

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПАЛЛАДИЯ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ АЦЕТАТОВ С СЕРНИСТЫМ ВОДОРОДОМ

А. П. БУНТИН, В. Н. НЕУСТРОЕВА

Реакциям с участием твердых веществ, в том числе и топохимическим, за последнее время в специальной литературе уделяется все большее внимание. Это связано с тем, что они находят широкое применение в практике народного хозяйства. Однако до настоящего времени практика использования топохимических превращений в промышленности ограничивается потому, что многое еще остается неизученным в отношении механизма и кинетики этого типа реакций. Вследствие этого расширение области исследования реакций с участием твердых веществ и выявление законов, которым подчиняются такие системы в своем протекании, является одной из актуальных проблем и по сей день. Над ее решением работают многие ученые: С. З. Рогинский, Н. Н. Семенов, Б. В. Ерофеев, Г. И. Чуфаров, А. П. Бунтин, Гарнер, Яндер, Фишбек и др.

Основная сложность механизма и кинетики топохимических реакций состоит в том, что скорость их протекания зависит от многих факторов. К числу мало изученных факторов можно отнести влияние добавок на скорость топохимических реакций. Нами было проведено исследование влияния добавки палладия на скорость взаимодействия твердых ацетатов ртути, меди, кадмия, хрома, бария, железа III и железа II. Твердые ацетаты были выбраны в качестве систем, на которых изучалось влияние добавок вследствие того, что при взаимодействии ацетатов металлов с сернистым водородом в качестве побочного продукта реакции получается летучее вещество — уксусная кислота, которая легко может быть удалена из сферы реакции.

Исследование проводилось в динамических условиях (рис. 1). Реакция протекала в реакционном сосуде (7), установленном в термостате, при постоянной температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ и скорости газового потока 12 л/час. О скорости взаимодействия ацетатов с сернистым водородом судили по изменению веса твердой фазы с помощью пружинных кварцевых весов, чувствительность которых составляла $4,6 \cdot 10^{-4}$ г. Побочный продукт реакции — уксусная кислота и непрореагировавший сероводород периодически удалялись из реакционного сосуда путем откачивания с помощью форвакуумного насоса. Введение добавки палладия к твердым ацетатам осуществлялось простым смешением и тщательным перемешиванием твердого ацетата с порошком палладия. Кристаллы ацетатов соответствующих металлов дробились. Для опытов применялась

фракция 0,5—0,25 мм. Порошок палладия марки «Palladin metall х. 4.» отсеивался через сито с 3600 отверстиями на 1 см². Ниже представлены результаты исследования для каждого из ацетатов в отдельности.

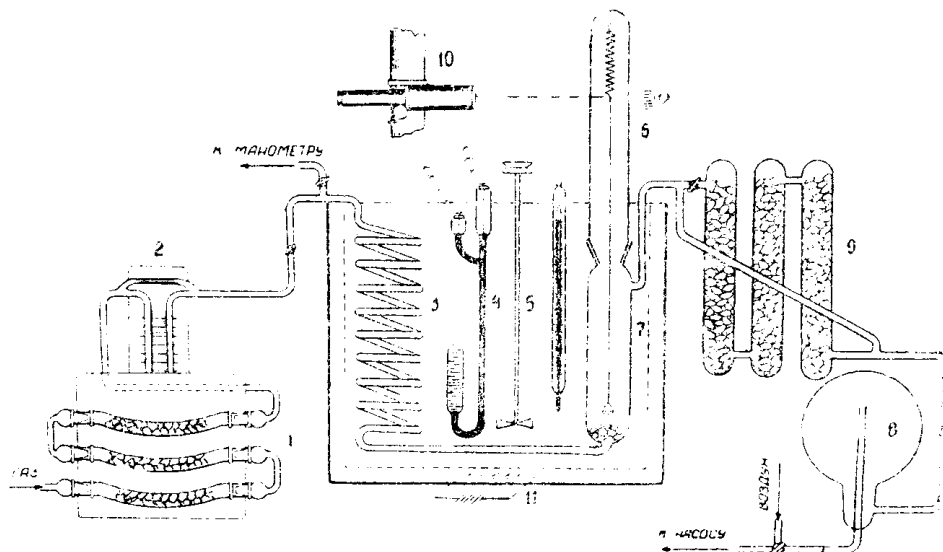


Рис. 1. Схема установки.

