

## РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

*И. Ф. Богданов*

Лаборатория высоких давлений, организованная после переезда в Москву в Институте общей и неорганической химии, до реорганизации входила как отдел в состав лаборатории высоких давлений акад. В. Н. Ипатьева при Химическом институте Академии наук еще в 1924 г. В этой лаборатории проводилось изучение химических превращений при повышенных давлениях как с органическими соединениями, так и с неорганическими. Здесь же были поставлены работы по изучению физико-химических процессов при высоких давлениях. При работах с неорганическими соединениями главное внимание было обращено на реакции вытеснения металлов водородом под давлением, синтез минералов и реакции окисления. Механизм реакций вытеснения металлов подробно был изучен на примере вытеснения платиновых металлов. Кроме этих работ, велись исследования по селективному гидрированию бинарных смесей на Pt и Pd.

Впервые на возможность замещения металла в соли водородом было указано еще Бекетовым<sup>1</sup> при изучении действия водорода на азотнокислое серебро. Отсутствие специальной аппаратуры высокого давления не позволило расширить это наблюдение. Лишь после конструирования специального прибора — бомбы высокого давления — В. Н. Ипатьевым эта реакция была изучена на большом числе примеров. Не останавливаясь на обзоре всех работ по вытеснению металлов, что потребовало бы составления специальной монографии, мы отметили здесь только некоторые работы за последний период.

Вытеснение металлов водородом теоретически должно идти по схеме:



Теоретические предпосылки для этой реакции, которые позволили бы сказать наперед, какое давление необходимо для выделения данного металла в определенных условиях, далеко недостаточны.

Так, если базироваться на формуле Нернста для упругости растворения металлов  $\lg P = \frac{v \cdot n_k}{0,058} + \lg p$ , где  $v$  — разность потенциалов,  $n_k$  — валентность катиона и  $p$  — осмотическое давление катиона в растворе, и вычислить например давление, необходимое для вытеснения кадмия, то получается величина порядка  $10^4$  ат. В действительности же, опыты показали, что вытеснение имеет место уже при  $330$  ат и температуре  $350^\circ$ . Следовательно, повидимому, приходится допустить, что процесс вытеснения металла водородом не вполне отображается указанной выше простой схемой, а что наряду с вытеснением идут реакции гидролиза, образования промежуточных соединений и пр. Все это делает процесс вытеснения каждого металла специфичным, зависящим от особенностей данного металла, причем создание теории вытеснения металлов предполагало накопление достаточного экспериментального материала.

Переходя к изложению последнего, следует остановиться на подробном изучении вытеснения меди. Первая работа в этом направлении сделана В. Н. Ипатьевым и Н. Клюквиним<sup>2</sup> с растворами сернокислой меди. Реакция идет с первоначальным гидролизом соли и образованием основных солей, закиси меди и чистого металла. Количество вытесненного металла сильно зависит от концентрации раствора. Повышение температуры до  $150^\circ$  способствует вытеснению металла, а затем действует обратно. Выше  $150^\circ$  идет процесс восстановления серной кислоты, однако если давление ниже  $20$  ат, то образование сернистой меди не наблюдается ни при какой температуре. Прибавка к реакционной смеси серной кислоты ускоряет процесс вытеснения металла, но при больших количествах ее может совсем приостановить реакцию. Аналогичные результаты получены и в последней работе В. Н. Ипатьева и В. В. Ипатьева. В кислой среде вытеснение меди в виде металла уменьшается. Однако реакция восстановления двухвалентного иона в одновалентный имеет место и в кислой среде.

Действие водорода под давлением на соли Fe, Cr, Mn изучалось В. Н. Ипатьевым и А. Киселевым<sup>3</sup>. Оказалось, что несмотря на высокие температуры до  $300^\circ\text{C}$  и высокие давления, чистые металлы получить не удается, а получают только окислы металлов. В частности, из азотнокислого железа получается магнитный железняк. Наряду с окислами получают и основные соли, а также природные минералы, которые раньше искусственно получить не удавалось.

В последующих работах было проведено вытеснение ряда других металлов из различных солей, а также изучалось вытеснение и неметаллов. Так например В. Н. Ипатьевым и В. И. Николаевым<sup>4</sup> изучалось вытеснение олова из его

солей и получение различных аллотропических модификаций фосфора<sup>5</sup>.

