

Академик А. А. БАЛАНДИН и Н. П. ЕГОРОВА

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЯТИОКИСЕЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Сведения о каталитической активности Nb и Ta и их соединений немногочисленны (1-7); вопрос требует дальнейшего изучения, чему и посвящается настоящая статья.

Катализаторы. I.  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ , 7% на асбесте. Приготовление: пропитка очищенного асбеста раствором смеси ниобиевой и танталовой кислот (39,64%  $Nb_2O_5$ , 47,71%  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$  нет, 0,17%  $Fe_2O_3$ , 11,29%  $H_2O$ ) и щавелевой кислоты (0,1 N), сушка при 110° и нагревание до 400° в трубке.

II.  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ , 25% на асбесте; приготовление, как I.

III.  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ , 6,5% на  $Al_2O_3$ . Приготовление: кусочки х. ч. активной  $Al_2O_3$  пропитывались тем же раствором, что и в I, и высушивались при нагревании.

IV. Nb, жесть, нарезана пластинками  $15 \times 3 \times 0,6$  мм.

V.  $Nb_2O_5 + Nb$  — образец IV окислен не до конца на воздухе прокаливанием в муфельной печи при красном калении 30—40 мин., металл покрыт слоем окисла.

VI.  $Nb_2O_5$ , порошкообразная, — образец IV прокален как V, но отсутствия металла (92,66%  $Nb_2O_5$ , 7,08%  $Ta_2O_5$ , 0,16%  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  нет,  $SnO_2$  нет, 0,28%  $H_2O$ ).

VII. Ta, жесть как IV.

VIII.  $Ta_2O_5 + Ta$ , получение как V.

IX.  $Ta_2O_5$ , порошкообразная, получение как VI (95,87%  $Ta_2O_5$ , 2,74%  $Nb_2O_5$ , 0,43%  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  следы,  $SnO_2$  нет, 0,36%  $H_2O$ ).

X.  $V_2O_5$ , 25% на асбесте; приготовление как II, только вместо Nb — Ta-раствора асбест пропитан раствором х. ч.  $NH_4VO_3$ .

XI.  $V_2O_5$ , порошкообразная, получена прокаливанием х. ч.  $NH_4VO_3$ .

XII.  $V_2O_5$ , плавляная; образец XI сплавлен в тигле на паяльной горелке, разбит на кусочки в 4—5 мм.

Согласно дебаеграммам, все препараты Nb и Ta имели кристаллическую структуру. Катализаторы распределялись по длине 10 см в трубке  $d = 0,9$  см.

Окисление. Прежде всего были поставлены опыты по окислению, поскольку предыдущие авторы стремились установить аналогию Nb и Ta с V в этом отношении.

Над  $V_2O_5$  (образец XII) проведен нафталин, т. пл. 80°, при 400—420° со скоростью 0,02 г/мин., т. е. с объемной скоростью  $v = 33$  л (NTP)/л/час в смеси с очищенным воздухом 15—20 л/час (2,250—3,000 л/л/час); приемник заполнялся длинными бесцветными иглами фталевого ангидрида, т. пл. 122—123° (неочищ.), литературные данные 128°. Так же хорошо при 400—420° окислялся толуол, т. кип. 108—110°,  $n_D^{20} = 1,4935$ ; при 0,02 мл/мин. (40 л (NTP)/л/час) и той же

скорости воздуха на стенках приемника появились пластинки бензойной кислоты, т. пл. 116—117° (неочищ.), литературные данные 121°, и жидкий конденсат  $n_D^{20} = 1,3349$  — вода.

Аналогично ведет себя  $V_2O_5$  на асбесте (X). Оказалось, что скорость воздуха играет важную роль: при ее снижении до 8 л/час (1,200 л/л/час) при скорости пропускания толуола 0,1 мл/мин. (200 л (NTP)/л/час.) и 0,02 мл/мин. (40 л (NTP)/л/час) при 400—420° и даже при повышении температуры до 500° с теми же катализаторами  $V_2O_5$  окисление уже фактически не идет: конденсаты имеют  $n_D^{20} = 1,4958$ —1,4979, не изменяющийся после просушки  $Na_2SO_4$ .

Над  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (катализаторы I и II) нафталин, проведенный со скоростью 0,02 г/мин. (35 л (NTP)/л/час) при скорости воздуха 15—18 л/час (2,250—2,700 л/л/час) в интервале температур 300—450°, фактически проходил неизменным: в конденсате чувствительной реакцией с резорцином на образование флюоресцеина найдены лишь следы фталевого ангидрида. Над  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (I и II) с толуолом, т. кип. 108,5—109° при 735 мм,  $n_D^{20} = 1,4944$ , в интервале 400—480° при 0,02 мл/мин. (40 л (NTP)/л/час) реакция тоже практически не идет: на стенках трубки обнаружен незначительный кристаллический налет бензойной кислоты, а конденсат имел неизменную рефракцию  $n_D^{20} = 1,4949$ .

