

Г.М.ШВАБ

КАТАЛОГ

GEORG-MARIA SCHWAB

KATALYSE

VOM STANDPUNKT
DER CHEMISCHEN KINETIK

VERLAG VON JULIUS SPRINGER
BERLIN 1931

54

33

123337

Депозитарий

Г. М. ШВАБ72.050.
(43.)

КАТАЛИЗ

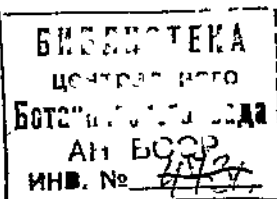
С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

I. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

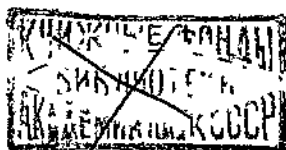
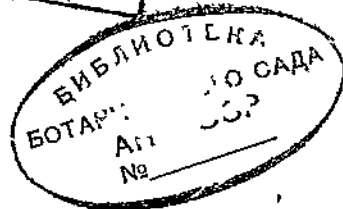
Перевод проф. А. А. БАЛАНДИНА и Б. А. КАЗАНСКОГО,
под редакцией проф. А. А. БАЛАНДИНА

II. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Перевод под редакцией проф. И. Е. АДАДУРОВА



1994 г.

ОНИТИ-ГОСХИМТЕХИЗДАТ — 1934
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1/406096

В книге Шваба „Катализ“ в сжатой форме излагаются современные теории катализа. В свете этих теорий рассматривается экспериментальный материал по изучению механизма и кинетики каталитических реакций.

Первая часть книги посвящена гомогенному катализу, вторая — гетерогенному.

Книга предназначена для научных работников и студентов, специализирующихся по катализу.

ОТ РЕДАКЦИИ

Книга Г. М. Шваба „Катализ с точки зрения химической кинетики“ представляет собой монографию, которая из всех имеющихся в настоящее время книг по катализу является наиболее современной и наиболее удовлетворяющей теоретическим требованиям. Большой фактический материал рассматривается в ней с точки зрения определенных теоретических положений, что и заставляет горячо рекомендовать ее читателю.

Книга распадается на две части: гомогенный и гетерогенный катализ.

Часть „Гомогенный катализ“ переведена под редакцией А. А. Баландина. Стр. 1—60 — перевод Б. А. Казанского, стр. 61—118 — А. А. Баландина.

Часть „Гетерогенный катализ“ переведена под редакцией проф. И. Е. Ададунова.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В последнее время при изучении химических явлений на первый план выступает каталитический момент; это обусловлено, с одной стороны, развитием техники, с другой — требованиями биологических наук. Необходимые физико-химические основы развивались таким образом, что они в общем удовлетворяли все возраставшим вопросам научной разработки катализа. В особенности химическая кинетика, в ее современном состоянии быстрого развития, является прочным фундаментом для катализа. Правда, в настоящее время, помимо старых разрешенных проблем, возник целый ряд новых, более глубоких; однако, именно поэтому представляется оправданной попытка дать общий обзор катализа с точки зрения химической кинетики.

При таком обзоре не хватило бы места, да и не было бы надобности давать сколько-нибудь полной и исчерпывающей сводки всего фактического материала, подавляющего своим количеством. Точно также мы не намерены реферировать всех старых и более новых попыток объяснения и теорий каталитических явлений. В этой книге мы поставили себе целью выявить общие закономерности каталитических процессов в их разнообразных проявлениях и показать на конкретных примерах те причины, которые могут оказывать влияние на скорость химических реакций при катализе. Естественно, что здесь наши знания не могут еще считаться полностью приведенными в систему; в ряде отдельных областей мы имеем нерешенные проблемы, требующие исследования. Мы везде указываем, в каком состоянии находятся в настоящее время эти проблемы. Если при этом некоторые современные теоретические построения даются нами только в виде наброска, то только потому, что связь их с экспериментом еще недостаточна.

Рассмотрение общих основ катализа можно производить вообще только в тесной связи с экспериментальными фактами; поэтому при изложении особенно подчеркивались нами те данные опыта, которые лежат в основании приводимых рассуждений. Опытный материал выбирался такой, который действительно способствует выяснению принципиальных вопросов из данной области. Разумеется, что мы тем самым не произносим суждения о качестве большого, оставшегося неприведенным материала. Для того, чтобы не перегружать обзора слишком многочисленными деталями эксперимента (а также формальной теории), дается подробный перечень использованной оригинальной литературы.

Формулы и выводы даются лишь в тех местах, где без них нельзя обойтись, или где с их помощью следовало выразить основные и достаточно прочно установленные законы. Выводы формальной теории мы попытались заменить теми представлениями, которые в ней содержатся. То же самое относится и к теоретической физике, взгляды которой на протекание элементарных молекулярных процессов оказывают все более и более сильное воздействие на основные понятия кинетики. Особенно результаты современной квантовой механики могли быть даны только в таком виде.

Особо излагается гомогенный газовый катализ. Эта недавно еще очень небольшая область весьма быстро разрослась с изучением цепных реакций; в данный момент она находится в состоянии постоянного преобразования и преисполнена вопросов, на которые еще не удается дать определенных ответов. Тот объем, в котором эта область излагается в настоящей книге, неизбежно определяется моментом, в который она написана. Поэтому многое, что в тексте стоит еще под знаком вопроса, в настоящий момент

является уже вполне определенно известным. Для того, чтобы избежать разногласий в этом отношении, литература во всех частях книги приводится приблизительно до осени 1930 года.

Что касается до более старой области катализа в растворах, то ее развитие происходит более спокойным темпом. Здесь также приходится постоянно ссылаться на оригинальную литературу, при чем различие точек зрения у многих исследователей, работавших в этой области, часто затрудняет сравнение полученных ими результатов. В таких случаях мы стремились к отысканию известных компромиссов, которые могли бы облегчить последующие обобщения.

Почти половина книги отводится гетерогенному катализу. Здесь можно было вести изложение на основе уже проделанной компилятивной работы. Основные вопросы активирования с помощью катализатора, имеющие столь же большое значение и для гомогенного катализа, нашли широкое освещение при изложении гетерогенного катализа, и, на ряду с вопросом о структуре пограничных поверхностей, трактуются здесь в первую очередь. Известная субъективность точки зрения автора именно в этом отделе могла бы найти себе оправдание, как фактически неизбежная.

Последний отдел представляет собою совсем краткий обзор каталитических реакций с помощью энзим и в организме, поскольку они могут быть рассмотрены с кинетической точки зрения и связаны с катализом *in vitro*. Совершенно естественно, что в этом отделе могут быть даны только известные руководящие указания по рассматриваемому вопросу, но не детальное обсуждение материала, тем более, что существует ряд первоисточников по данной области. Что же касается до роли катализа в технике, то здесь приходится ограничиться таким же кратким обзором, так как этот вопрос логически не входит в рамки настоящей книги и разбирается во многих новейших специальных сочинениях на немецком и английском языках (H. Brückner, Hilditch, Taylor-Rideal).

Само собою разумеется, что у читателя предполагаются хорошее знакомство с химией вообще и с основами физической химии в частности, а также некоторые сведения по физике и элементарной математике. Автор надеется, что, при наличии этих условий, не только химикам и физикам, но и биологам станет понятной излагаемая в книге область знания, смежная с физикой, химией и биологией. Было бы очень хорошо, если бы книга могла дать нужные физико-химические разъяснения и тем принести пользу всем интересующимся катализом специально или как явлением, пограничным с другими областями. Автор был бы признателен за всякие предложения, пожелания и исправления со стороны товарищей по специальности.

Д-ру U. Heyde и д-ру L. Rudolph пользуюсь случаем выразить сердечную признательность за самоотверженную помощь, которую они оказали мне при составлении литературного указателя.

Георг-Мария Шваб

Мюнхен, 2 июня 1931

ИСТОРИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

При том универсальном значении, которое имеет катализ для химических процессов, является поистине удивительным, что наши исторические сведения о нем далеко не столь же широки и закончены, как наши знания о химических явлениях вообще. Древнейший химический опыт человечества — добывание огня — только совсем недавно был отнесен к числу каталитических процессов, когда было выяснено, что водяной пар в пламени способствует реакции горения. Если даже не упоминать о пламени, то наиболее давно известными и сознательно осуществляемыми каталитическими реакциями были энзиматические процессы, а именно — приготовление вина и образование уксуса из спиртовых жидкостей, т. е. процессы, в которых сама природа доставляла катализатор не подозревавшему об этом человеку. Спиртовое брожение появляется одновременно с первыми документами культуры вообще, т. е. во времена китайцев, ассирийцев и египтян, хотя даже последние, несмотря на их довольно хорошие химические познания, не имели представления о его природе. Первый случай, когда катализатор искусственно прибавлялся к системе реагирующих веществ, мы имеем в открытом, как известно, Абу Муса Джабиром (обыкновенно называемом Гебером, род. в 702 г.) образовании эфира из спирта при помощи серной кислоты. Но и здесь сущность взаимодействия еще остается неясной; долго продолжает держаться взгляд, что серный эфир содержит серу.

Тем более удивительным является то обстоятельство, что в следующую эпоху, в алхимическое средневековье, мы встречаем идею катализа господствующей в химическом мышлении. Это кажется особенно замечательным для эпохи, в которой в качестве источника возникновения научных теорий философские и метафизические учения пользовались преимуществом перед экспериментом. Последователь Аристотеля видел во всяком, как мы сказали бы теперь, „вещественном“ изменении лишь изменение „формы“, при котором „вещество“, „материя“ остается неизменной. С этой точки зрения, в особенности, если ее уточнить введением понятия об основных формах (аристотелевских — огня, воды, воздуха и земли — или алхимических — соли, серы, ртути), всякое превращение металлов должно представляться чем то столь же *a priori* возможным и естественным, как и любой другой химический процесс. Сюда относятся и такие опыты, как получение бронзы из меди и олова. Поскольку имеет силу положение: „*Forma educitur de potentia materiae*“ (1) (что означает приблизительно следующее: „превращения протекают сами собою в направлении уменьшения свободной энергии“), — такие изменения формы, если они вообще могут иметь место, представляют собою *самостоятельно* идущие процессы. Причиной того, что именно в этот момент возникла мысль содействовать таким процессам, прибавляя некоторое *вещество* (которое мы назвали бы катализатором), повидимому, явилась столь близкая в свое время связь между химией и медициной, в силу которой уже давно было известно, что лекарства лишь оказывают помощь усилиям природы. Замечательно, что одно и то же вещество — „философский камень“ или „*quinta essentia*“ — должен был давать здоровье и долгую жизнь, а также превращать неблагородные металлы в золото.

Мы видим таким образом, что в идее философского камня заключается в общем виде современное определение катализатора. Следующий признак

катализа — способность любого минимального количества катализатора вызывать превращения любых больших количеств вещества — также удивительно точно отражается в алхимических руководствах. О получении золота Парацельсом повествуется следующим образом (2):

„Франц, говорит он однажды, у нас нет денег, дай мне рейнский гульден. Потом сказал мне: ступай в аптеку, прикажи отвесить тебе фунт ртути и принеси его мне. Я сделал это и принес ему остаток денег (ибо в то время ртутью стоил недорого). Потом он составил вместе четыре кирпича на очаге, так что воздух снизу понемногу мог проходить кругом и выливал ртуть в тигель; поставил его между четырьмя кирпичами, велел насыпать углей вокруг, развести живой огонь, сверху снова углей, и начавши таким образом дело понемножку, мы пошли в комнаты, так как время было холодное. Через некоторое время он сказал: наш *servus fugitivus* может там от нас улететь, посмотрим, что он делает. Когда мы подошли, он начинал уже дымиться и улетать. Он сказал: взгляни-ка туда, вложи пестик между тиглем и крышкой и поддержи его так немного, он скоро расплавится. Так и было сделано. Тогда он сказал: закрой тигель, разожги огонь и оставь его постоять. Потом мы ушли в комнаты и забыли о том, что было в тигле. Через полчаса он сказал: право, мы должны посмотреть, что нам бог послал. Сними крышку с тигля. Я исполнил это. Огонь потух, все осталось в тигле! Он сказал: какой вид имеет это? Я ответил: это выглядит желтым, как золото. Да. Это должно быть золотом. Я вынул содержимое из тигля: это было золото... Оно весило фунт без одного лота... Это (катализатор. Авт.) был пестик, величиной с орех, вделанный в печатный воск...”

И в другом месте (3): „Господин Теофраст послал своего камердинера, которого он нанял всего только несколько дней перед этим, к гофмейстеру, чтобы он доставил последнему маленькую бумажку, а в ней кроваво-красный порошок с предписанием высыпать его в расплавленный в тигле свинец и хорошенько перемешать... Пусть он затем попросит своего хозяина, чтобы он сделанное таким образом золото передал местному монетному мастеру, который... отсчитает ему за это несколько тысяч гульденов”.

Этих примеров достаточно для того, чтобы показать, каким удивительным образом средневековые мечты о философском камне отвечают нашим современным представлениям о катализаторах. Те многие тысячи гульденов, которых добивались алхимики, в наше время уже заработаны промышленностью, использующей каталитические реакции!

На твердую почву катализ стал только лишь к концу 18-го века с возникновением точного химического исследования. С этого момента число каталитических реакций, признаваемых таковыми, стало быстро увеличиваться вслед за углублением химической проницательности. В 1781 году Рагментьер открыл осахаривание крахмала кислотами. Эта реакция впоследствии особенно исследовалась Дёберейнером и, наконец, в 1812 году все ее значение было установлено Кирхгофом. Де Сауссура в 1818 г. первый установил понятие об ускорении реакции при осахаривании с помощью клейковины, но сначала оставался, как мы увидим, без приверженцев и последователей.

Первые исследования каталитических реакций на поверхностях также относятся к этому времени. Ван Магн в 1796 г. исследовал дегидрогенизацию спирта металлами. Деиманн, ван Троостwijk, Лангренберг и Бонд в 1797 г. — дегидратацию спирта глиной; между 1817 и 1823 гг. оба Даву и Дёберейнер открыли и исследовали явления накаливания металлов в смесях воздуха с горючими газами (огниво Дёберейнера); в 1823 г. Дёберейнер открыл каталитическое действие перекиси марганца при разложении бертолетовой соли; в 1813 г. Thenard — разложение в присутствии металлов аммиака, в 1818 г. — разложение перекиси водорода. В 1825 г. Faraday осуществил первый синтез аммиака из элементов (4).

Это наиболее старые и самые важные из большого числа отдельных фактов, которые должны были быть известны для того, чтобы Berzelius в 1836 г. мог сделать свой гениальный синтез, объединивши их под одним общим понятием „катализа“. Он пишет (5):

„До тех пор, пока ее взаимоотношения (т. е. связь „новой силы, возбуждающей химическую деятельность“, с „обыкновенными электрохимическими отношениями материи“. *Авт.*) остаются скрытым от нас, наши исследования облегчаются тем, что мы рассматриваем ее как некоторую особую силу точно так же, как наши высказывания по этому поводу упростятся, если мы будем иметь для нее особое название. Поэтому, пользуясь хорошо известным в химии словообразованием, я буду называть ее каталитической силой веществ, а разложение посредством нее — катализом“.

„Каталитическая сила, повидимому, заключается в том, что то или другое вещество одним своим присутствием, а не сродством, может разбудить дремлющие при данной температуре сродства, так что вследствие этого элементы какого-нибудь сложного тела распределяются в новых соотношениях, чем достигается более полная электрохимическая нейтрализация“. (Далее следует несколько программных положений, в которых в основном уже вполне определено выдвигаются вопросы так называемого теперь избирательного катализа).

Нельзя забывать от впечатления, что в этой концепции „каталитической силы“, которая будит дремлющие сродства (*potentia materiae* средневековья), находит свое развитие алхимическое понятие о катализе.

Приблизительно в это же самое время, правда, не без некоторой попытки механистического толкования фактов, Mitscherlich (6) объединил ряд подобных явлений под именем „контактного действия“. Ближайшим следствием установления этого понятия явилось не возникновение нового экспериментального направления в исследовании, а продолжительный период времени, исполненный попыток положить в основу нового общего понятия общее „объяснение“, теоретически объяснить „каталитическую силу“. Вслед за горячей оппозицией „каталитической силе“ со стороны Liebig'a (которую он сам слишком высоко оценивал, как попытку истолкования этой силы) в последующие 60 лет были высказаны самые разнообразные теории катализа, большей частью содержавшие представления, оказавшиеся позднее в значительном числе случаев правильными, как например, представления о молекулярных силовых полях или промежуточных реакциях. Так как лишь новейшее время показало, что поиски одной всеобъемлющей теории должны остаться бесплодными, то подлинный прогресс в этой области знания первоначально оставался довольно незначительным.

По иному дело пошло лишь тогда, когда в конце 19-го столетия молодая физическая химия занялась пока все еще загадочным явлением катализа и внесла свои количественные методы в его исследование. Это удалось W. Ostwald'у благодаря тому, что он ввел в качестве меры каталитического действия *скорость превращения*. Ранее существовавшее, а ныне получившее поддержку со стороны физической химии сознание того, что в каталитических реакциях приходят в действие уже заключающиеся в веществах химические сродства, вместе с тем соображением, что принципиально они могут действовать и без катализатора, только гораздо медленнее, — привело Ostwald'a (7) к его классическому определению катализа:

„Катализатором является всякое вещество, которое, не участвуя в конечных продуктах реакции, изменяет ее скорость“.

Введя в рассматриваемую проблему представление о скорости реакции, сразу удалось заключить эмпирически установленное Berzelius'ом понятие в рамки строгого определения, а включив в него величину, поддающуюся

количественному измерению, превратить его в объект новых точных исследований. С этого момента и начинается изучение каталитических явлений, которому мы обязаны нашими теперешними точными знаниями.

При этом было выдвинуто положение, что имеющееся в определении Оствальда ограничение, гласящее, что катализатор не появляется в конечных продуктах реакции и не входит в ее уравнение, должно быть уточнено. Так Bredig (8) говорит следующее:

„При этом так называемые катализаторы могут как оставаться неизменными, так и подвергаться изменению; в последнем случае их следует считать катализаторами до тех пор, пока не имеет места какое-либо стехиометрическое и при том выраженное целым числом отношение между количеством так называемого катализатора и количествами других, взятых в данном случае в реакцию веществ, так называемых субстратов“.

Abel (9) идет столь далеко, что выдвигает такой постулат: „не вещества катализируют, а реакции“. Что это выражение не противоречит определению Оствальда, будет показано в последующем изложении. В эту последнюю эпоху речь идет уже не о том, чтобы установить строгое определение, коль скоро уже дано одно—достаточно плодотворное. Скорее наблюдается стремление к тому, чтобы научиться экспериментально разбираться в отношениях между скоростями реакций всего едва обозримого множества каталитических процессов, что тем самым дало возможность понимать их течение.

В результате всего изложенного выше мы имеем следующее положение. Даже в наши дни мы стоим не перед единой теорией катализа, а перед областью, вся привлекательность которой заключается как раз именно в ее многообразии и в том, что в ней самые различные принципы находят приложение к разным, а иной раз даже и к одному и тому же процессу. По мере движения науки вперед техника также все более и более овладевала указанными здесь возможностями и в свою очередь выдвигала перед наукой хотя и специальные, но все же основного значения проблемы. В общем „загадка катализа“ все еще не является разрешенной; в большинстве случаев мы не знаем, почему данное вещество катализирует данную реакцию. Однако мы часто уже знаем, как это происходит.

При многосторонности явлений катализа здесь также имеет место специализация, и отдельные области по разному возникали одна из другой. Новейшее развитие отдельных областей не рассматривается в этой исторической части, в которой мы стремились лишь проследить развитие взглядов на катализ вплоть до их точного выражения.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Из обзора современного достояния нашего исследования, вывод, который мы только что сделали, проникнутый некоторым самоотречением, состоит в том, что не существует определенной схемы механизма катализа. Это, конечно, не исключает возможности высказываться по ряду пунктов о всех явлениях, сюда относящихся. Эти пункты следует отметить здесь для того, чтобы мы могли в дальнейшем ссылаться на них. Точно так же здесь следует сказать несколько слов о разделении материала на отделы, так как это важно для обсуждения имеющихся определений.

Вместе с Ostwald'ом (см. стр. 6) мы видим в катализе действие *вещества*, которое изменяет скорость реакции. Этим самым подчеркивается связь катализа с веществом. Поэтому мы будем рассматривать только случаи катализа при помощи материальных катализаторов и не будем касаться таких случаев ускорения реакции, которые имеют место за счет притока энергии извне, как, например, электрических разрядов, действия лучей света, удара и т. п., если бы, даже это относилось к самопроизвольно протекающим процессам. В особенности не следует относить к области катализа ускорения реакции вследствие повышения температуры; это явление — общее для всех реакций, протекают ли они сами по себе или под влиянием катализатора.

Вещества, о которых идет речь (катализаторы), вызывают изменение скорости реакции. Что означает в данном случае понятие „изменение“? Оно может быть положительным и отрицательным, обозначать собою ускорение и замедление. Сообразно с этим мы говорим о *положительном катализе* или просто катализе и об *отрицательном катализе* или „*торможении*“. Последнее часто стараются исключить из определения катализа, как явление подчиненное, явление вторичного значения, так как трудно понять, каким образом вещество своим присутствием способно „налагать запрет“ на реакцию, которая может совершаться сама по себе. Однако мы не должны поступать так уже согласно определению катализа. Кроме того среди разнообразных реакций положительного катализа мы знаем некоторые такие, по отношению к которым реакции отрицательного катализа составляют как бы их обратное изображение: поэтому устранение понятия об отрицательном катализе было бы насильем над фактами. Это будет вытекать с очевидностью из отдельных сюда относящихся глав.

Далее возникает вопрос, в новейшее время поддерживаемый авторитетными именами (10), всегда ли действительно (положительный) катализ означает „изменение“ скорости реакции в том смысле, что данная реакция и без катализатора имеет конечную скорость. Все увеличивается число случаев, когда в присутствии катализаторов имеют место реакции, например, в технике или в организмах, к которым *без катализаторов* данные субстраты (под *субстратами* обыкновенно понимают исходные вещества каталитических реакций), *вообще не способны*. Таким образом, сделана попытка приписать катализаторам способность *вызывать новые реакции*.

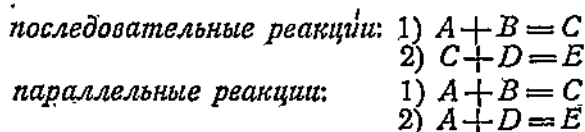
Если иметь в виду внешнюю сторону явлений, то такая попытка является правомерной. Однако от изменения на этом основании остальдовского определения катализа следует уклониться. В самом деле, что означает утверждение, что данная реакция сама по себе, т. е. без катализатора, совсем не идет? Здесь могут быть два случая. Речь может идти

о процессе, который с точки зрения термодинамики *не должен* протекать, так как он представлял бы собою удаление данной системы от равновесия. Даже в тех случаях, когда возможно вызывать такой процесс присутствием другого вещества (например, в случае образования озона из кислорода под влиянием белого фосфора), мы не будем называть этот процесс катализом. К этому вопросу мы еще вернемся. Пусть мы имеем дело с реакцией *самопроизвольной*, т. е. с такой, которая ведет к установлению равновесия; тогда выражение, что она не протекает сама собою, следует понимать только количественно, и подобным процессам принципиально всегда можно приписывать неизмеримо малую скорость, которую каталитически можно повысить до степени измеримой. Поэтому нельзя провести резкой границы между реакцией соединения газообразных хлора и водорода, которая сама собою может протекать в продолжение нескольких месяцев, и взрывом гремучего газа, для которого такое медленное течение процесса не наблюдается. С этой точки зрения направление данной системы катализатором на пути „новых“ реакций представляет собою не что иное, как повышение скорости реакции до пределов измеримости на пути, который является возможным сам по себе.

Мы займемся далее свойством реакций, способным подвергаться изменениям — скоростью реакций. Нашей задачей в настоящий момент не является рассмотрение теории скоростей химических реакций в полном ее объеме в приложении к различным системам, которые будут рассмотрены позднее: по этому вопросу мы можем сослаться на соответствующие учебники [Eggert (11) и особенно Hinshelwood (12)]. Мы можем только напомнить некоторые основные факты для того, чтобы впоследствии иметь возможность касаться их, условившись здесь в номенклатуре.

Прежде всего мы будем различать *сложные* и *простые* реакции. При пользовании *уравнением скорости*, т. е. зависимостью между скоростью реакций и концентрациями реагирующих веществ, часто приходится проводить это различие. Среди сложных реакций в свою очередь различаются последовательные и параллельные реакции.

Например:



Отдельные, не поддающиеся дальнейшему расчленению реакции, которые действительно представляют собою процессы, происходящие между отдельными молекулами, мы называем *элементарными* или *первичными реакциями*. Они могут представлять собою реакции присоединения ($A + B = AB$), или (чаще) — замещения ($A + BC = AC + B$). В большинстве случаев это — бимолекулярные реакции, так как тримолекулярные (тройные удары) встречаются редко. Некоторые элементарные реакции, в особенности реакции распада более сложных молекул, также являются мономолекулярными. Уравнение скорости реакции в общем виде таково:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(c_1, c_2, \dots).$$

$f(c)$ — функция концентрации, согласно только что сказанному, в элементарных реакциях представляет собою всегда целую степень c , чаще всего — первую (реакция первого порядка) или вторую, т. е. произведение двух c (реакция второго порядка).¹

¹ Под „реакциями первого порядка“ мы понимаем все, даже сложные реакции, уравнения которых заключают эту функцию; под „мономолекулярными“ же реакциями такие элементарные реакции, которые действительно относятся к одной молекуле.

В случае *мономолекулярных реакций*, для k — константы скорости реакции — имеет место уравнение:

$$k = \text{const} \cdot e^{-q/RT},$$

где T есть абсолютная температура, а q — количество энергии, необходимое для начала реакции, — *теплота активирования*. Последняя величина не имеет ничего общего с тепловым эффектом реакции, так как и экзотермические реакции часто также нуждаются в активировании. Чем теплота активирования меньше, тем быстрее протекает реакция при данной температуре. Независимый от температуры множитель „const“ заключает в себе различные величины. Вероятность того, что молекула содержит энергию q , являющаяся функцией от присущих ей степеней свободы поступательного движения, вращения и в особенности колебания, вероятность того, что эта энергия, благодаря внутренним колебаниям, перейдет на распадающуюся связь (степень свободы) и вероятность того, что эта последняя разорвется при данном содержании энергии — таковы независимые или почти независимые от температуры составные части этой величины.

Для константы скорости *бимолекулярной реакции* имеет место вполне аналогичное предыдущему уравнение:

$$k = Z \cdot e^{-q/RT};$$

Z — обозначает здесь число столкновений между молекулами, если концентрации равны единице. Обыкновенно эти формулы удовлетворительно передают течение бимолекулярных элементарных реакций. Это указывает на то, что только две степени свободы обеих молекул принимают участие в энергии активирования. Иногда, однако, в состав Z входят такие же вероятности, как и в случае мономолекулярных реакций.

Гораздо более распространенными, чем эти простейшие типы, являются *сложные реакции* особенно в области катализа. Для них имеет силу принцип независимого *существования* отдельных реакций. Он содержит все необходимое для параллельных реакций; для последовательных реакций следствия из него значительно более запутаны. Прежде всего следует иметь в виду, что ход суммарного процесса всегда ограничивает *наиболее медленно* идущая реакция; именно она является „определяющей скоростью“, так как остальные частные реакции „должны дожидаться“ ее. Так, например, мономолекулярные газовые реакции при небольших давлениях становятся бимолекулярными, так как в этом случае скорость реакции определяет бимолекулярное активирование молекул. Отдельные типы последовательных реакций, особенно реакции с „промежуточными равновесиями“, в которых первая стадия ведет к установлению обратимого равновесия, будут рассмотрены более подробно позднее.

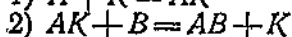
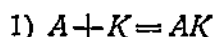
Следует упомянуть еще об одном общем принципе: как только течение реакции приняло стационарный характер, на каждой промежуточной ступени в единицу времени должно образовываться столько же молекул, как и исчезать; *концентрация промежуточных соединений постоянна*, т. е. сумма вероятностей их исчезновения равна единице (см. стр. 38).

Особенно важен этот принцип для так называемых *цепных реакций*. Так называются экзотермические процессы, в которых при образовании конечного продукта всякий раз освобождается столько энергии, что новые количества исходных молекул активируются для прохождения того же ряда промежуточных реакций. Это осуществляется или путем прямого, переноса энергии колебания от продукта реакции на исходные вещества (*энергетическая цепочка*) или через образование более богатых энергией и более способных реагировать промежуточных веществ (*материальная цепочка*), для которых имеет силу упомянутый выше принцип постоянной концентрации. Всякая цепная реакция, которая стала стационарной, содержит некоторую частичную реакцию, *разрывающую цепь*, так как в против-

ном случае может наступить взрыв. Поэтому число звеньев цепи или число ее промежуточных ступеней, появляющихся благодаря одному активированию, т. е. *длина цепи*, является конечным числом.

Применяя подобные соображения, можно получить уравнения скорости реакции и для сложных реакций. Для них константы не имеют уже такого простого значения, как для элементарных реакций, но часто составляются из многих констант таких реакций. Точно также и функция концентрации не ограничивается простыми степенями, но иногда может быть выражена более сложным путем.

Этот предварительный обзор наших представлений о скоростях реакций, с которыми нам в будущем придется сталкиваться, пока еще очень абстрактен и формален и должен будет найти свое дальнейшее развитие в применении к отдельным встречающимся на практике случаям. Мы посылаем его здесь нашему изложению, с одной стороны, для того, чтобы избежать необходимости рассеивать определения основных понятий в разных местах, а с другой — для того, чтобы задать себе вопрос, как, вообще говоря, может влиять катализатор на скорость реакции? Мы видим, что скорость реакции совершенно определенно устанавливается константами и взаимным отношением отдельных элементарных процессов. Поэтому вовсе нет нужды считать, что „каталитическая сила“ оказывает какое-то таинственное действие на расстоянии, благодаря которому некоторое вещество изменяет эти константы. Скорее мы должны приписать катализатору *непосредственное вмешательство в течение реакции*. Появление новых скоростей реакций обозначает не что иное, как появление новых элементарных реакций или новых их взаимных отношений при участии катализатора. Таким образом вовсе не скорость старых реакций повышается, а катализатор создает *новое направление реакции*, которое и является причиной большей скорости. Это новое направление связано с наличием катализатора в том отношении, что последний *принимает участие* в реакциях. Требование, чтобы катализатор „не участвовал в конечных продуктах реакции“, осуществляется так, что он в конечном итоге может снова регенерироваться, например:



В сумме: $A + B = AB$ под влиянием катализатора K .

В этом примере мы имеем катализ при помощи *промежуточного соединения*. Большинство случаев положительного катализа можно рассматривать таким образом. Позднее мы увидим, какие требования следует предъявлять к соединению катализатор-субстрат, чтобы можно было говорить о нем, как о способствующем реакции промежуточному соединению каталитического процесса (стр. 50). Однако, понятие „соединение“ не следует понимать слишком узко. Во-первых, потому что промежуточное соединение может быть столь непрочным, что оно скорее явится промежуточной стадией в ряду реакций или в цепной реакции, а не веществом, которое можно выделить. Во-вторых, потому, что такое соединение не подчиняется законам стехиометрии. Целая область гетерогенного катализа базируется на поверхностных соединениях, которые в большинстве случаев не выражаются стехиометрически и не могут быть изолированы. Если придавать понятию промежуточного соединения столь широкое значение, то оно может быть применено для разъяснения большинства каталитических реакций.

Далее, *почему* реакция с участием катализатора идет быстрее, или почему в последовательных реакциях наиболее медленно идущая с катализатором реакция все же идет быстрее, чем реакция без катализатора? Изменение факторов „const“ или Z оказывает небольшое влияние; напротив, уменьшение q , *снижение теплоты активирования*, всегда означает

значительное ускорение реакции, как это следует из формулы. Представим себе, что наша реагирующая система должна совершить переход через некоторый „энергетический барьер“ высотой q для того, чтобы начать реагировать. Роль катализатора в этом случае можно уподобить роли хорошо знающего местность проводника: при его участии легко найти перевал, ведущий в лежащую по ту сторону хребта долину так, что не приходится карабкаться на всю высоту q . Таким образом переход совершается быстрее.

Следует однако подчеркнуть, что такой механизм катализа является хотя и наиболее частым, но не единственным.

