

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЧИРКОВ и М. И. ВИННИК

**К ВОПРОСУ О ГЕТЕРОГЕННОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ
КАТАЛИЗЕ В ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 VIII 1947)

С того времени как Н. Н. Семенов впервые высказал идею о том, что в ряде случаев гетерогенно-каталитические реакции могут быть интерпретированы с точки зрения ионного катализа, эта идея была подтверждена рядом экспериментальных работ⁽¹⁾. В. И. Гольданским, Н. Н. Семеновым и Н. М. Чирковым на примере реакции этерификации было показано, что гетерогенная реакция катализируется ионами соляной кислоты. Ими же был впервые обнаружен новый вид катализа: катализ ионами и кислотами в полимолекулярных адсорбированных пленках, причем последние рассматриваются авторами как мало отличающиеся по своим свойствам от жидкостей. Таким образом, была обнаружена связь между гомогенным катализом в растворах и гетерогенным катализом.

Работа В. И. Гольданского, Н. Н. Семенова и Н. М. Чиркова по этерификации является единственной в своем роде работой, ставящей проблему связи гетерогенного катализа и гомогенного катализа в растворах и связанную с ней задачу единства каталитического действия в гомогенном и гетерогенном катализе. Поэтому представляет большой интерес проверить, является ли новый тип катализа исключительной редкостью, или он широко распространен. Последний вывод подтверждается результатами изучения с этой точки зрения ряда реакций в нашей лаборатории.

Так, реакция деполимеризации паральдегида, о которой было известно, что она катализируется в растворах рядом кислот, в паровой фазе также катализируется кислотами и может быть объяснена, как это будет показано ниже, с точки зрения катализа в полимолекулярных адсорбированных пленках. Методика эксперимента была аналогична примененной В. И. Гольданским и Н. М. Чирковым при исследовании этерификации и гидролиза. Степень превращения паральдегида в ацетальдегид определялась двумя методами: по приращению давления (ΔP), которое наблюдалось по ртутному манометру, помещенному в термостат, и химическим анализом вымороженных продуктов реакции. При химическом анализе образовавшийся ацетальдегид титровался солянокислым гидроксиламином. Паральдегид разлагался только в ацетальдегид и данные по ΔP соответствовали результатам химического анализа. Для увеличения поверхности реактор наполнялся тщательно вымытыми кусочками кварца. Опыты велись при температурах от 60 до 100°С.

Результаты. Оказалось, что в исследованном нами интервале температур (от 60 до 100°С) на тщательно вымытой поверхности кварца в отсутствие катализатора паральдегид не разлагается. Если

хотя бы один раз обработать поверхность кварца парами соляной кислоты, то на такой поверхности паральдегид разлагается даже и в отсутствие в объеме паров соляной кислоты. При изменении величины поверхности кварцевого заполнения реактора было установлено, что при прочих равных условиях константа скорости реакции прямо пропорциональна геометрической поверхности кварца. Следовательно, исследуемая реакция чисто гетерогенна. Реакция исследовалась до больших относительных упругостей реагентов (до $P/P_{\text{росы}} = 0,72$). За значение $P/P_{\text{росы}}$ мы принимали отношение давления паров соляной кислоты в реакторе к ее насыщающей упругости при данной температуре, т. е. мы пренебрегали влиянием паральдегида на точку росы вследствие малой его растворимости в кислоте при высоких температурах. Экспериментально определить точку росы смесей паров соляной кислоты и паральдегида не представлялось возможным вследствие бурно протекающей реакции деполимеризации при больших значениях $P/P_{\text{росы}}$. Как при больших, так и при малых отноше-

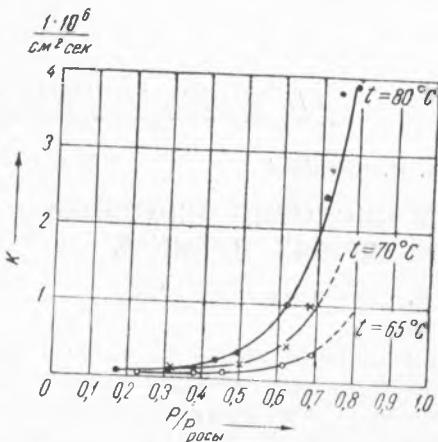


Рис. 1. Зависимость константы скорости от $P/P_{\text{росы}}$ при различных температурах. $P_{\text{паральд}} = 30$ мм Hg

ниях $P/P_{\text{росы}}$ реакция проходила практически до конца и выражалась первым порядком относительно паральдегида.