Отсюда следует, что  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  значительно более слабые катализаторы окисления, чем  $V_2O_5$ ; их окислительные свойства почти отсутствуют в условиях, когда для  $V_2O_5$  последние ярко выражены.

Дегидратация. Далее, над  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (катализатор II) был проведен изопропиловый спирт, т. кип. 78,5—80° при 735 мм,  $n_D^{20} = 1,3767$ , при 0,1 мл/мин. (750 г/л/час). Происходило равномерное выделение газа; так, при 255° в стационарном состоянии выделялось 8; 10; 7; 9,5; 8; 9; 9; 7,5; 9; 8,5 мл/мин. (непривед.).

Со временем катализатор утомляется — при 310° через 2 часа активность падает почти вдвое, но полностью регенерируется 1,5-часовым продуванием воздуха при 400°. С повышением температуры процент превращения возрастает:

250—260°	300—310°	350—360°	400—410°
26,1%	63,9%	72,5%	87,1%

При 400—410° выделение газа доходит до 25,6 мл/мин., что и составляет 87,1% превращения спирта за один проход. Согласно анализу, газ (опыт при 400—410°) состоит практически только из пропилена (99,5% непредельных, 0,5%  $CO_2$ ). При разгонке (двуслойного) конденсата от опытов при 300—310° и 0,1 мл/мин. получены две равные фракции: I, т. кип. 80—82° при 750 мм, — неизменный спирт, и II, т. кип. 98,5—99° при 750 мм, — вода. Согласно данным разгонки, ацетона не образуется.

Таким образом, найден новый факт, что смешанный катализатор  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  является катализатором дегидратации.  $V_2O_5$ , отложенная на асбесте (катализатор X), тоже проводит дегидратацию изопропилового спирта (на 61% при 360° и 0,1 мл/мин.), хотя и меньше, чем  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ . Над чистым асбестом при 400—410° и 0,1 мл/мин. изопропиловый спирт дает всего 2 мл/мин. газа.

Этерификация. Дегидратирующие свойства  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (катализаторы I и II) были обнаружены и для этерификации изоамилового спирта, т. кип. 129,5—130° при 759 мм, ледяной уксусной кислотой (эквимолекулярная смесь). При 0,1 мл смеси/мин. (820 г/л/час) и 300—310° над катализатором I реакция прошла на 9,9%, а над катализатором II — на 12,5%; уже при 200—210° на катализаторе II реакция

прошла на 9,1%. Анализ производился титрованием кислоты 0,1 N спиртовым раствором NaOH.

Отношение к гидроароматике. Циклогексан  $n_D^{20}=1,4265$ , проведенный над  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  на  $Al_2O_3$  (III) при 0,1 мл/мин. (740 г/л/час), остался неизменным:  $n_D^{20}=1,4273$  в опыте при  $465^\circ$  и  $n_D^{20}=1,4273$  в опыте при  $500^\circ$ . Газ не выделялось, в отличие от  $V_2O_5$ .

Следующие опыты касались выяснения действия  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  в отдельности.

Сравнение действия металла и окисла. С увеличением содержания окисла Nb и Ta по отношению к металлу катализ изопропилового спирта усиливается и поэтому, вероятно, принадлежит окислу. Так, при  $400-410^\circ$  и 0,1 мл/мин. над Nb металлом (образец IV) выделялось газа 9%, над Nb+ $Nb_2O_5$  (V) 38,35%, над  $Nb_2O_5$  (VI)

Таблица I

Вещество	Катализаторы по 1,5 мл (насыпн.)	Выдел. газа в мл (NTP) мин.	Состав газа				предельн. (по разности)
			непредельн.	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
Изопропиловый спирт 0,1 мл/мин.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (XI)	13,57	41	12	18	2	27
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (VI)	14,00	98	0	0	2	0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (IX)	9,45	99	0	0	1	0
n-пропиловый спирт 0,1 мл/мин.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (XI)	10,35	5	30	23	4,5	37,5
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (VI)	4,95	82	3	4,5	0,5	10
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (IX)	4,05	88	3	3	0,5	5,5

52,39%. Аналогично над Ta+ $Ta_2O_5$  (образец VIII) реакция прошла на 21,95%, над  $Ta_2O_5$  (IX) на 39,16%. Газ состоит во всех случаях на 98,99% из непредельных, остальное CO<sub>2</sub>.

Сравнение активности  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ . Основные опыты касались сравнения действия порошкообразных  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (по 1,5 мл катализаторов XI, VI и IX слоем в 10 см в прежней трубке) на изопропиловый (константы см. выше) и пропиловый (т. кип.  $96,0-96,5^\circ$  при 751 мм,  $n_D^{20}=1,3955$ ) спирты при  $400-410^\circ$  и 0,1 мл/мин. ( $v_{i-проп}=750$  г/л/час,  $v_{проп}=765$  г/л/час). Наблюдалось стационарное выделение газа. Катализаторы способны регенерироваться воздухом. Результаты см. табл. 1.

