

рону (7), к процессу его гидрирования, причем последний процесс начинается с некоторой задержкой*.

Анионы галонидов тормозят процессы как дегидрирования (7), так и гидрирования CH_3CHO (кривые 1, 2, 3, 4 рис. 2), причем эффект их действия увеличивается в ряду $(\text{SO}_4^{2-}) \leq \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Этим, по-видимому, и объясняется, что эффект первоначального сдвига φ_r в область более отрицательных значений относительно окончательно устанавливающегося потенциала уменьшается в присутствии анионов Cl^- и совсем исчезает в присутствии анионов Br^- (рис. 2, кривые 5, 6, 7).

Нами было обнаружено, что кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении пропанола и бутанола при определенных условиях также могут проходить через минимум. Между тем, в обзорных работах по каталитическому гидрированию, например (8-11), мы не нашли указаний на способность $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ гидрироваться в жидкой фазе в присутствии твердых катализаторов при комнатной температуре, а согласно работам (12, 13) пропанол и бутанол не гидрируются на Pt/Pt. В связи с возникшим противоречием было проведено дополнительное исследование.

Исследование показало, что при введении $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ при +60 мВ наблюдается смещение φ_r электрода в

Рис. 2. Кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении ацетальдегида (0,5 M) в растворы. 1, 5—0,1 N H_2SO_4 ; 1, 6—0,1 N HCl; 3, 7—0,09 N KBr + 0,01 N HCl; 4—0,09 N KJ + 0,01 N HCl

положительную сторону (кривые 1, 3 рис. 3 и кривая 1 рис. 4) и выделение пузырьков газа. Этот эффект, на наш взгляд, можно было объяснить лишь гидрированием спиртов с образованием газообразных продуктов, так как вытеснение газообразного водорода с поверхности электрода при $\varphi_r > 0$ термодинамически невозможно. Действительно, при пропускании водорода через растворы, содержащие $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, Pt/Pt-электрод приобретает нулевой потенциал. Анализ газообразных продуктов, выделяющихся при введении $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ при φ_r Pt/Pt-электрода, близких к 0 (30—60 мВ), полностью подтвердил высказанную выше точку зрения. При введении $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ выделяются пропан (более 75%), этан и немного этилена (полуколичественный хроматографический анализ), при вве-

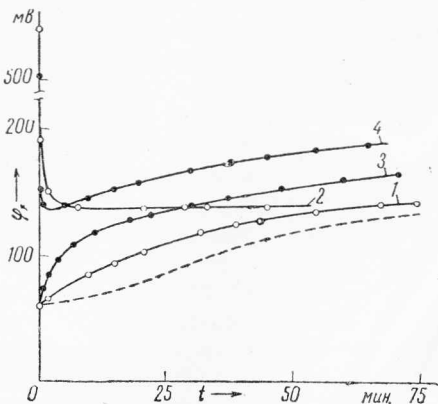


Рис. 3. Кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в 0,1 N H_2SO_4 . 1, 2—0,6 M $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 3, 4—3 M $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; пунктирная кривая (0,6 M $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) отвечает образцам пропанола, очищавшимся на Pt/Pt-сетке в токе водорода от гидрирующихся примесей **

* Выяснение причины этой задержки требует дальнейшего исследования механизма процессов гидрирования и дегидрирования CH_3CHO .

**Однако, так как одной из причин различия этой кривой и кривой 1 может быть накопление в образце жидких продуктов гидрирования $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, образование которых не исключено, в остальных опытах такая очистка не проводилась.

дении C_4H_9OH — бутан (76%), пропан (23%), этан, этилен и метан (1%) (масс-спектрометрический анализ)*.

Почекаева (¹⁴) при введении C_3H_7OH (1,3 M) в 0,1N H_2SO_4 при φ_r Pt/Pt-электрода, близких к 0, наблюдала сдвиг φ_r до 626 мв и выделение пузырьков газа, который был идентифицирован как чистый водород. В настоящей работе данные Почекаевой не подтверждались.

