

УДК 531.113:548.562

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. И. СПИЦЫН, И. Е. МИХАЙЛЕНКО, В. Ф. ЧУВАЕВ,
Ю. В. ВОРОНИН

О КОРРЕЛЯЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СУЛЬФАТНОМАГНИЕВЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СПЕКТРОВ П.М.Р.

Исследование процессов дегидратации спиртов и изомеризации олефинов (¹, ²) на сульфатноматниевом катализаторе с различным содержанием воды показало, что состав имеет существенное значение для скорости процессов. При этом максимальной каталитической активностью обладали образцы в метастабильном состоянии при сосуществовании нескольких кристаллогидратных форм. Ход каталитической активности с экстремальной точкой нельзя объяснить изменением удельной поверхности при обезвоживании катализатора, что подтверждалось нашими специально проведенными опытами и японскими исследователями (³) для кристаллогидратов сульфатов Ni, Al и Mg. Поэтому стала очевидна связь каталитической активности с состоянием молекул воды в используемых образцах.

Для исследования форм воды был применен метод п.м.р. Спектры п.м.р. записывались на спектрометре я.м.р. для широких линий при 90° К. В работе использовались образцы MgSO₄, приготовленные нами с содержанием воды от 1 до 22%. По данным д.т.а. (⁴), эти образцы представляли собой смесь кристаллогидратов различного состава и безводной соли. Содержание воды в образцах определялось весовым методом. Межпротонные расстояния для молекул воды найдены на основании экспериментальных значений вторых моментов (⁵) в предположении, что они обусловлены только внутримолекулярным взаимодействием, т. е. без учета вклада от соседних молекул воды, по формуле $\Delta\bar{H}^2=357/r^6$. Вторые моменты $\Delta\bar{H}^2$, ширины линий δH и межпротонные расстояния r_{H-H} для образцов кристаллогидратов MgSO₄·nH₂O приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики спектров п.м.р. в зависимости от состава катализатора

MgSO ₄ ·nH ₂ O	$\Delta\bar{H}^2$, гс ²	δH , гс	r_{H-H} , Å	MgSO ₄ ·nH ₂ O	$\Delta\bar{H}^2$, гс ²	δH , гс	r_{H-H} , Å
22% H ₂ O	26	12	1,55	6% H ₂ O	19	12	1,63
15% H ₂ O	19	10,6	1,63	2,8% H ₂ O	21	12	1,60
8,1% H ₂ O	17,5	10	1,65	1% H ₂ O	24	12,5	1,56

На рис. 1 приведены первые производные линий поглощения образцов MgSO₄·1% H₂O, MgSO₄·8,1% H₂O и MgSO₄·22% H₂O.

Форма линий поглощения характерна для изолированных молекул гидратной воды. От линии поглощения гидрата MgSO₄·7H₂O эти спектры отличаются существованием узкой линии $\delta H=2$ гс в центральной части спектра. Относительный вес узкой линии в общем спектре не превышает 0,5%. Появление узкой линии, возможно, связано с частичным гидролизом соли, приводящим к образованию изолированных групп OH. Расстояние между протонами этих групп превышает 2 Å, чем объясняется небольшая ширина этой линии.

Второй момент для образца $\text{MgSO}_4 \cdot 22\% \text{H}_2\text{O}$ близок к величине $\Delta \bar{H}^2$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, равной 27 гс^2 и до некоторой степени обусловлен межмолекулярным взаимодействием протонов в решетке катализатора. Обычно экспериментальное значение $\Delta \bar{H}^2$ жесткой решетки маловодных гидратов не превышает $24\text{--}27 \text{ гс}^2$. При обезвоживании $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует ожидать уменьшения $\Delta \bar{H}^2$ за счет падения междипольного вклада и приближения. Величина второго момента должна стремиться к некоторому стабильному значению, определяемому средним межапротонным расстоянием в изолированных молекулах H_2O ($1,54\text{--}1,60 \text{ \AA}$). В действительности наблюдается спад $\Delta \bar{H}^2$ до 17 гс^2 и следующий за тем рост до $\sim 24 \text{ гс}^2$. Такая

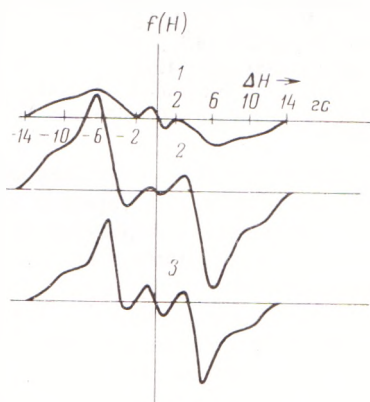


Рис. 1

Рис. 1. Производные линий резонансного поглощения протонов в сульфатном магниевом катализаторе с содержанием воды: 1 — 1, 2 — 22,1, 3 — 8,1%

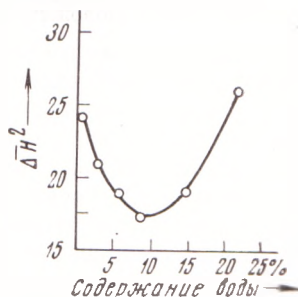


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины вторых моментов от состава сульфатно-магниевого катализатора

зависимость может быть обусловлена вторичной группировкой молекул воды на глубоких стадиях обезвоживания. При этом второй момент, падая вначале до внутримолекулярного значения изолированной воды, вновь возрастает за счет качественно иного междипольного окружения. В этом случае можно допустить, что в обезвоженных образцах MgSO_4 расстояние молекул воды $r_{\text{H-H}}$ находится в интервале $1,54\text{--}1,60 \text{ \AA}$. Однако сопоставление этой зависимости с каталитическим поведением и данными и.-к. спектров позволяют иначе объяснить минимум второго момента. Характерно, что этот минимум совпадает с максимумом каталитической активности, что представлено на рис. 2. Взаимодействие молекул воды и сульфат-ионов может привести к некоторой деформации (удлинению) связей O-H -молекул воды, увеличивая полярность связи O-H и кислотные свойства последних. При этом расстояние H-H увеличивается до $1,65 \text{ \AA}$ по сравнению с $1,56 \text{ \AA}$ для равновесного расстояния. Следует отметить, что при исследовании спектров п.м.р. минерала кизерита $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также обнаружено увеличение расстояния H-H -воды до $1,62 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁾.

При дальнейшей дегидратации на активность сульфат-ионов может уменьшаться вследствие структурных изменений или по тем же причинам нарушается связь молекул воды с сульфатными группами. В результате межапротонное расстояние принимает значение $1,56 \text{ \AA}$ и величина $\Delta \bar{H}^2$ повышается.

Таким образом, каталитическую активность кристаллогидратных катализаторов или содержащих группы H_nO_m можно определить ⁽⁷⁾ методом п.м.р. значительно быстрее, чем химическим путем. На основании прове-

денного исследования можно утверждать, что существует корреляция между вторым моментом $\Delta\overline{H}^2$ -спектров протонного резонанса и каталитической активностью кристаллогидратного сульфата магния в реакции дегидратации спиртов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, Авт. свид. № 307803. ² И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, Авт. свид. № 311884. ³ M. Misono, K. Ochiai, J. Saito, J. Joneda, J. Inorg. and Nucl. Chem., 29, 2585 (1967). ⁴ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Ю. В. Воронин, ДАН, 198, 645 (1971). ⁵ J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948). ⁶ G. Handel, B. Schnabel, Naturwiss. 54, 69 (1967). ⁷ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко и др. Заявка № 1445348 с приоритетом от 1.6.70 г. Положительное решение.