Мы говорим об „идеальном катализе“ в том случае, когда по окончании реакции количество катализатора осталось полностью неизменным. Многие ходячие определения считают это существенным признаком катализа. Между тем, строго говоря, в действительности это бывает и не так. Все реакции, в которых принимает участие катализатор, должны приводить к некоторому равновесию, однако даже в тех случаях, когда это равновесие в значительной степени сдвинуто в сторону неизменного катализатора, известная часть катализатора все же связывается реагирующими веществами или потребляется, т. е. обратное течение реакции по уравнению $AK + B \rightleftharpoons AB + K$ теоретически происходит не полностью. В катализируемой системе могут иметь место еще и побочные реакции, потребляющие катализатор, хотя главную реакцию мы все же продолжаем называть каталитической (например, уменьшение количества энзимов благодаря термическому разрушению). Таким образом оствальдовское определение необходимо расширить, как это сделал Bredig (стр. 7). Признак каталитической реакции мы видим теперь в том, что количество катализатора, подвергнувшееся изменению, не находится ни в каком неизменном отношении к количеству субстрата, изменившемуся за тот же промежуток времени. Поэтому камерный процесс все же является каталитическим, хотя часть катализатора — азотной кислоты — и теряется в виде NO , так как это количество меняется с обстоятельствами, т. е. не существует никакого определенного отношения между применяемым в реакции количеством азотной кислоты и количеством серной кислоты, полученной при этом.

Теперь становится понятным и замечание Abel'я (стр. 7), что не вещества катализируют, а реакции. Это значит, что нормальную форму катализа осуществляют „только те вещества, которые каким бы то ни было образом могут реагировать с остальными, участвующими в данной реакции, и что действие катализатора должно сводиться к какой-либо связанной с ним промежуточной реакции, как это в некоторых случаях действительно удалось показать Abel'ю (стр. 55 и след.). Эта реакция даже выделяет энергию, так что тепловая энергия активации может стать меньше.

Если доставляемая промежуточной реакцией энергия тратится на то, чтобы заставить пойти общую реакцию, которая *не идет сама по себе*, то в этом случае мы не имеем дела с катализом. В этом случае уже не остается более энергии, чтобы с затратой некоторого количества работы снова восстановить катализатор, который принял участие в реакции самопроизвольно. Таким образом в подобных случаях наблюдается определенное отношение между количествами потребленных катализатора и субстрата, что противоречит нашему понятию катализа. Такие процессы мы называем „индуцированными“ или „сопряженными“ реакциями, и мы их рассматривать не будем. Примером их может служить окисление мышьяковистой кислоты бромной, которое не идет само собою вследствие необходимости затратить некоторое количество свободной энергии, но идет в присутствии сернистой кислоты, так как самопроизвольное окисление последней доставляет потребное количество свободной энергии. При этом некоторое минимальное определяемое энергетически количество сернистой кислоты *окисляется необратимо*. Таким образом подобный процесс нельзя считать катализом.

Однако отличие этого вида реакций от катализа все же недостаточно резко. Можно рассматривать активирование, приводящее к самопроизвольно идущей реакции, как ее начальную ступень, не протекающую самопроизвольно (эндотермический процесс): следовательно, ускорение ее при помощи катализатора можно рассматривать как индукцию. Отличие будет однако заключаться в том, что последующая (экзотермическая) реакция выделяет затем такое количество энергии, что катализатор полностью или частично возвращается в исходное состояние. Так как потребленное количество катализатора зависит от обстоятельств и может стать в пределе с энергетической точки зрения равным нулю, то такие случаи можно было бы рассматривать как каталитические реакции. Однако целесообразнее этого не делать, поскольку количество потребленного катализатора остается соизмеримым с количеством субстрата. В этом смысле как раз на границе этих двух видов реакций находится изученное Wieland'ом и Franke (13) ускорение автоокислации сульфита или органических молекул посредством иона закисного железа. Несомненно, что здесь имеет место самопроизвольно идущая реакция, однако катализатор при этом постепенно потребляется.

В связи с этим находится другое важное свойство идеального катализатора, часто также входящее в состав его определения, а именно — *его неспособность смещать равновесие*. Так как идеальный катализатор после реакции присутствует в системе в том же состоянии и в таком же количестве; как и до начала реакции, то, прибавляя его перед началом или удаляя после окончания реакции, нельзя ни затратить, ни получить вновь никакой работы. Так как однако смещение равновесия возможно только при некотором расходе работы, то никакого смещения в этом случае произойти не может.

Впрочем это также лишь предельный закон, действительный для идеального катализатора. В самом деле, если между катализатором и исходными веществами, с одной стороны, катализатором и конечными продуктами реакции — с другой, существуют известные равновесия и при том такого характера, что после реакции связанной становится уже некоторая иная часть катализатора, то конечно полное удаление катализатора после окончания реакции потребует затраты работы, отличной от таковой до начала реакции, а смещение равновесия станет принципиально возможным. Замечательное влияние, которое испытывают упругости паров различных жидкостей в присутствии осушающих веществ, по мнению, например, Smits'a (14), весьма возможно зависит от подобного связывания воды или осушающего вещества. Однако в большинстве случаев отношения эти складываются так, что только исчезающе малое количество катализатора имеется в измененной (связанной) форме, так что требуемая неизменность равновесия сохраняется.

Из принципа несмещаемости равновесия в его кинетическом понимании непосредственным образом следует, что идеальный катализатор должен ускорять реакции *в любом направлении*, т. е. например, в направлении образования и распада молекул, и притом *в одном и том же отношении*. В действительности это исполняется количественно. Sabatier (15, 16), Зелинский и другие во многих случаях установили, что катализаторы гидрогенизации являются равным образом и катализаторами дегидрогенизации; по Miltasch'y и Kuss'y (17) катализаторы синтеза аммиака могут также разлагать аммиак и т. п.

Это также только предельный закон в двух отношениях. Прежде всего Abel (18) показал, что он применим только к идеальному катализу, т. е., другими словами, как только заметное количество катализатора изменится благодаря реакции, уже с термодинамической точки зрения становится допустимой разница в ускорении прямой и обратной реакций, благодаря присутствию нового рода молекул.

С другой стороны, — и как раз именно это часто и упускается из вида, — сделанные из рассмотрения равновесия выводы по самому их существу действительны *только для самого равновесия* или для состояний, бесконечно близких к нему. Даже идеальный катализатор изменяет скорости реакций в равной степени только в состоянии равновесия; при более значительном удалении от состояния равновесия принципиально могут иметь место для прямой и обратной реакций любые ускорения, лишь бы только они становились равными где-то вблизи от равновесия. Рис. 1 может это иллюстрировать. Направо нанесены расстояния от равновесия, выраженные в любых величинах (концентрация, молярные дроби, свободная энергия и др.), в направлении эндотермической реакции, налево — в направлении экзотермической реакции, наверху — скорость реакции в одном направлении, внизу — в обратном. Сплошные линии отвечают реакции без катализатора, прерывистые — случаю, когда на любом расстоянии от равновесия оба ускорения под влиянием катализатора равны между собою; пунктирные — недопустимому случаю, когда они *всюду* отличны друг от друга (равновесие смещается из O в O'); прерывисто-пунктирные представляют собою, наконец, практически возможный, а равным образом и теоретически допустимый случай, когда ускорения равны только в точке равновесия, а, удаляясь от нее, становятся различными.

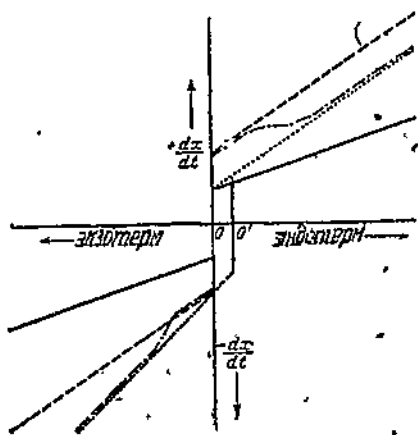


Рис. 1. Катализ и расстояние от равновесия.

для достижения равновесия при катализе требовало бы умножения и числителя и знаменателя на один и тот же фактор ускорения. В действительности же *простые выражения скоростей реакций* в виде произведений концентраций реагирующих веществ, как это имеется в виду в данном случае, *далеко не всегда оказываются правильными*, поскольку практически измеримые скорости можно представить себе только в значительном удалении от равновесия. Напротив того, действительным отношениям отвечают многие другие выражения, которые, в случае целных реакций или реакций гетерогенного катализа, могут иной раз при делении одного на другое и не дать выражения равновесия, по форме отвечающего закону действующих масс. Это имеет место только в особых случаях [Hinshelwood (12)]; вообще же говоря, нельзя вывести выражение для равновесия, исходя из измерений, сделанных в значительном удалении от него [см. дискуссию о работе Baur'a (19)]. Само собою разумеется, что здесь нет противоречия с термодинамикой, ибо последние высказываются только о точке равновесия, для которой в свою очередь измерение скоростей невозможно [см. напр. Schwab (20)]. Во всяком случае при таких обстоятельствах невозможно требовать, чтобы обе реакции даже в случае идеального катализа ускорились в одинаковой степени, исключая состояние равновесия. Следствия, вытекающие из этих предположений, например, относительно одинаковых качеств катализатора при противоположных реакциях [напр. Mittasch и Kuss (17)], хотя и часто исполняются в действительности, однако все же не являются вполне убедительными.

Эти общие условия каталитических реакций, с которыми мы здесь познакомились и которые частью были обсуждены на примере катализа

с помощью промежуточных реакций, сохраняют свое значение, если только они термодинамически обоснованы, и для других способов изменения скоростей реакций. Об этом необходимо упомянуть, потому что в последующих главах мы познакомимся еще и с другими схемами, например, с разрывом или удлинением цепей, влиянием активирования, понижением диффузии и др. Там, где возможны сомнения, мы еще раз углубимся в эти вопросы.

Некоторые из этих различных схем мы совсем не рассматриваем. Подобно тому, как мы не относим к каталитическому ускорению самопроизвольно идущих реакций ускорение при действии света, мы не считаем катализом ускорение световых реакций под действием некоторых веществ, переносящих световую энергию. Многочисленные случаи такой *фотосенсибилизации* не будут здесь рассмотрены, так как в них не подвергается ускорению самопроизвольно идущий процесс как таковой. (Независимо от этого их можно, конечно, включить в число каталитических процессов при более широком понимании катализа). Мы не хотим этим сказать, что не следует затрагивать обширной области фотохимии с ее весьма ценными для гомогенного катализа толкованиями явлений. В тех случаях, где вещества ускоряют *темновую реакцию*, т. е. самопроизвольно идущую вторичную реакцию, следующую за возбуждением под действием световых лучей, наличие катализа в более узком смысле слова можно считать несомненным.

Что касается до *разделения изучаемой области на отделы*, то наиболее обычным или целесообразным будет деление с точки зрения агрегатных состояний или фаз. Реакции, в которых катализатор и субстраты находятся в общей фазе, мы будем называть *гомогенным катализом*. Из них рассмотрим в первую очередь случаи *газового катализа* как наиболее ясные, затем — реакции в жидкой фазе, т. е. *явления катализа в растворах*, поскольку мы обыкновенно имеем дело с многокомпонентными системами. Случаи гомогенного катализа в твердой фазе неизвестны. На втором месте находятся реакции *гетерогенного катализа* на поверхностях раздела фаз; в заключение мы рассмотрим вкратце промежуточную форму катализа — *микроретерогенный катализ*.

Мы проводим такое феноменологическое деление материала потому, что различие молекулярно-кинетических условий в газах, жидкостях, на границах фаз и в коллоидах довольно резко изменяет картину протекания каталитических реакций. Те положения, которые стали основными для всей области катализа, должны быть разобраны в применении к отдельным его формам, для которых они и были установлены в наиболее ясном виде. Так, например, рассматриваемые применительно к газам законы цепных реакций приложимы также и к растворам, разбираемые в приложении к растворам различные случаи влияния активности *mutatis mutandis* действительны и для гетерогенного катализа, а особенно изученные для последней области энергетические отношения — для любых форм катализа.

ГОМОГЕННЫЙ ГАЗОВЫЙ КАТАЛИЗ

Предварительные замечания

Подобно тому, как некогда химическая статика, — химическая кинетика выбирает область гомогенных газовых реакций в качестве объекта, на котором она может в наиболее чистой форме развивать свои основные положения. С катализом естественным образом дело обстоит так же. Нигде мы не можем получить столь точных данных о соотношении между концентрациями и физически измеримыми величинами (уравнение состояния), о возможностях взаимодействия молекул (кинетическая теория газов), а главным образом — о распределении энергии, как в области однородного газа. Всюду, где участвуют конденсированные фазы, а также во всех других формах катализа возникают затрудняющие рассмотрение специфически каталитического материала усложнения, которые стоят в связи с взаимодействием соседних молекул, с новыми трудно выражаемыми степенями свободы, с сольватацией, с топохимическим и другими влияниями.

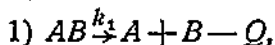
Сколько нибудь свободные от гипотез суждения об условиях и характере каталитической реакции мы можем высказать, главным образом, в применении к гомогенному газовому катализу. Замечательно, что уже здесь в простейшей системе в понятии „катализа“ объединяются весьма разнообразные явления. Уже среди реакций гомогенного газового катализа мы познакомимся с целым рядом различных его типов, для которых влияние на скорость реакции осуществляется разными путями.

А. Простые газовые реакции

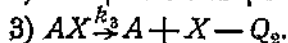
Катализ с помощью промежуточных реакций

С химической точки зрения простейшей формой катализа была бы такая, которая осуществляется через промежуточные реакции. Это значит, что при участии катализатора образуется новый промежуточный вид молекул, представляющий собою промежуточную стадию реакции, которая в дальнейшем образует конечный продукт и катализатор в первоначальном его виде. Ускорение реакции, идущей таким путем, имеет место при условии, что скорость ряда частных реакций будет больше, чем скорость простой реакции без катализатора. Так как из ряда последовательных реакций общую скорость определяет наиболее медленно идущая, то каждая из них должна идти быстрее, чем некатализируемая реакция.

К. Ф. Herzfeld (21) теоретически разбирает для наиболее простых случаев условия, при которых это выполняется. Рассмотрим мономолекулярную реакцию разложения, идущую по схеме



где Q представляет собою тепловой эффект реакции. Пусть она катализируется при помощи X :



Скорость реакции, идущей без катализатора, выразится таким образом:

$$\dot{v}_1 = k_1[AB].$$

Для обеих промежуточных стадий каталитической реакции получим соответственно:

$$\begin{aligned} v_2 &= k_2[AB] \cdot [X], \\ v_3 &= k_3[AX]. \end{aligned}$$

В состоянии равновесия AX образуется с такою же скоростью, как и потребляется (см. стр. 10), так что $v_2 = v_3$. Обозначая общее количество катализатора, содержащее свободные и связанные молекулы его через $[X'] = [X] + [AX]$, мы имеем:

$$[AX] = \frac{k_2[AB]}{k_3 + k_2[AB]}[X'].$$

Отсюда скорость каталитической реакции равняется:

$$v_3 = \frac{k_2 k_3[AB] \cdot [X']}{k_3 + k_2[AB]}.$$

Мы получаем в первую очередь следующий важный вывод: *при катализе с помощью промежуточных реакций скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора*. Что же касается до зависимости от концентрации субстрата, то здесь возможны два случая (если не принимать во внимание промежуточных случаев): $k_3 \gg k_2[AB]$, т. е. реакция 2-ая определяет скорость; тогда, приблизительно,

$$v_3 = k_2[AB] \cdot [X'].$$

Или, наоборот, $k_3 \ll k_2[AB]$; тогда промежуточное соединение $[AX]$ накапливается до тех пор, пока весь катализатор не будет связан субстратом. Дальнейшее увеличение концентрации $[AB]$, естественно, уже не влияет на скорость реакции. Это выражается и уравнением; теперь мы имеем:

$$v_3 = k_3[X'].$$

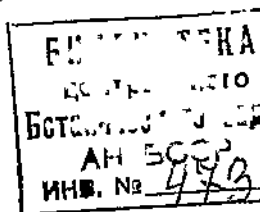
Согласно учению о химической кинетике, мы можем выразить k в виде функции температуры следующим образом:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-Q_1/RT},$$

$$k_2 = Z \cdot e^{-q_1/RT}$$

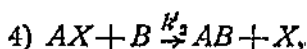
$$k_3 = k_0 \cdot e^{-Q_3/RT}$$

Z — означает здесь число столкновений согласно кинетической теории газов, k_0 — независимый от температуры фактор мономолекулярной газовой реакции, который в большинстве случаев по порядку своей величины отвечает внутримолекулярной частоте [Polanyi и Wigner (22)]. Если мы теперь рассмотрим только что приведенный случай, когда почти весь катализатор связан, то увидим, что $[X']$ и $[AB]$ — величины одинакового порядка, и поэтому ускорение ($v_3 > v_1$) будет иметь место только тогда, когда $Q > Q_2$. Это отвечает известному уже представлению, что катализатор делает возможным такое направление реакции (через AX), которое ведет к более низкой величине энергии активирования. Herzfeld показывает, что ускорение будет наибольшим тогда, когда $Q = 2Q_2$. Он сравнивает это с тем случаем, когда необходимо вскарабкаться на стену. Это удастся лучше всего, когда как раз на середине высоты стены имеется ступенька, так как только тогда ни один из двух шагов не будет чрезмерно большим. (С первого взгляда это, казалось бы, не соответствует случаю полностью связанного катализатора, так как из уравнения наибольшее ускорение получается если $Q_2 = 0$; однако, в таком случае не выполнялось бы



условие $k_3 \ll k_2[AB]$, т. е. вторая ступень была бы слишком высокой, поэтому наиболее благоприятным является компромисс с серединным положением ступени).

Несколько более строгое рассмотрение вопроса должно привести к возможности обратного reagирования промежуточного продукта при слишком медленном течении обратной реакции. Если мы прибавим к реакциям Herzfeld'a еще такую



то получим уравнение:

$$v_3 = \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot [AB] \cdot [X']}{k_3 + k_2'[B] + k_2[AB]}.$$

Его смысл остается тем же, что и прежде, если только не наступило сколько-нибудь заметной обратной реакции. Как только она становится значительной, т. е. более быстрой, чем образование промежуточного продукта, мы имеем дело с специальным случаем, который рассмотрим особо, так как он имеет место в действительности. Вышеуказанное условие обозначает, что, как бы велико ни было k_3 , никогда много катализатора не будет связано в виде AX . Таким образом мы можем считать, что $k_2'[B] \gg k_2[AB]$ и поэтому $[X] = [X']$.

Отсюда следует, что

$$v_3 = \frac{k_2 \cdot k_3 [AB] \cdot [X]}{k_2'[B] + k_3}.$$

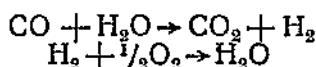
Этой формулой нам придется еще пользоваться.

Кроме диссоциации $AB \rightarrow A + B$ Herzfeld рассмотрел также и реакцию обмена $AB + C \rightarrow AC + B$ и пришел к аналогичным выводам. Его теорией о последовательном катализе с помощью двух веществ мы займемся еще в другом месте.

Если мы зададим себе теперь вопрос о том, насколько отвечает действительности с экспериментальной точки зрения столь простой и ясный механизм каталитического ускорения реакции, то должны с изумлением констатировать, что *гомогенных газовых реакций такого типа почти не существует* [Hinshelwood (23)]! Это происходит, повидимому, потому, что редко можно найти для данной реакции такое третье вещество, которое, с одной стороны, образовало бы с одним из субстратов промежуточное соединение, а, с другой—доставляло бы как раз нужный уровень энергии. Гораздо вероятнее это в растворах, где вследствие влияния растворителя энергетические уровни менее резки, и где растворитель, как диполь, гораздо легче может образовать тройные соединения с реагирующими веществами. Таким образом этот вид катализа имеет значение преимущественно для области водных растворов (см. стр. 50 и след.).

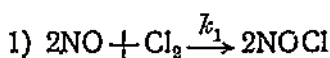
Второй решающей причиной столь редкого возникновения простого катализа при помощи промежуточных реакций в газах по схеме Herzfeld'a является то обстоятельство, что вообще только весьма немногие газовые реакции протекают согласно простым схемам, приведенным на стр. 9. Эти случаи следует рассматривать скорее как весьма много разъясняющие, но редкие исключения, в то время как большинство газовых реакций протекают как *ценные реакции* и поэтому дают гораздо более запутанную картину действия в них катализатора. Мы часто будем встречаться с катализом при помощи промежуточных реакций при рассмотрении таких цепей (см. стр. 29). Причисляемое Hinshelwood'ом (23) к числу

простых случаев катализа с помощью промежуточных реакций индуцированное сгорание CO в водяном газе

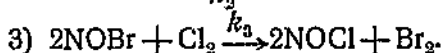
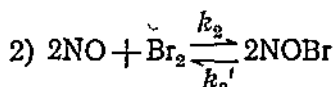


в конечном итоге также представляет собою цепную реакцию (см. стр. 29 и 31).

Типичным случаем описываемого здесь вида катализа, насколько мы можем судить в настоящий момент, является изученное А. v. Kiss'ом (24) *каталитическое образование нитрозилхлорида с помощью брома или двуокиси азота*. Реакция без катализатора:



формально представляет собою реакцию третьего порядка. То обстоятельство, что она по Trautz'у (25) протекает через две бимолекулярные стадии с образованием NOCl_2 , для последующего не имеет значения. Реакция, катализируемая парами брома, протекает (пока еще предположительно) следующим образом:



(Образования промежуточного соединения BrCl нельзя допустить, так как оно, насколько известно, не существует, а кинетика реакции также не дает указаний на него). Таким образом здесь идет речь о реакции присоединения, т. е. о случае, который мы в предшествующем теоретически не разбирали. Однако принципиально не будет никакой разницы, если мы в расширенной схеме Herzfeld'a k_3 заменим на $k_3 [\text{Cl}_2]$. Складывая выражения для реакции с катализатором и без него (обе имеют измеримые скорости), мы получаем аналогично тому, что имело место на стр. 18

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] + \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{Br}_2]}{k_2' + k_3 [\text{Cl}_2]}$$

При этом можно различить следующие случаи: если $k_3 [\text{Cl}_2] \gg k_2'$, то в этом случае реакция 2-я определяет скорость катализируемой реакции согласно уравнению:

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] + k_2 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]$$

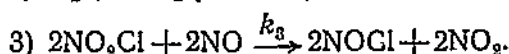
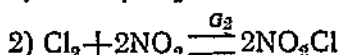
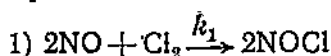
Однако, вычисляемое при таком допущении k_2 не остаётся постоянным в отдельных опытах; с другой стороны, ускорение в этом случае должно получиться гораздо больше, чем это следует из измерений, так как реакция 2-я по Trautz'у и Dalal'ю (26) протекает в 100 раз быстрее, чем реакция 1-я.

Поэтому действительности должен отвечать другой случай, именно, когда $k_3 [\text{Cl}_2] \ll k_2'$. Здесь только незначительная часть участвующего в равновесии NOBr реагирует по уравнению 3-му; полагая, что $k_2/k_2' = G_2$ (константа равновесия), мы получим:

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] + k_2 \cdot G_2 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{Br}_2]$$

Если подставить вместо k_1 найденную из опыта величину, то константа k_3G_2 действительно оказывается постоянной; этим самым реакция истолковывается в смысле только что приведенной схемы.

Совершенно так же можно истолковать каталитическое действие NO_2 на рассматриваемую реакцию:



Здесь k_3G_2 также имеет вполне постоянное значение.

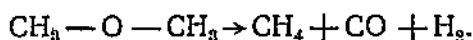
Катализ с помощью местного активирования

Только в самое последнее время изучен класс каталитических реакций, которые не очень отличаются от только что разобранных схем, хотя быть может нет нужды выражать их при помощи промежуточных реакций; энергетические взаимоотношения в них также значительно яснее. Мы имеем в виду открытое и Glass'ом и Hinshelwood'ом (27), а более полно изученные Clusius'ом и Hinshelwood'ом (28), *каталитическое и вместе с тем направляющее действие галоидов и галогенидов на разложение простых эфиров и ацетальдегида*. В отсутствие катализатора имеют место следующие реакции распада:

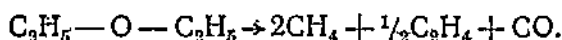
Для диизопропилового эфира



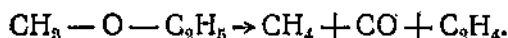
Для диметилового эфира



Для диэтилового эфира



Для метилэтилового эфира



Все эти реакции представляют собою мономолекулярные газовые реакции, подчиняющиеся при нормальном давлении схеме Lindemann'a; это означает, что в равновесии всегда имеется некоторое число молекул с несколько большим запасом энергии. Большинство из них дезактивируется благодаря столкновениям, и только небольшая часть вступает в реакцию. При более низких давлениях реакции становятся бимолекулярными, так как в этих условиях наименее значительной становится скорость бимолекулярного активирования, и поэтому она определяет скорость всего процесса (см. стр. 9). При том предельном давлении, при котором вычисляемая скорость активирования должна стать равной измеряемой скорости реакции, можно по уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Z \cdot \left(\frac{q}{RT}\right)^{\left(\frac{n}{2}-1\right)}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} \cdot e^{-q/RT} \cdot c$$

[где Z — число столкновений, а q — теплота активирования; ср. Hinshelwood (12)] вычислить число n степеней свободы. При этом оказывается, что число степеней свободы (поступательное движение, вращение и

особенно колебание), между которыми должна распределиться теплота активирования для того, чтобы в достаточной степени ослабить подлежащие разрыву связи, весьма велико (от 9 по 26). Эти реакции распада идут таким образом, что целая молекула до тех пор поглощает энергию с равномерным ее распределением, пока не разорвется наименее прочная связь. Благодаря этому требуется значительный приток энергии, и распад начинается только при очень высокой температуре (550° в случае изопропилового эфира).

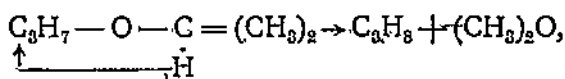
Все указанные эфиры распадаются при значительно более низкой температуре, если вводить в газовое пространство следующие вещества (цифры обозначают относительное действие прибавляемых веществ):

иод	100
изопропилиодид	70
этилиодид	40
метилиодид	30
бромистый водород	20
изопропилбромид	5
этилбромид	4
дибромацетилен	3
(хлориды)	0)

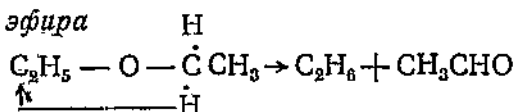
Удалось установить, что действие их следует отнести за счет образующегося при разложении катализаторов *свободного галоида*. Поэтому следующие опыты были проведены с парами иода.

Каталитический распад начинается не только при значительно пониженной температуре (при 400° для пропилового эфира); оно идет также в совершенно ином направлении, напр.:

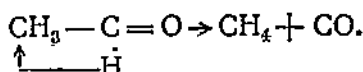
для диизопропилового эфира



для этилового эфира



и далее



Как можно видеть, в этом случае реакция начинается в другом месте молекулы, а именно, всегда связанный с кислородом углерод теряет свой водород. Эти реакции бимолекулярны, т. е. их скорости пропорциональны произведениям из концентраций катализатора и эфира. Кроме того, судя по их скоростям, они совершаются тотчас же после каждого столкновения, при котором оба партнера обладают сравнительно незначительной энергией активирования и притом только по двум степеням свободы (поступательное движение).

Субстрат	q в к-кал	
	без катализа- тора	с катализа- тором
Диметиловый эфир . .	65	катализа нет
Метилэтилов. эфир . .	47	38
Диэтиловый эфир . .	53	34
Диизопропил. эфир . .	60,5	28,5
Ацетальдегид	(бимол.) 45,5	32,5

Смысл этих данных доста-

точно ясен. Разрывающаяся при катализе связь сама по себе прочнее с кинетической точки зрения, чем разрывающаяся при самопроизвольной реакции. Поэтому при расщеплении

всей молекулы (спонтанная реакция) последняя связь гораздо чаще получает критическую энергию, и при этом наступает образование СО. При столкновении с иодом вследствие некоторого специфического взаимодействия (химического или резонансного) могущая быть использованной энергия постоянно (вплоть до некоторого „пространственного фактора“, мало отличающегося от единицы) направляется к степени свободы, являющейся критической для смещения водорода, так что эта связь разрывается раньше, чем другие (менее прочные) связи частично могли бы поглотить энергию. Поэтому для подобных реакций нужно меньше энергии, а температура реакции при одинаковых скоростях может быть также более низкой.

Можно также сказать, что в комплексе эфир-иод, возникшем благодаря столкновению молекул, распадающаяся в данный момент связь является наименее прочной. В этом смысле, быть может, возможно было бы говорить и здесь о катализе с помощью промежуточных реакций. Однако, поскольку вполне вероятно, что такой комплекс реагирует еще в течение самого столкновения, это не является целесообразным. Во всяком случае эти простые явления бросают ясный свет также и на механизм катализа с помощью промежуточных реакций в собственном смысле этого слова, при котором промежуточные вещества с своей стороны нуждаются еще и в теплотах активирования. Весьма вероятно, что здесь имеет место некоторый сдвиг в прочностях связей вследствие деформации в том смысле, что теперь для их разрыва становятся достаточными менее значительные теплоты активирования (см. $Q > Q_0$ Herzfeld'a на стр. 17).

Катализ с помощью переноса энергии

Еще дальше от теории промежуточных химических соединений отстоят явления, в которых ускорение осуществляется исключительно переносом энергии с катализатора на субстрат.

Самым обычным примером этого рода процессов может служить фотокатализ или сенсibilизация. Мы исключаем это явление из нашего рассмотрения потому, что в нем нет ускорения идущей уже реакции, а благодаря притоку свободной энергии через сенсibilизатор принудительным порядком осуществляется совсем иная по характеру реакция. Казалось естественным перенести такую точку зрения перехода энергии активации с катализатора на субстрат и на катализ самопроизвольно идущих термических реакций [см. напр. Miyamoto (29)]. При этом часто упускают из вида, что такой процесс перехода должен быть принципиально *обратимым*, т. е. избирательному активированию посредством катализатора должно противопоставляться и дезактивирование для того, чтобы равновесие между активными и неактивными молекулами не зависело от прибавления посторонних веществ в реакцию.

Отсюда следует, что катализ переносом энергии заранее *исключается* для таких реакций, в которых предварительное равновесие в распределении энергии не изменяется, т. е. *мономолекулярных реакций линдемановского типа* (см. стр. 20)

От этого типа имеются отклонения в двух направлениях. С одной стороны, продолжительность активного состояния („time lag“ между активированием и реакцией) может быть столь малой, что каждая пара активированных молекул реагирует тотчас же. Это случай бимолекулярных реакций простых молекул, как, например, HJ или CH_3CHO . Скорость активирования оказывает здесь решающее влияние; однако только такие активирующие столкновения, в которых участвуют две молекулы субстрата, дают нужный результат; если же только одна молекула субстрата сталкивается с молекулой катализатора, то происходящее благодаря этому некоторое добавочное активирование, хотя и повышает скорость установления энергетического

равновесия, но не для бимолекулярной реакции. Таким образом к бимолекулярным реакциям типа распада иодистоводородной кислоты не применим катализ с помощью переноса энергии.

Другое отклонение от механизма Lindemann'a состоит в том, что хотя продолжительность жизни активной молекулы и остается конечной величиной, но при малых концентрациях время между активирующими и деактивирующими столкновениями становится еще более продолжительным, так что активные молекулы могут прореагировать. Благодаря этому равновесие нарушается чувствительным образом, пока в конце концов скорость активирования не становится снова определяющей. Таков случай мономолекулярных реакций, становящихся при малых давлениях бимолекулярными, как, например, распад органических молекул в парообразной фазе. Так как в этом случае должна активироваться только одна молекула субстрата, то легко представить себе, что активирующие столкновения с другими газами вызывают катализ переносом энергии.

Hinshelwood и Askey (30, 31) наблюдали такой случай в действительности. При термическом разложении диметилового эфира, которое представляет собою мономолекулярную реакцию, бросается в глаза, что скорость этой реакции при давлении ниже 400 мм понижается, так как скорость активирования приобретает решающее значение; однако при этом в пределах отдельных опытов сохраняется общий характер процесса, как реакции первого порядка по отношению к эфиру. Активирование соударением молекул эфира при низких давлениях заставляло бы ожидать наличия реакции второго порядка по отношению к эфиру, но тогда должна отпасть константа реакции первого порядка. На рисунке 2 это видно по увеличению времени, потребного для разложения 25% вещества (сплошная кривая).

