Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и С. Р. ОМАРОВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВОГО СПЛАВА (1 : 10)

Известно, что механизм гидрирования некоторых непредельных соединений на палладии существенно отличается от механизма гидрирования на платине вследствие участия в реакции различных форм водорода (2). Ввиду этого изучение кинетики гидрирования двойной ($>C=C<$) и тройной ($-C\equiv C-$) связей на сплавах, содержащих одновременно разные формы водорода, представляет значительный интерес.

В данной работе проводилось сравнительное гидрирование на вращающемся компактном электроде с предварительным снятием кривых заряжений (3) и на обычной черни с измерением потенциала катализатора во время реакции (4). В случае компактного электрода рабочей средой служила 0,1 *н* H_2SO_4 и 0,1 *н* KOH, а в случае черни (порошка) — спиртовый раствор той же кислоты и щелочи.

В качестве гидрируемого вещества были взяты этиленовые соединения: этилметилвинилкарбинол, винилфениловый эфир, 1-метил-2-винилгексаметиленол-2, а также соединения, содержащие тройную связь: диметилацетиленилкарбинол, тетраметилбутиндиол.

Исследования проводились при разных температурах и при разных концентрациях кислоты и щелочи (0,01; 0,1; 1 *н*). Платино-палладиевый сплав получался при совместном электрохимическом осаждении из смеси хлоридов платины и палладия (1).

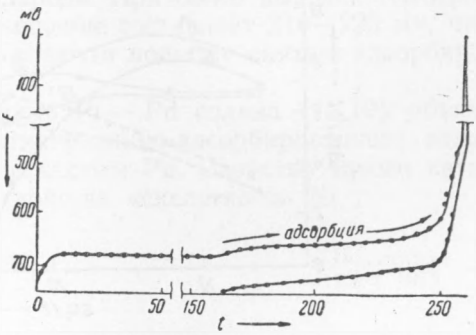


Рис. 1. Кривая заряжения Pt — Pd сплава (навеска 0,029 г); электрод черный

На рис. 1 представлена кривая заряжения платино-палладиевого сплава (1 : 10), снятая при $I = 0{,}002$, а в 0,1 *н* H_2SO_4. Сплав такого состава сочетает свойства как платины, так и палладия по отношению к водороду. Область растворенного водорода на кривой (горизонтальный участок) меньше, чем у чистого палладия, а область адсорбции больше (участок, близкий к линейному). Расчеты показали, что 0,029 г сплава содержат около 2 мл растворенного водорода и 1,5 мл адсорбированного. Величина истинной поверхности составляет 33530 см² при видимой поверхности 50 см². Нами было приготовлено несколько электродов с различным содержанием осадка, но при этом оказалось, что кривые имеют одну и ту же форму.

Гидрирование как двойной, так и тройной связи на платино-палладиевом сплаве (1 : 10) протекает с достаточно большой скоростью (двойной связи — по уравнению первого порядка, а тройной — по смешанному).

На рис. 2 представлены кинетические кривые гидрирования диметилацетиленилкарбинола на компактном электроде в 0,1 *н* KOH. Максимальные скорости при 20, 30 и 40° равны, соответственно, 035; 0,38 и 0,42 мл/мин, а при 50°— даже 0,9 мл/мин. Смещение потенциала от обратимого водородного во всех случаях оказывается равным 200 мв.

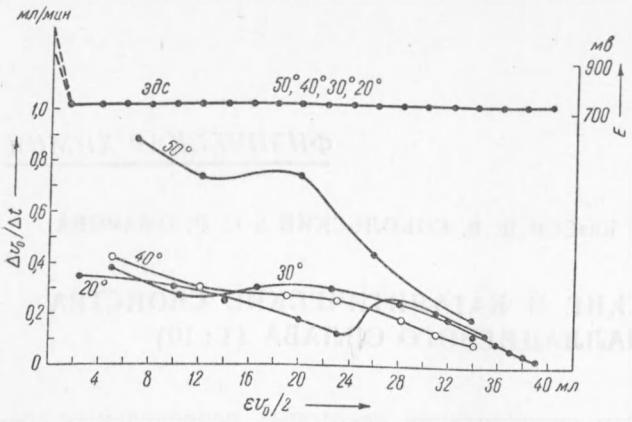


Рис. 2. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на Pt — Pd сплаве при разных температурах в 0,1 *н* KOH

Кинетические кривые гидрирования диметилацетиленилкарбинола на 0,1 г порошкообразного катализатора представлены на рис. 3. Несмотря на резкое различие в скоростях гидрирования, оно проходит при одинаковых потенциалах катализаторов. Максимальные скорости реакции для срвнения помещены в табл. 1.

