

И. В. ГОСУНСКАЯ, А. И. ТРИНКО, П. Б. ДОБРОСЕРДОВА,
академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

О ХИМИЧЕСКОЙ НЕРАВНОЦЕННОСТИ АКТИВНЫХ ФОРМ
ВОДОРОДА, СОРБИРОВАННОГО РУТЕНИЕМ, РОДИЕМ
И ПАЛЛАДИЕМ

Металлы платиновой группы, катализирующие реакцию присоединения водорода к двойным связям, обладают также способностью катализировать их перемещение. Исследования реакций гидрирования и изомеризации олефинов в присутствии платиновых металлов, нанесенных на окись алюминия (1) и на активированный уголь (2), а также черной этих металлов (3) показали, что они могут быть разделены на две группы в зависимости от их изомеризирующего действия: рутений, родий и палладий, обладающие высокой активностью в реакции изомеризации, и осмий,

Таблица 1

Количество сорбированного водорода, извлекаемого гексеном-1 из черной рутения, родия и палладия.
Навеска черн 0,1 г, гексена-11,0 г

Металл	Продолжительность опыта, мин.	Количество гексана в катализате, %	Количество водорода, извлеченного из 1 г черн, мл
Рутений	1	1,4	37
	60	1,7	44
	120	2,0	52
	360	1,7	44
			Ср. 47
Родий	1	0,5	13
	60	0,7	18
	360	0,7	18
			Ср. 18
Палладий	1	2,8	74
	60	3,0	79
	360	2,8	74
			Ср. 76

ридий и платина, активность которых в этой реакции невелика. Казанский и сотрудники (4, 5), исследовавшие реакции гидрирования и изомеризации олефинов в присутствии скелетного Ni-катализатора, показали, что эти реакции протекают с участием различных форм активного водорода.

Настоящая работа посвящена исследованию химических свойств активных форм водорода, сорбированного черными рутения, родия и палладия. В литературе имеются сведения о том, что водород, сорбированный этими металлами, находится в различных состояниях. Исследования адсорбированного на металлах водорода проводились в различных условиях различными методами на металлах в форме пленок, черней, после нанесения их на инертные носители и т. д. Общий вывод из этих исследований сводится к тому, что водород на поверхности металлов VIII группы на-

ходится как в атомарной (H^+ , H^- , H), так и в молекулярной (H_2 , H_2^{3+} , H_2^{5-}) формах, причем на разных металлах эти формы встречаются в разных соотношениях ($n=3$).

Таблица 2

Удельные поверхности и количества водорода, сорбированного черными рутения, родия и палладия

Металл	Наши данные			Данные (12,13)	
	S, м ² /г (по адсорбции воздуха)	водород, мл/г		S, м ² /г (по адсорбции критона)	Водород, мл/г (элек- трохимичес- ким методом)
		по гексену-1	электрохим. методом		
Рутений	51	47	8,2	67,9	15,3
Родий	47	18	15	42,9	16,3
Палладий	13	76	65	9,5	50,3

В качестве объектов гидрирования и изомеризации в настоящей работе взяты гексен-1 и вышележащий изомер 3-метилпентен-2. Опыты проводились при атмосферном давлении, температуре 40° С, в растворе 95% этилового спирта. Были проведены опыты двух типов: гидрирование водородом, сорбированным черными, и гидрирование с подачей водорода из газовой фазы.

Таблица 3

Прочность связи водорода с рутением, родием и палладием и их активность в реакции гидрирования 3-метилпентен-2

Металл	$\Delta H_{адс. H}$, ккал/моль (14)	Q_{Me-H} , ккал/моль (14)	Активность сор- бированного во- дорода в реак- ции гидрирова- ния
Рутений	-38,1	65,0	Не гидрирует
Родий	-32,3	60,1	Не гидрирует
Палладий	-22,5	49,7	Гидрирует

электрохимическим методом с помощью кривых заряжения (10) были определены количества водорода, сорбированного черными рутения, родия и палладия, и определены адсорбционным методом (11) удельные поверхности этих черней (табл. 2).