Это явление можно объяснить только таким образом, что в активировании играют известную роль также и соударения с одним из продуктов реакции, так что этим может быть заменена вторая молекула эфира. Опыты с прибавлением различных газов обнаруживают, что водород оказывает такое же действие: прибавление более чем 300 мм водорода препятствует даже и при небольших давлениях отклонению константы и заставляет ее оставаться на нормальной высоте, которой она достигает при высоких начальных давлениях (крестики на рис. 2). Замечательно, что гелий, напротив, не вызывает такого катализа так же, как азот или двуокись углерода (последняя слегка замедляет реакцию); окись углерода катализирует в два заметной степени.

Подобные же отношения обнаруживает также изопропиловый альдегид (31), как это показывают времена полураспада, приведенные в прилагаемой таблице.

По Glass'у и Hinshelwood'у водород (32) оказывает такое же каталитическое действие на разложение эфиров: метилэтилового, диэтилового, норм. дипропилового, диизопропилового и метилизопропилового. Для последнего соединения, которое распадается по уравнению

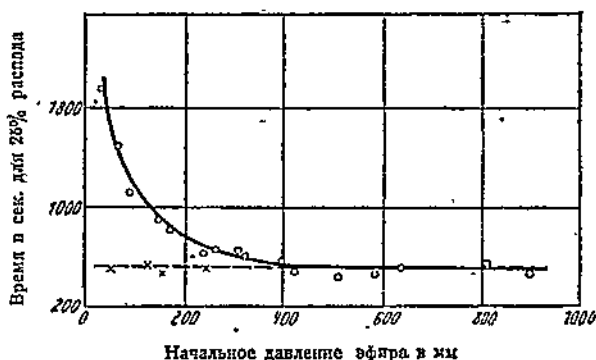
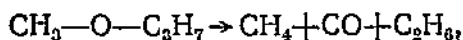


Рис. 2. Время четверти распада диметилового эфира по Hinshelwood'у и Askey.
— без водорода; ---- с прибавлением водорода

характер реакции первого порядка очевидно не может быть обусловлен присутствием водорода; опыты с прибавлением посторонних веществ по-

казали, что активизирующие столкновения могут вызвать и молекулы этана.

Следует отметить еще два факта. Во-первых, в этом виде катализа имеется при высоких давлениях *верхний предел* скорости, отвечающий скорости реакции без катализатора (так в вышепри-

Начальн. давлен. альдегида	Начальн. давлен. водорода	Время полураспада
271	0	9' 12"
130	0	10' 45"
40	0	14' 22"
287	407	10' 00"
40	211	10' 22"
46	402	9' 12"
45	610	9' 45"

веденной таблице нет различия в скоростях при 400 и 600 мм водорода). Во-вторых, этот вид катализа фактически ограничивается такими реакциями, для которых наблюдается область падения скоростей вследствие того, что уже активация начинает определять скорость реакции. На распад *ацетальдегида*, представляющий собою обычную бимолекулярную реакцию, водород не оказывает никакого действия (если не считать побочных реакций другого рода) (31).

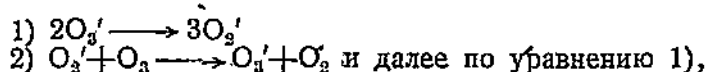
Hinshelwood и Askew (30) рассматривают вопрос, откуда берется *специфическая способность водорода* переносить энергию с продуктов реакции на эфир. Прежде всего его молекула движется быстрее других и поэтому *ceteris paribus* может дать в четыре раза больше столкновений, чем молекула азота. Недействительный гелий, который в этом отношении ближе всего к водороду, имеет в своем распоряжении всего три степени свободы для переноса энергии по сравнению с пятью у водорода. Так как оба эти преимущества количественно, по видимому, все же не объясняют превосходства водорода, то авторы считают возможным допустить некоторое специфическое накопление энергии на молекуле эфира, получаемое из многих ударов водорода. По отношению к особому положению этана следует иметь в виду также некоторые специфические явления резонанса (см. стр. 32 и след.).

В области неорганической химии, если судить по краткому сообщению Schumacher'a и Sprenger'a (33), также имеется подобный случай в виде распада полученного ими *нитрилхлорида* NO_2Cl . Последний также распадается по уравнению реакции первого порядка с постепенно повышающейся вместе с начальным (общим) давлением константой, что может объясняться активированием продуктами реакции. Подобно последним, но несколько слабее действует прибавление азота или кислорода. Здесь проявляется снова особое положение водорода подобным же образом, как и при распаде эфира.

Условия возникновения цепных реакций

Катализ с помощью промежуточных реакций или локализованного активирования мы выше понимали таким образом, что простая медленно идущая реакция заменяется простою более быстро идущей реакцией. Однако можно предвидеть и такой случай катализа, когда вновь возникающая реакция хотя сама по себе идет и медленнее, но ведет к образованию таких продуктов, которые в свою очередь могут служить причиной новых реакций такого же рода, так что вместо *одной* реакции получается целый ряд реакций; этот случай носит название *цепной реакции*. С примерами такого рода явлений мы скоро познакомимся. Другая возможность состояла бы в том, что та же самая реакция стала цепной вследствие

прибавления некоторого вещества, так как благодаря этому возникли бы второй, третий и т. д. члены цепи, благодаря особому переносу энергии с конца первой на начало следующей единичной реакции. Riesenfeld и Wasmuth (34), как мы увидим (стр. 33), объяснили гомогенный распад озона — реакцию второго порядка, как цепь:



найденное же ими ускорение при помощи посторонних газов — как некоторое специфическое участие этих газов в реакции 2-й. В настоящее время Schumacher и Sprenger (35) указывают, что это предположение о существовании энергетической цепи не вытекает непосредственно из измерений, и стараются объяснить ускорение иначе. В виде предположения они прибегают к разобранной выше схеме, считая, что цепная реакция идет не сама по себе, а *только лишь* в присутствии посторонних газов, которые приводят возбужденную молекулу кислорода O_2' в такое состояние, что она может возбудить молекулу O_3 . Это предположение пока, конечно, остается недоказанным, и решение вопроса зависит от дальнейших опытов.

Однако об этом превращении в цепную реакцию следует упомянуть как об одной из мыслимых форм гомогенного катализа в случае простой по своей природе реакции. Дальнейшее см. на стр. 33.

Отрицательный катализ

Среди газовых реакций, повидимому, почти невозможно найти примеров для простейших схем отрицательного катализа — таких, например, как устранение катализатора или одного из партнеров реакции посредством замедляющего вещества [Rideal (36)]. Это объясняется тем, что в газообразной системе, которая легко поддается обследованию, такие влияния были бы без труда обнаружены, и пришлось бы говорить уже не о „катализе“, а об изменении реагирующей системы. При рассмотрении же явлений катализа в растворах и в гетерогенных системах нам придется встречаться с такой схемой.

Объяснением отрицательного катализа для простых газовых реакций могло бы служить только предположение о существовании *специфического дезактивирования*. Уже заранее ясно, что такое предположение подлежит тем же ограничениям, как и положительный катализ посредством активирования. Отрицательный катализатор точно так же не может смещать равновесия между простыми и активированными молекулами, а так как в случае термических реакций определяющим фактором всегда является равновесие или скорость активирования, но не скорость дезактивирования сама по себе (см. стр. 20), то *термические реакции таким путем не могут быть замедлены* (цепные реакции отсюда исключаются; см. стр. 41).

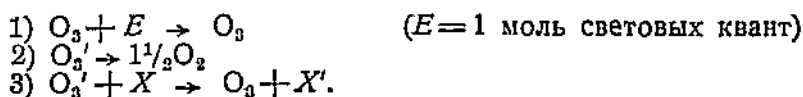
Напротив, торможение возможно в тех случаях, когда энергия активирования *не термического происхождения*, т. е. возникает не вследствие соударений молекул. В таких случаях вполне допустимо дезактивирование посредством столкновений с нарушенном стационарном состоянии (которое теперь уже не является равновесием) и, вследствие этого, торможение реакции. Такие условия встречаются при реакциях, которые вызываются действием электрической энергии и в особенности света. В последнем случае мы будем говорить о *фотодесенсibilизации* (цепные реакции здесь также не имеются в виду).

Мы рассмотрим только два примера применения этой схемы. Один из них представляет собою изученное Г. Кистяковским (37) *торможение*

фотохимического распада озона прибавлением „инертных“ газов. Скорость реакции выражается так:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k \cdot J_{\text{abs}} \cdot [O_3]^{1/2}}{[O_2] + 0,8[CO_2] + 0,28[N_2] + 0,13[He]}$$

J_{abs} — поглощенное количество света. Форма числителя, который является довольно неточным и эмпирически передает дальнейшее течение реакции возбужденной молекулы озона, не следует придавать никакого значения. Форма же знаменателя показывает, что реакция может быть выражена следующей схемой:

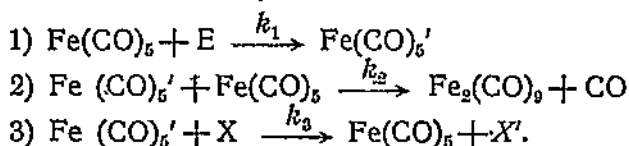


Реакция 3-я, в которой прибавленные посторонние газы X , т. е. кислород и др., отнимают энергию от готовой к реакции молекулы O_3^* , конкурирует при этом с реакцией 2-й и вызывает торможение. Если такое толкование правильно, то следует ожидать, что последовательность в ряду замедляющих способностей газов, или, иначе говоря, коэффициентов в знаменателе уравнения скорости, будет определяться готовностью прибавляемых газов воспринять энергию возбуждения. И действительно Кистяковский показывает, что при погашении резонансной флуоресценции паров иода (Oldenberg) различными газами наблюдается та же последовательность, и что величины ионизационных потенциалов соответствующих молекул располагаются в обратном порядке:

	O ₂	N ₂	He
Коэффициент торможения	1	0,28	0,13
Ионизационный потенциал в вольтах (из Ландольта-Бернштейна)	15	17	25

Конечно, это только лишь весьма грубое сравнение, так как вероятность перехода энергии зависит от состояний *обеих* молекул и в конечном итоге представляет собою явление резонанса [Kallmann и London (38)]. Мы пользуемся им однако для того, чтобы отметить, что самые представления являются рациональными.

Фотохимический распад пентакарбонила железа подчиняется, по Eyrer'у (39), совершенно таким же закономерностям. Механизм его таков:



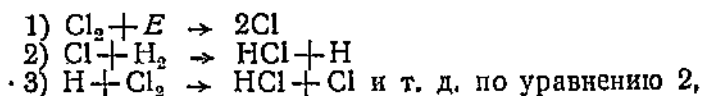
Ему соответствует уравнение:

$$\frac{-d[Fe(CO)_5]}{dt} = \frac{k_1 \cdot J_{\text{abs}}}{1 + k_3/k_2 \cdot \frac{[X]}{[Fe(CO)_5]}}$$

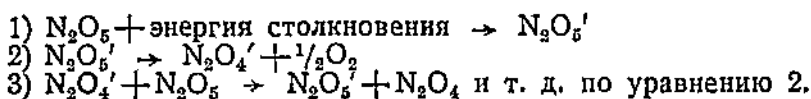
Замедление реакции, выражаемое отношением k_3/k_2 , в данном случае значительно для водорода, менее значительно для окиси углерода и азота и не заметно для двуокиси углерода и аргона.

Б. Цепные реакции

Мы уже имели случай отметить, что возможность катализа, положительного или отрицательного — безразлично, гораздо скорее возникает в цепной реакции, чем в простой. Под цепными реакциями мы понимаем такие, в результате которых наряду с конечным продуктом всегда образуется активированное исходное вещество или нестойкое промежуточное соединение. Благодаря этому реакция тотчас же снова повторяется и т. д., так что за однократным (термическим или фотохимическим) активированием следует целая цепь единичных процессов. Цепь может быть материальной, как напр.



или энергетической:



(Примеры взяты вне зависимости от того, доказаны эти схемы фактами или нет). Катализатор может оказывать на начало такой цепи ускоряющее или замедляющее действие, влияя таким образом на все последующие отдельные реакции („звенья цепи“); кроме того он может положительно или отрицательно катализировать отдельные звенья цепи как таковые. Возможности здесь таким образом умножаются. Сюда же следует отнести также еще одно обстоятельство: для того, чтобы, начавшись с одного элементарного акта, цепь не распространилась по всей системе, и не произошло бы взрыва, она должна где-нибудь закончиться, напр., такой реакцией:



При этом возникают новые возможности для катализа. Он может посредством побочной реакции оборвать цепь раньше времени (торможение); он может также и замедлить этот разрыв, т. е. удлинить цепь (ускорение). Каким образом эти влияния осуществляются в различных случаях, будет разобрано в последующем изложении.

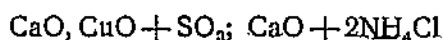
1. Положительный цепной катализ

Катализ с помощью следов вещества

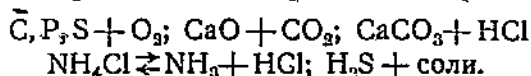
Прежде всего следует уделить внимание общеизвестному, но трудно и далеко не во всех случаях понятному явлению, которое состоит в том, что многие реакции только тогда достигают своей „нормальной“ скорости, когда налицо имеется *некоторое минимальное количество постороннего вещества*, особенно воды. Если увеличить количество такого катализатора, то скорость реакции не повышается. Весьма вероятно, что эти явления в большинстве случаев могут быть разъяснены, как известный вид цепного катализа.

Из большого количества этих трудно поддающихся исследованию случаев необходимо выделить такие, которые не возбуждают никаких сомнений, для того чтобы выяснить, в какой мере мы имеем дело с общим явлением. Hinshelwood (23) отмечает, что он с этой целью просмотрел критически целый ряд из 87 исследований, в которых наблюдалось прекращение реакций при чрезвычайно тщательном высушивании веществ. Так как самая сводка при этом не приводится, мы сообщаем вместо нее сводку, которую дает Traut (40).

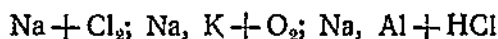
Реакции между твердыми веществами:



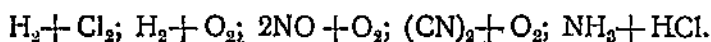
Реакции между твердыми и газообразными веществами:



Реакции между металлом и газом:



Газовые реакции:



По Hinshelwood'у (23), все реакции, протекающие в двух фазах, могут быть легко истолкованы с помощью явлений адсорбции и поэтому не дают никаких указаний на принципиальную роль воды; их можно только условно отнести к разбираемому вопросу. Из числа чистых газовых реакций, по Hinshelwood'у, остаются в качестве несомненных случаев только реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ и $2\text{NO} + \text{O}_2$, хотя вторая может, повидимому, идти и в отсутствие воды (см. ниже). Из этого Hinshelwood заключает, что принципиальное существование некаталитических газовых реакций не должно подвергаться сомнению. В пользу этого далее говорит тот факт, что скорость многих реакций является *воспроизводимой*, а часто может быть также теоретически *предсказана*; и то и другое имеет место также в случаях неодинакового высушивания реагирующих веществ. Кроме этого, если бы в реакции необходимо должны были участвовать примешанные загрязнения, то порядок реакции был бы на единицу выше, чем это находят из опыта.

И все же катализ с помощью следов сам по себе достаточно значительное явление, и наблюдавшиеся случаи заслуживают рассмотрения, при чем их следует умножить еще некоторым числом примеров. Рассматривая гомогенный цепной катализ с различных точек зрения, следует также обсудить попытки применения его к этим явлениям.

Влияние полного высушивания посредством фосфорного ангидрида было обследовано Baker'ом (41) на 27 реакциях. Эти опыты были повторены Трапп'ом большей частью с помощью новейших методов исследования. Baker нашел, что побурение *смеси окиси азота с кислородом* наступает только в присутствии воды. Випер (42) не мог воспроизвести это наблюдение. Он указывает, что эта реакция имеет отрицательный температурный коэффициент и вследствие этого, по его опытам, проходит в 60 раз быстрее, чем при комнатной температуре, при температуре жидкого воздуха, где осушение по меньшей мере столь же полно, как при действии фосфорного ангидрида. Таким образом этот случай больше уже не может считаться несомненным.

Смесь хлора с водородом после сушения пятиокисью фосфора в течение 4 дней, по Baker'у, на солнечном свету реагирует только на три четверти, по Трапп'у же не реагирует вовсе. Это явление было исследовано Соehn'ом и Трапп'ом (43), а позднее — с жидким воздухом как осушителем — Соehn'ом и Jung'ом (44). Они нашли, что при давлениях водяного пара ниже, чем 10^{-6} мм, реакция прекращается в присутствии видимого света с $\lambda > 3000 \text{ \AA}$, но при том же содержании воды снова начинается под влиянием ультрафиолетового света с $\lambda < 3000 \text{ \AA}$. При всех давлениях водяного пара выше этого предела она протекает с нормальной скоростью также и на видимом свету вплоть до $\lambda \approx 5400 \text{ \AA}$. Дальнейшее об этой реакции см. на стр. 32, 35, 43.

Сильным высушиванием как диссоциацию, так и реакцию образования *хлористого алюминия* мог приостановить Baker, а последний процесс — также и Трапп.

По Траппу, высушиванием можно замедлить взрыв *гремучего газа*, образование *фосгена* и *хлористого сульфурила*. При исследовании фотохимического разложения *диоксида углерода* в ультрафиолетовом свете он к удивлению обнаружил обратное отношение. Coehn и Spitta (45) объяснили это таким образом, что вода замедляет реакцию, если парциальное давление ее пара выше известного оптимума; если же оно ниже, как в этом случае, то вода действует ускоряюще.

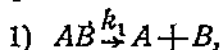
Dixon (46) открыл, что для зажигания смеси окиси углерода с кислородом необходимо присутствие воды или образующих воду гидридов (самого водорода, эфира, пентана, хлористого водорода, сероводорода), и что начальная [а по опытам Berthelot и Vieille (47) — также и конечная] скорость распространения взрывной волны возрастает с повышением давления водяного пара.

Каталитическое образование *хлористого нитрозила* под влиянием брома (стр. 19), но не под влиянием NO_2 по v. Kiss'у (24) зависит от присутствия воды. По Bodenstein'у (48), высушивание замедляет образование *фосгена* при $200-300^\circ$ на свету.

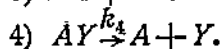
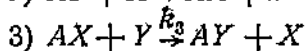
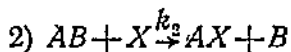
Были сделаны попытки установить общие объяснения; для всех этих сходных между собою по внешности явлений особенные надежды возлагались на дипольную природу воды [Трапп (40)]. Странно однако, что этого не удалось сделать до сих пор; быть может, мы имеем дело с весьма различными процессами. Поэтому мы будем рассматривать каждый раз в своем месте различные предположения, сделанные на этот счет, предположения, которые согласно природе соответствующих процессов в большинстве случаев относятся к области цепных реакций.

Промежуточные реакции

В качестве первой возможности ускорения цепной реакции следует упомянуть промежуточную химическую реакцию. Пользуясь схемой промежуточных реакций с двумя катализаторами, Herzfeld (21) пытается объяснить тот факт, что если реакция катализируется следами вещества, то, начиная с некоторого предельного значения концентрации, действие катализатора (воды) остается постоянным. Хотя его соображения и не имеют прямого отношения к цепным реакциям, все же их можно применить к этому классу явлений, поскольку речь идет об отдельных членах цепи. Рассмотрению подвергается здесь, как и на стр. 16, реакция разложения, которая без катализатора протекает по схеме:



а с катализатором идет таким образом:



Пользуясь рассуждениями, которые мы применяли на стр. 16, мы получаем в конечном итоге следующие предельные случаи:

а) Реакция 2-я идет быстрее всех других, реакция 4-я определяет скорость. Тогда:

$$v_4 = k_4 [Y].$$

Это означает, что в известной области скорость реакции не зависит от катализатора X , в то время как катализатор Y является в качестве постоянной примеси к соединению AB .

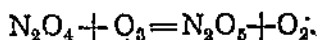
Если же $[X']$ очень мала (порог концентрации), то мы имеем другой случай:

б) Реакция 3-я — наиболее быстро идущая, реакция 2-я определяет скорость, т. е.

$$v_4 = k_2 [AB] \cdot [X'].$$

Отсюда следует, что если концентрация катализатора ниже „порога“, то скорость пропорциональна ей, оставаясь при этом пропорциональной концентрации субстрата. Таким образом можно формально выразить эффект высушивания. Позднее (стр. 35) мы увидим, что порог для него во многих случаях лежит слишком низко.

Примером кажущегося цепного катализа может служить следующий случай. По мнению Daniels'a, Wulff'a и Karger'a (49), им удалось установить, что разложение *пятиоксида азота* не идет с обычной скоростью, если прибавлением озона воспрепятствовать образованию двуоксида азота по уравнению:



Поскольку, согласно Sprenger'у (50), распад N_2O_5 , по всей вероятности, представляет собою цепную реакцию, можно было бы говорить о катализе этой цепи с помощью NO_2 . Однако Schumacher и Sprenger (51) показали, что такое утверждение неправильно. При этом случайно они натолкнулись на другой случай истинного цепного катализа с помощью промежуточных реакций, а именно — на *катализ распада озона с помощью N_2O_5* (52), который, как известно, при комнатной температуре протекает крайне медленно. В присутствии избытка N_2O_5 озон расходуется по уравнению:

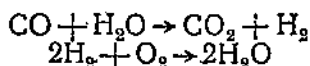
$$\frac{dx}{dt} = k [N_2O_5]^{1/2} \cdot [O_3]^{1/2} + k_1 [N_2O_5].$$

Это уравнение разъясняется следующим механизмом реакции:

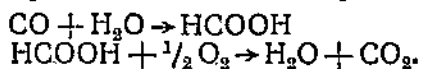
- 1) $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$
- 2) $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
- 3) $NO_3 + NO_2 \rightarrow 2NO_2 + O_2$
- 4) $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ и т. д. по уравнению 1-му.

На реакции 4-й цепь обрывается. Что эти предположения действительно правильны, следует из обстоятельства, что промежуточное соединение NO_3 действительно может быть обнаружено спектроскопически, а также из того, что относительные величины различных единичных констант приводят к правильным теплотам активирования для реакций.

Уже давно делались попытки объяснить при помощи промежуточной реакции *каталитическое действие воды на сгорание окиси углерода*, при котором „порог“ находится при 10^{-3} мм. Уже Dixon (46) представлял механизм реакции таким образом:



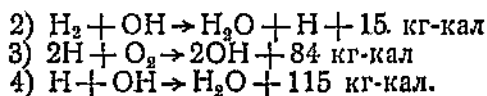
и мог действительно обнаружить водород в газах взрыва. Gramm (40) с полным основанием замечает, что его появление не является доказательным вследствие того, что во всех случаях после взрыва имеется равновесие водяного газа. Wieland (53) выдвигает согласно своей теории дегидрирования другую схему процесса с помощью промежуточной реакции:



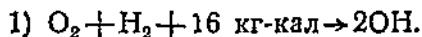
При холодном сжигании на палладиевом контакте муравьиная кислота может быть уловлена непосредственно. Согласно Тамм¹у, появление ее при температуре пламени в сколько-нибудь значительных количествах (меньше чем 10^{-8} [CO]) невероятно с точки зрения термодинамики, а потому такой механизм реакции для пламени не является доказанным.

Повидимому, только новые спектроскопические данные вместе с достаточным изучением цепных реакций дали в руках Bohnhoeffler'a и Haber'a (54) указание на правильное разрешение вопроса, состоящее в том, что здесь имеет место *цепь* с промежуточными реакциями.

В спектре нагретого водяного пара, а также в пламени гремучего газа имеется система полос, которая по своему строению и по своему отношению к изменению концентрации с несомненностью может быть приписана молекуле OH—*свободному гидроксилу*. Вполне естественно поэтому считать, что сгорание гремучего газа есть цепная реакция:



Все члены ее на основании приведенных тепловых эффектов (вычисленных из спектроскопических данных) представляют собою экзотермические процессы и поэтому могут протекать быстро. На реакции 4-й цепь обрывается. Не хватает только первичного процесса, кладущего начало цепям. В качестве такового можно принять реакцию:

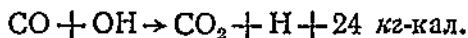


В самом деле, из скорости реакции, о которой можно судить по скорости распространения пламени, вычисляется, что первичный процесс согласно выражению

$$k = Z \cdot e^{-q/RT}$$

требует притока энергии q , приблизительно равного 16 кг-кал. На ряду с этим первичный процесс может быть выражен с равным успехом и при помощи атомов кислорода (?) или возбужденных молекул O_2 .

Принимая, аналогично сказанному, что при зажигании влажной смеси окиси углерода с кислородом в первую очередь образуются несколько молекул OH, можно следующим образом формулировать начало реакции:

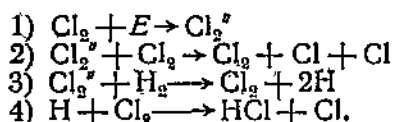


Согласно уравнению 3-му возникают новые молекулы OH, которые продолжают цепь дальше — до тех пор, пока реакция 4-я ее не прервет. Таким путем становится вполне понятной необходимость участия воды в этой реакции. Следует отметить, что существуют и другие интересные следствия из этого способа рассмотрения подобных явлений, в особенности по отношению к сгоранию углеводородов; они выходят за пределы более узкой области катализа.

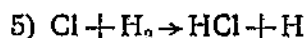
В дополнение к сказанному здесь следует отметить возможность объяснения подобным же образом, т. е. посредством промежуточной реакции, в которой участвует катализатор, — также и *каталитическое действие двуокиси азота на зажигание гремучего газа*. Так как здесь речь идет только о катализе *зажигания*, а не о катализе медленно идущей реакции, о чем только что шла речь, этот вопрос будет рассмотрен позднее (стр. 38), когда мы встретимся с теорией взрывных реакций.

В заключение следует упомянуть об интересной, но в настоящее время уже не имеющей значения, попытке Coehn'a и Jung'a (55) совершенно подобным же образом объяснить *каталитическое действие воды на соединение хлора и водорода на свету*. Авторы принимали, что в сухой.

смеси хлора и водорода, реагирующей только в ультрафиолетовом свете, и то медленно, имеют место такие реакции:

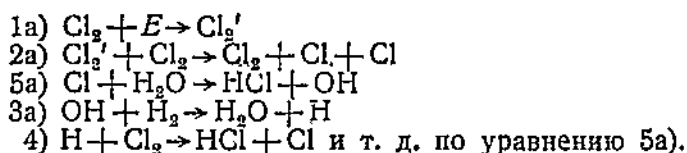


Реакция



считалась невозможной, так что цепь образоваться не могла.

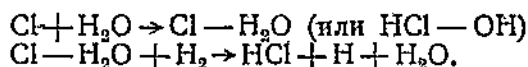
Во влажной смеси хлора и водорода, напротив, должно быть достаточным уже незначительное возбуждение при помощи видимого света (Cl_2^*), так как атомы хлора взаимодействуют с водой легче:



В этом случае уже образуется цепь.

Что касается отдельных специальных допущений, то они в настоящий момент должны вызвать серьезные сомнения. Прежде всего поглощение света приводит уже первичным образом к образованию атомов Cl. Далее — реакция 5-я вполне возможна, и поэтому большая скорость реакции во влажном газе не объясняется невозможностью безводной цепи. Наконец, реакция 5-а) протекает энергетически не легче чем 5-я.

Можно попытаться, отбросив специальный химизм этой реакции, удержать только лишь основную мысль, что вода, подобно тому, как и при реакции с окисью углерода, всякий раз *может вступать в любое отдельное звено цепи путем промежуточных реакций*. Именно в такой форме катализ с помощью воды в самое последнее время понимается Франск'ом и Rabinowitsch'ем (56). Они представляют себе, что для элементарной реакции 5-й необходим катализ с помощью воды, который можно формулировать таким образом:



Вероятнее же, что эта реакция протекает в один прием, т. е. в виде тройного удара. Весьма вероятно, что как реакция тройного удара, так и самая медленная из написанных частных реакций — эндотермическая первая, обладают меньшей теплотой активации, чем реакция сухих веществ 5-я. Вода играет здесь роль адсорбционного катализатора, который ослабляет связи у субстратов (в данном случае — у H_2) при помощи потребления валентности. Такой механизм реакции будет подробно обсуждаться в применении к гетерогенному катализу. Здесь мы также наталкиваемся на трудность (см. стр. 35), состоящую в том, что громадная скорость реакции при весьма низком пороге давления водяного пара (см. стр. 28) потребовала бы такого числа молекул воды, которое превосходит число столкновений, допускаемое кинетической теорией газов.

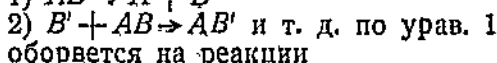
Катализ в цепных реакциях посредством резонанса

Уже при рассмотрении катализа посредством активирования в применении к простым реакциям мы видели, что в тех немногочисленных случаях (где это возможно термодинамически) напрашивается предположение о специфическом переносе энергии для того, например, чтобы объяснить

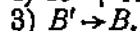
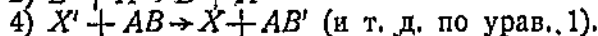
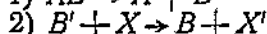
особое положение водорода [Hinshelwood и Askey (30)] и других газов [там же, а так же у Schumacher'a и Sprenger'a (51)].

По всей вероятности, еще большую роль играет этот вид катализа для цепных реакций. Для них только энергия активирования первичного процесса, т. е. первого члена цепи, образуется за счет термического равновесия; для каждой же отдельной из последующих реакций энергия активирования возникает из предыдущей таким образом, что конечный продукт этой последней активировывает начальный продукт ближайшей следующей. Для такого процесса вышеупомянутые термодинамические ограничения естественным образом отпадают, и при помощи постороннего газа может осуществиться каталитическим путем *специфический перенос энергии* с конечного продукта на новый начальный продукт.

Если, напр., цепь



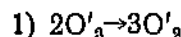
оборвется на реакции
3) $B' \rightarrow B$ (напр., на стенке сосуда или в побочном процессе), то благодаря участию постоянного газа X такая реакция разрыва цепи может быть обойдена, цепь удлинится, и скорость реакции повысится, согласно следующей схеме:



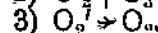
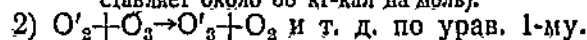
Реакционная способность X определяется вероятностью, с которой эта молекула может воспринимать энергию у B' и с которой X' (имеющее ограниченную продолжительность жизни) отдает энергию AB . В настоящее время имеется тенденция рассматривать также перенос энергии в духе волновой механики, как явление резонанса между системами $B + X'$ и $B' + X$ [Kallmann и Rosen (38)], а каталитическое действие в последнем случае называть „катализом посредством резонанса“.

Именно таким образом Riesenfeld и Wasmuth (34) объясняют распад озона по уравнению реакции второго порядка [см. также Riesenfeld и Schumacher (57)], которое ускоряется посторонними газами и которое становится заметным при малых концентрациях на ряду с реакцией первого порядка.

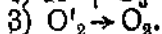
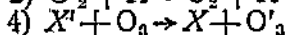
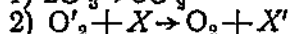
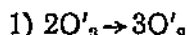
Авторы принимают существование такой цепи:



(Энергия возбуждения молекул кислорода имеет своим источником энергию активации молекул озона плюс освобождающуюся теплоту разложения и составляет около 33 кг-кал на моль).



Для каталитической реакции:



В качестве катализаторов могут действовать:

газы	CO ₂	N ₂	A	He	O ₂
относит. активность . . .	10	4	3	3	0

К допущению наличия цепной реакции приходится прибегать в этом случае потому, что абсолютная скорость реакции в 10^6 (34) или $4 \cdot 10^3$ (35) раз

больше, чем можно ожидать для простой бимолекулярной реакции согласно уравнению

$$k = Z.e^{-q/RT}.$$

Правда, Schumacher и Sprenger (35) показывают, что несоответствие может быть устранено подобно тому, как это делается при мономолекулярных реакциях, на основании предположения, что для реакции используются и другие степени свободы, кроме степеней свободы поступательного движения (в рассматриваемом случае—еще 3 „внутренних“ степени свободы).

Таким образом для *самопроизвольной* реакции цепь уже не является необходимой. Однако, мы видели ранее (см. стр. 24), что Schumacher и Sprenger и *каталитическую* реакцию объясняли таким образом, что *только* резонанс с *X* приводит к цепной реакции.

Представляется чрезвычайно заманчивым рассматривать с этой точки зрения также и *действие водяного пара*. Это вытекает из того, что, как уже указывалось на стр. 31 и дальнейших, вода участвует в каждом отдельном звене цепи. С более общей точки зрения является несущественным, происходит ли это в форме переноса энергии вращения или колебания, или же в форме настоящей химической реакции в том смысле, как указывают Coehn и Jung (55) или Franck и Rabinowitsch (56), ибо химической перегруппировке также благоприятствуют отношения резонанса между начальным и конечным состояниями. Мы коснемся этого позже—при обсуждении гетерогенного катализа (см. ч. II).