Изучено образование каолинита из окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при давлениях около 300 ат и температуре 335°<sup>6</sup>. При таких условиях за время около 144 часов удалось получить соединение названных окислов в отношении 2:1. При этом как и в природных условиях значительный избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  против необходимого для образования каолинита не оказывает влияния на образование минерала.

К работам по вытеснению металлов водородом из солей в водной среде примыкают работы по вытеснению металлов из неводных растворов и из металлоорганических соединений. Из металлоорганических соединений свинца, олова, ртути, сурьмы, висмута и других соединений<sup>7</sup> удается довольно легко получить чистые металлы при давлениях до 60 ат и температурах до 250°С. Последние работы показали, что вытеснение металлов водородом имеет место и в том случае, когда исключена возможность явления гидролиза.

Как уже указывалось, более подробное изучение вытеснения металлов было проведено на примере металлов платиновой группы. На основании данных этих исследований была также сделана попытка объяснения механизма вытеснения металлов.

Наиболее легко и быстро водород вытесняет Pd из растворов его солей<sup>8</sup>. Из любого объема 0,1 н. раствора  $\text{PdCl}_2$  в течение 40—45 мин. можно полностью выделить палладиевую чернь водородом, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Необходимым условием является сильное размешивание, иначе реакция задерживается из-за недостаточной скорости диффузии водорода в раствор. Столь значительная скорость реакции вытеснения объясняется автокаталитическим действием вытесненной палладиевой черни. Действительно, расчеты константы скорости по уравнению автокаталитической мономолекулярной реакции

$$K = \frac{1}{at} \ln \frac{an}{a-an}$$

хорошо сходятся.

Прибавление HCl сильно замедляет процесс; хлориды Na, Mg, Ni, Al и Fe не оказывают почти никакого влияния. Этот факт можно объяснить тем, что при воздействии водорода на  $\text{PdCl}_2$  происходит разрядка ионов  $\text{Pd}^{++}$  за счет электронов водородных атомов, причем фактором, определяющим процесс, является потенциал перехода  $\text{Me}^{++}/\text{Me}$ . Добавка к  $\text{PdCl}_2$  хлоридов металлов с потенциалами, менее благородными, чем потенциал Pd, не должна препятствовать восстановлению наиболее благородного компонента смеси водородом. Наоборот, добавка к раствору  $\text{PdCl}_2$  окислителей или хлоридов металлов, с потенциалом выше, чем у Pd,

должна препятствовать вытеснению Pd. Опыты целиком подтверждают эти предположения.

Аналогичные исследования, проведенные с растворами солей Pt, Ir и Rh, также подтвердили высказанные соображения<sup>9</sup>. При вытеснении платины из  $H_2PtCl_6$  идет восстановление до  $H_2PtCl_4$ , и после этого получается чернь. Увеличение концентрации HCl сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества вытесненной платины.

Вытеснение Ir из  $H_2IrCl_6$  и  $Na_2IrCl_6$  при комнатной температуре идет очень медленно с первоначальным образованием  $H_3IrCl_6$  и  $Na_3IrCl_6$ . Высокое давление водорода ускоряет процесс, температура также имеет большое значение. Металлический Ir получается только при температурах выше  $50^\circ C$ .

По поводу вытеснений водородом родия из его растворов в литературе имеются указания на то, что этот процесс идет весьма медленно. Однако в условиях высокого давления вытеснение родия идет сравнительно легко. Вытеснение имеет место и при атмосферном давлении, но при большой скорости размешивания. Вообще процесс вытеснения Rh идет медленнее, чем Pd, но быстрее чем Pt и Ir.

Выяснение механизма вытеснения отдельных металлов платиновой группы позволило далее поставить вопрос о возможности разделения смесей этих металлов действием водорода под давлением. Исходя из предположения, что фактором, определяющим очередность восстановления, являются окислительно-восстановительные потенциалы отдельных компонентов, можно предположить, что вытеснение металлов из смеси в отдельных случаях будет последовательным. Так, в опытах В. В. Ипатьева и В. Г. Тронева<sup>10</sup> при действии водорода на смесь  $PdCl_2 + CuCl_2$ , в первую очередь, идет восстановление  $PdCl_2$  до черни, а присутствие  $CuCl_2$  не оказывает никакого влияния. При действии водорода на смесь  $PdCl_2 + FeCl_3$  даже через 6 часов не наблюдается образования черни, а идет медленное восстановление  $FeCl_3$  в  $FeCl_2$ . Лишь по достижении определенного соотношения концентраций ( $1\%$   $FeCl_3$  и  $99\%$   $FeCl_2$ ) начинается быстрое восстановление  $PdCl_2$ , которое заканчивается за 15 мин. Такая очередность восстановления объясняется тем, что потенциал  $\frac{Cu^{+}}{Cu}$ , равный 0,34 v, ниже потенциала  $\frac{Pd^{+}}{Pd}$ , в то время как потенциал  $\frac{Fe^{+}}{Fe^{+}}$  при наличии в начальной смеси