Как и следовало ожидать, при значениях $P/P_{\text{росы}} > 0,4 - 0,45$ константа скорости реакции при постоянной температуре и постоянном давлении паральдегида очень быстро растет с ростом давления паров соляной кислоты; зависимость константы скорости реакции от отношения $P/P_{\text{росы}}$ может быть описана экспоненциальным уравнением: $K = K_0 e^{\alpha P/P_{\text{росы}}}$ (рис. 1), где $\alpha = 9$.

Столь резкая зависимость константы скорости от давления в случае этерификации трактовалась авторами с точки зрения полимолекулярной адсорбции. Для проверки возможности образования полимолекулярных пленок соляной кислоты на поверхности кварца нами были поставлены специальные опыты*. В табл. 1 даны результаты этих опытов.

Из табл. 1 видно, что до $P/P_{\text{росы}} = 0,3$ содержание HCl в реакторе растет линейно с давлением паров, т. е. количеством адсорбированной HCl по сравнению с количеством HCl в парах можно пренебречь. Начиная от $P/P_{\text{росы}} = 0,3$, происходит отклонение от линейной зави-

Таблица 1

$P_{\text{кисл}}$ в мм Hg	$P/P_{\text{росы}}$	Количество см ³ 0,112 N NaOH, ушедших на титрование HCl	Вычисленное P_{HCl} в мм Hg
50	0,203	0,2	2,48
80	0,334	0,35	4,34
102	0,425	0,45	5,58
130	0,54	0,65	8,06
150	0,625	0,85	10,55
180	0,75	1,2	14,9

* При 80° С в реактор объемом 0,2 л с кварцевой набивкой ≈ 2000 см² впускались пары 24% соляной кислоты до определенного давления, затем содержимое вымораживалось и анализировалось на соляную кислоту.

симости, тем большее, чем больше $P/P_{\text{росы}}$. Из этого отклонения, зная поверхность, можно приблизительно вычислить, какое количество HCl (а следовательно, и воды) адсорбируется на единице поверхности. Предполагая, что состав пленок такой же, как и состав жидкой соляной кислоты, и принимая в первом приближении за величину поверхности ее геометрическую поверхность, оцениваем толщину пленки при $P/P_{\text{росы}} = 0,75$ в 60 молекулярных слоев. Толщина пленки изменяется с давлением приблизительно с тем же экспоненциальным множителем, что и константа скорости. В качестве катализатора реакции при малых $P/P_{\text{росы}}$ применялась соляная кислота различных концентраций и газообразный безводный хлористый водород.

В данном случае при постоянной температуре и постоянном давлении паральдегида константа скорости реакции пропорциональна содержанию хлористого водорода в парах, что соответствует данным работы Белла (2). При малом давлении HCl (3 мм Hg) изучалась зависимость мономолекулярной константы скорости от давления паральдегида.

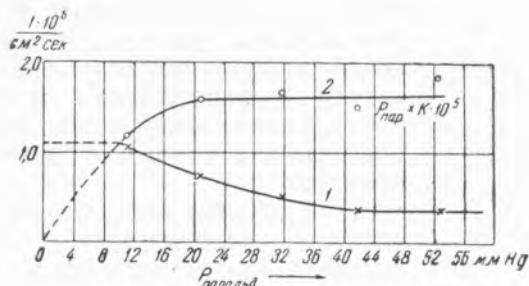


Рис. 2. 1 — зависимость K от $P_{\text{паральд}}$; 2 — зависимость $K \cdot P_{\text{паральд}}$ от $P_{\text{паральд}}$; $t = 60^\circ \text{C}$

При 60°C константа скорости с давлением паров паральдегида падает, начальная же скорость $W_0 = KP_{\text{нач}}$ до $P_{\text{паральд}} = 21$ мм Hg (что соответствует $0,3 P/P_{\text{росы}}$) растет, а в дальнейшем не зависит от давления (рис. 2). Вполне естественно предположить, что такая зависимость константы скорости от давления связана с заполнением монослоя паральдегидом. В то время как начальная скорость реакции в условиях заполненного монослоя оставалась постоянной при изменении начального давления паральдегида, кинетика каждого данного опыта по деполимеризации описывалась не нулевым, но первым порядком относительно паральдегида. Причину такой аномалии можно объяснить, если принять, что образующийся в ходе реакции ацетальдегид адсорбируется на поверхности кварца, где протекает реакция, вытесняя адсорбированный паральдегид.