Kornfeld (58) произвела расчет, который должен показать имеется ли такая возможность. Продолжительность существования каждой отдельной цепи составляет, согласно непосредственному измерению Weigert'a и Kellermann'a (59), самое большее $5 \cdot 10^{-2}$ секунд. Число звеньев цепи (длина цепи, квантовый выход) при тех же условиях должно было бы равняться приблизительно 10^4 [Kornfeld и Müller (60)], так что на каждое звено приходится приблизительно $5 \cdot 10^{-6}$ секунд. Таким образом каждые $5 \cdot 10^{-6}$ сек. должно было бы происходить столкновение с молекулой воды, а всего в секунду таких столкновений должно было бы произойти $2 \cdot 10^5$. Однако при концентрации водяного пара 10^{-6} мм, при которой соединение хлора с водородом протекает уже с нормальной скоростью, согласно кинетической теории газов, возможны всего $2 \cdot 10^3$ столкновения $H_2—H_2O$ и $5 \cdot 10^4$ столкновений $Cl_2—H_2O$. Столкновений же молекул воды с активными молекулами промежуточных веществ, конечно, еще меньше.

Существует целый ряд физических опытов, особенно относящихся к тушению флуоресценции, которые указывают на, то что молекулы, находящиеся друг с другом в резонансе, могут взаимодействовать не только при столкновении в смысле кинетической теории газов, но и находясь одна от другой на значительно больших расстояниях. Формально это выражается таким образом, что *эффективное сечение* при таких „ударах“ или взаимодействиях представляется *увеличенным*. Отмеченное выше затруднение устраняется таким образом, что для молекулы воды при ее взаимодействии с хлором и водородом ее эффективное сечение принимается увеличенным в тысячу раз, т. е. считают ее способной проявлять свою деятельность на расстоянии, в тридцать раз превосходящем ее собственный радиус. Единственным доводом в пользу такого предположения служит тот факт, что все иные объяснения оказываются, как мы увидим дальше, несостоятельными.

Имея в виду проблему соединения хлора и водорода, Семенов (61) идет еще дальше и выдвигает вопрос, не следует ли во многих случаях вместо формального описания с помощью отдельных звеньев цепи трактовать все реакционное пространство как одно целое—в духе волновой механики.

Катализ в начале цепи

До сих пор мы разбирали такие виды цепного катализа, которые могли бы иметь место и для простых реакций, напр., включение промежуточных реакций или увеличение скорости активирования. В настоящий момент мы подходим к совершенно новым видам ускорения реакции, которые могут встретиться только для цепных реакций и являются характерными именно для них. Прежде всего здесь следует упомянуть катализ возникновением новых реакционных цепей. Именно от него следует ожидать большого эффекта, так как в этом случае вслед за однократным действием катализатора появляется целая цепь последовательных реакций.

Примером этого рода процессов может служить катализ распада и образования фосгена посредством атомов хлора. Фотохимические исследования Bodenstein'a и его учеников показали, что реакция



в обоих направлениях является цепной реакцией, в которой важным промежуточным продуктом служит молекула COCl . То же самое можно сказать и о термической реакции. Bodenstein и Plaut (48), а несколько ранее также Christiansen (62) нашли, что термическое образование фосгена при температуре около 300° подчиняется уравнению:

$$+\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{Cl}]^{1/2} - k_2 [\text{COCl}_2] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2},$$

а распад происходит соответственно, по уравнению:

$$-\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_2 \cdot [\text{COCl}_2] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} - k_1 [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{Cl}]^{1/2}.$$

Таким образом, мы имеем дело с протекающей не до конца реакцией, для которой скорости в том и в другом направлениях выражаются положительной или отрицательной разностью скоростей реакции собственно образования или распада. При равновесии скорости в обоих направлениях равны нулю. Мы видим, что в оба слагаемых кроме компонентов реакции входит еще множитель $[\text{Cl}]^{1/2}$. Согласно закону действия масс

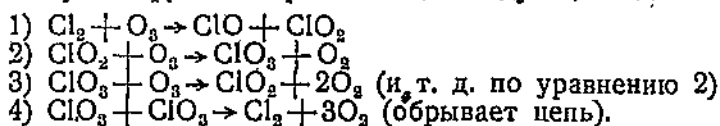
$$[\text{Cl}]^2 = G \cdot [\text{Cl}_2].$$

Это означает, что в первичном процессе участвуют в качестве катализатора атомы хлора, получающиеся термической диссоциацией его молекул. Именно они дают начало цепи подобно тому, как при комнатной температуре фотохимическая реакция берет свое начало из атомов хлора, образовавшихся фотохимическим путем (см. стр. 32). На их каталитическую роль указывает то обстоятельство, что они равным образом входят как в уравнение образования, так и в уравнение распада и поэтому не влияют на положение равновесия.

Как на чрезвычайно ясный случай термической реакции, которая катализируется возникновением цепи, можно указать на каталитическое разложение озона с участием хлора, как катализатора, которое было изучено Bodenstein'ом, Schumacher'ом и Padelt'ом (63). Без прибавления хлора озон разлагается довольно медленно даже при температуре около 50° (если только не идет гетерогенная реакция разложения на загрязненных стенках сосуда). Хлор полностью устраняет реакцию на стенках, а термическую реакцию ускоряет, согласно уравнению, которое, после того как реакция преодолела некоторый начальный подъем (индукционный период), имеет следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{1/2},$$

Его легко расшифровать при помощи следующей цепной реакции:



Предполагая, что каждая молекула ClO_2 после своего образования проходит через реакцию 2, и что далее ClO_2 легче реагирует с озоном по уравнению 3-му, чем с молекулой ClO_3 по уравнению 4-му, мы получаем написанное выше уравнение скорости реакции, при чем

$$k = 2k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}.$$

Эта схема очень хорошо подтверждается разнообразными фактами. Прежде всего существование индукционного периода показывает, что действительно должен получиться промежуточный продукт ClO_2 . Прерывая реакцию и снова заставляя идти ее, удалось вычислить уменьшение $[\text{ClO}_2]$, а также k_4 и теплоту ее активирования. Далее из этих данных и температурного коэффициента суммарной реакции удалось вычислить значения теплот активации k_1 и k_3 , при чем оказалось, что первая из них согласуется с значениями, которые можно получить на основании определения продолжительности индукционного периода. Предположение о существовании весьма быстро протекающей реакции 2-й непосредственно подтверждается тем, что двуокись хлора и озон практически мгновенно и с чрезвычайной легкостью образуют продукт конденсации ClO_3 , шестиокись хлора. Если известны скорости всех отдельных реакций, то можно показать, что длина цепи составляет около 10^4 звеньев. Столь определенный результат является редким для термических реакций. Таким образом в разбираемой реакции мы имеем перед собою случай катализа, механизм которого, т. е. образование промежуточного члена цепи ClO_2 , можно наблюдать непосредственно.

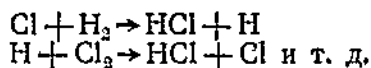
В тех случаях, когда имеют место цепи такой длины, вполне естественно объяснить каталитическое действие незначительных следов вещества возникновением таких цепей, когда катализатор должен подействовать всего один раз для того, чтобы вызвать 10^4 отдельных реакций. Таким именно образом пытались истолковать влияние воды на первичный процесс при взрыве смеси хлора с водородом.

Первичным процессом можно считать здесь диссоциацию молекул хлора под влиянием поглощения света. Высказанное Соеhn'ом и Jung'ом (44) положение, что высушивание газа понижает его фотохимическую чувствительность таким образом, что для начала реакции становится необходимым освещение ультрафиолетовым светом с длиной волны до $3000 \text{ \AA}$ ($E = 94,5 \text{ кг-кал}$), быть может, указывает на то, что диссоциация в сухом газе не имеет места при величине кванта ниже этого предела, так что в реакцию вступают только возбужденные молекулы, обладающие значительно большим запасом энергии, чем это требуется теплотой диссоциации, равной 39 кг-кал . При этом условии становится понятным возникновение такой последовательной реакции, которая не имеет своим началом атомов хлора. Если же она ведет к образованию цепи, что этим вполне разъясняется катализ при помощи следов воды. Тот факт, что эффект Budde, т. е. нагревание газа при действии света, не имеет места, если хлор хорошо высушен, также указывает на то, что световая энергия используется не для диссоциации и поэтому не превращается в тепловую при воссоединении атомов друг с другом, а ведет только лишь к возбуждению молекул и затем излучается газом в виде флуоресценции.

Для решения вопроса, происходит ли при абсорбции света диссоциация или возбуждение молекулы, имеется вполне определенный спектроскопический критерий. Он заключается в появлении границы слияния,

в которой полосы, лежащие в области длинных волн и отвечающие возбуждению молекул, соединяются и уступают место непрерывному поглощению света. Это обозначает, что, начиная с этой границы (в сторону коротких волн), молекула распадается на два атома (нормальный и слабо возбужденный), поступательная энергия которых не квантуется. Эта граница слияния лежит для хлора при 4785 Å. Таким образом, если высушивание газа действительно дает предполагаемый эффект, то это было бы заметно по смещению границы слияния полос спектра поглощения по направлению к ультрафиолетовой части. Kornfeld и Steiner (64), фотографируя спектр хлора, высушенного до состояния, когда он перестает реагировать с водородом в видимом свете (4360 Å), установили, что граница слияния не подверглась *никаким изменениям*. Независимо от вышеупомянутого наблюдения и одновременно с ним Г. Кистяковский (65) подтвердил его и нашел при этом, что заметной флюоресценции не наступает. Отсутствие эффекта Budde он объясняет предположительно отсутствием *гомогенной* рекомбинации в сухом газе, при чем теплота полностью поглощается *стенками сосуда*, катализирующими рекомбинацию. Это находится в согласии с результатами, которые мы обсудим в другом месте (см. ч. II).

Благодаря этим опытам надежда на возможность объяснения незначительной высоты порога давления водяного пара посредством большой длины реакционных цепей становится весьма умеренной, так как первичный процесс, т. е. диссоциация на атомы, не зависит от участия воды, и поэтому отпадают все препятствия для возможности протекания цепи Nernst'a



даже при хорошем высушивании газа (см. однако стр. 31). Таким образом даже в этом богатом перспективами направлении вопрос до сих пор остается неразрешенным.¹

Ключом к объяснению другого вида катализа при помощи следов вещества, повидимому, может служить возникновение цепей при помощи катализатора. Речь идет о случаях, подчиняющихся закону „все или ничего“, т. е. о случаях, в которых реакция в сухом газе совершенно не идет, а в присутствии воды идет с неизмеримо большей скоростью — со взрывом. Сюда относится *каталитическое действие воды* на зажигание гремучего газа [Traut (40)] и других взрывчатых газовых смесей, а особенно — *соединение аммиака с хлористым водородом*, при котором обнаруживаются те же признаки.

Прежде всего мы должны уяснить себе, что является *условием взрыва*, т. е. служит причиной внезапного перехода умеренной скорости реакции в практически неизмеримую. При этом можно руководствоваться ходом мыслей, в основном точно сформулированным Семеновым (66). Основы теории мы находим также у Greiner (67).

Представим себе цепную реакцию, механизм которой может быть любым. Пусть скорость первичного активирования будет φ_1 . Оно приводит к активному веществу А. Пусть вероятность того, что наряду с конечным

¹ Franck и Rabinowitsch (56) в последнее время пытаются иным способом объяснить тот факт, что сухая смесь хлора с водородом хотя и реагирует, но с весьма незначительным квантовым выходом. Они принимают, что то количество световой энергии, которое представляет собой избыток по сравнению с тепловой диссоциацией хлора, может быть использовано прежде, чем оно превратится в бесполезную кинетическую энергию атомов, если водород в *самый момент поглощения* находится в состоянии столкновения, благодаря чему эта энергия может быть поглощена как потенциальная. Правда, благодаря этому только лишь очень немногие акты абсорбции будут активными, но зато вслед за ними должны следовать соответственно длинные цепи, которые вследствие большой величины первичной энергии могут протекать и в сухом газе. Это не должно, конечно, иметь места для случая обыкновенной связанной с наличием воды цепной реакции взрыва смеси хлора с водородом.

продуктом D снова образуется A , т. е. вероятность того, что цепь продолжается, будет равна w . (Вероятность того, что благодаря какому-либо дезактивированию или побочной реакции вещества A цепь порвется, очевидно равна $1 - w$). Допустим далее, что при дальнейшем взаимодействии A наряду с продуктом реакции может образоваться всякий раз как одно, так и несколько A , т. е. допустим возможность образования p молекул A на каждое звено цепи.

Теперь нужно вычислить скорость реакции φ_1 , с которой образуется продукт реакции D . Она состоит из двух слагаемых: первое есть скорость, с которой D получается из первично образующегося A и которая равна $\varphi_1 w$; второе — скорость получения D из вторично образующегося A . Так как, согласно предположению, на ряду с каждой молекулой D образуются pA , то скорость образования вторичных A равна φp , а получающихся из них D — $\varphi p w$. Мы имеем таким образом:

$$\varphi = \varphi_1 w + \varphi p w$$

или

$$\varphi = \varphi_1 \frac{w}{1 - pw}.$$

Очевидно, множитель $\frac{w}{1 - pw}$ представляет собою то, что мы называем „длиной цепи“. Для возникновения взрыва важным является следующее.

Пока $pw < 1$, скорость имеет конечное значение, и мы наблюдаем медленно идущую цепную реакцию. Это условие означает также, что возникновение новых цепей постоянно компенсируется вероятностью разрыва цепей. Если же $pw \geq 1$, то скорость реакции внезапно становится бесконечно большой, т. е. новых цепей образуется больше, чем их разрывается в тот же промежуток времени, — наступает воспламенение.

Вероятность w изменяется вместе с давлениями исходных веществ, и само собою понятно, что она увеличивается вместе с ними. Поэтому для газовой смеси имеется нижний предел взрывчатости, и

только определенные отношения смешанных частей образуют воспламеняющиеся смеси. Далее, очевидно, к взрывам склонны смеси с большим p , т. е. „разветвленные цепи“, как называет их Семенов, так как w в этом случае не должно быть особенно большой величиной (см. также стр. 60).

Наблюдение, проливающее ясный свет на катализ при зажигании, принадлежит Gibson'у и Hinshelwood'у (68) и было подтверждено Копном, Ковальским, Загуляным и Семеновым (69). Оно состоит в том, что NO_2 подобно воде *благоприятствует зажиганию гремучего газа*, но что при каждой определенной температуре имеются определенные предельные давления NO_2 , вне которых взрыва не наступает. Рис. 3 показывает функциональную зависимость температуры воспламенения гремучего газа от давления NO_2 . Внутри кривой помещается область, где воспламенение возможно; вне ее воспламенение не имеет места.

Важным является еще то обстоятельство, что предшествующая воспламенению *медленно идущая* цепная реакция, которую можно в течение короткого времени измерять при температурах ниже температуры воспла-

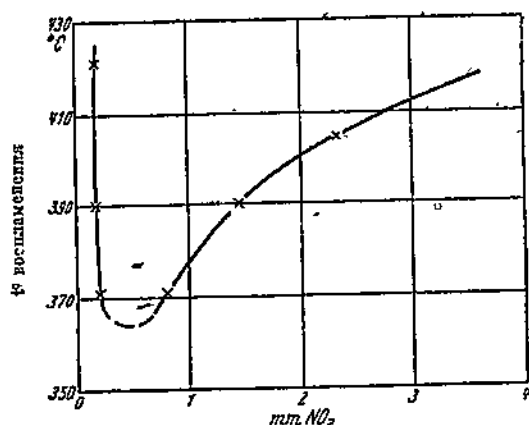


Рис. 3. Влияние NO_2 на температуру воспламенения гремучего газа (по Gibson'у и Hinshelwood'у).

менения, (см. стр. 39), не только не катализируется посредством NO_2 , но полностью прекращается при температурах воспламенения, пониженных благодаря присутствию NO_2 . Из этого следует, что ни p ни w не увеличиваются, и NO_2 сама по себе не участвует в цепи. Поэтому нужно полагать, что вследствие реакции самой NO_2 , например, с водородом, — выделяется столько энергии, что в каком-то месте смеси она не может быть достаточно быстро отведена и благодаря этому сразу берут начало столько цепей, что начинается „пробой“. *Высшее* предельное давление не должно являться существенным для предполагаемой начальной реакции.¹

Таким образом становится понятным резкий переход от области, где реакция не имеет места, к быстро идущей реакции, что составляет аналогию, например, с каталитическим действием воды на реакцию образования нашатыря.

Если оба эти случая катализа с помощью следов катализатора действительно аналогичны, то согласно Hinshelwood'у (68) каталитическое действие воды на многие процессы не дает решительно никаких оснований рассматривать эти или все подобные реакции, как возможные только при участии катализатора, ибо мы уже знаем о реакции гремучего газа, что она возможна и в отсутствие NO_2 . Однако он считает (23) возможным допустить, что очень быстро идущая цепная реакция в частности, а также взаимодействие со взрывом — всегда нуждаются в такой каталитической заправке.

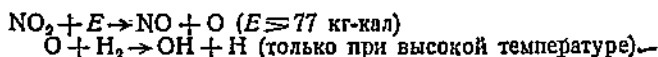
Катализ вследствие удлинения цепей

Ускорение цепной реакции посредством промежуточных реакций, посредством введения новых цепей химическим путем, или ускорение при помощи резонанса — является специфическим для определенных катализаторов и определенных реакций. Кроме такого ускорения существует одно общее явление, состоящее в том, что известные цепные реакции могут ускоряться в присутствии посторонних газов, при чем схема реакции при этом не изменяется.

¹ Такой взгляд отличается некоторой непоплярностью, которая состоит в том, что скорость реакции в нашей формуле (стр. 37) всегда пропорциональна φ_1 , т. е. частоте образования цепей; увеличение ее может повести к взрыву только тогда, когда теория будет изменена таким образом, что $w/1$ — p, w , т. е. длина цепи, обуславливающая бесконечную величину скорости, с своей стороны будет зависеть от φ_1 . Уже выделение тепла делает вполне правдоподобным допущение, что дополнение теории в этом направлении необходимо.

Мы уже вкратце указывали (стр. 31) на то, что имеется возможность на основании формулы Семенова объяснить катализ при зажигании. Для этого следует считать возможным влияние NO_2 на p или w . Последнее может иметь место, если NO_2 сама по себе участвует в цепи и тем самым ускоряет прохождение промежуточной стадии цепи, увеличивая вероятность w движения цепи вперед.

Известно, что NO_2 действует, как фотосенсибилизатор в реакции взрыва гремучего газа [Hartek (70)], и имеются спектроскопические основания для предположения, что это происходит согласно схеме:



Далее цепная реакция взрыва гремучего газа идет по уравнениям 2, 3 и 4 (стр. 30)



ведет вновь к образованию сенсибилизатора.

Поскольку в *термической* реакции взрыва гремучего газа имеется стадия, на которой NO_2 может диссоциировать и в отсутствии света вследствие *освобождающейся теплоты реакции* — этим самым дается новый путь к продвижению цепной реакции с большей w . Это могло бы объяснить облегчение зажигания [Schumacher (71)]. Существование высшего предела для давления активной NO_2 также становится понятным, так как слишком высокие концентрации этого катализатора устраняют вещество, служащее основой катализируемой реакции:



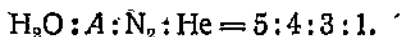
Сомнение вызывает только тот отмеченный уже в тексте факт, что медленная реакция, *предшествующая* воспламенению, отнюдь не испытывает соответствующего ускорения.

Это имеет место для тех весьма часто наблюдаемых случаев, когда частная реакция, обрывающая цепь, происходит на стенке сосуда. В этом случае скорость реакции в сильной степени зависит от того, сколько сменится отдельных звеньев от начала цепи до того момента, когда она достигнет стенки сосуда и там прекратится. Прибавление инертных газов, не изменяя в химическом смысле скорости цепной реакции, понижает благодаря упругим ударам скорость ее местного распространения, т. е. *замедляет диффузию* активных промежуточных продуктов по направлению к дезактивирующей стенке сосуда.

Прекрасным примером этого рода явлений может служить изученное Jost'ом и Jung'ом, а также Jost'ом (72) *образование бромистого водорода*. При высоких давлениях, когда цепи обрываются уже в газовом объеме вследствие рекомбинации атомов брома в тройном ударе (см. стр. 40), *посторонние газы* способствуют укорачиванию цепей, увеличивая возможность возникновения тройных ударов. При низких же давлениях, напротив, эти газы *ускоряют* реакцию, так как в этом случае рекомбинация в газовом объеме отстает на второй план по сравнению с рекомбинацией на стенках сосуда, а диффузия к стенкам замедляется присутствием посторонних газов. Последовательность в действии их вполне соответствует тому, чего можно ожидать, рассматривая явления диффузии.

Такие же отношения наблюдаются и в *термической реакции взрыва гремучего газа*. Она изучалась в кварцевых сосудах Hinshelwood'ом и Thompson'ом (73) и в фарфоровых, где она является лучше воспроизводимой, Gibson'ом и Hinshelwood'ом (74). При температурах около 500° она представляет собою гетерогенную реакцию низкого (приблизительно 1,3) порядка на стенках сосуда; выше же 570° она переходит во взрыв. Hinshelwood и его сотрудники открыли, что кроме этих двух процессов существует еще гомогенная реакция соединения, протекающая быстро, но с измеримой скоростью, и не только не ускоряющаяся при увеличении поверхности стенок сосуда, но даже замедляющаяся при этом. Порядок ее и температурный коэффициент значительно выше, чем для реакции, протекающей на стенках, и сильно увеличиваются с повышением температуры и давления.

Мы не будем здесь обсуждать различных специальных схем, которые могли бы быть предложены или предлагались для объяснения приведенных опытных данных ($\text{H}_2\text{O}'$ и O_2' или $\text{H}_2\text{O}_2'$ у Hinshelwood'a, HO_2' у Семенова, OH и H у Haber'a), так как окончательный выбор между ними пока еще невозможен. Несомненным является одно, а именно то, что мы имеем дело с материальной или энергетической цепью, которая обрывается на стенках сосуда. *Ускорение* получается не только благодаря *образующейся воде*, но также за счет *инертных газов*, включая также и благородные газы. По ускоряющему действию эти вещества располагаются в ряд:

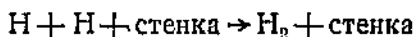


Если предположить, что здесь мы снова имеем дело с *удлинением цепей благодаря препятствиям для диффузии*, то такая последовательность становится понятной. Конечно, такое же действие мы должны приписать также и самим веществам, участвующим в реакции, чего однако непосредственно мы наблюдать не можем. Однако все же вполне возможны такие схемы, которые полностью удовлетворяют найденной кинетике и в том случае, если мы в отношении замедления диффузии будем приписывать водороду такое же действие, как гелию, а кислороду — как аргону.

Семенов (75) теоретически вычислил для рассматриваемой реакции длину цепей в зависимости от прибавления постороннего газа; принимая, что соударения упругие, он приходит к результатам, приблизительно отвечающим наблюдаемой скорости.

Существует еще вторая схема, согласно которой прибавляемые газы могут удлинять цепь. Она состоит в том, что газы *адсорбируются на*

стенке сосуда и таким образом *отравляют* ее (см. ч. II) для обрывающей цепь рекомбинации атомов в молекулу. Так, все реакции атомарного водорода ускоряются водяным паром [Wood, Bonhoeffer (76)] и при этом не непосредственно, а потому, что реакция



не может протекать на влажных стенках сосуда. Подобным же образом Bodenstein с сотрудниками (126) пробуют объяснить ускоряющее действие воды на образование фосгена при средних температурах на свету, а Norgisch (77) — такое же действие воды на присоединение брома к этилену.

2. Отрицательный цепной катализ

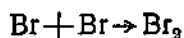
Мы уже имели случай (стр. 24) видеть, что для простых реакций отрицательный катализ в собственном смысле слова невозможен потому, что в равновесии дезактивированию при помощи катализатора должно быть противопоставлено некоторое активирование. В цепных реакциях промежуточные вещества находятся не в равновесии, а в постоянной концентрации, определяемой сменой идущих в одном направлении реакций. Поэтому вышеприведенное соображение здесь отпадает, и в том случае, когда прибавляемое тело *специфически реагирует* с подобным промежуточным веществом, или (в энергетических цепях) его специфически *дезактивирует*, — это в то же самое время имеет следствием выпадение всех последующих звеньев цепи, т. е. отрицательный катализ. Поэтому отрицательный катализ является особенно характерным для цепных реакций, как мы увидим это еще раз, рассматривая катализ в растворах (стр. 114).

Прежде чем перейти к рассмотрению отрицательного катализа при помощи такого непосредственного взаимодействия катализатора с промежуточным веществом, следует упомянуть еще об одной принципиально важной схеме отрицательного цепного катализатора — об укорочении цепи посредством *положительного* каталитического воздействия на реакцию, которая приводит к разрыву цепи.

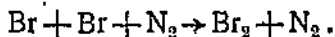
Отрицательный цепной катализ посредством положительного катализатора тройным ударом

Реакция, прерывающая цепь, является простой элементарной реакцией; она превращает нестойкие промежуточные вещества в стойкие конечные (или исходные) продукты и поэтому экзотермична. Особенно часто мы встречаемся с рекомбинацией свободных атомов, если они являются промежуточными веществами в цепи, как, например, атомы брома при образовании бромистого водорода.

Для таких реакций соединения свободных атомов, как



имеют силу особые ограничения, которые обуславливают возможность особых каталитических воздействий. Как на основании теоретических соображений, так и экспериментально, было доказано, что такие реакции, вообще говоря, не могут протекать по только что написанной бимолекулярной схеме, а возможны только как тримолекулярные реакции — *в тройном ударе* с третьей одновременно присутствующей молекулой, например:



Такое предположение было сделано Herzfeld'ом (78) еще на основании классической теории. В состоянии равновесия скорости образования и распада молекул брома равны друг другу. Если предположить, что каждое столкновение между двумя атомами брома приводит к образованию молекулы, то из известного положения равновесия и из газо-кинети-

ческого числа столкновений вычисляется столь большая величина для константы распада молекул брома, что их средняя продолжительность жизни должна была бы составлять время порядка 10^{-13} сек., т. е. быть приблизительно равной продолжительности столкновения. Таким образом все образующиеся молекулы *должны бы тотчас же снова распасться*. Причиной этого является высокое содержание в них энергии благодаря теплоте их образования; поэтому следует ожидать, что такая молекула только тогда окажется устойчивой, когда она будет иметь возможность *передать* эту энергию в течение 10^{-13} сек. какой-либо третьей молекуле (в этом случае распад молекулы брома будет не мономолекулярным, а бимолекулярным).

Исходя из теории квант, мы приходим к тому же требованию [Born и Frank (79)]. По чисто механическим основаниям теплота реакции, освобождающаяся при столкновении двух молекул, не может превратиться в кинетическую энергию вновь образовавшейся молекулы так, чтобы последняя продолжала свое движение с увеличившейся скоростью. Закон о центре тяжести заранее устанавливает их скорости: система в целом не может получить ускорения без внешнего воздействия. То же самое относится к моменту вращения. С другой стороны квантовая теория не допускает, чтобы теплота реакции могла передаваться молекуле в виде энергии внутреннего колебания или электронного возбуждения, так как оба эти вида энергии *имеют квантовый характер*, а для простых молекул с резко выраженными квантовыми состояниями представляется весьма мало вероятным, чтобы существовал такой уровень энергии, который случайно вполне отвечал бы энергии, которую требуется отвести. Поэтому при столкновении двух молекул не может образоваться устойчивой молекулы, и теплота реакции должна превратиться при этом *в движение атомов относительно друг друга*, т. е. образующиеся „квазимолекулы“ должны тотчас же распасться. Если же в столкновении налицо имеется третья молекула, то отмеченное выше затруднение полностью отпадает, так как теперь кинетическая энергия любой величины может быть передана ей, и таким образом вся теплота реакции может быть затрачена на ускорение движения этой третьей молекулы относительно молекул брома.

Что эти соображения действительно отвечают фактам, доказывается двумя примерами. Во-первых, интенсивность остаточного свечения *активного азота*, т. е., другими словами, рекомбинация атомов азота в молекулу, согласно измерениям Bonhoeffer'a и Каминского (80), пропорциональна $[N]^2 \cdot [N_2]$ [см. также Kneser (81)]. Во-вторых, оказалось [Bonhoeffer (82), Senftleben и Riechmeyer (83)], что рекомбинация атомарного водорода представляет собою тримолекулярную реакцию.

Как было уже сказано, значение этого вида катализа для цепных реакций (см. стр. 21) заключается в том, что скорость цепных реакций, в состав которых в качестве промежуточных продуктов входят свободные атомы, в общем понижается при прибавлении посторонних газов и в особенности при повышении давления. Примером этого вида катализа в наиболее чистом виде может служить *образование бромистого водорода* по Jost'у и Jung'у (72) (см. также стр. 39).

Примем такую схему реакции:

- 1) $Br_2 \rightarrow Br + Br$
- 2) $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$
- 3) $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ и далее согласно 2)
- 4) $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ (замедление)
- 6) $Br + Br \rightarrow Br_2'$ (квазимолекула)
- 8) $Br_2' \rightarrow Br + Br$ (тотчас же!)
- 9) $Br_2' + X \rightarrow Br_2$ [6) и 9) вместе образуют „тройной удар“, который и обрывает цепь].

Тогда получается следующее уравнение скорости:

$$\frac{dx}{dt} = 2 \underbrace{k_2 \sqrt{\frac{k_8}{k_6 k_9 p}}}_{k} \cdot \frac{[H_2] \sqrt{J_0}}{1 + \frac{k_1 \cdot [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

которое отвечает наблюдениям Bodenstein'a (J_0 есть поглощенное количество света, p , — есть $\Sigma[X]$). Зависимость от общего давления, которая выражается обратной пропорциональностью по отношению к k и $\sqrt{p}$, как раз и обозначает замедление реакции тройными ударами. В тех случаях, когда наряду с рекомбинацией атомов в объеме имеет в значительной степени место также и рекомбинация на стенках, что бывает при большей интенсивности света (концентрации атомов), узком сосуде и низком давлении, влияние тройных ударов исчезает (как мы уже видели на стр. 38) и уступает место ускорению благодаря замедлению диффузии.

Отрицательный катализ посредством разрыва цепи

Наиболее часто встречающуюся и самую важную форму отрицательного катализа представляет собою тот случай, когда тормозящее реакцию вещество обрывает цепь, вступая в реакцию с промежуточным телом и укорачивая таким образом среднюю длину цепи. Как мы это уже видели, и как на это в особенности указывал Christiansen (84), такой вид торможения невозможен для простых реакций, так как при стационарных соотношениях влияние прибавляемого вещества на скорость реакции в конце концов должно исчезнуть при малом количестве m вследствие того, что

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{dv}{dm} = 0$$

Поэтому отрицательный катализ в термических реакциях означает, что реакция распалась на ряд отдельных процессов, так что по отношению к количеству промежуточного вещества m уже не может быть названо малой величиной.

Доказательства справедливости такого взгляда следует черпать из области реакций, цепная природа которых установлена и средняя длина цепи которых может быть изучена, т. е. фотохимических реакций, или вообще таких реакций, где можно измерить число первичных актов, с которых берут начало цепи.

Важнейшим примером этого рода реакций может служить замедляющее действие кислорода на соединение хлора с водородом, изученное Шарпман'ом и Мас Маһон'ом (85), а также Bodenstein'ом и Дух'ом (86). Полное разъяснение этот процесс получил в работах Greiner'a (67). Все опытные данные, относящиеся к получению хлористого водорода и к связанному с этой реакцией образованию воды, представлены схемой, которая изображена на рис. 4. Стрелки обозначают отдельные стадии цепи, буквы А, В, С — промежуточные вещества, химическая индивидуальность которых пока еще остается неизвестной.

Схема хорошо подтверждается экспериментальными фактами. Из нее можно вывести следующее: до тех пор пока реакция 4 (т. е. $A + O_2 \xrightarrow{k_4} B + \dots$) остается единственной реакцией, обрывающей цепь, скорость образования

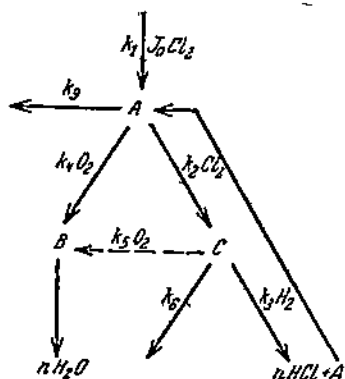


Рис. 4. Схема реакции соединения хлора с водородом по Сремер'у.