$100\%$   $FeCl_3$  значительно выше потенциала Pd. Следовательно, водород взаимодействует в смеси сначала с более сильным окислителем.

Предположение об определяющей роли потенциалов при действии  $H_2$  на бинарные смеси солей оправдывается и для случая смесей платиновых металлов. Так, на основании

имеющихся данных о потенциалах Pt и Pd при действии водорода на смесь солей этих металлов сначала должно идти восстановление  $Pt^{IV}$  в  $Pt^{II}$ , затем вытеснение Pd и, наконец платины.

Такая последовательность действительно имеет место как при атмосферном, так и повышенном давлениях, при неизменном условии сильного размешивания смеси. Очередность восстановления наблюдается и в смеси  $PdCl_2 + Na_2IrCl_6$ . Уже при комнатной температуре и атмосферном давлении, при скорости размешивания 1000 обор. в мин., Pd полностью выделяется из 0,1 н. раствора без следов черни иридия. Аналогично ведут себя и смеси  $Na_3RhCl_6$  и  $Na_2IrCl_6$ , так как величины потенциалов  $\frac{Pd^{II}}{Pd}$  и  $\frac{Rh^{III}}{Rh}$  одного порядка. Наоборот, в случае смеси  $PdCl_2$  и  $Na_3RhCl_6$  наблюдается совместное осаждение обоих металлов, что объясняется близостью величин их потенциалов.

Таким образом, начатое сравнительно недавно более подробное изучение механизма вытеснения платиновых металлов дало уже ценные результаты, которые могут оказаться полезными для промышленности.

Интересные результаты, полученные при действии водорода на смеси платиновых металлов, выдвинули вопрос о возможности отдельного взаимодействия водорода с бинарными смесями органических непредельных соединений в присутствии Pt и Pd. Особенно важно было выяснить, какими причинами обусловлена очередность восстановления в данном случае. С этой целью были проведены опыты гидрирования бинарных смесей при различных количествах катализатора <sup>11</sup>.

По вопросу гидрирования в присутствии Pt и Pd непредельных соединений имеется большое количество исследований, однако специфические особенности реакций со смесями непредельных соединений до сих пор остаются мало освещенными. Впервые на эти особенности обратили внимание Вавон и Хуссон при изучении распределения водорода между двумя компонентами бинарной смеси этиленовых производных. Оказалось, что в смеси скорости гидрирования компонентов были другие, чем в случае индивидуальных соединений. Несколько позднее Г. Адкинс проверил и целиком подтвердил результаты Вавона и Хуссона. Наиболее полно гидрирование бинарных смесей этиленовых производных в присутствии платины было изучено С. В. Лебедевым с сотрудниками. На основании большого экспериментального материала (всего было изучено около 100 бинарных смесей) установлено, что в некоторых случаях платиновый катализатор ведет себя по отношению к компонентам смеси селективно, и гидрирование

происходит последовательно, а иногда оба компонента гидрируются одновременно. Различное поведение катализатора определяется простым правилом: смеси этиленовых производных одинаковой степени замещения гидрируются одновременно, а разной — последовательно, причем в первую очередь гидрируется наименее замещенное производное.

Без преувеличения можно сказать, что указанная избирательность платинового катализатора в отношении непредельных соединений представляет одно из наиболее интересных явлений катализа. Всестороннее изучение его должно иметь большое практическое значение, поскольку в промышленности чаще всего приходится иметь дело со смесями.

С этой целью нами были проведены исследования селективных свойств платинового катализатора при гидрировании бинарных смесей с различным количеством катализатора и при разных температурах. Важно также было выяснить поведение в аналогичных условиях палладиевого катализатора, т. е., проявляет ли он селективное действие в отношении компонентов смеси непредельных соединений, и справедливы ли для реакций гидрирования в присутствии его указанные выше правила С. В. Лебедева, выведенные на основе изучения процессов гидрирования с платиной.