Согласно данным анализа продуктов гидрирования C_3H_7OH и C_4H_9OH , преимущественно гидрируется связь $\text{>C} - O$, значительно меньше связь

$\text{>C}_2 - C_1\text{<}^{**}$, разрыв же других

$\text{>C} - C\text{<}$ связей практически не происходит. Полученный результат показывает, что присутствие группы OH снижает прочность $\text{>C} - C\text{<}$ связи. Для протекания процесса гидрирования необходимо также, по-видимому, чтобы молекула спирта либо была ориентирована группой OH к поверхности, либо «лежала» на поверхности Pt (последнее, на наш взгляд, более вероятно).

Сопоставление результатов по исследованию гидрирования пропилового и аллилового спиртов (^{12, 15}) показывает, что скорость процесса и состав продуктов гидрирования заметно отличаются для этих двух спиртов. Возможно, что гидрирование C_3H_5OH происходит не через промежуточное образование пропанола, а через пропилен. С другой стороны, вероятно, что даже в случае протекания процесса через образование пропанола могут возникнуть различия в энергетическом состоянии и, следовательно, в скорости и механизме гидрирования молекул C_3H_7OH , образовавшихся из адсорбированных молекул C_3H_5OH по сравнению с молекулами, адсорбированными из объема раствора.

При введении C_3H_7OH при +500 мв при концентрации 0,5 M (кривая 2 рис. 3) φ_r электрода не достигает значений, при которых гидрирование спирта идет с заметной скоростью, чем и объясняется, по-видимому, отсутствие минимума на кривой 2. Скорость гидрирования C_3H_7OH заметно возрастает с увеличением концентрации спирта (кривая 3 рис. 3). Учитывая, что скорость дегидрирования также должна возрастать с увеличением концентрации, при достаточно высоких концентрациях следовало ожидать появления минимума на кривых сдвига потенциала при введении C_3H_7OH , что и подтверждается кривой 4 рис. 3.

Конечное значение φ_r , устанавливающееся примерно через час после введения C_4H_9OH при 60 мв (кривая 1 рис. 4), составляет 120 ± 5 мв. При вве-

* Небольшие количества водорода, обнаруженные во всех пробах (0,5—1,5%), при расчете процентного состава не учитывались, так как они могли попасть в газовую фазу из раствора. Возможная относительная ошибка масс-спектрометрических данных составляет 5%.

** При деструктивной гидрогенизации $C_nH_{2n+1}OH^{(b)}$ также происходит разрыв $\text{>C}_1 - C_2\text{<}$ связи, и продуктами гидрирования являются $C_{n-1}H_{2n}$ и CH_4 . Отсутствие CH_4 среди продуктов гидрирования C_3H_7OH и C_4H_9OH водородом, адсорбированным на Pt, можно будет, по-видимому, объяснить лишь после анализа жидких продуктов гидрирования.

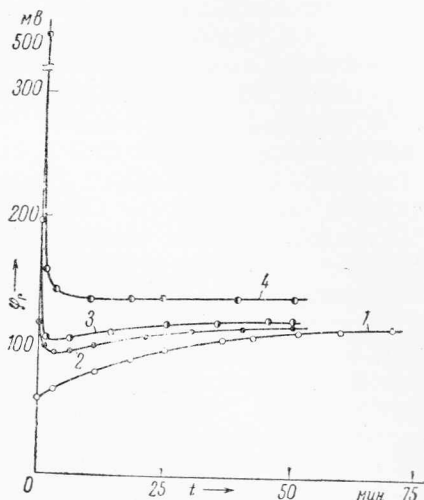


Рис. 4. Зависимость кривых смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении бутанола (0,5 M C_4H_9OH + 0,1 N H_2SO_4) от исходного потенциала. 1 — 60 мв; 2 — 109 мв; 3 — 196 мв; 4 — 505 мв

дении C_4H_9OH при φ_r двойнослойной области потенциал электрода устанавливается на 20—30 мВ аноднее этих значений и минимум на соответствующей кривой (кривая 4 рис. 4) отсутствует. С уменьшением исходного значения φ_r несколько снижается и минимальное значение φ_r , достигаемое в процессе его смещения (эти изменения, однако, малы по сравнению с изменением исходных значений φ_r), и на φ_r , t -кривых появляется минимум (кривые 2 и 3 рис. 4).

