

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. КАРПАЧЕВА и А. РОЗЕН

**КИСЛОРОДНЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ПАРАМИ СПИРТА
И КАТАЛИЗАТОРАМИ ДЕГИДРАТАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 IX 1951)

В предыдущих работах (1-3) с помощью O^{18} было показано, что кислород активных окислов обладает значительной подвижностью и способен к изотопному обмену с водяным паром, кислородом и некоторыми жидкостями. Было отмечено также, что некоторые контакты, обладающие достаточно подвижным кислородом (например, MnO_2), непосредственно участвуют в окислительных реакциях, образуя промежуточные соединения с исходными веществами.

В настоящей заметке рассматривается обмен между парами спирта и некоторыми окисными контактами, что может быть полезным для понимания механизма реакции дегидратации спирта.

Методика экспериментов была следующей. Как и ранее (1,2), мы вводили тяжелый кислород в катализатор (активную окись алюминия) путем обмена с водяными парами. Содержание O^{18} в контакте было доведено до 150—300 γ/g . Затем над высушенными при 105° катализаторами пропускались пары спирта при температуре 200 и 400°.

Как известно, реакция дегидратации на активной окиси алюминия эффективно протекает при температурах выше 350°. Поэтому при 200° каких-либо изменений природы спирта не наблюдалось, в то время как при 400° имела место заметная дегидратация.

Продукты обмена гидрировались на кобальт-ториевом катализаторе до метана и воды, в которой и определялось содержание O^{18} (как и ранее, поплавковым методом, т. е. с точностью $\pm 1 \gamma$).

Результаты опытов показаны на рис. 1, где по оси абсцисс отложено время обработки контакта в минутах, а по оси ординат — количество O^{18} в γ , снятое с 1 г кислорода контакта. Для сравнения на графике нанесены результаты обмена того же контакта с водяными парами.

Рассмотрение рис. 1 приводит к следующим выводам.

1. Характер кривых обмена паров спирта и паров воды аналогичен. В обоих случаях имеют место квази-равновесия и их сдвиг с температурой. Кинетика обмена в данном случае, как и ранее (2), хорошо передается адсорбционным законом $dq/d\tau \sim e^{-\alpha q}$ (или логарифмической формулой $q \sim \ln \tau$), где q — количество переданного O^{18} , τ — время. Разница заметна лишь в скорости обмена — для спирта она в 2—3 раза меньше, чем для водяных паров. Наиболее естественное объяснение обнаруженной аналогии — в сходстве механизма обеих обменных реакций. Если в случае водяных паров обмен происходит благодаря образованию — распаду промежуточных соединений — гидратов алюминия, то в случае спирта такими промежуточными соединениями, по всей вероятности, являются алкогольаты или эфиры.

2. Характер кривых при 200 и 400° совершенно одинаков, хотя во втором случае происходит дегидратация, а в первом нет. Таким образом, обмен идет по одному и тому же закону как при дегидратации, так и в ее отсутствие. Это можно истолковать следующим образом. В случае низкотемпературного обмена реакция идет в две стадии: первая — распад спирта в результате образования промежуточных соединений с контактом — алкоголятов; вторая стадия — распад промежуточного соединения с восстановлением молекулярного (но не изотопного) состава исходных продуктов (спирта и окиси алюминия).

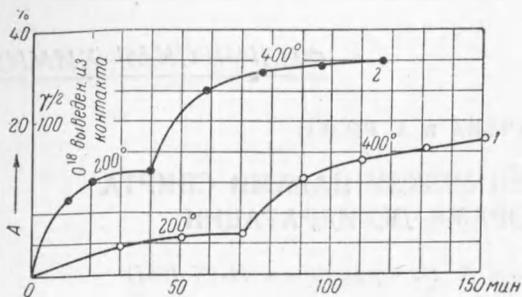


Рис. 1. Обмен Al_2O_3 (содержащей O^{18}) со спиртом (1) и водой (2)

Аналогия в изотопном эффекте при дегидратации может быть объяснена, если предположить, что одна из ее стадий совпадает с одной из стадий низкотемпературного обмена. Совпадающей стадией может быть только первая — образование промежуточных соединений, так как вторые стадии определенно различны. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об участии катализатора в реакции дегидратации. Наиболее вероятным нам представляется механизм, основанный на образовании и распаде сложного эфира $\text{AlO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Опыты по разложению спирта при 300° были проделаны также на каолине, хромоалюминиевом контакте (содержавшем 10% Cr_2O_3) и на окиси цинка (контакт дегидрирования). При этом на первых двух контактах шла дегидратация, на последнем — дегидрирование. Во всех случаях в продуктах реакции был обнаружен тяжелый кислород. При взаимодействии этих же контактов с жидким спиртом также имел место изотопный обмен (3). Эти результаты свидетельствуют, по крайней мере, о том, что все названные контакты способны образовывать промежуточные соединения со спиртом как в процессе дегидратации, так и без него.

Поступило
14 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Карпачева и А. Розен, ДАН, 68, 1097 (1945). ² С. Карпачева и А. Розен, ДАН, 75, 55 (1950). ³ С. Карпачева и А. Розен, ДАН, 75, 339 (1950).