Изучение этих вопросов было тем более необходимо, что в последнее время эти правила вообще ставятся под сомнение. Так например, Н. К. Юрашевский в работе о гидрогенизации смесей заявляет, что степень замещения двойной связи хотя и дает некоторые указания, но, вопреки заключению Лебедева, отнюдь не является решающим и руководящим фактором.

Объектами исследования служили следующие бинарные смеси: аллиловый спирт + олеиновая кислота, аллиловый спирт + коричная кислота и олеиновая кислота + коричная кислота. Опыты проводились в круглодонном стакане емкостью 250 см<sup>3</sup> с мешалкой.

Для каждого опыта бралось по 75 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора непредельного производного в этиловом спирте. Прибор помещался в термостат. Отбор проб производился без остановки процесса. Водород, применяемый при исследованиях, получался электролитически.

Анализ смеси проводился обычно в двух пробах. В случае аллилового спирта и олеиновой кислоты в одной пробе определялась общая сумма непредельных при помощи раствора JCl в ледяной уксусной кислоте; в другой пробе олеиновая кислота осаждалась в виде бариевой соли, а в фильтрате определялся аллиловый спирт титрованием 0,1 н. раствором бромид-бромата. В смеси аллилового

спирта с коричной кислотой, общая сумма непредельных определялась раствором бромид-бромата, а алиловый спирт находился в другой пробе при помощи р-ра JCl, так как коричная кислота с этим раствором не реагирует. Анализ смеси коричной и олеиновой кислот производился так же, как смеси алилового спирта с коричной кислотой.

Катализатором служила платиновая чернь, приготовленная по методу Вильштеттера. Навески Pt брались 0,05, 0,1 и 0,2 г. Температуры 0, 10 и 20°C. Помимо опытов с бинарными смесями с целью сравнения проводилось изучение гидрирования в аналогичных условиях и отдельных компонентов. Для смесей получены следующие результаты:

Алиловый спирт + коричная кислота. При всех условиях смесь гидрируется отдельно. Сперва нацело проходит реакция с алиловым спиртом, затем гидрируется коричная кислота. Скорость гидрирования алилового спирта в смеси сохраняется такой же, как и при гидрировании его одного. Реакция со спиртом заканчивалась за время от 10 до 30 мин. Коричная кислота гидрируется гораздо медленнее; для окончания реакции необходимо от 90 до 180 мин. Гидрирование обоих компонентов идет в смеси с постоянной скоростью, которая зависит от температуры и количества катализатора. При навеске Pt 0,2 г и температуре 20°, хотя скорости гидрирования обоих компонентов велики, раздельность гидрирования целиком сохраняется. Поскольку платиновый катализатор проявляет резко выраженную избирательность по отношению к смеси — алиловый спирт + + коричная кислота, то интересно было выяснить, можно ли прибавкой алилового спирта остановить реакцию гидрирования коричной кислоты. Опыты целиком подтвердили это предположение. Добавка алилового спирта вызывает задержку гидрирования коричной кислоты в течение 20 — 30 мин. В течение этого периода проходит гидрирование алилового спирта, а затем продолжается опять гидрирование коричной кислоты.

Алиловый спирт + олеиновая кислота. Эта пара также гидрируется отдельно независимо от количества катализатора и изменения температуры с 10 до 20°C. В смеси сохраняются те же скорости гидрирования, что и в случае реакции с индивидуальными соединениями. Добавка алилового спирта к олеиновой кислоте во время процесса ее гидрирования, также вызывает остановку реакции с олеиновой кислотой и переключение процесса на гидрирование добавленного спирта. По окончании гидрирования спирта опять возобновляется реакция с олеиновой кислотой.

Олеиновая кислота + коричная кислота. Смесь гидрируется независимо от условий реакции однове

менно. Скорости гидрирования компонентов в смеси те же, что при отдельном их гидрировании. Следовательно, по отношению к каждому компоненту действующей является вся навеска катализатора, так как если бы имело место разделение катализатора, то скорости должны быть в два раза меньше.

Эти наблюдения показывают, что при гидрировании названных смесей в присутствии платины правила Лебедева целиком подтверждаются.