Так как эффект появления минимума на φ_r , t -кривых определяется соотношением скоростей процессов гидрирования и дегидрирования, форма кривой смещения φ_r при введении органических веществ, которые могут как окисляться, так и восстанавливаться на Pt/Pt-электроде, должна сильно зависеть от температуры опыта. Это подтверждается данными для CO, полученными Сокольским, Фасманом и Падюковой (²). При введении CO при φ_r около 500 мВ при 15° и 30° С на φ_r , t -кривых минимум отсутствует; при 50° φ_r после быстрого сдвига примерно до 50 мВ медленно поднимается до 200 мВ. Лишь при последней температуре при введении CO при значениях φ_r , близких к 0, наблюдается сдвиг φ_r в положительную сторону, т. е., по-видимому, восстановление CO начинает идти с заметной скоростью.

Приведенный выше экспериментальный материал показывает, что при рассмотрении природы стационарных потенциалов Pt/Pt-электрода, устанавливающихся в присутствии органических веществ, следует учитывать не только реакции ионизации водорода и окисления органического соединения, но и реакцию гидрирования органического вещества, которая при определенных условиях для ряда веществ может протекать с заметной скоростью при $\varphi_r > 0$. В настоящей работе, по-видимому, впервые установлено, что к числу таких веществ относятся C_3H_7OH и C_4H_9OH *.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую признательность проф. А. В. Киселеву (лаборатория адсорбции химического факультета МГУ), проф. В. Л. Тальрозе (Институт химической физики АН СССР) и их сотрудникам, любезно взявшим на себя труд по анализу газов.

Поступило
20 VIII 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Мартынюк, А. И. Шлыгин, ЖФХ, 32, 164 (1958). ² А. Б. Фасман, Г. Л. Падюкова, Д. В. Сокольский, ДАН, 150, 856 (1963). ³ А. В. Шашкина, И. И. Кулакова, ЖФХ, 35, 1846 (1961). ⁴ Р. А. Карпова, И. П. Твердовский, Сборн. тр. Инст. прикл. хим., 42, 212, 214 (1959). ⁵ А. Н. Фрумкин, Б. И. Подловченко, ДАН, 150, 349 (1963). ⁶ Д. В. Сокольский, Т. М. Белослюдова, ДАН, 145, 834 (1962). ⁷ Б. И. Подловченко, З. А. Иофа, ЖФХ, 38, № 1 (1964). ⁸ К. Эллис, Гидрогенизация органических соединений, в. 1, 2, 3, 1934—1935. ⁹ С. Л. Лельчук, А. А. Баландин, Д. Н. Васкевич, Усп. хим., 14, 185 (1945). ¹⁰ Р. Н. Emmet, Catalysis, 3, Hydrogenation and dehydrogenation, N. Y., 1955. ¹¹ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ¹² М. Е. Манжелей, А. Ф. Шолин, ДАН, 141, 897 (1961). ¹³ Г. П. Хомченко, Т. М. Гришина и др., Вестн. Московск. ун-в., сер. хим., № 5, 39 (1960). ¹⁴ Т. И. Почекаева, ЖФХ, 36, 2751 (1962). ¹⁵ Ю. А. Подвякин, А. И. Шлыгин, ЖФХ, 30, 1521 (1956).

* Возможно, что при достаточно высоких концентрациях этанол также гидрируется с заметной скоростью, что в настоящее время нами исследуется.