Таким образом, удельная каталитическая активность порошка составляет 69—81, а черни на массивном электроде 12—31. Такое различие в максимальных скоростях гидрирования объясняется двумя причинами. Во-первых, мелкодисперсный порошок имеет гораздо бо́льшую поверхность, чем чернь на пластинке, во-вторых, при встряхивании «утки» про-

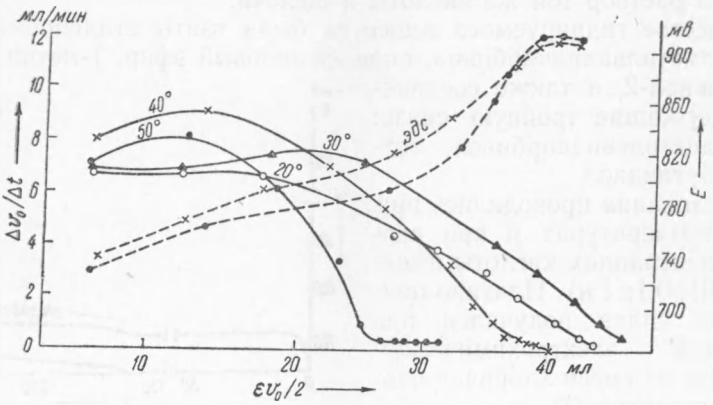


Рис. 3. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на Pt — Pd сплаве при разных температурах в спиртово-щелочной среде (96% спирта + KOH) 0,1 *н*

исходит равномерное перемешивание во всем объеме раствора, что способствует хорошей диффузии водорода к поверхности катализатора; при вращении компактного электрода, закрепленного на оси, перемешивание гораздо хуже, в результате чего обнаруживается явный недостаток водорода при гидрировании. На порошке смещение потенциала только в первую минуту одинаково с компактным электродом, но по мере гидрирования эдс постепенно растет и к концу реакции достигает исходного значения.

То же самое происходит при гидрировании в кислой среде, где активность катализатора значительно выше. Максимальные скорости в кислой среде колеблются при указанных температурах от 8 до 11 мл/мин. Сме-

щение потенциала составляет 90—100 мв, что соответствует участию в реакции адсорбированного водорода. По форме как кинетические, так и потенциальные кривые в кислой среде не отличаются от таковых в щелочной. Однако в щелочной среде катализатор оказался малоустойчивым и быстро терял свою активность при повторных опытах вследствие

Таблица 1

Т-ра в °С	Максим. скорость в мл/мин.		Максим. смещение эдс от исходн. знач. в мв	
	на порошке 0,1 г	на массивн. электроде 0,029 г	на порошке	на компактн. электроде
50	8,1	0,9	160	200
40	9,0	0,42	200	200
30	7,4	0,38	200	200
20	6,9	0,35	210	200

полимеризации продуктов реакции; в кислой среде этого не происходит, и катализатор в этом случае оказался высокоактивным и устойчивым.

То же самое происходит и в случае компактного электрода.

По кривой заряжения нами рассчитано, что при исходной эдс (730 мв) на поверхности находится $0{,}7 \cdot 10^{20}$ атомов H. Поверхность полностью освобождается от водорода при смещении эдс на 450 мв. Зная эти величины и смещение эдс в момент реакции, можно графически вычислить, какая часть водорода принимает участие в реакции и какова доля покрытия поверхности водородом.

Так, на компактном электроде при гидрировании 1-метил-2-винилгексаметиленола-2 в кислой и в щелочной среде смещение эдс при температурах 0; 14; 20° колеблется в пределах 110—130 мв, что соответствует снятию с поверхности $0{,}4 \cdot 10^{20}$ атомов H. Таким образом, реакция протекает за счет адсорбированного водорода. При более высоких температурах (30; 40; 50°) максимальное смещение составляет 210—220 мв, что соответствует $0{,}8 \cdot 10^{20}$ атомов H, т. е. почти полному снятию адсорбированного водорода.

Большая каталитическая активность Pt — Pd сплава (1 : 10) объясняется увеличением количества активированно-адсорбированного водорода на поверхности по сравнению с чистым Pd. Свойство такого катализатора чрезвычайно напоминает свойства «скелетного» Ni.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
18 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Стеценко, И. П. Твердовский, ЖФХ, **26**, № 5, 647, (1952). [2] Д. В. Сокольский, ДАН **79**, № 5, 823 (1951). [3] А. Фрумкин, А. Шлыгин, ДАН, **2**, 173 (1934); Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 773 (1936). [4] Д. Сокольский, В. Друзь, ДАН, **73**, 949 (1950).