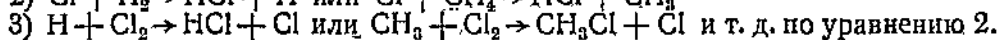
HCl обратно пропорциональна давлению кислорода, что было установлено и для высоких давлений этого газа. Скорость одновременного образования воды на этом участке реакции не только пропорциональна, но даже равна поглощенному количеству света, так что на один квант образуются две молекулы воды. Это означает не что иное, как то, что *каждая цепь заканчивается образованием воды*, и торможение заключается в побочной реакции 4. Последняя поэтому подчиняется закону Эйнштейна. При других условиях (небольшие давления кислорода, влажные стенки сосуда) можно допустить, что разрыв цепи происходит также в реакции 9 или в реакции на стенках 6. Квантовый выход реакции образования воды при этом понижается, так как в этом случае уже не все цепи оканчиваются на образовании воды.

Здесь мы находим прямое доказательство тому, что *отрицательный катализ заключается в разрыве цепей посредством побочных реакций*. В дальнейшем мы увидим (стр. 118), что совершенно аналогичное доказательство имеется и для замедления автоокиссации в растворе.

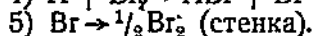
Столь же наглядный случай торможения представляет собою *торможение бромом реакций между водородом и хлором или между метаном и хлором, индуцируемых щелочным металлом*. Эти реакции изучались Polanyi (87) и Polanyi и Bogdandy (88). Введения определенного числа цепей можно достигнуть не только действием лучей видимого света, но также испарением щелочных металлов, при чем в реакции



каждый атом Na „индуцирует“ одну цепь. Дальнейшее течение реакции можно представить себе так:



Цепи обрываются в тех случаях, когда Cl, H или CH₃ исчезают на стенках сосуда. Если же присутствует бром, то возникает еще новый вид разрыва цепи:



Наблюдаемое торможение посредством брома можно выразить количественно если $\frac{k_4}{k_5}$ для атомов водорода считать равным 0,13, а для метильных радикалов — равным 0,3.

Подобным образом можно истолковать отрицательный цепной катализ в большинстве случаев. Riesenfeld и Wasmuth (34) попытались применить такое толкование к *замедляющему действию посторонних газов* на наблюдавшийся ими *распад озона — по реакции первого порядка* (о процессе второго порядка см. стр. 32). Гораздо вероятнее однако, что в этом случае дело идет [см. также Schumacher и Sprenger (35)] о *гетерогенной реакции*, подчиняющейся совершенно другим законам.

Чрезвычайно важным применением нашей точки зрения является теория антидетонаторов.

Антидетонаторы

Во взрывном моторе смесь горючего с воздухом засасывается в цилиндр и затем сжимается при обратном ходе поршня. К концу такта сжатия горючая смесь должна воспламениться для того, чтобы ее расширение при сгорании вытолкнуло поршень из цилиндра в третьем — рабочем такте. Если же по каким бы то ни было причинам воспламенение насту-

нит слишком рано, еще во время сжатия смеси, то она станет действовать в направлении, обратном движущемуся поршню; таким образом получается сильный удар, мотор „стучит“. Для некоторых видов топлива такое преждевременное воспламенение может наступать уже при действии тепла, развивающегося благодаря адиабатическому сжатию. Такие виды горючего нельзя считать „недетонирующими“.

Наблюдается поразительное и весьма полезное в техническом отношении явление, которое состоит в том, что такое топливо можно превратить в недетонирующее прибавлением небольших количества некоторых веществ. В этом отношении наибольшую известность приобрели тетраэтилсвинец и пентакарбонил железа. Более или менее значительное действие оказывают также диэтилселен, пары металлов (K, Tl), анилин, фенол, хинон [Egerton (89)].

Весьма естественно искать объяснения действия таких примесей в повышении температуры воспламенения соответствующих смесей в упомянутых выше условиях. В этом случае их можно было бы подвергать более сильному сжатию, не вызывая этим преждевременного воспламенения. Berl, Heise и Winnacker (90) изучили этот вопрос, пользуясь специальной аппаратурой, и нашли приводимые в таблице температуры воспламенения.

Однако такое объяснение является только простым описанием внешней стороны явления. Поэтому обратимся к стр. 37 и вспомним, что значит „воспламенение“ реакционной смеси в собственном смысле слова. Это такая температура или концентрация, при которых реакция не просто начинается, но при которых длина цепи быстро стремится к бесконечности. Если пользоваться математическим выражением, то такое состояние наступит тогда, когда в отношении

Горючее	В чистом виде	С примесью 1% Fe(CO) ₅
п-Гексан	338°C	456 °C
Бензин	415	~ 475
Дапозин	{ 300	466
	{ 340	460
Автобензин	{ 415	478
	{ 420	472

$$\frac{w}{1-pw}$$

pw будет равно 1. Это будет иметь место выше некоторой определенной температуры, так как w , т. е. вероятность дальнейшего реагирования цепи, в общем, увеличивается по мере повышения температуры.

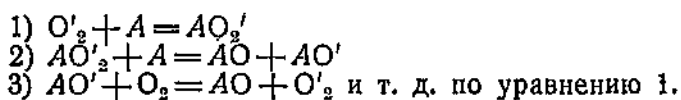
Если такое соображение справедливо и для антидетонаторов, то эти вещества должны задерживать также и медленное, не имеющее характера взрыва окисление горючих веществ ниже температуры зажигания, т. е. „предварительное сгорание“ („Vorverbrennung“) [Egerton (89, 91)]. Berl, Heise и Winnacker (90) в действительности установили, что в смеси гексана с кислородом продукты окисления образуются значительно быстрее в отсутствии антидетонаторов, чем в их присутствии.

Далее возникает такой вопрос: в какой форме действуют антидетонаторы в нагретой смеси? Из того факта, что действие их не зависит от того, в жидком или в газообразном состоянии они примешиваются к горючему, Egerton (89) делает заключение, что они действуют в паровом состоянии. С другой стороны, в отношении металлоорганических соединений представляется весьма вероятным, что они действуют не в виде неизменных молекул, а в виде продуктов их разложения. Это подтверждается, с одной стороны, тем, что такое же действие оказывают пары некоторых металлов [Egerton (89)]; с другой стороны, впоследствии оказалось [Berl и Winnacker (92)], что так же влияют примеси коллоидных металлов.

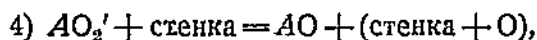
На этом основании [Bodenstein (93)] можно было сделать заключение, что разгадка явления лежит в действии большой *поверхности* коллоидных частичек, т. е. в разрыве цепей на получающейся таким образом „стенке“, как это часто можно наблюдать (см. ч. II). Однако имеются разнообразные указания на то, что *химическая природа* стенки оказывает поразительное действие. Так тонко измельченная *окись цинка* [Egerton (91)] не действует так же, как и коллоидальные окислы металлов, которые Berl и Winnacker (92) прибавляли к горючим веществам.

Совершенно аналогичные отношения имеют место по Berl'ю и Winnacker'у, например, при автоокисации бензальдегида в жидкой фазе. В этом случае антидетонаторы и мелкоизмельченные металлы оказывают также сильно замедляющее действие; окись железа такого действия не оказывает.

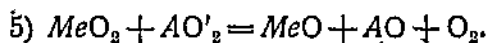
По Энглеру, в процессе автоокисации в качестве промежуточных продуктов образуются нестойкие перекиси; вполне естественно принять существование подобных же продуктов и в взрывных реакциях. Так Egerton (91) предлагает следующий механизм цепной реакции, в котором А обозначает горючее:



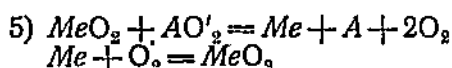
Цепи разрываются или на стенках сосуда, при чем последние рассеивают энергию возбуждения:



или же на *перекиси металла*:



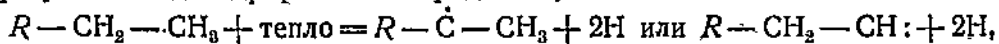
В реакции 5 энергия возбуждения также аннулируется, поскольку она распределяется между тремя молекулами. На окиси металла цепь не разрывается, так как окись достаточно стабильна [см. Berl и Winnacker (94)]. По Berl'ю (94) должна быть возможна и такая реакция:



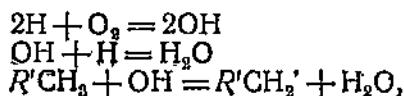
Это регенерирование металла или его перекиси может объяснить тот факт [Egerton (91)], что соединения металлов значительно активнее, чем чисто органические антидетонаторы. Только что высказанные соображения соответствуют также взглядам Мошера (95; см. также стр. 116).-

С другой стороны, представляется весьма вероятным, что при сгорании углеводородов играют также важную роль и процессы *дегидрирования*. Haber и Bonhoeffer (54) показали это спектроскопически и энергетически; Wieland (96) подтвердил это на основании химических соображений, а Lewis (97) развил этот взгляд в теорию взрыва, основанную на дегидрировании, согласно которой сначала отщепляется H_2 , а затем происходит его окисление в H_2O или H_2O_2 .

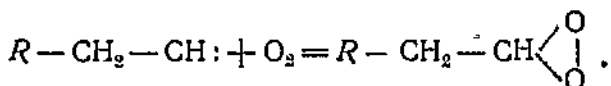
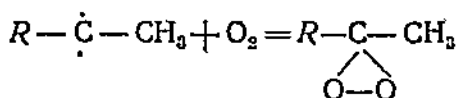
Berl (90,92) старается объединить оба взгляда, считая, что перекись образуется из дегидрированного радикала;



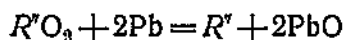
Затем, с одной стороны, возникает OH-цепь, по Haber'у:



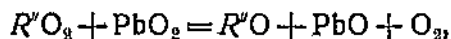
а на ряду с этим образуются перекиси:



Как раз на этих перекисях, которые дают начало множеству перекисных цепей, и возникает торможение реакции, согласно уравнению:



или



при чем последняя реакция аналогична выделению кислорода из $Ag_2O + H_2O_2$.

В общем мы видим, что природа цепей в большинстве случаев еще полностью не разъяснена и представляет повтому поле для научных спекуляций; однако теория разрыва цепей и в этом случае дает очень простое объяснение замедляющему действию антидетонаторов, тем более, что, как мы видели, при взрывах несомненно имеют место цепные реакции.

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В РАСТВОРАХ

Предварительные замечания

Как мы уже видели, гомогенный газовый катализ представляет собою сравнительно редкое и ограниченное отдельными случаями явление. Его возникновение в меньшей степени основывается на каком-либо общем требовании химической динамики, чем на природе катализируемой в данный момент системы. Закрывающиеся в ней специфические средства определяют возникновение и деятельность известных промежуточных состояний. В настоящий момент, и это следует особенно отметить, мы не допускаем никаких сомнений в том, что некаталитические гомогенные газовые реакции не только мыслимы, но и в действительности наблюдаются в значительном количестве.

Напротив реакции растворенных веществ уже при беглом обзоре представляют собою совсем иную картину. Уже то обстоятельство, что постоянно присутствующий растворитель влияет на скорость реакции совсем в иной степени и далеко не столь общим образом, как „инертные“ газы в газовых реакциях, заставляет ожидать, что в этом случае независимость рассматриваемых реакций от каталитических влияний едва ли будет возможной. [Мы не принимаем во внимание два исключения: распад пятиоксида азота и изомеризацию пинена (см. стр. 107)]. В отдельных случаях, например, в случаях мутаротации глюкозы и ее производных, как это было показано Lowry (98), превращение в известных растворителях полностью прекращается при тщательном удалении катализатора. Таким образом с большой долей вероятности приходится сделать заключение, что в растворах, если иметь в виду область измеримых скоростей реакций, каталитические реакции являются правилом, а некаталитические составляют исключение.

В самом деле, в полную противоположность газовым реакциям, число случаев катализа в растворах, исследованных за последние десятилетия, столь огромно, что в последующем изложении не может быть сделано даже отдаленной попытки коснуться всех отдельных случаев или только

их видов. Мы должны поэтому ограничиться рассмотрением некоторых случаев, особенно важных для понимания сущности катализа.

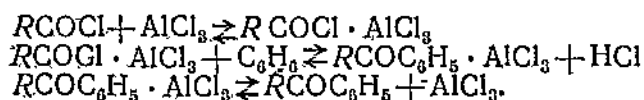
Отчасти такое положение дела несомненно имеет своей основой природу вышеупомянутых реакций. Газовые реакции протекают либо между очень простыми и потому трудно расщепляемыми молекулами, либо (при высоких температурах) — при участии весьма значительных количеств термической энергии активирования; поэтому они представляют собою, по выражению Lowry (99), „довольно грубые“ процессы, и катализатор, который должен принять участие в подобных превращениях энергии, должен обладать уже сам по себе весьма значительным избирательным сродством. Напротив, реакции, протекающие в жидких растворах, к тому же при комнатной температуре, как, например, гидролиз или энолизация, представляют собою гораздо более тонкие превращения относительно более сложных молекул; поэтому вполне понятно, что на такую реакцию третье вещество гораздо легче может оказать влияние в смысле изменения ее скорости.

Наш наиболее употребительный растворитель — вода, благодаря своей полярной природе, дает повод ожидать особенно широкого распространения каталитических влияний в водных растворах, где имеются весьма благоприятные условия для образования ионов, которые могут проявлять друг по отношению к другу или по отношению к полярно построенным и поляризующимся молекулам электростатическое притяжение или деформирующие действия.

При обсуждении реакций газового катализа мы постоянно и с успехом описывали их в виде серий отдельных бимолекулярных стадий, т. е., другими словами, разлагали их на промежуточные реакции. При этом следует отметить, что для уравнивания скорости реакции в его явной форме не играет никакой роли, будут ли образующиеся в таких промежуточных реакциях промежуточные продукты долговечными и способными к выделению (как, напр., ClO_2 при каталитическом действии хлора на распад озона), или их постоянные концентрации будут представлять собою крайне незначительные величины (как, напр., COCl при каталитическом действии атомов хлора на распад фосгена). Все это может сказаться лишь таким образом, что в некоторых случаях можно будет пренебречь некоторыми отдельными константами при выводе конечного уравнения.

Так как это конечное уравнение, как мы вскоре увидим, как раз именно в предельных случаях является формально одним и тем же для обеих возможностей, и так как, с другой стороны, именно в растворах — на основании приведенных выше соображений — число мыслимых промежуточных соединений значительно больше, вопрос о продолжительности их существования вызвал особенно оживленный интерес.

Так, например, реакцию Friedel-Craft'a можно с успехом разложить на ряд реакций между промежуточными веществами или продуктами присоединения, которые действительно могут быть получены:



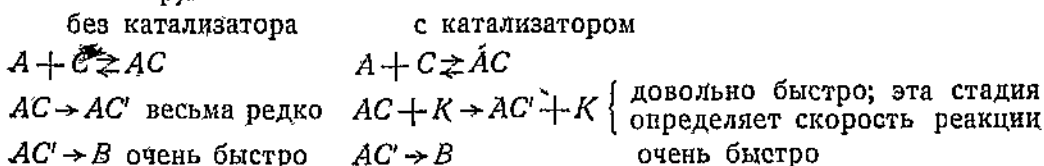
Однако, согласно Boeseken⁴ (100), это отнюдь не может служить доказательством того, что подобная формулировка реакции является адекватным отражением ее действительного механизма, так как могут быть найдены такие субстраты, подобно хлороформу, этилену и т. д., которые совсем не образуют подобных молекулярных соединений и однако могут участвовать в катализе; и наоборот, имеются такие, как хлорокись фосфора, которые образуют прекрасно кристаллизующиеся соединения с хлористым алюминием и все же не вступают в вышеприведенную реакцию. Отсюда Boeseken (100, 101), принимая во внимание также возможность фотосен-

сбилизации (101), делает заключение, что основным процессом здесь является не образование промежуточного соединения, а так называемая „дислокация“, т. е. простое смещение поля молекулы.

Эта дислокация должна произойти в самый момент столкновения молекулы с катализатором или в момент, когда они разлетаются после столкновения; она должна привести субстрат в реакционноспособное, „открытое“ состояние. Продолжительность такого состояния представляет собою величину порядка продолжительности столкновения (10^{-12} сек.).

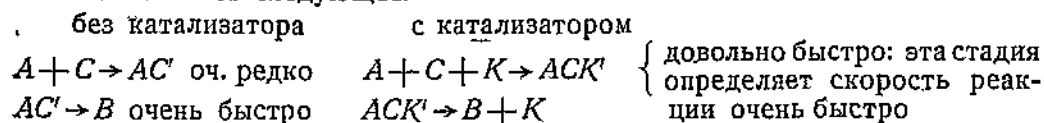
Та очевидная трудность, что при реакции между двумя субстратами А и С с катализатором следует предвидеть возникновение тройного удара, может быть обойдена, согласно Lowry (99), если принять, что собственно субстратом служит *предсуществующее в равновесии соединение АС*. Keadall и Harrison (102) показали полную вероятность существования соединений типа эфир — вода в случае гидролиза сложных эфиров.

Видоизмененная Lowry теория приводит к такой схеме (К означает катализатор).



Сам Boeseken, повидимому, стоит скорее на точке зрения объяснения при помощи тройного удара, так как он высказывается таким образом: „In a bimolecular physical catalysis both the molecules together with the catalyst attain the intermediate state at the same moment“...

Это означает следующее:



При этом он предполагает, что ускорение реакции имеет своей причиной не уменьшение энергии активации, а скорее *увеличение изменения энтропии при активировании* в том смысле, как это понимают Scheffer и Kohnstamm (103), т. е. повышение „пространственного фактора“, при чем катализатор увеличивает „чувствительные участки“ молекулы. И действительно Van Thiel (104) наблюдал повышение вдвое энергии активирования при ускорении сульфокислотами реакции между уксусным ангидридом и дифениламиноном.

Остается под вопросом, является ли, вообще говоря, этот эффект увеличения пространственного фактора достаточным для того, чтобы компенсировать во много раз более частые парные столкновения, на которых основана некаталитическая реакция. Нельзя обойтись без того, чтобы не приписать *состоянию присоединения большую продолжительность существования*. В уравнении скорости реакции это не изменяет ничего, так как оба предположения приводят к форме

$$\frac{dx}{dt} = k (A) (C) (K).$$

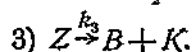
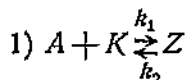
Таким путем представляется возможным перекинуть мостик от теории *промежуточных реакций* к теории дислокации. Действие катализатора, расшатывающего способную реагировать атомную связь, проявляется как раз в промежуточном соединении. Boeseken показал, что присоединение катализатора не по надлежащему месту молекулы, напр., присоединение $AlCl_3$ к нитрогруппе нитробензилхлорида скорее задерживает, чем ускоряет реакцию. Существенным является именно то обстоятельство, что проме-

жуточное соединение должно быть построено таким образом, чтобы молекула субстрата была присоединена по надлежащему месту, и затем, чтобы она не была слишком стойкой. Уже Ostwald (105) подчеркивал, что простое существование продукта присоединения не служит доказательством того, что он играет роль промежуточного соединения; он должен кроме этого реагировать достаточно быстро, т. е. обнаруживать в соответствующей среде известную степень неустойчивости.

Кинетика промежуточных реакций

Характерным для этой области является то обстоятельство, что с точки зрения изотермической кинетики реакций нельзя сказать ничего определенного о продолжительности жизни промежуточных соединений (теплоты активирования для каталитических реакций в растворах также почти не измерялись систематически). Skrabal (106) выразил в общей форме совокупность отношений для частного, но весьма широко распространенного примера катализа посредством кислот и оснований, который может быть применен к весьма многим реакциям (к этерификации, омылению, инверсии, мутаротации, энолизации, многим случаям окисления и восстановления). Его рассуждения не очень отличаются по существу от тех, которые мы приводили уже при рассмотрении газового катализа [Herzfeld (21)].

Общая схема реакции для превращения $A \rightarrow B$, катализируемого посредством K , будет такова:



При этом Z обозначает некоторое промежуточное состояние, которое может быть либо соединением AK , либо нестойким комплексом, образовавшимся при столкновении A с K при соответствующей дислокации.

Выбор в этой альтернативе в каждом данном случае определяется значениями констант скоростей k_1 , k_2 , k_3 . Общую скорость мы находим, делая само собою понятное предположение, что в стационарном состоянии Z образуется и распадается с одинаковой скоростью (или что вероятность его исчезновения равна единице, ср. стр. 10).

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot (A) (K)}{k_2 + k_3} = k (A) (K).$$

Таким образом во всех случаях мы измеряем только лишь некоторые отношения пропорциональности между концентрациями катализатора и субстрата; при этом устойчивость промежуточных стадий, т. е. значение отдельных k , остается неизвестной. Для значений отдельных k теоретически возможны следующие предельные случаи.

1. Промежуточное вещество Arrhenius'a. Если $k_2 \gg k_3$, то это означает, что равновесие между A , K и AK (для константы равновесия последнего G_1 мы можем написать: $G_1 = \frac{k_1}{k_2}$) не изменяется существенным образом, если прореагирует небольшая часть („промежуточное равновесие“). Мы получим в этом случае:

$$\frac{d(B)}{dt} = k(A) (K) = k_3 G_1 (A) (K).$$

Разложение Z является в данном случае реакцией, определяющей скорость. Z носит здесь название „промежуточного вещества Аррениуса“ по той причине, что богатые энергией молекулы, существование которых допущено при выводе формулы Аррениуса для зависимости скорости реак-

ции от температуры (107), принадлежат как раз к этому типу (ср. стр. 20). В дальнейшем мы увидим, что Euler (см. стр. 80) в обуславливающих реакцию ионах усматривает эти же самые тела. Skrabal (106, 108) замечает по этому поводу, что доказательство такого взгляда невозможно, так как k_3 и G для предполагаемых ионов большинства субстратов (сахаров и эфиров) должны иметь слишком большие значения для того, чтобы их можно было измерить сколько-нибудь удовлетворительно. Далее мы увидим также, что Веггум (109) принимает Аррениусовские соединения катализатор-субстрат для объяснения кинетического солевого эффекта (см. стр. 102).

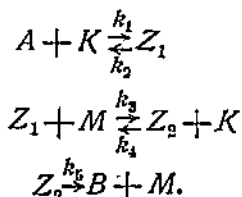
2. *Промежуточное вещество Van't Hoff'a*. Вторым предельный случай состоит в том, что $k_3 \gg k_2$, т. е. промежуточный продукт столь медленно разлагается обратно, что он по мере своего образования превращается в B . Скорость реакции определяется в этом случае его образованием по уравнению 1). Мы имеем:

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1(A)(K).$$

Такие промежуточные соединения называются веществами Вант-Гоффа, потому что со времени Вант-Гоффа они служат для объяснения того факта, что определяющая скорость стадия бывает низшего порядка, чем уравнение реакции целиком. Особое понимание этих веществ лежит в основе объяснения солевого эффекта по Broensted'у (см. стр. 96). Rice склонен также к подобному пониманию (110).

Важное наблюдение Lowry (98, 111), согласно которому кислый или основной растворитель в отдельности не вызывают явления мутаротации, но действуют таким образом только в комбинации друг с другом или с амфотерным телом, делает необходимым рассмотреть с той же точки зрения действие двух катализаторов на одну реакцию.

Схема реакции будет в этом случае такова:



Общее уравнение, выведенное с тех же точек зрения как и выше, будет иметь такой вид:

$$\frac{d(B)}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_5 (A)(K)(M)}{k_3 k_5 (M) + k_2 k_4 (K) + k_2 k_5}.$$

Так как и здесь экспериментальные факты показывают, что

$$\frac{d(B)}{dt} = k(A)(K),$$

то с ними совместимы только следующие случаи:

1. Z_1 и Z_2 представляют собою *промежуточные вещества Вант-Гоффа*, т. е. $k_3(M) \gg k_2$, а $k_5 \gg k_4(K)$. Тогда мы получаем:

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1(A)(K).$$

2. Z_1 — *промежуточное вещество Аррениуса*, Z_2 — *Вант-Гоффа*, т. е. $k_3 \gg k_2(M)$, а $k_5 \gg k_4(K)$. Отсюда следует:

$$\frac{d(B)}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_2} (A)(K)(M) = k_3 G_1(A)(K)(M).$$

Так как второй катализатор M представляет собою воду, всегда находящуюся в большом избытке и потому в постоянной концентрации, то множитель (M) может быть опущен:

3. Z_1 и Z_2 — промежуточные вещества Аррениуса, т. е. $k_2 \gg k_3(M)$ и $k_4(K) \gg k_5$. В этом случае мы находим:

$$\frac{d(B)}{dt} = k_5 \cdot \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} (A)(M) = k_5 G_1 G_2 (A)(M).$$

Для множителя (M) остается в силе сказанное в п. 2. Мы видим однако, что, несмотря на это, случай 3 не совпадает с экспериментальными данными, так как он требовал бы независимости также и от (K) , т. е. от концентрации кислоты или основания. Точно также случай 4, где Z_1 — промежуточное вещество Вант-Гоффа, а Z_2 — Аррениуса, не согласуется с фактами, что легко можно вывести. Таким образом следует во всяком случае сказать, что Z_2 должно быть промежуточным веществом Вант-Гоффа; что касается до Z_1 , т. е. до соединения субстрата с „собственно катализатором“ в обычном смысле слова, то вопрос о нем остается открытым. При обсуждении основной проблемы следует попытаться решить этот вопрос.

До сих пор всегда предполагалось, что концентрация промежуточных веществ (благодаря их большой нестойкости) исчезающе мала по сравнению с концентрациями субстратов и катализаторов. Однако это не всегда так. Аррениусовские промежуточные вещества в соответствии с данными опыта могут (с ограничением, приведенным на стр. 49) способствовать катализу даже и тогда, когда они столь стойки, что их концентрация соизмерима с концентрациями субстратов и катализаторов. В этом случае их существование потребует превращения некоторой части участвующих в реакции веществ, и те предположения, на основании которых мы до сих пор вели расчеты, уже не будут достаточными. Этот случай встречается особенно часто в энзиматическом катализе и именно здесь он впервые был рассмотрен в общем виде. Для гомогенного катализа в чистом виде соответствующие уравнения были выведены Шпитальским (112). В каталитическом действии смеси хромата и хромовой кислоты на распад перекиси водорода (113) он нашел случай, который мог быть удовлетворительно объяснен на основании вышеизложенных соображений.

В этом случае реакции $A + K \rightleftharpoons Z$ соответствует константа равновесия:

$$G = \frac{(Z)}{(A)(K-Z)}.$$

Скорость реакции, пропорциональная концентрации промежуточного вещества Аррениуса Z , будет такова:

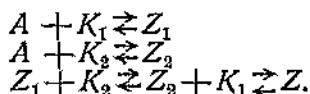
$$\frac{d(B)}{dt} = \frac{k_5 G(A)(K)}{1 + G(A)}.$$

„Порядок“ реакции не всегда является целым числом (и это существенно) по отношению к субстрату; он может колебаться в зависимости от величины G от нуля (катализатор полностью связан в виде Z) до единицы (предельный случай Skrabal'я см. выше). Если в состав промежуточного соединения входят n молекул A , то в вышеприведенном выражении A всюду возвышается в n -ую степень.

Из большого числа мыслимых случаев этого ряда, которые обсуждает Шпитальский, следует привести два особенно важные.

Прежде всего два катализатора действуют совместно один на ряду с другим. Второй может вместе с первым оказывать влияние только на константу k определяющего скорость разложения промежуточного соединения; тогда его концентрация входит в общее выражение в виде множителя. Это случай, важный в смысле влияния кислотности на различные, в особенности энзиматические, реакции. Если же оба катализатора обра-

зуют общий промежуточный продукт, то отношения становятся более запутанными. Мы должны тогда написать



Если распадается только соединение Z , содержащее оба катализатора, и притом распадается в нужном направлении, то мы получаем:

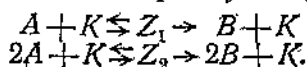
$$\frac{d(B)}{dt} = \frac{kG(K_1)(K_2)(A)}{1 + G(A)(K_1 + K_2)}.$$

Если же Z_1 и Z_2 с своей стороны образуют B , т. е. K_1 и K_2 сами по себе являются активными катализаторами, то

$$\frac{d(B)}{dt} = \frac{k_1 G_1(K_1)(A)}{1 + G_1(A)} + \frac{k_2 G_2(K_2)(A)}{1 + G_2(A)} + \frac{kG(K_1)(K_2)(A)}{1 + G(A)(K_1 + K_2)}.$$

Так как сумма первых двух членов этого выражения обозначает аддитивное действие обоих независимых катализаторов, то прибавление третьего члена, выражающего их взаимодействие, приводит к *нарушению аддитивности* — к важному явлению каталитического усиления. С подобными случаями мы познакомимся при комбинированном действии железа и меди на ряд реакций окисления — восстановления. Мы будем иметь случай рассматривать это важное явление само по себе, в данный же момент отмечаем, что оно является принципиально понятным.

Главной целью Шпитальского является предостеречь от слишком большой переоценки значения порядков реакции, выражаемых целыми числами, и от их поисков, так как далеко не всегда можно определить, к какому общему уравнению они принадлежат в качестве предельного случая. Весьма поучительной в этом отношении является следующая схема:



Относящееся сюда выражение для скорости:

$$\frac{d(B)}{dt} = \frac{(K)[k_1 G_1(A) + k_2 G_2(A)^2]}{1 + G_1(A) + G_2(A)^2}$$

может отвечать различным кривым, изображенным на рис. 5, в зависимости от относительных значений входящих в него констант равновесия и скорости. На оси абсцисс отложены концентрации субстрата, на оси ординат — скорости $\frac{d(B)}{dt}$. Особенно интересным является то обстоятельство, что вследствие конкуренции обоих равновесий могут даже образоваться максимумы.

Если может образоваться еще большее число промежуточных продуктов, то получается много максимумов и минимумов. Один такой случай,

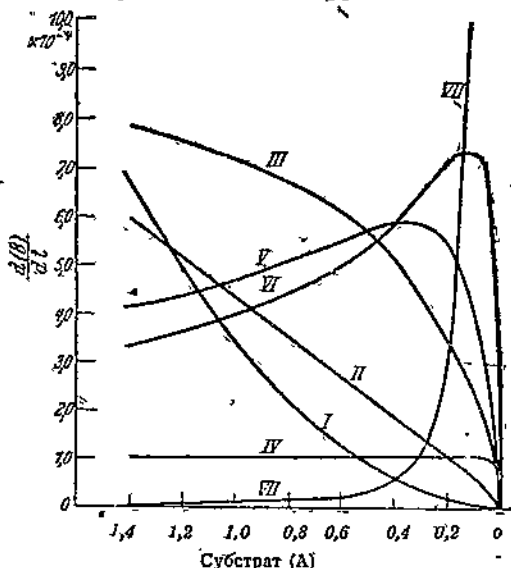


Рис. 5. Различные формы зависимости скорости каталитической реакции от субстрата при двух промежуточных равновесиях по Шпитальскому.

а именно катализ распада перекиси водорода под влиянием хроматов и хромовой кислоты, Шпитальский и Кобозев (113) исследовали кинетически и одновременно проследили изменения концентрации промежуточных продуктов во времени при помощи измерения электропроводности. При этом теория подтвердилась, и кроме того удалось определить положения некоторых промежуточных равновесий.

Если мы попробуем подвести итог этим кинетическим рассуждениям, то окажется, что теория промежуточных соединений в своих выводах позволяет воспроизвести наблюдаемые фактически в гомогенных каталитических реакциях в растворах типы уравнений скорости реакции; этим самым она приобретает высокую степень *вероятности*, тем более, что, как мы видели, она заключает в себе возможность возникновения дислокаций. Напротив, *обратное заключение* от наблюдаемой кинетики к точной картине механизма реакции и отношений ее отдельных стадий в большинстве случаев *не является однозначным*, в особенности же, в тех случаях, когда, как это имеет место для наиболее активных катализаторов (катализ кислотами и основаниями), наблюдаемые соотношения представляют собою только *многозначный предельный случай* более общих уравнений.

Поэтому полное разъяснение механизма реакции возможно только в сравнительно редких случаях, где удастся *наблюдать, как таковые*, по крайней мере, отдельные стадии процесса. И наоборот, теория позволяет, как мы это уже видели и как в отдельных случаях увидим и дальше, понимать известные особенности катализа, как например, его строго *избирательные* свойства и *действие ускорителей*. Далее, кинетическое измерение во многих случаях дает возможность поставить на обсуждение вопрос о том, какие из многих возможных видов молекул, присутствующих в водных растворах, представляют собою *собственно катализатор*. Это составит важную часть наших рассуждений.