Данные табл. 2, полученные разными методами, достаточно хорошо совпадают для Rh и Pd и не сильно отличаются от литературных данных. Что же касается Ru, то количество водорода, определенное химическим методом (по гидрированию гексена-1), оказывается намного выше того, которое определяется электрохимическим методом. На трудности определения электрохимическим методом количества адсорбированного рутением водорода, обусловленное перекрытием областей адсорбции водорода и кислорода, указывается в работе (14). Однако полученные результаты с достаточной определенностью указывают на то, что количество водорода, сорбированного Pd, больше количества водорода, сорбированного Ru и Rh.

$Pd > Ru, Rh$.

Известно, что прочность связи водорода с различными металлами различна (табл. 3).

Нам удалось обнаружить резкую разницу между водородом, сорбированным Rh и Ru, и водородом, сорбированным Pd, по отношению к 3-метилпентену-2. Оказалось, что этот олефин, в отличие от гексена-1, не гидрируется водородом рутения и родия, но легко гидрируется водородом палладия. В присутствии Ru и Rh водород, поступающий из газовой фазы,

присоединяется к 3-метилпентену-2, следовательно, водород адсорбционного слоя и водород, поступающий из газовой фазы, обладают различными свойствами. Для сравнения поведения водорода адсорбционного слоя и водорода, поступающего из газовой фазы, в реакции перемещения двойной связи в олефинах были проведены опыты с гексен-1 с подачей водорода и без подачи водорода в присутствии Ru, Rh и Pd. Результаты опытов представлены в табл. 4, где приведены коэффициенты селективности, вычисленные как отношение количества продуктов изомеризации к количеству продуктов гидрирования ('). Из этих данных следует, что в присутствии Ru и Rh коэффициент селективности изомеризации гексен-1 с участием водорода адсорбционного слоя примерно на порядок выше коэффициента

Таблица 4

Влияние условий подачи водорода на селективность изомеризации гексен-1. Навеска металла 0,1 г, продолжительность опытов 1 мин.

Металл	Характеристика водорода	Гидрирование, %	Изомеризация, %	Коэфф. селективности
Рутений	Сорбированный водород	1,4	9,0	6,4
	Водород из газовой фазы	14,0	11,3	0,8
Родий	Сорбированный водород	0,5	4,1	8,2
	Водород из газовой фазы	16,3	10,7	0,7
Палладий	Сорбированный водород	2,8	11,7	4,2
	Водород из газовой фазы	16,7	57,5	3,4

селективности в опытах с участием водорода, поступающего из газовой фазы, т. е. водород адсорбционного слоя принимает преимущественное участие в реакции изомеризации, в то время как водород, поступающий из газовой фазы, принимает участие главным образом в реакции гидрирования. Следовательно, для Ru и Rh водород адсорбционного слоя и водород из газовой фазы, отличаются химическим поведением.

Таблица 5

Зависимость гидрирующего и изомеризирующего действия черной рутения, родия и палладия от количества поданного водорода; гексен-1—1,0 г

Металл	Навеска металла, г	Продолжительность опыта, мин.	Гидрирование, %	Изомеризация, %	Коэффициент селективности
Рутений	0,05	2	6,8	3,8	0,56
		4	13,2	7,2	0,54
		5	18,3	6,9	0,38
Родий	0,01	6	22,9	6,4	0,28
		1	4,2	3,8	0,78
		2	9,4	4,2	0,45
Палладий	0,01	4	17,5	6,0	0,34
		6	25,3	6,7	0,26
		1	4,5	14,0	3,1
		2	5,2	17,6	3,4
		4	6,8	22,3	3,3
		6	10,6	29,6	2,8

Иная картина наблюдается в случае палладия: коэффициент селективности мало зависит от условий подачи водорода, т. е. сорбированный водород и водород из газовой фазы близки по своим химическим свойствам. Эти выводы подтверждаются опытами по гидрированию гексен-1

с подачей разных количеств водорода из газовой фазы (табл. 5).

Из данных табл. 5 видно, что в присутствии Ru и Rh с увеличением количества введенного в реакцию водорода количество продуктов гидрирования увеличивается гораздо быстрее, чем количество продуктов изомеризации, и коэффициент селективности уменьшается, тогда как в присутствии палладия количество продуктов гидрирования и изомеризации растет с увеличением количества поданного водорода в равной мере, и коэффициент селективности практически не меняется.