Нами определена энергия активации реакции деполимеризации паральдегида при больших $P/P_{\text{росы}}$ путем сравнения констант скоростей, полученных при разных температурах, но одинаковых отношениях $P/P_{\text{росы}}$ *. В этом случае константа скорости очень хорошо подчиняется уравнению Аррениуса. Как это видно из рис. 3, графически определенная для $P/P_{\text{росы}} = 0,5$ и $0,6$ энергия активации оказалась равной 26 ккал./моль, что меньше энергии активации реакции некаталитического распада паральдегида при температуре от 250 до 300°C , определенной Коффиным (5) в 44,2 ккал./моль.

Энергию активации реакции, протекающей в монослое, можем оценить, исходя из предположения, что при малых давлениях HCl и давлениях паральдегида, соответствующих заполненному монослою,

* Подобно тому, как это делалось в работе В. И. Гольданского и Н. М. Чиркова.

паральдегид разлагается при ударе молекул HCl о такую поверхность. Согласно опытным данным, при $t=60^\circ\text{C}$, и при $P_{\text{паральд}}=32$ мм Hg и $P_{\text{HCl}}=3$ мм Hg монослой уже заполнен, а начальная скорость реакции в этом случае равна $1,65 \cdot 10^{-5}$ мм/см²сек. или $2,9 \cdot 10^{14}$ мол/см²сек. в реакторе объемом 0,2 л с поверхностью кварцевой набивки в 2000 см². Из числа соударений n молекул HCl с поверхностью, вычисленного по формуле

$$n = 43,75 \frac{10^{-6} P}{\sqrt{MT}} N_a = 0,95 \cdot 10^{22},$$

где P — давление в барах, M — молекулярный вес, N_a — число Авогадро и T — температура, можем оценить энергию активации в 11 ккал./моль.

Существенно важным является вопрос, катализируют ли реакцию деполимеризации паральдегида ионы или недиссоциированные молекулы кислоты.

Изучая данную реакцию в неводных растворах, Белл (3) пришел к выводу, что катализатором реакции являются недиссоциированные молекулы кислоты. В пользу такого вывода говорят и экспериментальные данные, полученные нами при изучении реакции в области малых $P/P_{\text{росы}}$. Например:

1. Обработка поверхности кварца парами соляной кислоты делает ее каталитически активной. Но каталитическая активность такой „обработанной“ поверхности не возрастает в присутствии паров воды в объеме, как этого следовало ожидать, если бы реакцию катализировали ионы (ибо в этом случае растет поверхностная электропроводность, что связано с увеличением числа ионов на поверхности (4)). В действительности каталитическая активность „обработанной“ кварцевой поверхности падает в присутствии паров воды.

2. Скорость реакции, рассчитанная на 1 мм HCl в объеме, максимальна в случае сухого HCl, уменьшается при добавке в объем паров спирта и еще больше уменьшается при добавке паров воды. По нашему мнению, это уменьшение скорости связано с тем обстоятельством, что в присутствии спирта и особенно паров воды часть адсорбированных молекул, СНI диссоциирует и не участвует в катализе.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
16 VIII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, 52, 783 (1946); В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ЖФХ, 20, 1333 (1946); Б. Л. Молдавский и Г. Д. Любарский, Тр. Всес. конфер. по вопросам катализа, 1947.
² R. P. Bell and R. le G. Burnett, Trans. Farad. Soc., 33, 355 (1937).
³ R. P. Bell, O. M. Lidwell and M. W. Vaughan-Jackson, J. Chem. Soc., 1792 (1936).
⁴ Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, 51, 37 (1946); Н. М. Чирков, ЖФХ, № 11 (1947).
⁵ C. C. Coffin, Can. J. Research, 9, 603 (1933).