Предвычисление скоростей каталитических реакций на основании промежуточных стадий

Прежде всего следует рассмотреть несколько случаев, в которых удалось, комбинируя отдельные реакции с уже известной измеримой скоростью, получить или предсказать *количественно величину* каталитического ускорения и тем самым выполнить постулат Ostwald'a (105): „рассматриваемые скорости реакций должны быть действительно *измерены*, а до тех пор, пока это не будет сделано, можно говорить только о предположении, но не об объяснении“. Из вышесказанного должно быть ясно, что только счастливое совпадение подходящих значений для скоростей реакции позволяет надеяться на осуществление этой мысли, и что такие случаи чрезвычайно редки.

1. Катализ разложения перекиси водорода посредством ионов иода

Первым экспериментальным случаем этого рода было ускорение распада перекиси водорода ионами иода. Впервые этот процесс был точно измерен Bredig'ом и Walton'ом (114). Они взбалтывали нейтральную реакционную смесь и измеряли объем выделившегося при этом кислорода. В *нейтральном* растворе ион иода едва окислялся, и поэтому все 100% исчезнувшей перекиси водорода определяются в виде O_2 . Согласно этим измерениям:

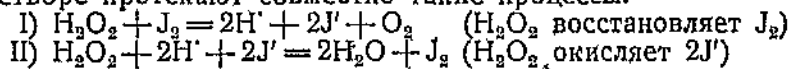
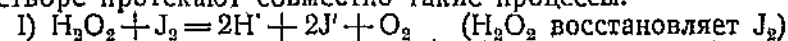
$$\frac{d(O_2)}{dt} = k(H_2O_2)(J'),$$

при чем k для KJ и NaJ имеет одно и то же значение. Та же величина была получена и для NH_4J , при чем на основании электропроводности вносилась поправка на неполную диссоциацию этой соли. Для CdJ_2 при

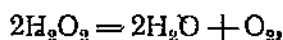
внесении такой поправки получались отклонения в 35%, что повидимому объясняется в этом случае постепенной диссоциацией и образованием комплексов. Важно отметить, что все примеси, уводящие ион иода в виде комплексов, как например, молекулярный йод и иодная ртуть, оказывают замедляющее действие. Общая концентрация соли не оказывает влияния (см. стр. 98). Во всех случаях скорость реакции пропорциональна концентрации иона иода.

В то время как Bredig и Walton пытались объяснить такое отношение переносом окислительного действия с одной молекулы перекиси водорода на другую при помощи иона иода через JO' , Abel'ю удалось (115), применяя другое объяснение, связать эту реакцию с уже известными процессами и таким образом создать возможность для расчета каталитической реакции.

Abel сначала рассматривает несколько отличный процесс. В кислом растворе протекают совместно такие процессы:



В сумме получается:



т. е. простой распад. Поскольку обе реакции идут с одинаковой скоростью, они комбинируются таким образом, что концентрация иода и концентрация ионов иода перестает меняться, и мы получаем „катализ в чистом виде“, который Abel назвал „катализом при помощи иода и ионов иода“ (Jodjodionenkatalyse).

Реакция I тормозится ионами H^+ и ускоряется посредством J_2 . Поэтому когда протекает реакция II, то I ускоряется до тех пор, пока не будет достигнуто при определенном отношении J_2/J' состояние равных скоростей, а следовательно и состояние „катализа в чистом виде“. Так как обе реакции протекают со скоростью пропорциональной (H_2O_2) , то приведенное отношение не зависит от этой величины и, напротив, зависит от концентрации иона водорода.

Отношение концентраций J_2 и J' , необходимых для чистого катализа, может быть вычислено. Скорость реакции II определена Noyes'ом и Scott'ом (116); скорость реакции I может быть измерена при небольших концентрациях иона водорода; при этом следует работать с буферными растворами, вследствие замедляющего действия ионов водорода. Из обоих измерений получается соответствующее каждому H^+ характерное для чистого катализа отношение J_2/J' . После того, как установлено это отношение и измерена скорость чистого катализа, оказывается, что последняя имеет одно и то же значение при любом (H^+) . Она должна быть равна удвоенной скорости реакции I (так как O_2 измеряется в молях, а H_2O_2 — в эквивалентах), а вследствие равенства обеих скоростей — также и II. Последняя скорость по Noyes'у и Scott'у равна $0,667 (\text{J}') \cdot (\text{H}_2\text{O}_2)$, так что скорость катализа должна быть равна:

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = 1,33 (\text{J}') (\text{H}_2\text{O}_2)$$

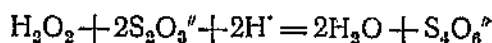
независимо от H^+ . Это во всех случаях подтверждено также численной величиной, найденной из опыта.

Такой предварительный расчет катализа с помощью иода и иодионов автоматически распространяется также и на „катализ ионами иода“ Bredig'a и Walton'a. В нейтральном растворе даже и без предварительного прибавления иода очень скоро образуются малые количества его благодаря реакции II. При очень большой скорости реакции I обе скорости быстро становятся одинаковыми, и это приводит к чистому катализу. Последний возникает таким образом почти с самого начала процесса.

В самом деле, нейтральный раствор всегда окрашивается в слабо желтый цвет. Константа катализа также должна быть равна вышеуказанной величине т. е. 1,33. В действительности Bredig и Walton с небольшим отклонением нашли, число 1,4, так что этот процесс *количественно* может быть сведен к перемежающемуся окислению и восстановлению иона иода посредством перекиси водорода, а на этом основании может быть вычислена скорость реакции.

2. Каталитическое действие ионов иода на реакцию между тиосульфатом и перекисью водорода

В промежуток времени между экспериментами Bredig'a и объяснением их Abel'ем последнему удалось сделать предварительный количественный расчет для другой реакции, им исследованной (18). Реакция

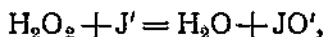


без катализатора протекает по уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = 1,53 (a - x) (b - x),$$

где a обозначает начальную концентрацию перекиси, b — тиосульфата, а x — превращенной части. Реакция ускоряется ионами иода.

Abel полагает, что в этом ускорении первичным и определяющим скорость процессом является реакция Noyes-Scott'a (116):



при чем JO' образуется, как промежуточное вещество Вант-Гоффа. Вслед за этой реакцией с неизмеримой быстротой следует такая:

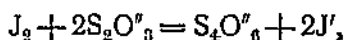
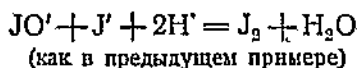
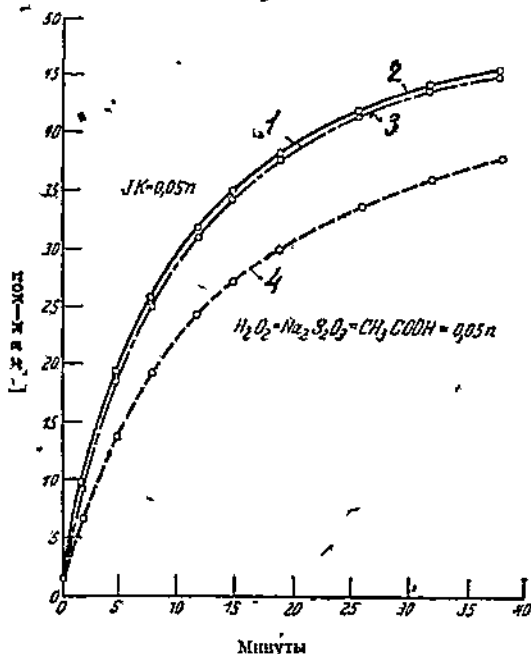
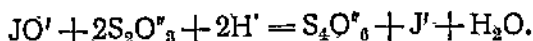


Рис. 6. Предвычисление каталитического действия ионов иода на реакцию перекиси водорода с тиосульфатом по Abel'ю.

1. Каталитическая ускоренная реакция, 2. Наблюдаемые значения, 3. Вычисленные значения, 4. Без катализатора.



или же, что не составляет никакой разницы, — непосредственно:



Скорость катализируемой реакции, которая задается скоростью ее первой стадии, должна быть равна:

$$\frac{dx}{dt} = 0,667 (a - x) c.$$

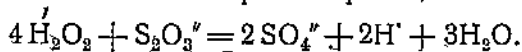
Здесь c означает концентрацию иона иода (постоянно возобновляемую последовательной реакцией и потому постоянную во времени). Для общей реакции в присутствии катализатора можно написать сумму скоростей для некатализируемой и катализируемой реакции, т. е. после небольшого преобразования:

$$\frac{dx}{dt} = 1,53 [(b - x) + \frac{0,67}{1,53} c] (a - x).$$

Рис. 6 дает кривые скоростей по времени для некатализируемой, вычисленной только что приведенным способом, и наблюдаемой катализируемой реакций. Из кривых видно, насколько хорошо предварительное вычисление совпадает с наблюдениями во всех стадиях.

Избирательный катализ

В то время как в приведенном выше примере перекись водорода как сама по себе, так и в случае катализа посредством иона иода превращала тиосульфат исключительно в тетрагидрат, молибденовая кислота может в весьма сильной степени катализировать реакцию в таком направлении:



Мы имеем здесь типичный случай *избирательного катализа или изменения пути реакции*.

Теория промежуточных реакций может без всякого принуждения истолковать подобное явление, представляя дело таким образом, что здесь образуется совершенно *новый промежуточный продукт*, который полностью отличается как от комплекса, образующегося при столкновении H_2O_2 и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в некатализируемой реакции, так и от иона JO' , возникающего в реакции катализируемой ионом иода, и который поэтому может действовать на тиосульфат совершенно по иному.

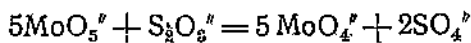
Abel (117), открывший и изучивший этот случай катализа, дает ему объяснение, которое состоит в том, что промежуточным продуктом является здесь *надмолибденовая кислота*. Уравнение скорости реакции, измеренной при 25° , имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = [(1600 + 3,5 \cdot 10^7 (\text{H}'))](\text{MoO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

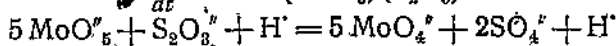
(Благодаря наличию сильной зависимости от H' и благодаря тому, что реакция сама по себе доставляет H' , следует работать с буферными растворами).

По отношению к одному из субстратов, а именно, — к перекиси водорода, реакция оказывается нулевого порядка; согласно с соображениями, приведенными на стр. 50, это значит, что *промежуточное вещество* относится к типу Аррениуса, т. е. концентрация его почти отвечает концентрации катализатора. Поскольку уже раньше в применении к подобным же целям Brode (118) показал, что надмолибденовая кислота только в очень малой степени распадается на молибденовую кислоту и перекись водорода, следует принять, что весь катализатор (MoO_3) находится в виде надмолибденовой кислоты, будучи связан с субстратом (H_2O_2).

Остается только объяснить влияние водородных ионов и ту форму, в которой они входят в уравнение [Abel (119)]. Можно представить себе, что они с своей стороны также катализируют реакцию между пермолибдат- и тиосульфат-ионами, которая может идти как в их присутствии, так и без них:

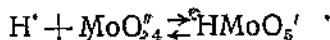


$$\frac{dx}{dt} = 1600 (\text{MoO}_3) (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$



$$\frac{dx}{dt} = 3,5 \cdot 10^7 (\text{H}') (\text{MoO}_3) (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

Или можно также принять, — а это означает подчинение только что отмеченного вида катализа посредством водородного иона схеме Аррениуса, — что имеет место равновесие:



и что на $S_2O_3^{2-}$ действует не только вторая, но и первая ступень диссоциации (и притом значительно быстрее, так как она должна находиться в растворе в значительно меньшем относительном количестве благодаря своей пропорциональности $[MoO_3]$).

На ряду с образованием сульфата, который катализируется молибденовой кислотой, протекает также и некатализируемое образование тетратионата (см. стр. 56).

$$\frac{dy}{dt} = 1,53 (a - x - y)^2,$$

где x обозначает образовавшийся сульфат, y — образовавшийся тетратионат, a — начальные концентрации перекиси и тиосульфата, которые приняты эквивалентными. Для катализа с помощью молибденовой кислоты мы имеем:

$$\frac{dx}{dt} = [1600 + 3,5 \cdot 10^7 (H^+)] (MoO_3) (a - x - y).$$

После деления, интегрирования и преобразования мы получаем, что выход сульфата:

$$\frac{y}{a} = \frac{230}{m} \log \frac{1 + \frac{m}{1+rm} \%}{1 + \frac{m}{1+rm} \%},$$

где

$$m = \frac{1,53 a}{[1600 + 3,5 \cdot 10^7 (H^+)] (MoO_3)} \quad \text{и} \quad r = \frac{a - x - y}{a}.$$

Вычисленные таким образом выходы количественно совпадают с найденными из опыта, что является указанием на совершенно независимое течение катализируемой и некатализируемой реакций, а также на то, что катализатор действительно открывает совершенно *новый путь для реакции*.

Взаимное усиление двух катализаторов

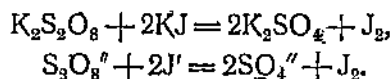
Однако не всегда два различных направления, участвующих в одной смеси реакций, являются независимыми друг от друга. Если бы такая независимость всегда имела место, то при наличии двух или большего числа катализаторов результирующая скорость реакции всегда была бы равна простой сумме скоростей отдельных реакций, в которых участвуют отдельные катализаторы. Часто это действительно происходит таким образом; это имеет место при каталитическом действии и водородного и гидроксильного ионов, а также молекул воды. Вюде (118) установил такое же отношение при окислении иона йода перекисью водорода в присутствии следующих пар катализаторов: молибденовой кислоты с железом, медью или вольфрамовой кислотой и меди с вольфрамовой кислотой. Для смеси двух таких катализаторов их ускоряющее действие имеет *аддитивный* характер, т. е. оно может быть вычислено на основании действия компонентов *по правилу смешения*.

Однако часто бывает и по другому. Нередко прибавляемые вещества понижают действие катализатора, например, в вышеприведенном случае небольшие количества железа понижают действие вольфрамовой кислоты (но не наоборот), образуя с нею недействительный комплекс. Такие „ослабления“ посредством образования комплексов мы будем рассматривать особо, как случаи „отрицательного катализа“. Весьма часто встречается и обратный случай, когда действие смеси катализаторов *больше* суммы действия каждого из них в отдельности. Для этого явления Вюде (118) впервые в 1901 г. предложил название *усиления*. В применении к гетерогенному катализу, где такой эффект имеет большое техническое значение, употребляются и другие термины, как мы увидим это в дальнейшем.

Мы не будем в данный момент касаться зависимости многих каталитических реакций от p_{H_2} , когда водородный ион можно рассматривать как усилитель (см. каталитическое действие молибденовой кислоты на реакцию между перекисью водорода и тиосульфатом на стр. 57), не будем касаться также и комбинированного каталитического действия кислоты и щелочи по Lowry (см. стр. 47 и 85), в котором по крайней мере один из компонентов сам по себе не оказывает почти никакого каталитического действия.

Первое наблюдение усиления, сделанное Price'ом, относится еще к 1898 г., (177). Он исследовал в нейтральной и кислой среде бимолекулярную реакцию между перекисью водорода и тиосульфатом.

или



Ионами железа обеих валентностей она ускоряется в весьма сильной степени и притом пропорционально их концентрации — очевидно потому,

что ион железа может служить переносчиком благодаря его способности легко менять заряды. Совершенно подобным же образом, но в немножко более слабой степени, в особенности в кислом растворе, действуют и ионы меди, очевидно по тем же основаниям. Если же к реакционной смеси прибавить оба катализатора — вместе, то их общее действие далеко превосходит действие суммы каждого в отдельности, как это

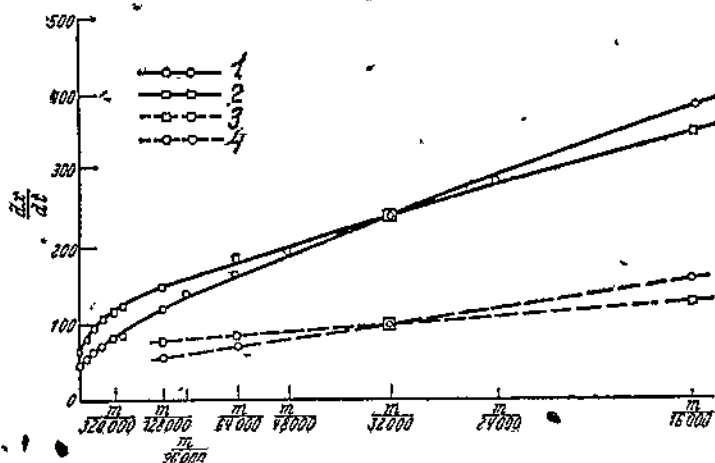


Рис. 7. Взаимное усиление действия меди и железа. Реакция между перекисью водорода и иодатом по Price'у.

- | | | | |
|---------------|------------|-------------------------------|----------------|
| 1. $(CuSO_4)$ | постоянна. | По оси абсцисс — $(FeSO_4)$. | Набл. величины |
| 2. $(FeSO_4)$ | " | " | " |
| 3. $(FeSO_4)$ | " | " | " |
| 4. $(CuSO_4)$ | " | " | " |

видно из рис. 7. Функциональная зависимость от изменения концентрации одного из катализаторов при постоянстве концентрации другого также выражается весьма характерно.

Если ранее наблюдалась пропорциональность концентрации катализатора, т. е. мы имели дело с предельным случаем весьма малой концентрации промежуточного вещества (например, иона закисной меди), то теперь „порядок“ реакции по отношению к одному из катализаторов изменяется от нуля до единицы. Это означает, что концентрация одного из промежуточных веществ стала соизмеримой с концентрацией других реагирующих веществ, всего вероятнее — с концентрацией второго промежуточного вещества.

Кривые в точности отвечают тому, чего можно ожидать согласно члену взаимодействия в формулах Шпитальского (112; см. стр. 51). Усиление является столь чувствительным, что, например, в 1/32000 растворе Fe^{2+} прибавление 1/2560000 Cu^{2+} довольно чувствительно повышает скорость, а именно на 150%.

Весьма обстоятельным исследованием очень близкого к этому процесса мы обязаны Brode (118). Он исследовал уже достаточно нам знакомое окисление ионов перекисью водорода. Оно требует присутствия H^+ в каче-

стве катализатора, но при постоянном p_H обнаруживаются следующие весьма интересные каталитические явления. Как и в совершенно аналогичной реакции с персульфатом, ионы железа и меди характерным образом ускоряют процесс. Ускорение (если не принимать во внимание влияния H^+) пропорционально концентрации железа, и прибавка всего 0,0002 п меди уже значительно повышает фактор пропорциональности. Одна медь также оказывает действие, но в этом случае в 100 раз более слабое, т. е. она действует только в том случае, если имеется не в очень малом количестве. Ее усиливающее действие на катализ посредством железа заметно уже в п/100 000 растворе! На рис. 8 показано влияние постоянной концентрации меди при меняющихся концентрациях железа.

Для того, чтобы определить влияние меди в зависимости от ее собственной концентрации, были поставлены опыты с постоянными концентрациями железа и переменными меди. Результат дан на рис. 9 для различных концентраций железа. Из чертежа можно видеть, что зависимость от меди, на этот раз в отличие от зависимости от железа, снова выражается порядком реакции, изменяющимся от нуля до единицы.

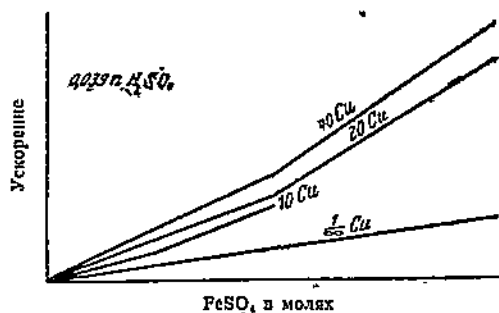


Рис. 8. Усиление каталитического действия железа под влиянием прибавления меди при реакции между перекисью водорода и иодидом по Brode.

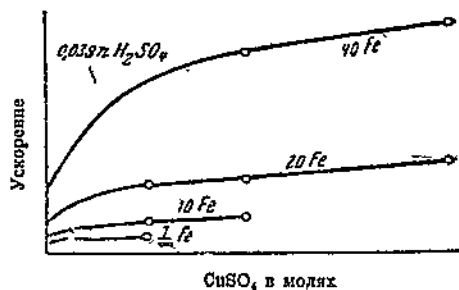


Рис. 9. Усиление каталитического действия меди под влиянием прибавления железа при реакции между перекисью водорода и иодидом по Brode.

Brode задает вопрос, не основано ли это усиливающее действие на том (как предполагал Noyes), что *каждый* из катализаторов „активирует“ только один из регулирующих компонентов, т. е. переводит его в способное к реакции промежуточное вещество. Проследим за его рассуждениями, так как эта возможность встретится нам при рассмотрении гетерогенного катализа. Если эта мысль правильна, то в случае трех катализаторов, если взять три парные комбинации из них, всегда или *ни одна*, или *две* должны оказаться вызывающими ускорение. Если мы попробуем объяснить наблюдаемое действие, например, таким образом, что железо (что весьма вероятно) активирует перекись водорода, а медь — ион иода, то, прибавивши сюда изученную Brode молибденовую кислоту, мы получим следующее. Так как железо и медь действуют ускоряющим образом друг на друга, железо же и молибденовая кислота, как уже упомянуто (см. стр. 58), находятся в отношениях аддитивности, то медь и молибденовая кислота также должны действовать друг на друга, поскольку молибденовая кислота и железо активируют перекись водорода. Однако этого не наблюдается: медь и молибденовая кислота обнаруживают отношения аддитивности. Это тем более замечательно, что Brode различными измерениями мог показать, что молибденовая кислота действительно в первую очередь реагирует с перекисью водорода, образуя надкислоту. Отсюда Brode делает вывод, что кроме направления реакции без катализатора и направлений, ведущих через железо и через медь, должно существовать еще новое направление, ведущее через *железо и медь*.

В самом деле при таком предположении полученные кривые могут быть пересмотрены на основании соображений, подобных тем, которые Шпитальский приводил для усиления (112; см. стр. 53).

Воспользуемся следующей схемой:

без катализатора: $A \rightarrow B$

с одним катализатором: $A + K_1 \rightleftharpoons Z_1$

$Z_1 \rightarrow B + K_1$

с двумя катализаторами: $Z_1 + K_2 \rightleftharpoons Z_2$

$Z_2 \rightarrow B + K_1 + K_2$

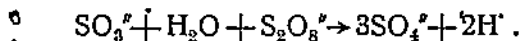
Принимая соображения Шпитальского, получаем:

$$\frac{d(B)}{dt} = k_0(A) + \frac{k_1 G_1 (K_1) (A)}{1 + G_1 (A)} + \frac{k_2 G_1 G_2 (K_1) (K_2) (A)}{1 + G_1 (A) + G_2 G_1 (K_1) (A)}$$

без катализатора только с Cu с Cu и Fe

Если K_1 , т. е. концентрация меди, будет оставаться постоянной, и если мы будем принимать во внимание только незначительную скорость реакции катализа с помощью меди, то получается *пропорциональность концентрации железа K_2* . Если же железо будет оставаться постоянным, то по отношению к меди мы получим *непостоянный* порядок реакции, что следует из последнего члена, в котором K_1 еще раз содержится в знаменателе (само собой разумеется, что катализ посредством одного железа не принимается во внимание; его выражает k_0 , которое в этом случае вплоть до малой постоянной будет пропорционально концентрации железа). Таким образом простые предположения, положенные в основу вывода уравнения, правильно передают форму кривых усиления и показывают, что в гомогенной системе эти действия могут быть довольно удовлетворительно объяснены при помощи промежуточных реакций (конечно, нельзя дать законченной теории этого случая, так как промежуточные стадии должны представлять собою скорее заряженные ионы, чем соединений Z).

Шилов и Булыгин (120) нашли еще третий случай *ускорения посредством меди и железа*; это — реакция между сульфитом и персульфатом:



Представления, которые составили себе названные авторы, приводят к сочетанию трех направлений реакции: одного — через железо, другого — через медь, третьего — через железо и медь. Более определенные предположения о природе этих направлений не могут быть получены из кинетики данной реакции, однако является довольно вероятным, что именно перемена валентностей делает эти ионы способными к окислительному катализу.

Примером того, что подобная схема не ограничивается водными растворами, может служить исследование Bredig'a и Brown'a (121) *катализа при процессе Кьельдаля*. Авторы исследовали с точки зрения кинетики окисление анилина в сернокислый аммоний и нафталина в фталевую кислоту, улавливая образующиеся при этом CO_2 и SO_2 . Реакции эти оказались приблизительно первого порядка и обе катализировались *солями меди и окисной ртути*. Здесь эти соли также действовали активнее в смеси чем каждая в отдельности. На рис. 10 сравнивается кривая, построенная на предположении аддитивности действия катализаторов, с кривой, полученной измерением.

С такими действительными отклонениями от аддитивности не следует смешивать *кажущихся* усилений и ослаблений действия катализаторов, которые обуславливаются *взаимными реакциями катализаторов*. Так, не следует ожидать, что мутаротация, требующая OH^- и H^+ ионов, будет

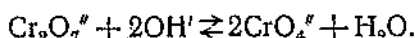
усиливаться прибавлением NaOH к HCl. Пример этого рода представляет собою катализ распада перекиси водорода смесью хромата и бихромата. Катализ с помощью хромата идет по уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = 460 (\text{CrO}_4)^* (\text{H}_2\text{O}_2);$$

посредством же бихромата — по уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = 137\,000 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{*}) (\text{H}_2\text{O}_2).$$

Шпитальский нашел, что при смешении обеих солей результирующая скорость не может быть вычислена из обоих этих выражений по правилу смешения, но при определенном отношении обнаруживает некоторый минимум (ослабление). Riesenfeld (122) между тем показал, что при гидролизе хромовой кислоты образуются OH' -ионы, которые затем переводят бихромат в менее активный хромат по уравнению:



Так как константа гидролиза хромовой кислоты, а также вышеприведенного равновесия ($3,4 \cdot 10^{15}$) — известны, то, пользуясь ими, можно

Рис. 10. Ускоряющее действие меди и двувалентной ртути при катализе реакции Кьендаля по Bredig'у и Brown'у.

1. Найденные величины. 2. Вычисленные из аддитивности.

вычислить истинные концентрации хромат- и бихроматионов, а когда они установлены, то оказывается, что правило смешения строго соблюдается.

Ионный катализ

На рассмотренных до сих пор примерах нам уже пришлось видеть, что ионы J' , MoO_4^{*} , Fe^{*} , Cu^{*} могут служить катализаторами.

Вода является почти единственным растворителем в окружающей нас природе; многие из растворяющихся в ней веществ находятся в особом состоянии; это обстоятельство влечет за собою то, что в подавляющем большинстве исследованных каталитических реакций именно ионы являются катализаторами и, часто, реагирующими веществами. Таким образом, при описании каталитических реакций в растворах нам придется иметь дело почти исключительно с ионным катализом. Далее, среди каталитически действующих ионов особое положение занимают ионы воды. Это обстоятельство в связи с большими скоростями реакций между ионами привело даже к утверждению, что вообще катализаторами могут являться только ионы; относительно критики этой точки зрения см. у Абея (123). Подобным же образом пытались объяснить и гетерогенный катализ; однако, как мы увидим в дальнейшем, наблюдаемые факты должны внести большой корректив в такое воззрение.

Пропорциональность между скоростью реакций и концентрацией ионов

В то время, когда зарождалась теория электролитической диссоциации Arrhenius'a, Оствальд производил свои исследования над каталитическим действием кислот. Он изучал скорость омыления сложных эфиров (124) и инверсии сахара (125) в присутствии различных кислот. На основании многочисленных собственных измерений и измерений других авторов он сделал тот замечательный вывод, что скорость обеих реакций при одинаковой

концентрации кислоты пропорциональна электропроводности последней. Кислоты, обладающие одинаковой электропроводностью, дают и одинаковые скорости реакций, при чем при определенном способе обозначения константы, одинаковы для обеих реакций.

Приведем следующую небольшую таблицу, взятую из данных Оствальда:

Здесь для инверсии взята константа мономолекулярной реакции, для омыления — квадратный корень из константы бимолекулярной реакции (концентрации выражены в молях на литр). Обе величины имеют постоянное значение. Из этого факта, состоящего в том, что скорость не зависит от аниона кислоты и пропорциональна электропроводности (степени диссоциации), следовал вывод, что каталитически активной составной частью всех кислот является *ион водорода*, и что каталитическое действие *пропорционально его концентрации*. Вместе с тем, эти наблюдения послужили в свое время подтверждением тогда еще молодой теории электролитической диссоциации, на которую нападали со всех сторон.

Кислота \	k (инверсия)	$\sqrt{k}$ (омыление)	Электропроводность
HCl	24,12	21,87	367
HNO ₃	22,06	21,87	363
HClO ₃	22,78	22,61	355
C ₆ H ₅ SO ₃ H	23,94	22,82	326

Вскоре после этого также Аррениус поставил аналогичные измерения (см., напр., 108). Хотя он уже тогда нашел (126) наиболее важные из тех отклонений, которые теперь приобрели особое значение, однако указанная выше *пропорциональность*, в особенности при малых концентрациях реагирующих веществ и кислот, была выявлена с такой наглядностью и с такой всеобщностью, что она еще и сейчас может считаться вполне обоснованным законом. Большой ряд наблюдений, сделанных в последующие годы (127), достаточно ее подтвердил. Эти две реакции в настоящее время применяются для определения концентрации водородных ионов. В предыдущих главах мы видели, что та же самая зависимость имеет место и при катализе целым рядом других ионов; мы видели также, что эта зависимость вытекает в общей форме из простой теории промежуточных соединений. Ее можно рассматривать, как общий закон гомогенного катализа, исключения из которого составляют предмет дальнейшего исследования.

Об активной форме катализатора

Сказанное до сих пор совершенно оставляет в стороне вопрос о том, в какой форме действует катализатор и, в частности, водородный ион. Уже заранее можно сказать, что в растворе сосуществуют различные в большей или меньшей мере сольватированные разновидности водородных ионов, так же как и водородный ион в свободном состоянии, при чем их концентрации должны быть пропорциональны друг другу. Larworth (128) и Rice (129) принимают, что каталитически активным является свободный несольватированный ион водорода. Однако, как на это указал Broensted (130), мы можем утверждать, что несольватированного иона водорода вообще не может существовать в растворах, по крайней мере в заметных количествах, вследствие его высокой теплоты сольватации. Из атомно-теоретических соображений (Fajans, Grimm) следует, что он настолько сильно деформирует электронную оболочку молекулы любого растворителя, что сам входит внутрь этой оболочки. Итак следует показать, почему *сольватированный* водородный ион может служить катализатором. В частном случае, когда растворитель является в то же время реагирующим веществом (реакция гидролиза в воде, например — инверсия

и омыление; алкоголиз и этерификация— в спиртах), этот вопрос сводится к вопросу о том, не происходит ли катализ посредством промежуточного соединения: ион водорода— субстрат.

Сюда внесли ясность продолжавшиеся в течение многих лет чрезвычайно плодотворные работы Н. Goldschmidt'a. Основным их положением является то, что действующим катализатором являются водородные ионы, сольватированные реагирующим веществом, а ионы водорода, сольватированные другими молекулами, не катализуют. Последние могут играть роль в катализе лишь постольку, поскольку они переходят в первые, находясь с ними в равновесии.

Goldschmidt исследовал скорость этерификации кислот и спиртов в растворе соответствующего спирта и при каталитическом воздействии различных (в том числе реагирующих) кислот.

Прежде всего он нашел (131), что реакция, бимолекулярная сама по себе, вследствие практически постоянной концентрации спирта протекает псевдомономолекулярно, и что константа первого порядка принимает следующие значения:

Этерифицируемая кислота	Спирт	Кислота, служащая катализатором	<i>k</i>
Бензойная кислота	Абс. этиловый спирт	HCl, HBr	0,0428
" "	89,7%-ный этил. спирт	HCl, HBr	0,0016
" "	Абс. этиловый спирт	Пикриновая кисл.	0,00283
Фенилуксусная кислота	" " "	HCl	3,3

Меньшее значение константы для пикриновой кислоты, по сравнению с минеральными кислотами, сопровождается значительно меньшей *электропроводностью* этой кислоты в спиртовом растворе. Это казалось бы говорит в пользу предположения, что катализуют диссоциированные части кислоты катализатора. Зато, с другой стороны, прибавление воды, увеличивающее диссоциацию и вызывающее сильное *замедление*, в случае минеральных кислот, говорит как будто бы скорее за катализ недиссоциированными молекулами кислоты. Однако, увеличение электропроводности в количественном отношении значительно меньше, чем замедление реакции, так что это объяснение приходится отбросить. Уже в то время считалось, что катализатором служит *водородный ион*.