Из табл. 1 видно, что изопропиловый спирт сильнее дегидратируется, чем пропиловый спирт, над всеми катализаторами. С  $V_2O_5$  у пропилового спирта преобладает дегидрогенизация, как нашел Сабатье для этилового спирта. У  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  доминирует дегидратация, как найдено выше.

Отношение поверхностей  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ , определенное нами по методу поглощения метиленовой синей, оказалось равным 1,66, тогда как отношение дегидратационных способностей  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (см. таблицу) равно 1,3 для изопропилового спирта и 1,2 для пропилового спирта, или, в среднем, 1,25. Таким образом, каталитическая активность на единицу поверхности у  $Ta_2O_5$  почти такая же, как у  $Nb_2O_5$ , но немного—в  $1,66/1,25=1,32$  раза—больше. С  $V_2O_5$  метиленовая синяя желтеет.

Пропиловый спирт, проведенный над 1,5 мм (насыпн.) активной  $Al_2O_3$  при  $400-410^\circ$  и 0,1 мл/мин. (765 г/л/час) давал 14,0 мл практически чистого пропилена в минуту. Так как отношение поверхностей  $Al_2O_3$  и  $Nb_2O_5$ , найденное тем же способом, равно 1,14, то оказывается, что дегидратирующая способность  $Nb_2O_5$  здесь составляет около

40% от активности такого классического катализатора дегидратации, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Интерпретация полученных данных с точки зрения мультиплетной теории <sup>(8)</sup> приводит к интересным результатам. Дегидрогенизация происходит в группе I соприкасающихся с катализатором атомов спирта, а дегидратация — в группе II:



Междуатомные расстояния  $d$  <sup>(9)</sup>, равные для  $\text{C}-\text{O}$  1,43Å и для  $\text{O}-\text{H}$  1,01Å в I, — соответственно меньше, чем для  $\text{C}-\text{C} = 1,54\text{Å}$  и для  $\text{C}-\text{O} = 1,43\text{Å}$  в II. Поэтому на кристаллическую решетку с меньшими  $d$  (в определенных пределах) лучше наложится группа атомов I, т. е. произойдет дегидрогенизация, а с большими  $d$  — группа II, т. е. произойдет дегидратация <sup>(10)</sup>.

Это, действительно, и наблюдалось А. М. Рубинштейном в его рентгеноструктурном и кинетическом исследовании по катализу бутилового спирта перепаратами  $\text{MgO}$ , где параметр решетки изменялся путем изменения способов приготовления.

В настоящей работе наблюдается та же закономерность. Ионный радиус <sup>(9)</sup> у V равен 1,36Å — меньше, чем у Nb (1,47Å) и у Ta (1,49Å). Соответственно этому  $\text{V}_2\text{O}_5$  действительно более способствует дегидрогенизации, чем  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , а последние более способствуют дегидратации. Ионные радиусы Nb и Ta близки между собой. В соответствии с этим и дегидратирующие свойства  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  мало различаются между собой, возрастая в направлении к  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (см. выше), как того и требует теория.

Дегидрогенизация тесно связана с окислением, а дегидратация — с этерификацией. Поэтому теория позволяет объяснить и то, что  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — слабые катализаторы окисления, но катализируют этерификацию (см. выше).

Авторы приносят благодарность чл.-корр. АН СССР В. И. Спицыну за ряд советов, А. В. Лапицкому за анализ Nb и Ta препаратов и Ю. П. Симанову за рентгенограммы последних.

Московский  
государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 V 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Charlot, Ann. Chim. (II), 2, 415 (1934). <sup>2</sup> М. С. Платонов и К. А. Спевакова, ЖПХ, 1<sup>(1)</sup>, 1537 (1937). <sup>3</sup> М. С. Платонов, Н. Ф. Кривошлыков и К. А. Спевакова, Авт. свид. СССР № 54110, 1938; М. С. Платонов и Н. Ф. Кривошлыков, Авт. свид. СССР № 55784, 1939. <sup>4</sup> Ам. пат. 1636855, 1926. <sup>5</sup> Ам. пат. 1759620, 1930; Krauch, Proc. Int. Conf. Bitum. Coal, 2d Conf., 1928. <sup>6</sup> Герм. пат. (Mittash. u. Pier) 600677; 637446, 1936; Chem. Zbl., 1934, II, 2284. <sup>7</sup> Герм. пат. 207989, 1918. <sup>8</sup> А. А. Баландин, Усп. химии, 4, 1004 (1935). <sup>9</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, N.-Y., 1944. <sup>10</sup> А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 509 (1945).