Полученные результаты могут быть истолкованы в свете представлений о различных свойствах активного водорода, реагирующего на поверхности исследованных металлов. Многочисленные исследования водорода, активированного палладием показывают, что этот водород существует в виде атома H или иона H^+ , а реакции гидрирования и изомеризации с участием атомарного и ионного (H и H^+) водорода протекают, согласно общепринятому ассоциативному механизму⁽¹⁷⁾, через образование промежуточной полугидрированной формы.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что по такой схеме осуществляются превращения гексена-1 в присутствии палладия независимо от того, поступает ли водород извне, или нет. Что же касается родия и рутения, то можно предполагать, что в присутствии этих металлов в реакциях гидрирования и изомеризации принимают участие различные формы водорода: водород адсорбционного слоя принимает участие главным образом в реакциях изомеризации в атомарной или ионной формах. Водород из газовой фазы, принимает преимущественное участие в реакции гидрирования и реагирует в форме слабо адсорбированного деформированного молекулярного водорода. Возможность прямого присоединения молекулы водорода была показана Бондом⁽¹⁸⁾.

У

Экспериментальная часть

Черный Ru, Rh и Pd готовились восстановлением хлористых соединений этих металлов формалином в щелочной среде⁽¹⁹⁾. Удельные поверхности черней были определены по низкотемпературной адсорбции воздуха в лаборатории исследования катализаторов ИОХ АН СССР сотрудниками А. Л. Клячко-Гурвича, которому мы выражаем нашу благодарность. Удельные поверхности и сорбционная способность черней по водороду определялась электрохимическим методом с помощью кривых зарядки, полученных гальваностатическим способом с использованием ячейки «прямого контакта»⁽²⁰⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. C. Bond, P. V. Wells et al., *J. Catalysis*, **1**, 74 (1962). ² М. Абубакер, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, *Вестн. Московск. ун-в., сер. хим.*, № 1, 105 (1968). ³ И. В. Гостунская, В. С. Петрова и др., *Нефтехимия*, **7**, 3 (1967). ⁴ И. В. Гостунская, В. А. Миронова и др., *ДАН*, **153**, 1071 (1963). ⁵ Н. Б. Добросердова, А. Гафурова и др., *Нефтехимия*, **9**, 342 (1969). ⁶ Т. И. Столяновская, Г. П. Хомченко, Г. Д. Вовченко, *Вестн. Московск. ун-в., сер. хим.*, 1965, № 2, 56. ⁷ Н. Н. Кавтарадзе, *ЖФХ*, **36**, 628 (1962). ⁸ И. И. Третьяков, Ю. А. Баловнев, *Сборн. Проблемы кинетики и катализа*, **12**, «Наука», 1968, стр. 164. ⁹ Л. Г. Антонова, А. И. Красильщиков, *Сборн. Проблемы кинетики и катализа*, **12**, «Наука», 1968, стр. 122. ¹⁰ А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, *ДАН*, **2**, 173 (1934). ¹¹ А. Л. Клячко-Гурвич, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1961, 1884. ¹² А. А. Баландин, Викт. И. Спицын и др., *ЖФХ*, **41**, 2623 (1967). ¹³ Л. И. Барсова, А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, *ЖФХ*, **42**, 1359 (1968). ¹⁴ В. С. Энтина, О. А. Петрий, *Электрохимия*, **4**, 457 (1968). ¹⁵ D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 203 (1955). ¹⁶ В. Х. Матюшенко, *ДАН*, **128**, 999 (1959). ¹⁷ I. Neriuti, M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 1164 (1934). ¹⁸ G. C. Bond, P. V. Wells, *Advances in Catalysis*, **15**, 91 (1964). *Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа*, М., 1967, стр. 351. ¹⁹ Н. Д. Зелинский, *Собрание трудов*, Изд. АН СССР, **3**, 1955, стр. 271. ²⁰ Г. А. Богдановский, Г. П. Хомченко, Г. Д. Вовченко, *ЖФХ*, **39**, 1408 (1965).