Ацетат ртути. Ацетат ртути готовился по рецепту Гмелина-Краута [4]. Анализ кривых (рис. 2 и 3) показывает, что добавки палладия значительно ускоряют процесс превращения ацетата ртути в сульфид.

1,15% добавки палладия практически не изменяет скорости процесса.

3,21% добавки увеличивает скорость реакции в 3,23 раза.

5,36% добавки увеличивает скорость реакции в 4,65 раза.

10,31% добавки увеличивает скорость реакции в 6,53 раза.

24,95% добавки увеличивает скорость реакции в 6,93 раза.

Как видно из рис. 2, наибольшая каталитическая активность палладия проявляется при увеличении количества вносимой добавки с 1 до 3% от веса ацетата ртути. При дальнейшем увеличении количества вносимой добавки скорость реакций возрастает не пропорционально количеству вносимой добавки. Чем больше количество добавки, тем в меньшей степени оно сказывается на изменении скорости взаимодействия ацетата ртути с сероводородом. Можно видеть, что добавка палладия в количестве 10,31% является в данном случае пределом влияния на скорость реакции.

Дальнейшее увеличение количества добавляемого палладия сверх 10% практически не сказывается на изменении скорости процесса. Следует отметить, что влияние палла-

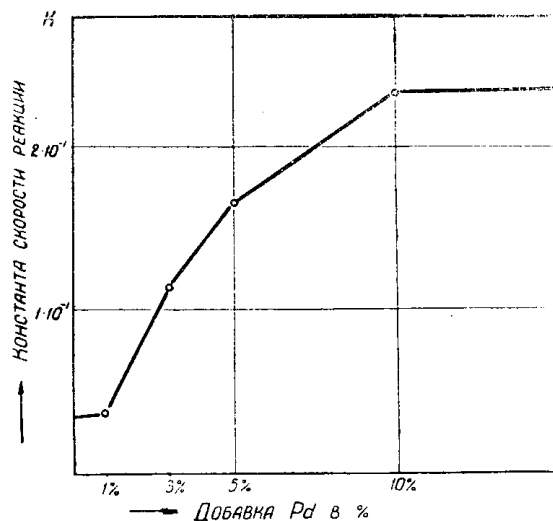


Рис. 2. Изменение константы скорости реакции ацетата ртути с сернистым водородом при внесении различного количества добавок палладия.

ния в основном сказывается на начальной стадии процесса. Кроме того, в присутствии добавки происходит смещение максимума скорости к оси ординат (рис. 3).

Ацетат меди. Ацетат меди, применяемый для исследования, подвергался перекристаллизации по рецепту Сингаловского [1]. Обезвоживание препарата производилось сначала в вакуум-эксикаторе над сер-

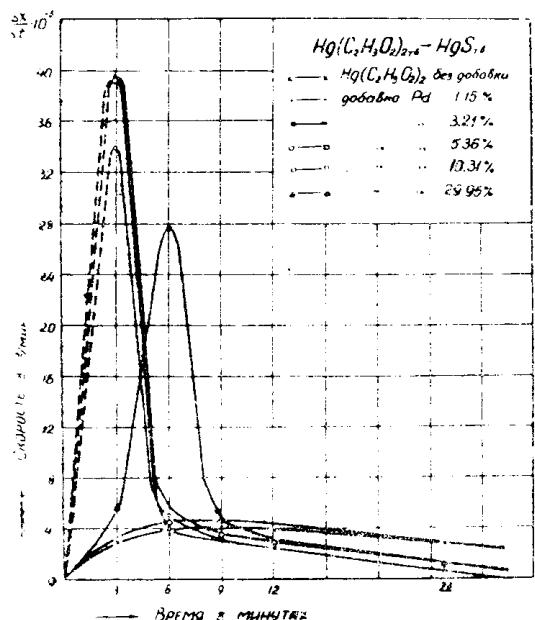


Рис. 3. Влияние добавок палладия на скорость взаимодействия ацетата ртути с сернистым водородом.

