

ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА ПАЛЛАДИЕМ В ОТСУТСТВИИ
И ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

М. И. Темкин и А. Н. Бах

Вопрос о каталитическом участии или неучастии воды в процессах гидрогенизации и дегидрогенизации посредством металлов имеет большое значение для выяснения механизма этих процессов.

Существующие в этой области взгляды весьма различны, а иногда и прямо противоречивы. Так, по В. Н. Ипатьеву¹ присутствие небольших количеств воды или окислов металлов наряду с металлом-катализатором необходимо для осуществления дегидрогенизации спиртов. Вильштеттер и Вальдшмидт-Лейтц² нашли, что гидрогенизация непредельных соединений при помощи палладия и других катализаторов не происходит в отсутствии кислорода, т. е. в отсутствии воды. Противоположный взгляд высказывался Боденштейном³, Кельбером⁴ и другими авторами, отрицавшими роль воды и кислорода в гидрогенизационных процессах.

А. Бах и К. Николаев⁵ показали, что в полном противоречии с известной теорией Виланда хинон в отсутствии воды не дегидрогенизирует этилового спирта и что дегидрогенизация увеличивается с количеством прибавленной воды.

С этой точки зрения представлялось интересным выяснить, играет ли вообще вода какую-либо роль в процессе связывания водорода таким типичным дегидрогенизационным и гидрогенизационным агентом, как палладий. Поэтому нами были предприняты опыты по определению общего количества и скорости поглощения водорода палладием в присутствии и отсутствии воды.

Для опытов была взята палладиевая чернь (Kahlbaum) в количестве 2 г. В промежутках между опытами она многократно прокаливалась в вакууме и охлаждалась в атмосфере водорода, и таким образом, металл был полностью освобожден от кислорода и воды.

Многократное прокалывание изменило структуру палладия — палладиевая чернь превратилась в светлосерую палладиевую губку. Скорость поглощения водорода при этом, однако, не изменилась.

Водород получался электролизом раствора химически чистого едкого кали; для освобождения от кислорода водород пропусклся через длинную нагретую трубку, наполненную палладиевым асбестом и далее высушивался хлористым кальцием, фосфорным ангидридом и жидким воздухом.

Опыты производились следующим образом: палладиевая чернь, заключенная в кварцевой колбочке, прокаливалась до ярко-красного каления при постоянной откачке с помощью ртутноконденсационных насосов (вакуум контролировался манометром Мак Леода) и, таким образом, освобождалась от водорода, затем охлаждалась до комнатной температуры и соединялась с резервуаром, наполненным

водородом. Ход поглощения наблюдался по изменению давления при помощи ртутного манометра. U-образная трубка, охлаждавшаяся жидким воздухом, предохраняла палладий от действия паров ртути. Трубка, снабженная краном, давала возможность ввести воду в шарик, расположенный на пути водорода, перед кварцевой колбочкой с палладием.

Весь прибор был сделан из стекла и не содержал каучковых соединений.

Был проделан ряд таких опытов, причем палладиевая чернь от опыта к опыту все более освобождалась от кислорода и воды. Независимо от этого скорость поглощения водорода оставалась высокой и не менялась по мере хода обезвреживания. Общее количество поглощенного водорода и характер кинетики поглощения совпадает с данными Жукова⁶. Для примера приведем результаты двух опытов (см. табл. 1). Общее количество поглощенного водорода в обоих опытах было равно 135 см^3 (привед. к 0° и 760 мм), т. е. $67,5 \text{ см}^3/2$ палладия.

Интервал давлений, в котором производились опыты, соответствует среднему, почти горизонтальному участку изотермы, увеличение давления от 126 мм до 435 мм дало увеличение количества поглощенного водорода лишь на 3 см^3 .

После того как было установлено, что прокаливание в вакууме и обработка водородом не изменяют поглощающую способность палладия, были сделаны опыты поглощения влажного водорода. В прибор вводилась вода, и водород проходил над водой (частью замерзшей, вследствие энергичного испарения) прежде, чем приходил в соприкосновение с палладием. Оказалось, что скорость поглощения и общее количество поглощенного газа совпадает в пределах ошибок опыта с найденными для сухого водорода. Примером могут служить два опыта, результаты которых представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Ход поглощения водорода палладиевой чернью

Время в мин.	Давление в мм Hg	
	Опыт 5, $t^\circ = 16^\circ$	Опыт 9, $t^\circ = 20^\circ$
0	385	390
0,25	237	235
0,5	214	214
1	181	183
2	147	148
3	135	137
4	131	132
5	129	130
6	128	129
10	126	126
30	125	126

ТАБЛИЦА 2

Время в мин.	Давление в мм Hg	
	Опыт 14, $t^\circ = 19,5^\circ$	Опыт 16, $t^\circ = 19^\circ$
0	446	446
0,25	266	266
0,5	245	245
1	213	212
2	168	172
3	150	155
4	144	148
5	140	144
6	138	143
10	136	138
30	135	138

Из них опыт 14 был сделан с сухим водородом, а в опыте 16 в прибор было введено $0,4 \text{ см}^3$ воды.

После опытов с поглощением влажного водорода вода из палладия была удалена посредством прокаливания в вакууме и обработ-

ки водородом, после чего вновь была определена поглощающая способность палладия по отношению к сухому водороду. Она совпала с найденной в предыдущих опытах.

В нескольких опытах освобождение водорода от примеси кислорода не производилось, причем на поверхности палладия происходило образование воды. Несмотря на это, скорость поглощения водорода осталась неизменной.

На основании описанных опытов можно заключить, что вода, а следовательно, и кислород не играет роли в процессе поглощения водорода палладием.

Надо полагать, что активация водорода в той или иной форме (например диссоциация на атомы) на поверхности металла является первой стадией как поглощения водорода, так и гидрогенизационного процесса. Поэтому приведенный результат независимости поглощения водорода от наличия или отсутствия кислорода и воды может служить косвенным подтверждением взглядов, отрицающих роль воды и кислорода в процессах каталитической гидрогенизации.

Физико-химический институт
им. Карпова, Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Ипатьев, Ж. Р. Х. О. 40, 508, 1908.
2. R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, Ber. 54, 113, 1921.
3. Bodenstein, M. Lieb Ann. 440, 119, 177, 1924.
4. Kelber, Ber. 54, 1701, 1921; 57, 136, 142, 1924.
5. A. Bach u. K. Nikolajew, Ber. 64, 2769, 1931.
6. Известия Института физической химии анализа III, 2, 60, 1929.