В следующем году (132) эта точка зрения получила сильное подкрепление на основании того факта, что прибавление к слабой кислоте— катализатору— *солей с одноименным ионом*, например, пикрата *p*-толуидина к пикриновой кислоте, уменьшает скорость реакции. Это видно из следующей таблицы.

Прибавлено солей	<i>k</i>
0:1	от 0,0187 до 0,0147
1:1	" 0,0086 до 0,0082
2:1	" 0,0072 до 0,0066

В этой таблице *k* обозначает границы, в которых держится константа, изменяющаяся со временем вследствие влияния образовавшейся воды. Замедляющее действие воды является отчасти совершенно специфическим, как на это было указано выше и как нам с этим часто придется

иметь дело в дальнейшем, отчасти же имеет место вследствие увеличения степени диссоциации соли при разбавлении водой. Точных данных по диссоциации кислот и солей в совместном присутствии тогда еще не было, так что количественного расчета нельзя было сделать: между тем, приведенные выше результаты ясно показывают, что каталитически действует диссоциированная часть молекул пикриновой кислоты.

Одновременно с этим было найдено, что трихлоруксусная кислота является катализатором для *своей* собственной этерификации, что явствует

из того, что она без прибавления других кислот этерифицируется по второму порядку. Скорость такой „автоэтерификации“ может быть выражена следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \cdot \alpha,$$

где α есть степень диссоциации трихлоруксусной кислоты. Отсюда, как и прежде, следует вывод, что продукт отщепления *любой* кислоты, т. е. именно водородный ион, и обуславливает этерификацию.

В работе Goldschmidt'a и Sunde (133) эта точка зрения получила дальнейшее подкрепление. Эти авторы сравнили каталитическую активность кислот с их *степенью диссоциации* в обезвоженном спирте (перегнанном над известью; от 0,2 до 0,3% H_2O). Были получены следующие результаты:

Этерифицируемая кислота	$\frac{k_{\text{соляной кислоты}}}{k_{\text{пикриной кислоты}}}$	$\frac{k_{\text{пикриной кислоты}}}{k_{\text{трихлорукс. кисл.}}}$	$\frac{k_{\text{трихлорукс. кисл.}}}{k_{\text{дихлорукс. кисл.}}}$
Фенилуксусная кислота	8,8	8,6	—
Уксусная кислота	10,5	10	4,4
Отношение степени диссоциации кислот-катализаторов	5,5	6,4	4,5

Несмотря на имеющиеся отклонения в числовых значениях, с несомненностью явствуется параллелизм между каталитической активностью и степенью диссоциации кислоты. Приведем здесь данные одной более поздней работы, где эти отношения выступают еще более наглядно (134):

	0,1-нормальные растворы				
	HCl	Пикриновая кислота	Трихлорукс. кислота	Трихлормасляная кисл.	Дихлорукс. кислота
Электропроводность	34,1	3,56	0,34	0,12	0,076
k для этерификации муравьиной кислоты	—	3,5	0,354	0,101	0,063

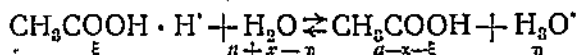
Goldschmidt и Sunde нашли также, что *уменьшение* степени диссоциации кислоты-катализатора, вызываемое *реагирующей кислотой*, оказывает на скорость реакции такое действие, которое по крайней мере качественно можно предвидеть на основании данных о силе обеих кислот. В общем *при увеличении концентрации кислоты-катализатора* скорость возрастает несколько медленнее, чем концентрация, как этого и следует ожидать, если катализатором служат водородные ионы. Несмотря на различные отклонения, которые наблюдались уже в этой работе и к которым мы вернемся впоследствии, полученные результаты ясно говорят за то, что катализ обусловлен *водородными ионами*.

Количественное подтверждение этой точки зрения было получено одновременно с ответом на уже поставленный нами вопрос о роли сольватации. Ключом послужило упомянутое выше *замедление реакции водой*.

Goldschmidt и Udby (135) показали, что на основании кинетики омыления ничего нельзя сказать о том, образует водородный ион Arrhenius'ов-

ское промежуточное соединение с кислотой или со спиртом; это происходит оттого, что его концентрация всегда (поскольку она очень мала) пропорциональна произведению обоих компонентов, и вследствие этого оба предположения ведут к одинаковым уравнениям. Однако, дело обстоит совершенно иначе, если рассматривать действие воды. Принимается, что вода, образуя соединение с H' (ионом гидроксония H_3O^+), вступает в конкуренцию с реагирующим веществом.

I. В том случае, если промежуточный продукт катализа представляет собой соединение с кислотой, мы имели бы следующее равновесие:

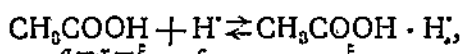


Буквы под формулами обозначают концентрации соответствующих веществ; a есть начальная концентрации кислоты, x — степень превращения (концентрация прореагировавшей кислоты = концентрации образовавшейся воды), n — концентрация заранее прибавленной воды. Далее полагаем что

$$\xi \ll a-x \text{ и } \eta \ll n+x,$$

так же, как у Skrabal'я (стр. 51).

Без прибавления воды имело бы место равновесие:



откуда следует, что

$$\xi = G(a-x) \cdot c.$$

Вследствие конкуренции воды, ξ уменьшается на величину, соответствующую количеству связанных с водой водородных ионов, и в этом случае

$$\xi = Gc(a-x) - \eta.$$

Для равновесия с водой (на основании первой схемы) имеем:

$$\eta = \frac{\xi(n+x)}{r(a-x)},$$

где r обозначает константу гидролиза комплекса водородного иона с кислотой. Отсюда:

$$\xi = \frac{(a-x)^2 Grc}{r(a-x) + n+x}.$$

Если через b обозначить (постоянную) концентрацию спирта, то скорость выразится уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = kbGrc \frac{(a-x)^2}{(a-x)r + n+x}$$

и в интегрированном виде:

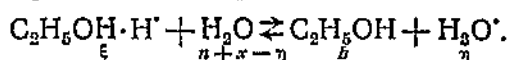
$$kbGrc t = \frac{n+a}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - (1-r) \ln \frac{a}{a-x}.$$

Эта формула требует, чтобы степень превращения, взятая за одинаковые промежутки времени, не зависела бы от концентрации кислоты a , так как $\frac{n+a}{a}$ — величина приблизительно постоянная. В действительности же найдено, что при возрастающем a степень превращения падает. Отсюда следует, что данная формулировка *неправильна* и должна быть отброшена.

II. Как же обстоит дело, если H' образует обуславливающий реакцию промежуточный комплекс со спиртом? Его концентрация будет

$$\xi = Gbc - \eta,$$

где η опять-таки определяется из равновесия:



Отсюда получается:

$$\eta = \frac{\xi(n+x)}{r}$$

и

$$\xi = \frac{Gbc r}{r+n+x}$$

Введя концентрацию кислоты $a-x$, получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kGbc r(a-x)}{r+n+x},$$

что передает падение скорости с увеличением концентрации воды. Если бы мы не пренебрегли η по сравнению с $n+x$, то отсюда следовало бы более чем пропорциональное увеличение скорости с увеличением концентрации катализатора. В интегрированной форме это выражение дает:

$$kGbcrt = (n+r+a) \ln \frac{a}{a-x} - x.$$

Как видно, это выражение дает убывающие с возрастанием a степени превращения. Оно дает постоянные значения для $kGbc r$ при многочисленных опытах, которые Goldschmidt и Udby проделали с различными концентрациями воды, катализирующей кислоты, и реагирующей кислоты. Все измерения передаются достаточно хорошо, если принять, что константа гидролиза комплексного алкогольно-водородного катиона равна 0,15 (константа отнесена к 40% диссоциации HCl в спирте).

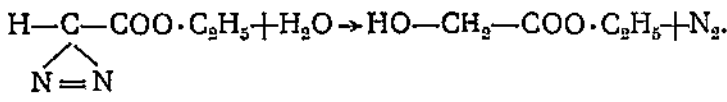
Константа r совершенно не зависит от природы реагирующей кислоты, и это является лучшим доказательством того, что промежуточное соединение действительно ее не содержит. Goldschmidt затем вскоре установил (134), что катализирующая кислота влияет на скорость лишь количественно (ср. стр. 68). Далее он нашел, что кроме этилового спирта эти закономерности справедливы и для других спиртов. Согласно теории, для них следует ожидать других значений для r , так как в гидролитическом равновесии принимает участие именно спирт. И действительно Goldschmidt нашел следующие значения:

Метиловый спирт	0,21
Этиловый спирт	0,15
Изобутиловый спирт	0,088

После этого нельзя сомневаться в том, что H^+ образует со спиртом промежуточное соединение. В совместной работе с Udby (136) Goldschmidt поставил между прочим вопрос, действительно ли это промежуточное соединение есть промежуточное соединение типа, требуемого теорией Arrhenius'a, или же скорость определяется скоростью образования этого соединения. Как мы увидим, имеется одно усложняющее теорию обстоятельство; поэтому на этот вопрос нельзя ответить вполне однозначно; однако второе предположение повидимому хуже удовлетворяет данным опыта.

Результаты, полученные Goldschmidt'ом, остаются верными и для настоящего времени [см., напр., работу Goldschmidt'a, Haaland'a, Sommerschild Melbye (137), появившуюся в 1929 г., в которой найдено, что этерификация муравьиной кислоты при катализе различными кислотами точно также пропорциональна концентрации водородных ионов]. Они вскоре получили блестящее подтверждение при исследовании другого случая кислотного катализа реакции, происходящей в спиртовом растворе, именно—реакции *алкоголиза диазоуксусного эфира*, изучение которого было произведено школой Bredig'a.

Мы сначала рассмотрим гидролиз этого эфира, открытый и исследованный W. Fraenkel'ем (138). Реакция протекает по уравнению:



Она легко доступна измерению по выделяющемуся азоту. Оказалось, что ее скорость строго пропорциональна концентрации эфира и водородных ионов, что находится в полной аналогии с гидролизом сложных эфиров. При катализе слабыми кислотами—уксусной, фумаровой, янтарной, *m*-нитробензойной—вычисленные из Ostwald'овских констант диссоциации концентрации водородных ионов дают для скорости те же самые значения, что и принятые на основании общей концентрации значения сильных кислот (азотной, пикриновой) в спиртовых растворах. Соли с одноименными ионами замедляют скорость реакции также в той степени, которая вычисляется на основании уменьшения диссоциации. Здесь мы имеем дело снова с катализом водородными ионами, действующими пропорционально своей концентрации.

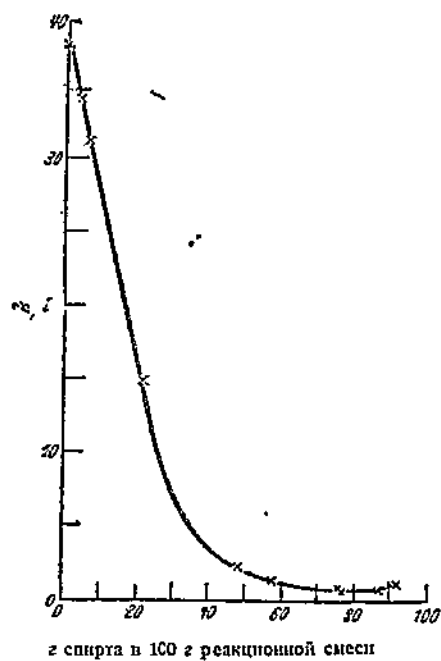
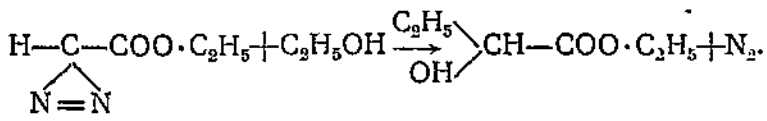


Рис. 11. Замедляющее действие спирта на гидролиз диазоуксусного эфира по Bredig'у и Fraenkel'ю.

Выяснение соотношений, которые здесь имеют место, удалось произвести снова тем же путем, путем исследования замедления реакции, которое происходит при прибавлении спирта к водным растворам. Сначала этиловый спирт замедляет гидролиз, и это действие сказывается до концентрации спирта в 90%, как это видно из рис. 11. При еще более высоких концентрациях начинается снова усиленное выделение азота, которое в абсолютном спирте происходит очень быстро. Анализ показывает, что при этом происходит уже другая реакция—алкоголиз—по схеме:



По сравнению с ней гидролиз становится уже совершенно незаметным при концентрациях воды ниже 0,6%. Алкоголиз также катализируется кислотами, однако не таким простым образом, как гидролиз. Так же, как и этерификация в опытах Goldschmidt'a, алкоголиз замедляется водой; это замедление представляет чрезвычайный интерес. Так, в 0,00909n растворе пикриновой кислоты 0,18% воды уменьшают скорость на 22% [Bredig и Fraenkel (139)].

Millar (140) [см. также Bredig (141)] поставил измерения кинетики этой реакции с большим числом кислот-катализаторов. В самом начале реакции, когда можно пренебречь еще медленно протекающей этерификацией катализирующей кислоты и, кроме того, когда *x* еще мало по сравнению с *n*, приблизительно оправдывается соотношение Goldschmidt'a:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KGbcr(a-x)}{r+n},$$

которое можно написать также в форме

$$n = \frac{1}{k_{\text{мон}}} \cdot kGbc r - r$$

($k_{\text{мон}}$ обозначает формальную „константу“ первого порядка).

Согласно этому уравнению величина $1/k_{\text{мон}}$ должна возрастать линейно с увеличением n , и прямые для всех кислот, будучи экстраполированы, должны пересекать ось ординат при $n = -r$. Насколько это соответствует действительности, показывает рис. 12.

Из рисунка видно, что кривые имеют ожидаемый внешний вид, но что в смысле прямолинейности и универсальности предельного значения име-

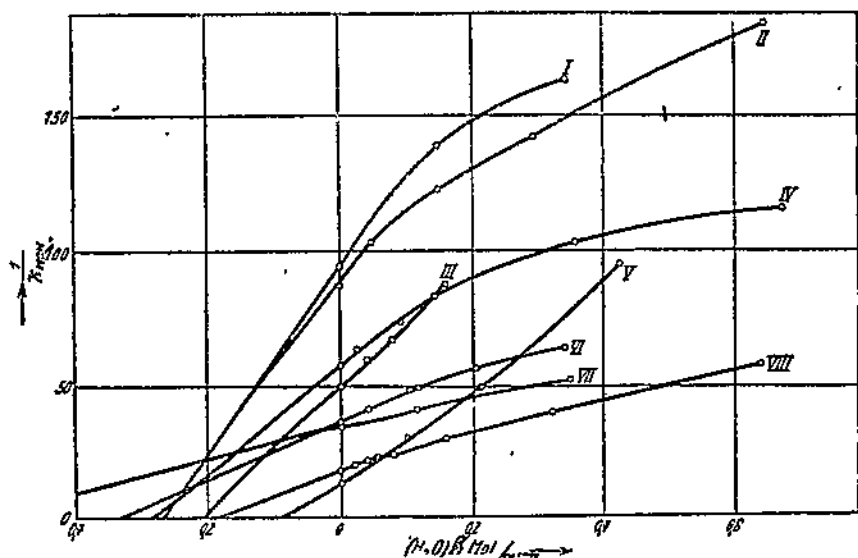


Рис. 12. Замедляющее действие воды на алкоголиз диазоуксусного эфира (без поправки на диссоциацию) по Bredig'у и Millar'у,

Кривая	Катализатор	Концентрация	Субстрат
I	Тринитробензойная кислота	0,0909 п	Диазоэтиловый эфир
II	Трихлоруксусная кислота	0,0455 п	" "
III	Пикриновая кислота	0,00227 п	" "
IV	Трихлоруксусная кислота	0,0909 п	" "
V	Сульфосалициловая кислота	0,00182 п	" "
VI	Трихлоруксусная кислота	0,182 п	" "
VII	Трихлормасляная кислота	0,0909 п	" "
VIII	Пикриновая кислота	0,00909 п	" "

ются заметные отступления. Несмотря на это, можно все-таки представить данные опыта, приняв $r = 0,26$ (0,15) для этилового, 0,57 (0,21) для метилового и 0,12 (0,088) для изобутилового спирта (в скобках приведены значения по Goldschmidt'у; они должны были бы совпадать с теми, которые здесь получаются).

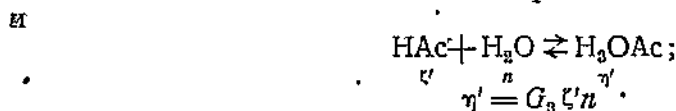
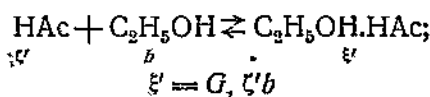
Между тем входящая в рассуждения Goldschmidt'a концентрация водородных ионов совсем не равна c , общей концентрации катализирующей кислоты, как было здесь принято; она равна c , умноженному на *степень диссоциации* кислоты в данный момент. Goldschmidt в своем определении r (см. стр. 67) действительно вводил эту поправку. Millar попытался проделать то же самое и здесь; степень диссоциации различных кислот при прибавлении различных количеств воды рассчитывалась из измерений электропроводности на основании предположения, что электропроводность при

нежели двувалентный анион. Однако совсем недиссоциированная кислота в данном случае повидимому вовсе не производит каталитического ускорения.

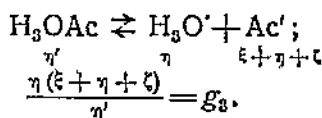
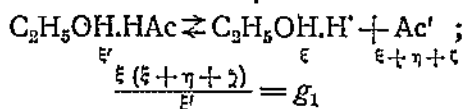
Более важные указания мы находим в работах Goldschmidt'a, которые привели к теории катализа *нейтральными молекулами*. Уже в ранней работе Goldschmidt нашел [Goldschmidt и Sunde (133)], что скорость этерификации в спиртовом растворе (так же как и скорость инверсии у Arrhenius'a) растет с увеличением концентрации кислоты быстрее, чем концентрация водородных ионов, а что замедляющее действие солей с одноименными ионами сказывается слабее, чем это следовало бы по закону действующих масс из предположения о каталитическом действии одних только водородных ионов. Далее было показано (134), что автоэтерификация трихлоруксусной кислоты (см. стр. 64) при прибавлении ее натриевой соли даже ускоряется на 10% вместо того, чтобы замедляться. Уже тогда Goldschmidt сделал вывод, что каталитически действуют комплексы, в состав которых входят *нейтральные молекулы катализирующей кислоты*. К принятию таких комплексов со спиртом привели его также некоторые аномалии в каталитическом действии очень слабых кислот, которые в дальнейшем были исследованы более подробно.

Прежде всего следовало произвести расчет, на основании предположения, что катализатором на ряду с водородным ионом является и недиссоциированная молекула катализирующей кислоты и что ее действие точно так же может быть задержано водой. По сравнению с расчетами на стр. 66 и след. здесь появляются некоторые отличия: там общая концентрация катализатора была просто положена равной концентрации водородных ионов; для слабых кислот это теперь уже недопустимо. Нам предстоит рассмотреть следующие равновесия:

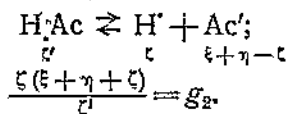
1. Реакции, в которых C_2H_5OH и H_2O стремятся отнять друг у друга кислоту HAc:



2. Реакции диссоциации образовавшихся таким образом сольватов (солей гидроксония и алкоксония):



3. Наконец, диссоциация свободной кислоты:



Подставляя значение G_1 в g_1 и G_3 в g_3 и комбинируя полученные три уравнения для g_1 , g_2 и g_3 между собой, мы получаем значение для ξ' как функции от ξ' (в случае слабых кислот оно приблизительно равно

аналитической концентрации c катализатора). Скорость реакции, катализируемой совместно ионами и молекулами кислоты, должна равняться

$$\frac{dx}{dt} = (k' \xi + k'' \xi') (a - x).$$

Отсюда получается:

$$\frac{dx}{dt} = \left[\underbrace{\frac{k G_1 g_1 b V \xi'}{V G_1 g_1 b + g_2 + G_2 g_2 n}}_{\text{ионы}} + \underbrace{k' G_1 b \xi'}_{\text{молекулы}} \right] (a - x).$$

Согласно этому уравнению, „константа“ первого порядка (квадратные скобки) должна находиться в степенной зависимости от концентрации кислоты, при чем показатель степени может меняться от 0,5 до 1. Это было действительно найдено (133); те же соотношения имели место в случае катализа трихлормасляной кислотой (136). Однако более существенным является дальнейшее следствие из теории: при прибавлении электролита (соли) с одинаковым анионом даже при полном подавлении диссоциации исчезает лишь первый член в квадратных скобках, и остается некоторая *остаточная константа*, которая соответствует катализу *только одними молекулами*.

Такая остаточная константа, наличие которой совершенно не совместимо с теорией, по которой действуют одни только водородные ионы, действительно была найдена при прибавлении избытка соответствующей соли анилина. Она равняется, например, для:

Уксусной кислоты	Масляной кислоты	Фенилуксусной кислоты	Муравьиной кислоты
0,00075	0,00039	0,00054	0,011

Вычитая эти константы из общих констант для кислот в системах, не содержащих солей, мы можем определить и первый член выражения в скобках, т. е. константы одного *ионного катализа*. Таким образом было получено для:

Уксусной кислоты	Масляной кислоты	Фенилуксусной кисл.	Муравьиной кислоты
0,0025	0,00105	0,00109	0,0458

Эти значения должны относиться друг к другу, как квадратные корни из концентраций каждой кислоты, что действительно оправдывается по крайней мере приблизительно. Кроме того интересно, что катализ, производимый одними молекулами, т. е. при прибавлении солей, совершенно не показывает *замедления водой*; это происходит оттого, что в борьбе за недиссоциированную кислоту вода ведет себя очень инертно, иными словами — *гидроксониевая соль почти нацело диссоциирована*.

Точно такие же остаточные скорости были найдены и при катализе пикриновой кислотой (143), хотя в спиртовом растворе пикриновая кислота — более сильная кислота. В этом случае уже давно было отмечено, что отношение скоростей в 0,1 н и в 0,01 н растворах равняется 4,63, тогда как из измерений электропроводности отношение концентраций водородных ионов выводится равным 3,5. Однако, если из величины скоростей вычесть остаточную константу, умноженную на концентрацию недиссоциированной части кислоты, то для ионного катализа получается отношение, равное 3,55, т. е. полное соответствие.

Отношение между ионными и молекулярными константами различно для различных кислот; оно также несколько зависит и от растворителя, к этому мы еще вернемся (стр. 75 и 90).

Результаты работ Goldschmidt'a по каталитической этерификации нейтральными молекулами кислот, так же как и в случае катализа водородными ионами, нашли себе полное подтверждение при изучении реакции разложения диазоуксусного эфира.

Braune (144) [см. также Bredig (141)] нашел, что при катализаторах: уксусной, тринитробензойной, сульфосалициловой, трихлормасляной и пикриновой кислотах и при субстратах: этил- и метилдиазоуксусных эфирах — закон разбавления для кислот оказывается справедливым. Несмотря на это, всегда наблюдается, что, во-первых, прибавление солей с одинаковым анионом снижает константу не до нуля, а до некоторого, не зависящего от концентрации воды значения (остаточная константа), и, во-вторых, что при чистых кислотах катализ увеличивается быстрее, чем концентрация водородных ионов. (При изменении c в отношении 1:4, k изменяется в отношении 1:2,4, тогда как следовало бы ожидать, что произойдет изменение в $\sqrt{c}$ раз, т. е. в отношении 1:2). Оба эти обстоятельства становятся вполне понятными на основании уравнения Goldschmidt'a (см. стр. 72). Отмеченные на рис. 13 отклонения (см. стр. 70), в котором уже введены поправки на степень диссоциации, теперь вполне исчезают (141). Остается несогласованным только то обстоятельство, что сами ионные константы увеличиваются несколько сильнее, чем $\sqrt{c}$ (см. стр. 93). Этот факт показывает, что необходимо ввести еще одну поправку в простые представления Ostwald'a.

В рассматриваемой связи следует отметить опыты A. Hantzsch'a (145), которые дают подкрепление точки зрения, принимающей *действие недиссоциированных кислот*. На основании оптических исследований Hantzsch пришел к убеждению, что сила кислоты зависит не от концентрации водородных ионов, а что действующим началом является сама молекула кислоты (как в индивидуальном состоянии, так и в растворе). Он продолжил Ostwald'овские измерения *инверсии тростникового сахара* в сторону высоких концентраций и получил данные, приведенные в таблице, помещенной рядом.

Здесь введены следующие обозначения: n — нормальность кислоты, k/n — константа скорости на эквивалент кислоты, т. е., иными

словами, удельная каталитическая активность. Из того факта, что последняя возрастает с концентрацией кислоты вместо того, чтобы спадать с падающей концентрацией ионов, Hantzsch делает заключение, что катализуют недиссоциированные молекулы кислоты. Однако мы увидим на стр. 92 и след., что в крепких водных растворах электролитов, крепость которых равна нескольким n , такие заключения являются не особенно доказательными. Между тем замечательны наступающие при высоких концентрациях специфические различия в действии HCl и HBr.

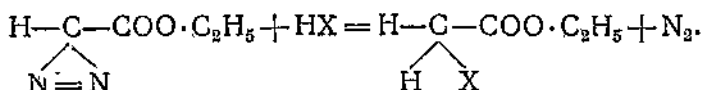
Hantzsch произвел аналогичные опыты также и по каталитическому гидролизу *диазоуксусного эфира* в водном растворе; результаты приведены в таблице, помещенной рядом.

Если истолкование этих наблюдений и встречается затруднения, о которых речь будет идти дальше, то результаты измерения *действия кислот на диазоуксусный эфир в других растворителях, кроме воды и спирта*, очень

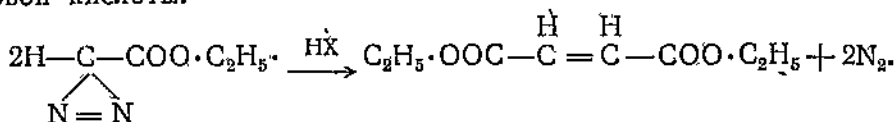
n	k/n для HCl	k/n для HBr	
0,01	0,00313	0,00318	Ostwald
0,1	0,00334	0,00341	
0,5	0,00434	0,00447	
1	0,00573	0,00683	Hantzsch
2	0,00895	0,01175	
4	0,0245	0,0410	

n	k/n для HCl	k/n для HBr
0,01	2	—
0,02	2	2,7
0,1	3,2	3,7

поучительны. Здесь реакция состоит уже не в каталитическом ускорении гидролиза или алкоголиза, а в присоединении кислот, которые в среде, содержащей гидроксильные ионы, отстают совершенно на задний план; реакция протекает по схеме:



Другое направление реакции — каталитическое образование эфира фумаровой кислоты:

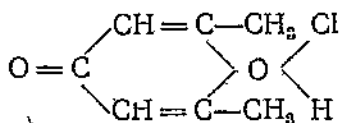


Однако, если принять, что во всех этих случаях образуется одно и то же промежуточное соединение кислоты с субстратом, то можно сравнивать друг с другом константы скорости выделения азота. Были найдены следующие значения (измерения не особенно точны вследствие исключительно большой скорости):

в тетрахлорэтано			в толуоле	
n	k/n для HCl	k/n для HBr	n	k/n для HCl
0,01	160	250	0,01	2,2
0,02	150	300	0,02	14
0,1	> 120	—	0,1	27

Таким образом оказывается, что в индифферентном растворителе тетрахлорэтано скорость не только значительно больше, чем в воде или толуоле, но также и не зависит от концентрации (скорость отнесена к эквиваленту кислоты). Здесь, очевидно, каталитически активными являются только недиссоциированные молекулы кислоты.

В случае толуола изменение скорости аналогично тому, какое имеет место в случае воды. Так как известно, что существует хлористо-водородное соединение толуола, то принимается, что образованием такого рода соединений ослабляется действие кислоты точно так же, как вода ослабляет действие кислоты вследствие образования солей гидроксония или образования ионов. Этому соответствует также и то, что 2,6-диметилпирон, образующий соли пирония



в хлороформе дает скорость, которая в 700 раз меньше, чем скорость реакции в тетрахлорэтано.

Snethlage, ученик Bredig'a, обобщил (146) полученные Arrhenius'ом, Goldschmidt'ом и Bredig'ом с сотрудниками результаты, указывающие на совместное действие водородных ионов и молекул кислоты. Измерениями по катализу диазоуксусного эфира пикриновой кислотой он прежде всего установил, что при увеличении количества прибавленной соли (или соответственного основания) снижение константы до ее остаточного значения происходит по одной общей кривой для всех видов аминных оснований. Теория требует для этой кривой, чтобы

$$k = [k_H \cdot \alpha + k_m(1-\alpha)]c_{\text{кислоты}},$$

где k_H обозначает каталитическую константу водородного иона, а k_m — каталитическую константу недиссоциированных молекул (остаточная константа). Далее Sneathly сопоставил между собой все те случаи, в которых α известно из измерений электропроводности, и вычислил на этом основании k_H и k_m в отдельности. Сюда относятся реакции:

Этерификация в этиловом спирте; Goldschmidt

Алкоголиз диазуксусного эфира в этиловом спирте; Браун (144) и Sneathly (146)

Инверсия сахара в воде; Arrhenius (107)

" " " " " ; Spohr (147)

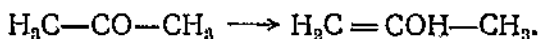
При этом Sneathly впервые обнаружил очень важную *общую зависимость между константой равновесия диссоциации (константой сродства) и отношением $k_m : k_H$* . В следующей таблице приведены некоторые из результатов его расчетов:

Реакция	Катализатор	Конст. дисс.	$k_m : k_H$	Растворитель
Диазометилловый эфир	Пикриновая кислота	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,1	Этилов. спирт
Диазоэтиловый "	" "	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,06	" "
Этерификация	" "	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,04	" "
Диазоэтиловый эфир	Трихлоруксусн. кислота	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,0018	" "
" "	Тринитробензойн. "	$2, \cdot 10^{-6}$	0,0012	" "
Инверсия	Янтарная кислота	$7 \cdot 10^{-5}$	0,01	Вода
" "	Уксусная "	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,006	"
" "	Масляная "	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,003	"

Хотя, как и следовало ожидать, отдельные константы скорости различных реакций в различных растворителях колеблются очень сильно, однако их отношение для одной и той же кислоты в одном и том же растворителе остается почти независимым от катализируемой реакции; создается впечатление, что это отношение для разных кислот и растворителей определяется одной единственной величиной — константой диссоциации кислоты в данном растворителе. Таким образом можно высказать утверждение, что *часть кислоты, оставшаяся недиссоциированной, катализирует тем сильнее, чем сильнее кислота в классическом смысле этого слова*.

Для неприведенных в таблице наиболее сильных кислот — соляной и азотной кислот в воде, сульфосалициловой кислоты в спирте — отношение $k_m : k_H$ возрастает до 1—2.

Исследование Dawson'a и Powis'a (148) прибавило к трем реакциям, на которых было найдено это соотношение, еще одну реакцию, для которой оно также оказывается справедливым; эта реакция — *энолизация ацетона*:



Кинетически ее можно проследить, как определяющий скорость реакций процесс, улавливая энольную форму в виде иодоформа *быстрой последующей реакцией с иодом*, пока энол не успел прореагировать обратно. Так как при этом получается иодистый водород, который сам по себе ведет кислотный катализ, то константу скорости приходится определять экстраполяцией до начального времени. По отношению к ацетону реакция — нулевого порядка, до тех пор пока он находится в значительном избытке. Полученные таким образом константы при всех концентрациях прибавленных кислот превосходным образом укладываются в только что изложенную теорию Sneathly, которой Dawson дал очень подходящее название «*дуалистической теории*». Были получены следующие значения:

Катализатор	k_m	k_H	k_m испр.	$k_m : k_H$	Конст. дисс.
Соляная кислота	811	437	780	1,77	$5,1 \cdot 10^{-2}$
Дихлоруксусная кислота	203	445	220	0,50	$5,1 \cdot 10^{-2}$
α -Бромпропионовая	74	440	67	0,152	$0,67 \cdot 10^{-2}$
Хлоруксусная кислота	23,7	448	24,5	0,055	$0,155 \cdot 10^{-2}$
Уксусная кислота	1,55	$\frac{425}{440}$	1,5	0,0034	$0,0018 \cdot 10^{-2}$

Через k_m испр. обозначены величины, вычисленные при среднем значении $k_H = 440$.

Зависимость от силы кислоты обнаруживается здесь столь же ясно, как и в работе Sneath. То же самое показывает и сравнение с отношением $k_m : k_H$ для других реакций, которое провели Dawson и Powis.