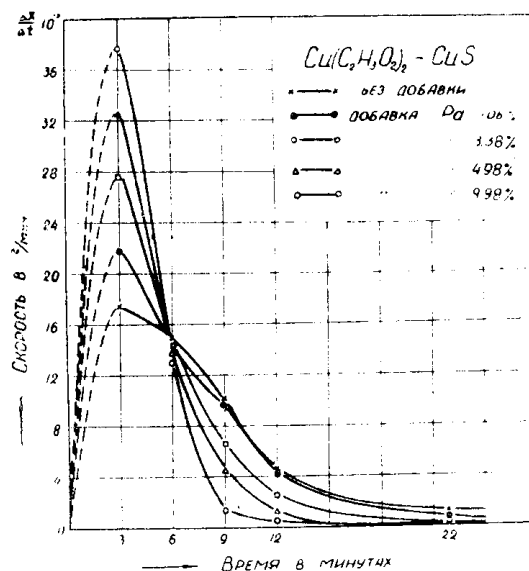


Рис. 4. Влияние добавок палладия на скорость взаимодействия ацетата меди с сернистым водородом.

ной кислотой, затем в сушильном шкафу при температуре 105—110° до постоянного веса. Добавки палладия значительно ускоряют процесс превращения ацетата меди в сульфид (рис. 4). С увеличением количества вносимой добавки возрастает и скорость реакции, хотя, как и в случае ацетата ртути, пропорциональной зависимости здесь нет.

1.06% добавки увеличивает скорость реакции незначительно.

3.38% добавки увеличивает скорость реакции в 1,6 раза.

4.98% добавки увеличивает скорость реакции в 2,16 раза.

9.98% добавки увеличивает скорость реакции в 2,7 раза.

Ацетат кадмия. Получение безводного препарата осуществлялось удалением кристаллизационной воды просушиванием кристаллогидрата сначала в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, затем в сушильном шкафу при температуре 75°C до постоянного веса. Ацетат кадмия без добавок чрезвычайно быстро реагирует с сернистым водородом. За первые 3 минуты взаимодействия происходит превращение ацетата кадмия в сульфид на 70,78%. Экспериментальные данные показывают, что при столь высокой скорости реакции добавки практически не изменяют ее.

Ацетат хрома. Безводный ацетат хрома готовился по рецепту Бельштейна [5]. Ацетат хрома реагирует с сероводородом медленно и степень превращения его в сульфид составляет 7,65%. Очевидно, образующий продукт реакции — сульфид хрома в виде плотной корочки обволакивает весь ацетат хрома, создавая препятствие к дальнейшему превращению вещества. Добавки палладия ускоряют процесс незначительно. 10,67% добавки увеличивают скорость реакции в 1,2 раза. Степень превращения также не меняется при внесении добавки.

Ацетат бария. Безводный препарат был получен путем нагревания кристаллической соли при 70°C до постоянного веса. Ацетат бария в наших условиях практически не реагирует с сернистым водородом. Степень превращения его в сульфид составляет 1,67%. Добавки палладия не изменяют ни скорости реакции, ни степени превращения.

Ацетат железа III. Ацетат железа III безводный готовился по рецепту Бельштейна [5]. Ацетат трехвалентного железа без добавок довольно быстро реагирует с сернистым водородом. Степень превращения ацетата в сульфид на 3-й минуте взаимодействия составляет 41,2%. В данном случае происходит не обменная топохимическая реакция, а окислительно-восстановительная и процесс сопровождается образованием сульфида железа II и серы свободной. Окислительно-восстановительный характер реакции был установлен на основе анализа продуктов реакции. Характер влияния добавок в данном случае отличается от такового для обменных реакций, полученных нами. Палладий не ускоряет процесс, а замедляет его.

Ацетат железа II. Ацетат железа II получался путем взаимодействия ацетата бария с серноокислым железом закисным. Вследствие быстрой окисляемости растворов двухвалентного железа все операции (кристаллизация, обезвоживание кристаллов и т. д.) производились в атмосфере азота. Тем не менее, полученный препарат двухвалентного железа имел примеси трехвалентного железа в количестве 12,34%. Таким образом, опыты проводились не с чистым препаратом. Поэтому влияние добавки палладия, проверенное нами, очевидно, не отражает истинной картины зависимости скорости реакции ацетата железа II с сероводородом от добавок палладия.

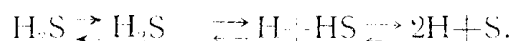
В результате исследования установлено, что скорость взаимодействия ацетата железа II с сероводородом в 1,5 раза меньше, чем таковая для ацетата железа III.