Гидрирование с палладиевым катализатором проводилось в тех же условиях. Катализатор готовился по способу А. С. Гинзберга и А. П. Иванова осаждением Pd из раствора  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  на никеле. Ni был получен восстановлением окиси водородом при  $360^\circ\text{C}$ . Количество Pd в реакционной смеси было 0,03, 0,015 и 0,0075 г. Предварительное изучение скоростей гидрирования индивидуальных соединений показало, что аллиловый спирт гидрируется сравнительно медленно: за время от 30 до 60 мин. Олеиновая кислота с большей скоростью — за 15 — 20 мин. — и коричная кислота за 20 — 30 мин. Таким образом порядок скоростей в присутствии Pd другой, чем с Pt. При гидрировании смесей получены следующие результаты:

Аллиловый спирт + олеиновая кислота. Компоненты смеси гидрируются последовательно. Сначала идет реакция с аллиловым спиртом, затем с олеиновой кислотой. Скорость гидрирования аллилового спирта в присутствии олеиновой кислоты очень велика. Реакция с ним заканчивается за 7 — 10 мин. Скорость гидрирования олеиновой кислоты остается почти без изменений. Количество катализатора не влияет на раздельность гидрирования. Гидрирование с Pd без носителя также идет раздельно. Резко выраженная избирательность в отношении компонентов смесей проявляется и катализатором в рабочем состоянии. Добавкой аллилового спирта можно „отравить“ катализатор и вызвать остановку гидрирования олеиновой кислоты. Создавая соответствующие условия (низкая температура, слабое размешивание), можно период задержки довести даже до 30 мин.

Аллиловый спирт + коричная кислота. При гидрировании этой смеси Pd ведет себя уже несколько иначе, чем Pt. Процесс идет таким образом, что вначале гидрируется аллиловый спирт, однако реакция с коричной кислотой начинается еще в тот момент, когда гидрирование спирта не закончено, а прошло только на 80 — 90%. Скорость гидрирования аллилового спирта в смеси больше, чем при гидрировании индивидуального соединения. Отсутствие резко выраженной избирательности проявляется также и в том, что добавка аллилового спирта к коричной кислоте в момент ее гидрирования не вызывает сколько-нибудь заметной остановки реакции.

Олеиновая кислота + коричневая кислота. В отличие от Pt палладий проявляет селективность и в отношении компонентов данной смеси. В первую очередь гидрируется коричневая кислота. К концу ее гидрирования начинается реакция и с олеиновой кислотой, т. е. избирательность катализатора выражена не вполне резко. Прибавка коричневой кислоты к олеиновой кислоте во время гидрирования вызывает задержку гидрирования последней в течение 15—20 мин., однако и в этом случае олеиновая кислота начинает гидрироваться еще до момента полного насыщения коричневой кислоты, обычно, когда она прогидрирована на 90%.

Таким образом селективные свойства Pd отличаются от селективных свойств Pt в отношении одних и тех же компонентов. Поэтому высказанное Н. К. Юрашевским возражение против правил С. В. Лебедева относительно очередности гидрирования компонентов бинарных смесей этиленовых производных в присутствии Pt мы считаем не обоснованным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ЖРХО, (1867).
2. ЖРХО, 58, (1926), 58.
3. ЖРХО, (1926), 668.
4. ЖРХО, 60, (1928), 331.
5. ЖРХО, 60, (1928), 885.
6. В. М. Пермяков — Изв. научн. комиссии Комитета по химизац.
7. ЖРФХО, (1929—1930).
8. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv — Д. А. Н. (1936), 622.
9. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv — Д. А. Н., (1935), 627.
10. Д. А. Н., (1935), 29.
11. И. Богданов и Е. Башкирова — Изв. А. Н. (1936), 90.

Отв. редактор *Б. М. Беркенгейм.*

Техн. редактор *В. Н. Диков.*

ОНИ № 97. Индекс Т-60. Тираж 1 200. Слано в набор 11/VII 1936 г. Подп. в печ. 19/X 1936 г. Формат бумаги 62 × 94. Уч.-авт. л. 15. Бумажн. лист. 6<sup>11</sup>/<sub>16</sub> + 5 вкл. Печ. зн. в бум. листе 101 000. Заказ № 1689. Уполном. Главл. № В-50050. Выход в свет октябрь 1936 г.

3-я тип. ОНИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Монсенко, 10.

## ОПЕЧАТКИ

в „Обзоре работ ПОНХ“

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
164	Подписи под рисун- ками 14 и 15	для системы Fe — Si	для системы Si — Mn
165	10 сверху	для системы Fe — Si	для системы Si — Mn

Заказ 1689.