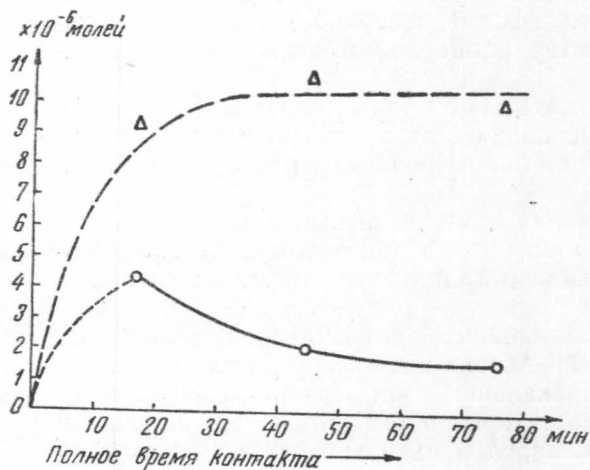


Рис. 1

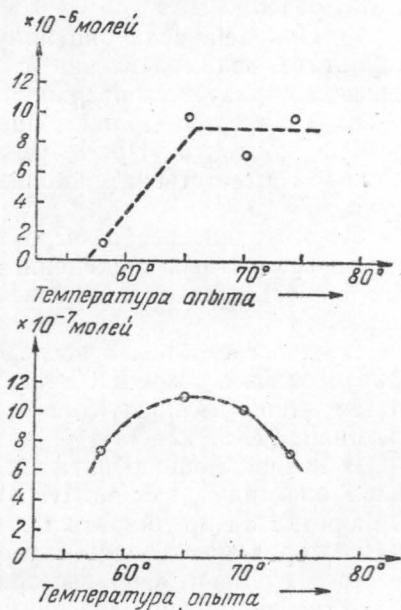


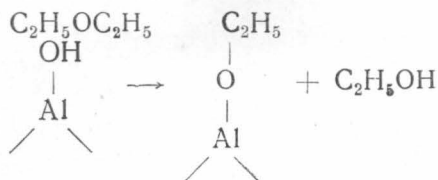
Рис. 2

величины. В другом опыте (при котором температура прокаливания адсорбента равнялась  $320^{\circ}$ ) было показано, что оно остается приблизительно постоянным в течение суток и мало зависит от температуры прокаливания адсорбента. Количество спирта, приходящегося на 1 г адсорбента, очевидно, проходит через максимум, потому что в исходном эфире его не было, а в пределах достижимых времен контакта оно падает примерно в три раза.

На рис. 2 показана зависимость количеств спирта (внизу) и алкоголята (вверху), приходящихся на 1 г адсорбента, определенных по методу Шмидта и Манца [18], от температуры опыта при постоянном времени контакта (17 мин.), температуре прокаливания адсорбента  $360^{\circ}$  и давлении паров эфира при адсорбции 390 мм рт. ст. На рис. 2 ясно виден резкий рост количества алкоголята, приходящегося на 1 г адсорбента при температуре около  $60^{\circ}$ , и отсутствие заметного увеличения этого количества при более высоких температурах; кривая зависимости количества спирта от температуры опыта проходит через максимум.

Очевидно, что оба графика свидетельствуют о том, что при химическом взаимодействии диэтилового эфира с поверхностью окиси алюминия образуется некоторое количество спирта (которое при температурах прокаливания от  $320$  до  $450^{\circ}$  составляет около  $1 \cdot 10^{-5}$  М на 1 г окиси алюминия), который затем захватывается поверхностью окиси алюминия.

Поскольку известно, что поверхность окиси алюминия покрыта гидроксильными группами, играющими большую роль в катализе, приведенные выше данные указывают, что взаимодействие эфира и окиси алюминия происходит по следующей схеме:



Образовавшийся спирт реагирует затем каким-либо способом с поверхностью алюмогеля.

Автор выражает благодарность проф. К. В. Топчиевой за ценные советы и постоянный интерес к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н. Вестн. ЛГУ, № 11, 143, 1953.
2. Ярославский Н. Г. ЖФХ, 24, 68, 1950.
3. Сидоров А. Н. ДАН СССР, 95, 1235, 1954.
4. Филимонов В. Н., Теренин А. Н. ДАН СССР, 109, 982, 1956.
5. Никитин В. А., Сидоров А. Н., Карякин А. В. ЖФХ, 30, 117, 1956.
6. Сидоров А. Н. ЖФХ, 30, 995, 1956.
7. Ипатьев В. Н. ЖРФХО, 36, 813, 1904.
8. Ваншейдт А., Лозовский М. ЖОХ, 3, 329, 1933.
9. Юн-Пин. Диссертация. МГУ, М., 1954.
10. Топчиева К. В., Баллод А. П. ДАН СССР, 75, 247, 1950.
11. Смирнова И. В., Топчиева К. В., Юнгман В. С. ЖФХ, 31, 1337, 1957.
12. Топчиева К. В., Юн-пин. Вестн. МГУ, № 12, 39, 1952.
13. Топчиева К. В., Юн-Пин. Вестн. МГУ, № 2, 89, 1953.
14. Топчиева К. В., Юн-Пин. ДАН СССР, 101, 305, 1955.
15. Шукарев С. А., Андреев С. Н., Островская И. А. ЖАХ, 9, 354, 1954.
16. Воробихин И. Г., Козляева Г. Н. Тр. Всес. н.-и. ин-та с.-х. микробиологии, 11, 154, 1951.
17. Eucken A., Wicke E. Z. Naturforsch. Ser. a, 2, № 3, 163, 1947.
18. Schmidt O., Manz R. Klin. Wochenschr., 33, Heft 3/4, 82, 1955.

Поступила в редакцию  
27. 12 1957 г.

Кафедра  
физической химии