Обсуждение результатов и выводы

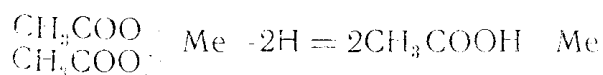
Сопоставляя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что в зависимости от природы соли палладий оказывает различное влияние на скорость взаимодействия твердых ацетатов с сернистым водородом. Кроме того, скорость реакции твердых ацетатов с сернистым водородом значительно меняется при внесении различного количества палладия.

Учитывая имеющиеся литературные данные по изучению явлений поглощения и адсорбции газа твердой поверхностью, опытные данные из области катализа, исследования, проводимые в настоящее время школой Семенова, Кондратьева, Воеводского, Полякова и др., по иницированию и обрыву цепного превращения на твердой поверхности, фактический материал по изучению механизма реакций с участием твердых веществ, можно сделать ряд заключений о возможном механизме взаимодействия твердых ацетатов с сернистым водородом и механизме влияния добавок палладия. Прежде всего эти данные позволяют сделать вывод о том, что при взаимодействии твердого тела с газом происходит адсорбция газообразного реагента поверхностью твердого вещества с последующим расщеплением связей в адсорбированной молекуле. Это, в отдельных случаях, может привести к весьма значительной деформации, вплоть до разрыва молекулы на атомы и радикалы. Не вызывает сомнения, что строение адсорбированной молекулы, характер химической связи в ней, поляризуемость и т. д., с одной стороны, и состояние поверхности твердого тела, его строение, с другой, будут определять состояние адсорбированной молекулы.

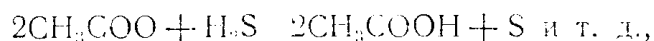
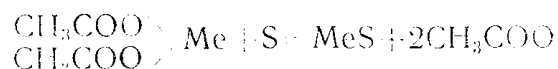
В нашем случае протекание взаимодействия ацетатов с сернистым водородом в отсутствии среды с высокой диэлектрической постоянной. ковалентный в основном характер связи атомов в молекуле сернистого водорода (на 64% по данным Сыркина и Дяткиной), непрочность связи $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ и большая возможность соприкосновения газа с твердой поверхностью ввиду высокой дисперсности порошка палладия приводят нас к заключению о возможности диссоциации сернистого водорода на твердой поверхности (ацетатах, сульфидах, добавках) на атомы водорода и серы



Образующиеся атомы водорода и серы, представляя исключительно реакционноспособные частицы, будут взаимодействовать с валентнонасыщенными молекулами, в нашем случае — с частицами кристаллического вещества. В первом приближении взаимодействие образующихся радикалов H и S с твердыми ацетатами можно представить по такой схеме



или



т. е. появление первичных активных частиц в виде атомов и радикалов при соответствующих условиях может привести к развитию цепи в твердой и газообразной фазе в дальнейшем. Но, очевидно, возможность взаимодействия атома (радикала) с молекулой кристаллического вещества будет зависеть, прежде всего, от прочности связи металла с элементами, составляющими кристаллическую решетку, и от склонности катиона переходить в атомарное состояние.

В первом приближении устойчивость соединений по отношению их диссоциации на незаряженные частицы можно характеризовать теплотой образования соединения. Нами были учтены теплоты образования изученных ацетатов, которые располагаются в ряд.

Ацетаты	Hg	Cu	Fe^{II}	Cd	Fe^{III}	Ba
Теплота						
образования						
в ккал	—198	—216	—242,2	—247	—357	—358,5

Предполагая в механизме реакций участие атомов и радикалов, можно было бы ожидать, что теплота образования соединения может характеризовать реакционную способность твердого вещества. Однако это не совсем так. Реакционная способность твердых тел зависит от целого ряда причин, из которых, применительно к нашему случаю, следует выделить предварительную термическую обработку, окисляемость образующихся атомов, возможность взаимодействия их с побочным продуктом реакции — уксусной кислотой и т. д. Очевидно, влияние этих факторов приводит к тому, что скорость взаимодействия ацетата ртути с сероводородом ниже, чем таковая для ацетата кадмия и меди. Но степень

влияния добавок палладия находится в соответствии с указанным выше порядком.

