

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Я. ТУРОВСКИЙ и Ф. М. ВАЙНШТЕЙН

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЯЖЕЛОГО КИСЛОРОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 IV 1951)

В нашей предыдущей работе (1) было установлено, что при окислении СО на тщательно просушенных образцах MnO_2^{18} обмена между кислородом катализатора и кислородом воздуха не происходит. На этом основании был сделан вывод об отсутствии переменного восстановления и окисления MnO_2 как обязательной стадии катализа.

В настоящей работе эта же реакция изучалась на CuO^{18} .

Тяжелая окись меди готовилась из тяжелой гидроксиды меди, полученной смешением раствора $CuCl_2$ на $NaOH$ в тяжелоокислородной воде. Такой метод приготовления гарантировал однородность изотопного состава зерен CuO^{18} . Полное обезвоживание катализатора достигалось нагреванием в вакууме при ступенчатом повышении температуры до 500° .

Изотопный состав CuO^{18} определялся до и после опытов по катализу. О содержании O^{18} судили по плотности воды, выделяющейся при восстановлении водородом навесок катализатора. Плотность воды определялась микрофлотационным методом с точностью 2—3% от определяемой величины. Опыты проводились в динамической системе.

Результаты опытов по катализу на CuO^{18} приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, никакого обмена между кислородом катализа и кислородом воздуха не произошло. То же количество O^{18} , с которым катализатор приступил к катализу, осталось в нем и после того, как вследствие каталитического процесса на нем связалось семикратное количество кислорода по сравнению с его общим содержанием в навеске.

Таблица 1

Начальное содержание O^{18} в Cu^{18} в γ 109
(температура опыта 300° , количество O_2 в навеске CuO 0,2 г)

№ опыта	Время в час.	Колич. связавшегося O_2 во время катализа в г	Содержание O^{18} в CuO^{18} после катализа в γ
1	16	0,8	110
2	22	1,0	114
3	28	1,4	109

} Средн. 111 γ

Окись углерода, взятая в той же концентрации в смеси с азотом, в отсутствие кислорода при температуре опыта очень быстро восстанавливала наш образец катализатора. Воздух, впущенный на такой восстановленный катализатор, также быстро окислял его до окиси меди. После такой операции изотопный анализ катализатора показал отсутствие в нем избыточного содержания O^{18} (плотность воды 2γ).

Таким образом, присутствие кислорода в смеси препятствует восстановлению катализатора окисью углерода, которое в отсутствие кислорода, при прочих равных условиях, проходит очень легко. При этом здесь речь идет о подавлении кислородом элементарных актов восстановления, а не о последующем окислении образовавшейся меди обратно в окись меди. В последнем случае при совместном действии окиси углерода и воздуха наблюдался бы обмен.

Эти факты можно попытаться примирить с теорией промежуточного восстановления — окисления при катализе, лишь сделав следующие два допущения, применяемые одновременно.

1) Процесс катализа развивается на очень небольшом числе активных центров, которые являются одновременно центрами начала восстановления окиси меди. Пока на этих центрах протекает каталитический процесс по восстановительно-окислительному механизму, не могут образоваться зародыши металлической меди, от которых развился бы процесс восстановления.

2) Кислород воздуха, заменивший собой при катализе тяжелый кислород активных центров окиси меди, остается локализованным в данных точках кристаллической решетки, не мигрируя путем обмена с соседними узлами решетки окисла. В этом случае обмен кислорода может быть не обнаружен из-за незначительного изменения содержания O^{18} по отношению к его общему содержанию в навеске.

Первое допущение является достаточно логичным, хоть и требует экспериментального подтверждения. Менее убедительно второе предположение. Температура наших опытов по катализу близка к области, в которой, согласно Тамману (²), можно ожидать объемной миграции и в которой безусловно осуществляется поверхностная миграция атомов кислорода. Учитывая высокую дисперсность кристаллов нашего катализатора, их неупорядоченность и продолжительность наших опытов по катализу, трудно себе представить такую жесткую фиксацию обменявшегося кислорода, как это предполагается во втором допущении.

Непосредственные эксперименты, проведенные нами изотопным дифференциальным методом, аналогичным примененному С. З. Рогинским и Н. П. Кейер (³), также указывают на значительную подвижность кислорода в решетке нашего катализатора при температуре наших опытов по катализу.

Высокодисперсная металлическая медь, полученная восстановлением нашего катализатора, окислялась при температуре 300° сначала, например наполовину, тяжелым (126γ) кислородом, а затем кислородом воздуха до полного окисления. Приготовленная таким образом окись меди выдерживалась при 300° в токе воздуха столько же времени, сколько велись опыты по катализу.

Если миграция атомов кислорода в решетке CuO отсутствует или очень затруднена, то при последующем фракционным восстановлении этой окиси меди водородом первая фракция воды должна значительно отличаться по изотопному составу от второй фракции (количество воды, отобранное в I и II фракциях, примерно одинаково).

Из табл. 2 видно, что в изотопном составе фракций наблюдается лишь небольшая разница, которая, вероятно, связана с побочными явлениями, например адсорбцией кислорода воздуха на поверхности анализируемого катализатора.

Полученные результаты исключают, стало быть, возможность фиксации обменявшихся в результате катализа атомов кислорода на ограниченном числе участков поверхности катализатора. Если бы обмен атомов кислорода происходил при катализе, то он вследствие миграции неминуемо захватил бы за время наших опытов любое место зерна катализатора.

Таблица 2

№ катализатора	Продолжительность пропускания воздуха в час.	Т-ра в °	Содержание O ¹⁸ в γ		Δγ
			I фр.	II фр.	
1	22	300	57	65	8
1	22	300	59	66	7
2	18	300	65	73	8
2	18	300	65	69	4

Возможность искажения результатов макрокинетическими эффектами была нами проверена методом диафрагм (4). Было установлено, что любое зерно всей шихты катализатора принимало в наших условиях участие в катализе и, следовательно, могло быть подвержено изотопному обмену, если бы он имел место.

Таким образом, можно считать однозначно установленным, что при каталитическом окислении окиси углерода на окислах металлов попеременное восстановление — окисление катализатора не происходит, что говорит против теории промежуточных соединений в окислительном гетерогенном катализе, для которой этот пример является наиболее типичным.

Авторы глубоко признательны проф. В. А. Ройтеру за руководство работой и проф. А. И. Бродскому за неизменный интерес к работе и ценные советы.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
19 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский, ДАН, 72, № 2 (1950). ² G. F. Hüttig, Handb. d. Katalyse, 3, 318, 1943. ³ Н. П. Кейери С. З. Рогинский, ДАН, 57, 157 (1947). ⁴ В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская, М. Г. Леперсон и Б. И. Толчина, Докл. АН УРСР, 2, 41 (1949); ЖФХ, 4, 459 (1950).