Разрыв связи $\text{Me}-\text{O}$ в ацетатах с образованием радикала CH_3COO и атома металла будет происходить тем легче, чем больше склонность катиона переходить из ионного состояния в атомное. Эту склонность можно характеризовать ионизационным потенциалом металла. Чем выше ионизационный потенциал, тем труднее атомом металла воспринимаются электроны и тем, следовательно, легче металл из состояния иона будет переходить в атомное состояние. Ионизационные потенциалы металлов, которые в качестве катионов входят в изученные ацетаты, имеют следующую величину.

Ацетаты	Hg	Cd	Cu	Fe	Cr	Ba
Ионизационные потенциалы в эВ	10,39	8,94	7,69	7,83	6,74	5,19

Таким образом, чем легче катионом будут восприняты электроны, тем больше должна быть скорость реакции и тем больше должно быть влияние добавок.

Наши экспериментальные данные подтверждают это положение. Окислительно-восстановительный характер реакции приводит к более быстрому протеканию процесса взаимодействия ацетата железа III с сернистым водородом, чем в случае обменной реакции сероводорода с ацетатом железа II. Как известно, окислительно-восстановительный процесс способствует более быстрому восприятию электронов катионом. Указание на то, что окислительно-восстановительный процесс ускоряет некоторые обменные топомхимические реакции имеется у Бунтина [2] и Капковой [3]. Влияние одного и того же количества добавки палладия по степени их действия на ацетаты находится в соответствии с величинами ионизационных потенциалов металлов, выступающих в роли катионов в данной соли. К сожалению, строгие возможности для сопоставления в нашем случае отсутствуют. Это прежде всего связано с тем, что применяющиеся в работе ацетаты не могли быть получены в идентичных условиях.

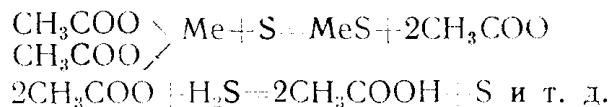
Из литературных источников известно, что развитие цепного превращения лучше происходит в экзотермических реакциях и оно менее вероятно для реакций эндотермических. Расчет показал, что тепловые эффекты находятся в полном соответствии со степенью влияния добавки палладия на скорость реакции.

Произведенные расчеты тепловых эффектов реакций, теплот образования ацетатов, ионизационные потенциалы металлов, выступающих в роли катионов в данной соли, показывают, что чем прочнее связь металла с элементами, составляющими кристаллическую решетку, тем в меньшей степени сказывается влияние добавок на кинетику процесса.

Из этих данных можно сделать попытку обосновать механизм влияния добавок палладия как фактора, способствующего развитию цепи в твердой фазе. Есть все основания полагать, что на поверхности металлического порошка происходит адсорбция и диссоциация газообразного реагента (сернистого водорода), что увеличивает количество свободных частиц — атомов водорода и серы и способствует тем самым ускорению реакции в первой ее стадии.

Как известно, характерной особенностью палладия является его высокая адсорбционная способность по отношению к водороду. Если в процессе взаимодействия образующиеся атомы водорода будут поглощаться палладием, это создаст возможность предотвратить рекомбина-

цию атомов водорода и серы, а атомы серы будут потребляться веществом с последующим развитием цепи по схеме:



Выводы

1. Изучено влияние добавки палладия на скорость взаимодействия сернистого водорода с твердыми ацетатами ртути, меди, кадмия, хрома, бария, железа II и железа III. Установлено, что добавление палладия приводит к значительному изменению скорости превращения ацетатов в сульфиды.

2. Показано, что, в зависимости от природы соли, палладий оказывает различное влияние на скорость взаимодействия твердых ацетатов с сернистым водородом. На степень влияния добавки палладия большое влияние оказывает ионизационный потенциал металла, выступающего в роли катиона в данной соли, прочность химической связи, тепловой эффект реакции.

3. Доказано, что скорость процесса несколько меняется при увеличении количества вносимой добавки.

4. Показано, что, если имеет место окислительно-восстановительный процесс, то он способствует более быстрому протеканию взаимодействия твердых ацетатов с сернистым водородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сингаловский Н. Соли редких и цветных металлов, М., 1932.
2. Бунтин А. П. и Айвазян Н. А. Труды ТГУ, **101**, 3, 1949.
3. Капкова Е. И. «Известия ТПИ», 83, 197, 1956.
4. Gmelin-Kraut's. Handbuch der anorganischen Chemie, **5**, 824, 1908.
5. Beilstein. Handbuch der organischen Chemie, **2**, 120, 1910.