Катализатор	Индерсия сахара (Arrhenius 107) (Palmer) (Sneath 196)	Гидролиз сложного эфира (H. S. Taylor 49)	Энолизация (Dawson 148)
Соляная кислота	2	от 2 до 3	1,77
Дихлоруксусная кислота	—	от 0,02 до 0,16	0,5
Уксусная кислота	0,006	—	0,0034

Мы видим здесь снова, что отношение обеих каталитических констант определяется только константой диссоциации. Следовательно, между

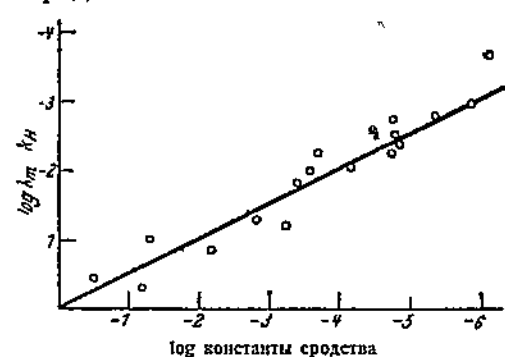


Рис. 14. Зависимость молекулярного катализа от крепости кислоты.

Мы видим, что, несмотря на сильные индивидуальные колебания, точки все же вполне заметно группируются около прямой, имеющей угол наклона около 26° ; тангенс этого угла равен 0,5. Кроме того, прямая проходит через начало координат. Таким образом получается уравнение:

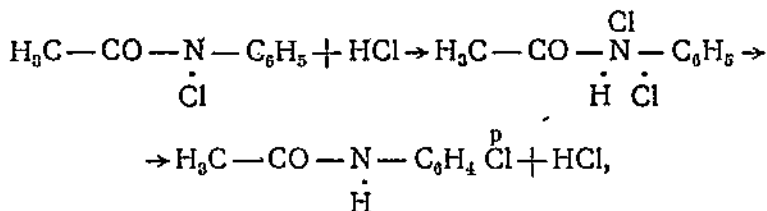
$$\frac{k_m}{k_H} = G^{0,5}.$$

Та же самая зависимость в более общей форме встретится нам еще раз (стр. 90); мы увидим, что она имеет, повидимому, общее значение. [Относительно независимости этого соотношения от температуры см. Taylor (149)].

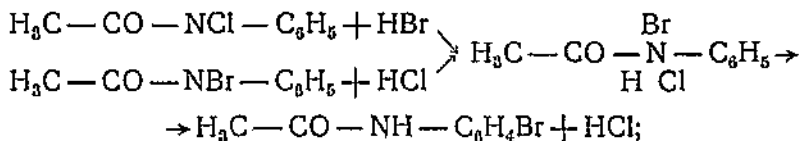
Сейчас мы ненадолго прервем ход изложения развития дуалистической теории, для того, чтобы обратиться к некоторым работам, которые более

или менее независимым образом привели к тем же заключениям, но с другой стороны.

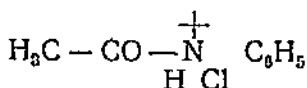
Blanksma (152 и 153) нашел, что ускоряемая кислотами реакция



в которой *обмениваются местами водород и хлор*, является реакцией первого порядка в отношении амида и второго—в отношении соляной кислоты. Промежуточным соединением является *соль* аммония; что это предположение правильно, следует из изученных Асгее (154) реакций:



на основании этого предположения становится понятным то, что в обоих случаях получается один и тот же конечный продукт реакции. Для нас здесь существенно, что эти реакции протекают со скоростью, пропорциональной квадрату концентрации соляной кислоты, и что реакция с HBr протекает в 1000 раз быстрее, чем реакция с HCl; далее уксусная и серная кислоты точно так же катализируют реакцию миграции галоида, хотя и со своими совершенно индивидуальными скоростями. Все эти факты совершенно несовместны с катализом водородными ионами. О промежуточном образовании *иона аммония*



не может быть и речи потому, что его концентрация, как это легко видеть, должна быть пропорциональна *первой* степени концентрации кислот. Наоборот, количество недиссоциированной *соли* аммония, как об этом было сказано выше, должно быть пропорционально концентрации и водородных ионов и анионов, т. е. оно должно быть пропорционально *квадрату* концентрации соляной кислоты. Эти соображения привели Асгее уже в 1907 году к представлению о катализе недиссоциированными молекулами кислоты. Предложенный им механизм находился в резком противоречии с принятым тогда представлением о каталитическом действии ионов; главная его работа относится к 1913 году (155), когда дуалистическая теория в Европе только что зарождалась; его объяснение имеет достаточно современный характер и основано на *дипольной природе* солеобразных молекул. Уже тогда он смог дать истолкование найденному Arrhenius'ом (107) уравнению действия кислот на инверсию:

$$k = ac + bc^2 \quad (c — \text{концентрация кислоты}).$$

С истолкованием, которое дал этому уравнению сам Arrhenius, мы еще познакомимся. По Асгее, квадратный член объясняется просто-на-просто тем, что он относится к молекулам недиссоциированной кислоты. В случае сильных кислот, электропроводность которых не подчиняется закону разбавления, Асгее пользуется формулой

$$k = [a'a + b'(1-\alpha)] c,$$

в которую подставляет степень диссоциации, полученную из электропроводности, и таким образом с успехом рассчитывает опыты Arrhenius'a и Ostwald'a (124, 125). Он приходит также к выводу, что действие недиссоциированных молекул у сильных кислот наиболее сильно. Интересно, что тот же результат получается для катализа оснований в реакции Koelichen'a — конденсации ацетона в диацетоновый спирт — по отношению к недиссоциированным молекулам оснований. (Между тем, как мы увидим, последние выводы сильно теряют в своей убедительности вследствие того, что не принят во внимание один физический фактор).

Bredig и Fajans (156) рассматривают реакцию разложения оптически активных камфокарбоновых кислот так же, как катализ недиссоциированными молекулами оснований. Эта реакция идет только в растворителях основного характера, вроде анилина или никотина, а в других растворителях, как, например, ацетофеноне или нитробензоле, — лишь при прибавлении такого рода оснований. Так как в рассматриваемых условиях вряд ли можно принять наличие ионов, то и в этом случае промежуточными веществами Arrhenius'a являются недиссоциированные соли, которые образуются за счет реакции с недиссоциированными молекулами оснований.

Теперь мы возвратимся к дальнейшему развитию дуалистической теории; в этой области особенно много сделал Dawson. Прежде всего он в совместной работе с Reimann'ом (157) снова нашел при реакции энолизации ацетона Goldschmidt'овские остаточные константы, которые получаются при прибавлении солей с одноименными ионами. Выведенные на основании катализа и электропроводности чистой хлоруксусной кислоты константы $k_H = 482$ и $k_m = 21$ позволили передать количественно опыты при прибавлении до 0,2 н натриевой соли к 0,05 и 0,1 н кислоты. Позднейшие неопубликованные опыты (158) показали, однако, что наблюдавшееся до сих пор убывание скорости при прибавлении солей переходит в минимум, после которого начинается, возрастающая с увеличением концентрации соли прямая.

Этот несовместимый с простой дуалистической теорией факт заставил приписать каталитическую активность и аниону кислоты; эта активность становится заметной при больших количествах соли. Автор этой книги дал уже обзор (158) работ, которые привели к расширению теории; эти работы ведутся вплоть до настоящего времени (совместно с Carter, Key, Dean, Lowson и Hoskins). Мы здесь придерживаемся этого обзора. Оригинальная литература указана там подробно.

Для того, чтобы определить каталитические константы трех катализаторов в совместном присутствии, можно воспользоваться тремя методами. Первый из них — рассмотренный уже способ изменения концентрации соли у при постоянной концентрации кислоты с. Основное уравнение для комбинированного катализа остается в общем таким же, как и раньше:

$$\frac{dx}{dt} = v = k_H(H') + k_a(Ac') + k_m(HAc).$$

Для слабых кислот и больших у можно вместо него написать:

$$v = k_H \cdot \frac{Gc}{y} + k_a \cdot y + k_m \cdot c.$$

По одну сторону минимума (область остаточных констант дуалистического катализа, здесь линейное возрастание с возрастанием у) исчезает первое слагаемое, зависящее от концентрации водородных ионов. Наклон прямой дает величину k_a , анионную константу, а продолжение прямой пересекает ось v при $v = k_m c$. Для энолизации уксусной кислотой таким

образом было определено $k_o = 4,10^{-6}$, $k_m = 1,5 \cdot 10^{-6}$; для k_H из опытов с разбавленной соляной кислотой получено значение $4,65 \cdot 10^{-4}$.

Вторым является метод *изогидричных растворов*, т. е. растворов с постоянным $c/u = q$, которые получаются разбавлением данной смеси. В этом случае имеем:

$$v = v_o + (k_a + qk_m) u,$$

где v_o есть скорость при бесконечном разбавлении. Наклон прямой к оси u дает сумму двух величин; из двух рядов измерения с различными q определяются обе константы в отдельности. Они хорошо совпадают с полученными по первому методу.

Третий метод, употребляющийся уже и раньше всеми авторами для определения k_H и k_m , состоит в нахождении констант из изменения скорости с концентрацией в присутствии *чистой кислоты без примесей солей*. В этом случае имеем:

$$(H') = (Ac') \text{ и } (HAc) = c - (H'),$$

откуда следует, что

$$v = (k_H + k_a - k_m) (H') + k_m \cdot c.$$

Для очень слабых кислот (закон разбавления) можно положить:

$$(H') = \sqrt{Gc};$$

отсюда

$$\frac{v}{\sqrt{c}} = (k_H + k_a - k_m) \sqrt{G} + k_m \sqrt{c}.$$

Таким образом, редуцированная скорость $\frac{v}{\sqrt{c}}$ представляет собой линейную функцию от $\sqrt{c}$ (а не сама скорость, в согласии с Goldschmidt'ом и Брауне). Тангенс угла наклона дает k_m , а отрезок на оси ординат при известном k_H и известном или малом k_a — константу диссоциации G . Полученные таким способом величины k_m действительно совпадают с полученными двумя другими методами, и G согласуются с Ostwald'овскими измерениями электропроводности. Для кислот, которые уже не столь слабы, чтобы можно было пренебречь диссоциацией, Dawson таким путем находит k_m и G только в первом приближении и рассчитывает затем из G степень диссоциации α . После подстановки последней в уравнение

$$(H') = \sqrt{Gc(1-\alpha)}$$

можно найти приближенное решение уравнения:

$$\frac{v}{\sqrt{c(1-\alpha)}} = (k_H + k_a + k_m) \sqrt{G} + k_m \sqrt{c(1-\alpha)}.$$

То же самое можно повторить несколько раз; однако в большинстве случаев уже второе приближение дает хорошие результаты (напр., для гликолевой кислоты: первое приближение $G = 1,38 \cdot 10^{-4}$, второе приближение: $1,50 \cdot 10^{-4}$, в согласии с величиной, найденной Ostwald'ом).

Каталитическая цепная линия

Из соотношений:

$$(Ac') = \frac{G[c - (H')]}{(H')} \text{ и } (HAc) = c - (H')$$

следует, что скорость, выраженная как функция концентрации водородных ионов, задается уравнением:

$$v = (k_H - k_m)(H') + \frac{k_a G_c}{(H')} + k_m c - k_m G_c$$

которое представляет собой уравнение цепной линии с минимумом при

$$(H')_i = \sqrt{\frac{k_a G_c}{k_H - k_m}}$$

Можно показать, что в этой точке скорость каталитической реакции под влиянием водородных ионов и скорость под влиянием анионов становятся равными друг другу („изокаталитическая точка“) и далее, что вся кривая скоростей располагается симметрично относительно этой точки, если по оси абсцисс откладывать $\log (H')$ или p_H . Нам придется еще иметь дело с этой кривой, являющейся очень важной для того особого случая, когда катализирующим анионом служит OH' (см. рис. 15, стр. 83). Измерения Dawson'a хорошо подтверждают наличие такой кривой.

Взаимоотношения между излагаемой теорией и новейшими воззрениями на природу растворов электролитов мы рассмотрим в другом месте (стр. 105 и след.).

В заключение коснемся еще одной реакции, к которой оказались вполне применимыми основные положения дуалистической теории. Это — *мутаротация глюкозы*, которую кинетически изучил Lowry [со Smith'ом (159)]. Мы в дальнейшем еще подробно рассмотрим эту реакцию, которая оказалась очень ценной в развитии учения о катализе в растворах. Здесь мы остановимся лишь на некоторых фактах, которые выходят за рамки излагаемой в следующем параграфе точки зрения и должны быть описаны при изложении дуалистической теории.

Lowry и Smith установили, что в кислом растворе возрастание скорости мутаротации при концентрациях соляной кислоты выше 0,4 n происходит быстрее, чем возрастание концентрации. Это можно снова истолковать как действие *недиссоциированных молекул кислоты*; $k_m : k_H$ при этом получается равным 1,5, в хорошем согласии с другими реакциями (см. стр. 76). Более точные результаты оказывается возможным получить с более слабой уксусной кислотой, из опытов с которой найдено $k_m : k_H = 0,018$, при чем истинное значение должно быть несколько ниже. Здесь также имеет место *сильный катализ анионами*, что следует из сильного линейного возрастания скорости с концентрацией прибавленного ацетата. Величина k_a получается равной 0,07; отношение $k_a : k_H$ близко к тому, которое наблюдается в случае энolизации. В связи с дальнейшим интересно отметить, что здесь в растворе ацетата аммония на ряду с недиссоциированным аммиаком проявляют каталитическое действие *ионы аммония*. Поэтому действие этой соли превосходит сумму вычисленных каталитических активностей ионов (кажущееся усиление; см. стр. 62). В отношении катализа анионами интересен тот факт, что, повидимому, здесь, аналогично случаю с нейтральными молекулами, существует известное *соотношение* с силой кислоты в классическом смысле, так как, например, анионы крезолы оказывают вполне заметное каталитическое действие, тогда как ионы хлора совершенно не действуют.

Выше мы проследили, каким образом рассмотрение отклонений от старой теории катализа, которая учитывала действие только H' и OH' ионов, привело к выработке теории, давшей значительно большие возможности для изучения катализа, чем старая теория. Это был значительный шаг вперед, поскольку новая теория боролась с глубоко вкоренившимся предвзятым мнением, что каталитической активностью наделены исключительно ионы. Мы до сих пор излагали дуалистическую теорию так, как

она и возникла, оставаясь исключительно на почве представлений *классической теории электролитической диссоциации*. Естественно, что вследствие этого обстоятельства она подвержена сильным нападкам со стороны более новых воззрений на природу электролитов, и отдельные ее выводы с этой стороны должны быть подвергнуты пересмотру. Однако следует сказать со всей определенностью, что далеко не все найденные ею эффекты приходится отбросить, поскольку образцовыми катализаторами для этой теории послужили именно *слабые кислоты*. Из дальнейшего будет видно, что внесенное дуалистической теорией понятие о *химическом* разнообразии катализаторов получило дальнейшее развитие и расчистило путь к тому, чтобы наконец заглянуть во внутренний механизм, в *химизм* каталитических реакций в растворах.

Теория обуславливающих реакцию ионов

Однако перед тем, как продолжать идти этим путем, мы должны рассмотреть еще одну теорию, которая исходила из противоположных представлений: это — теория „обуславливающих реакцию ионов“. Между тем, если взглянуть на нее с современной точки зрения, то она совсем не так сильно расходится с тем, что мы до сих пор излагали: в формальной своей части она очень близка к предыдущему и имеет прежде всего ту заслугу, что она охватила и кинетически сформулировала целый комплекс явлений, которые в последующем приобрели очень большое значение. Поэтому-то мы и считаем нужным включить ее здесь в рассмотрение.

Так называемую *теорию обуславливающих реакцию ионов* защищал главным образом Euler. Она исходит из представления о необычайной реакционной способности ионов — представления, которое господствовало еще до того, как были найдены факты, охваченные дуалистической теорией. Ее представления сродни тем, которые высказывал еще очень давно Brodie [Brodie (118)] для объяснения реакции между перекисью водорода ионами иода. Эта реакция распадается на две части: на реакцию, катализируемую водородными ионами:

$$\frac{dx_1}{dt} = k(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}')(\text{J}')$$

и реакцию, каталитически не ускоряемую. Однако последнюю также можно рассматривать, как катализируемый процесс, идущий с *обуславливающим реакцию анионом* кислоты перекиси водорода;

$$\frac{dx_2}{dt} = k'(\text{HO}')(\text{H}')(\text{J}')$$

так как

$$(\text{HO}') = \frac{G(\text{H}_2\text{O}_2)}{(\text{H})},$$

то концентрация водородных ионов сокращается, как это и было найдено на опыте.

Euler придерживается точки зрения (160), что и вообще промежуточными продуктами реакции являются *ионы субстрата, рассматриваемого в качестве слабого электролита*, и что катализаторы — водородные и гидроксильные ионы, а также соли, — только изменяют их концентрацию и тем самым повышают „подвижность“ системы. Промежуточной ступенью должно являться образование солей с катализатором. Так, например, при гидролизе сложного эфира в присутствии соляной кислоты должен, согласно первоначальной формулировке теории, сначала образоваться хлористый ацетил и хлористый этил, которые затем быстро диссоциируют и таким образом дают начало катиону ацетила и этила. Температурный

Минимум на кривой стал плоским вследствие того, что и некатализируемая реакция обладает определенной скоростью k_0 . Точка минимума или изокаталитическая точка расположена при

$$p_{Pi} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}$$

для обоих сортов ионов приняты одинаковые удельные скорости. При этом предположении из измерений кислотной константы виноградного сахара K_a и максимума его стабильности (изокаталитической точки) можно, например, вычислить его основную константу $K = 10^{-10}$ и при помощи этого числа достаточно удовлетворительно представить также и цепную линию для инверсии тростникового сахара. Euler надеялся таким образом предсказывать не только катализаторы, но и каталитические скорости.

Kuhn и Jakob (166) в подробной таблице проверили и дополнили результаты по реакциям мутаротации и инверсии. Эти авторы нашли, что кривая при инверсии расположена несимметрично относительно изокаталитической точки, на основании чего они приписали анионам в 2,1 раз большую удельную реакционную способность, чем катионам. В таком случае изокаталитическая точка уже не совпадает с изоэлектрической, как это задавалось предыдущим уравнением, а находится при

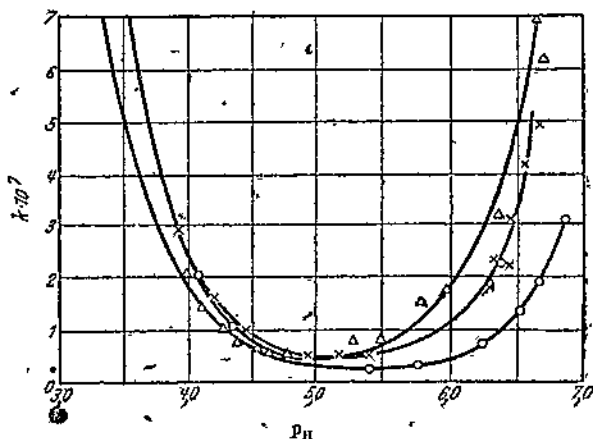


Рис. 15. Каталитическая цепная линия по Euler'у и Olander'у.

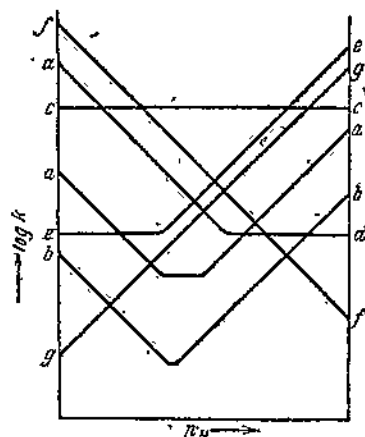


Рис. 16. Логарифмированная каталитическая цепная линия при различных отношениях констант по Skrabal'ю.

$$p_{Pi} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w \cdot \frac{k_a}{k_b}}$$

где k обозначают удельные реакционные способности ионов. Принимая во внимание эту поправку, из изокаталитической точки вычисляем теперь $K = 7,8 \cdot 10^{-17}$, т. е. гораздо большее значение, чем раньше.

Следует отметить, что все сказанное выше представляло из себя применения, но никоим образом не доказательство основных точек зрения теории, обуславливающих реакцию ионов. Это обстоятельство особенно подчеркивает Skrabal (108). Между прочим он считает, что и предположение о специфичности каталитических активностей не может обусловить несимметричности кривой, так как они входят как некоторый коэффициент,

и поэтому константы скоростей, нанесенные, например, логарифмически по оси ординат (по оси абсцисс отложены p_{Pi}), при всех обстоятельствах должны давать две симметричные ветви, наклоненные под углом в 45° . Численные значения констант обуславливают только смещение минимума в сторону или изменение ширины горизонтальной области константы

k_u . На рис. 16. Skrabal показывает, какой вид могут принимать такие кривые при изменении соотношения трех констант:

Тип	Реакции
c	Отщепление CO_2 от камфокарбоновой и ацетоуксусной кислот
b	Гидролиз амидов кислот и γ -лактонов
d	Эфир ортоуксусной кислоты $\rightarrow$ сложный эфир уксусной кислоты Эфир ортоугольной кислоты $\rightarrow$ сложный эфир угольной кислоты
e	Гидролиз β -лактонов и сложных эфиров минеральных кислот
g	Нитрозотриацетонамин $\rightarrow$ азот + форон Диацетоновый алкоголь $\rightarrow$ ацетон Различные автоокисления
f	Гидролиз сложных эфиров угольной кислоты Гидролиз диазоуксусного эфира Креатин $\rightarrow$ креатинин Гидролиз простых эфиров Инверсия сахара

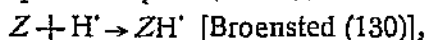
Skrabal нашел, что константы для H^+ и OH^- , определяющие расположение этих кривых, замечательным образом укладываются в некоторую чисто феноменологическую функциональную зависимость от радикалов A, R, H „органокислей“, реакции обмена которых и были рассмотрены в вышеприведенной таблице (спирты $\text{A}-\text{O}-\text{H}$, кислоты $\text{R}-\text{O}-\text{H}$, сложные эфиры $\text{R}-\text{O}-\text{A}$, ангидриды $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, простые эфиры $\text{A}-\text{O}-\text{A}$, вода $\text{H}-\text{O}-\text{H}$).

Skrabal считает, что этот факт говорит скорее против теории Euler'a, так как, насколько известно, константы диссоциации обычно обладают конститутивными особенностями, отличными от конститутивных особенностей констант скоростей. В особенности он подчеркивает то обстоятельство, что один только вид цепной кривой далеко еще не может служить доказательством правильности теории, поскольку пропорциональность между концентрациями H^+ и OH^- ионов и скоростями можно объяснить и другим образом, например, принимая образование промежуточных соединений.

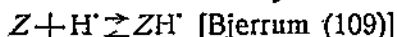
Согласно Skrabal'ю, доказательством правильности теории могло бы служить только то, если бы удалось найти случай, когда при крайних значениях p_u кривая становится горизонтальной; это должно вызываться полной диссоциацией субстрата. Недавно Euler нашел такое явление (167) при гидролизе ацетамида в среде с большой кислотностью; для диоксипиперазина было отмечено влияние даже двух ступеней диссоциации, однако Skrabal (106) считает, что такие опыты можно производить только при таких крайних значениях концентраций, что их пересчет уже становится слишком ненадежным (ошибка вследствие влияния солей).

Резюмируя, можно сказать, что экспериментальное исследование катализа кислотами и основаниями, вызванное рассматриваемой здесь теорией, привело к совершенно однозначным результатам, за исключением редких отклонений; даже Lowry и Smith (159) подтверждают формулу Kuhn'a-Jacob'a для мутаротации. Однако по существу в настоящее время совершенно нельзя утверждать, что теория доказана. Верно то, что она во всех деталях соответствует фактам, однако, как мы уже видели, это не может служить доказательством; вообще окончательное доказательство теории было бы очень трудно привести. Одно лишь следует с несомненностью: одновременно существуют реакции, совсем не катализируемые или катализируемые водой на ряду с двумя реакциями, катализируемыми H^+ и OH^- ионами. Однако кинетика сама по себе ничего не может сказать о составе появляющихся при этом промежуточных продуктов (химических соединений или ионов), именно потому, что всякой пропорциональности свойственна многозначность, в которой мы убедились еще раньше (стр. 51).

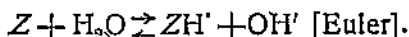
Однако в действительности положение вещей не столь запутано, как могло бы показаться, потому что с химической точки зрения почти безразлично, имеет ли первичная реакция вид:



или



или



✓ Все эти точки зрения ведут к представлению о том, что *водородное ядро иона гидроксония или воды* оказывает совершенно особое действие на определенные вещества; этот замечательный факт привел к очень интересному взгляду на природу гомогенного катализа в растворах, к чему мы сейчас и переходим.

Протонный механизм катализа кислотами и основаниями

В течение последнего десятилетия два различных исследователя — Lowry и Broensted — защищали и экспериментально обосновали новую теорию, которой повидимому суждено объяснить с одной точки зрения все явления гомогенного катализа в водных растворах, по крайней мере постольку, поскольку они относятся к катализу кислотами и основаниями; тем самым объединяются и различные до сих пор высказанные по этому поводу теории.

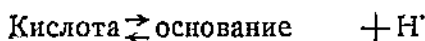
Lowry в своих рассуждениях исходил из наблюдений над реакцией *мутаротации*, которая заключается в самопроизвольном изменении вращательной способности оптически активных веществ. Примером таковых могут служить нитрокамфора или производные глюкозы. Мутаротация основана на внутримолекулярной перегруппировке, сопровождающейся миграцией атома водорода и химических связей в молекуле: мы имеем здесь род тавтомерии или десмотронии, для которой Lowry предложил название *прототронии* (168).

Как было найдено, эти прототропные превращения, оказывается, происходят на самом деле вовсе *не самопроизвольно*; они могут быть совершенно *остановлены*, если отсутствуют катализаторы. Так, мутаротация нитрокамфоры в хлороформенном растворе совершенно не происходит, если растворитель содержит следы фосгена [Lowry и Magson (169)], который препятствует катализу, связывая загрязнения основного характера с образованием производных мочевины. Далее, оказалось возможным [Lowry и Richards (98), Lowry и Faulkner (98), Lowry и Owen (170), см. также Lowry (171)] совершенно подавить мутаротацию как нитрокамфоры, так и метилированных и ацетилированных глюкоз (которые лучше растворимы) в хлороформе, этилацетате и пиридине; для этого требовалась особая тщательность в работе и в особенности, полное отсутствие *воды*. Таким образом все эти растворители *сами по себе* не являются катализаторами; зато вода является „совершенным“ катализатором. Особенно замечательно то, что чистый сухой пиридин так же, как и чистый сухой крезол, сами по себе не могут вызвать мутаротацию; последняя, однако, неизменно происходит в том случае, если взять смесь каждого из них с *водой* или же если взять *смесь их обоих* (99).

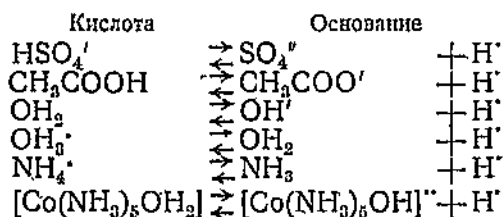
Из этих фактов Lowry делает вывод, что индифферентные растворители так же, как и кислоты и основания, взятые в отдельности, не вызывают мутаротации; для ее наступления необходим или растворитель *амфо, терного* характера, как, например, вода, или смесь *кислоты и основания* или же смесь кислоты или основания с *водой*, при чем вода играет при этом роль основания или кислоты.

Так как эти результаты распространяются и на неводные растворы, то кислоты и основания нельзя больше рассматривать с точки зрения

классической физической химии, которая их определяет как вещества, дающие при диссоциации ионы H_3O^+ и OH^- . Следует основываться на новом, более широком определении, которое дано Broensted'ом (172,173). Это определение гласит: *кислотой называется каждая молекула, которая способна отдавать протон, а основанием—каждая молекула, могущая протон к себе присоединить*. При этом безразлично, заряжена соответствующая молекула или нейтральна. Таким образом должно быть справедливым следующее общее соотношение:



Его можно пояснить несколькими примерами:



Мы видим, что новое определение, целиком включая в себя старое, является более общим. Ионы гидроксония („водорода“) и гидроксила играют особую роль, потому что соответствующее им основание или кислота является сама растворителем, если мы имеем дело с водными растворами.

Поэтому в воде, которая может служить как „донатором протонов“ (кислотой), так и „акцептором протонов“ (основанием), возможен катализ прототропных реакций не только кислотами и основаниями в смеси с водой, но возможно ожидать и катализа анионами и катионами, которые в смысле новой теории являются основаниями и кислотами; в особенности это должно относиться к анионам слабых кислот. Как мы видели, это вполне соответствует фактам, найденным Dawson'ом (см. стр. 78), в его расширенной дуалистической теории катализа. Lowry (171,111) причисляет к прототропным реакциям и энोलизацию кетонов, типичную реакцию, изученную Dawson'ом; к этому мы еще вернемся.

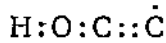
Опыты Lowry по изучению мутаротации глюкозы в водном растворе являются подтверждением и служат для обобщения дуалистической теории. Lowry и Smith (159) нашли, что ионы гидроксония и гидроксила здесь также не являются единственными катализаторами; на ряду с ними является катализатором и вода (вследствие ее амфотерных свойств, как на это было указано выше), а также недиссоциированные молекулы кислот, как донаторы, и анионы кислот, как акцепторы (основания). Замечательно, что из последних одни катализируют довольно сильно — ацетат-ионы, другие же — хлор-ионы — вследствие недостаточной тенденции к присоединению протонов (что сказывается в сильной диссоциации соляной кислоты) совершенно каталитически не действуют. Далее ионы аммония, которые следует теперь рассматривать так же как кислоту, представляют из себя катализатор, действующий всего в 10 раз слабее воды. Значения констант для отдельных катализаторов при молярной концентрации получились следующие:

Кислоты:	$\text{HCl}(\text{?})$	0,54
	H_3O^+	0,36
	CH_3COOH	0,0065
	NH_4^+	0,0012
Амфотерные электролиты:	Вода	0,0147
Основания:	OH^-	8,000 [Lowry и Wilson (174)].
	$\text{CH}_3\text{COO}'$	0,069

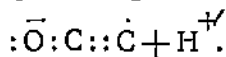
Следует также отметить, что *соли слабых кислот и оснований*, как, например, ацетат аммония или фенолят пиридиния, действуют *сильнее*, чем это соответствовало бы аддитивности; это происходит из-за образования соответствующих пар кислот и оснований вследствие гидролиза. Дальнейший материал по этой реакции мы приведем несколько позже при обсуждении аналогичной работы Broensted'a и Guggenheim'a (см. стр. 90).

Какой же *внутренний смысл* следует приписать этому факту—необходимости одновременного присутствия *и кислоты и основания* при прототропном превращении? На этот вопрос Lowry (111,171) пытается ответить, основываясь на разработанной в последние годы электронной теории гомеоплярной связи. Основная мысль заключается в следующем: перегруппировка состоит в изменении местоположения водородного атома и смещения химической связи в молекуле. „Основание“ удаляет с прежнего места протон, а „кислота“ отдаёт свой протон, при чем последний направляется на новое место; одновременно с этим валентный электрон движется внутри молекулы, при чем смещается связь. Поэтому можно говорить об „электролитической теории катализа“, кислота и основание образуют электроды, между которыми и происходит электролиз молекулы.

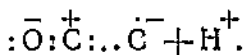
Для того, чтобы этот процесс представить более наглядно, мы разложим его на отдельные стадии, хотя сам Lowry (171) и считает, что он происходит сразу. В качестве примера возьмем *кетонизацию энала*:



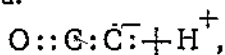
(здесь указаны только валентные электроны и из них — только принадлежащие атомам углерода, а принадлежащие заместителям — опущены). Основание сначала удаляет протон, при чем остается анион энала:



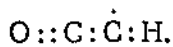
Последний путем смещения электрона перегруппировывается в амфотерный ион с семиполярной связью.



Из амфотерного иона путем дальнейшего смещения электронов (опять-таки слева направо!) между атомом кислорода и соседним атомом углерода образуется анион кетона:



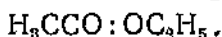
который наконец отнимает от кислоты и присоединяет к себе протон и таким образом превращается в нейтральную молекулу кетона:



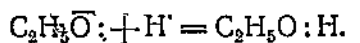
Соответственно этому, процесс энोलизации придется написать в обратном порядке (см. стр. 75).

Реакции *гидролиза* (омыление, инверсия), для которых также наблюдается каталитическая цепная линия и, следовательно, имеет место катализ кислотами и основаниями в старом смысле этого слова, могут быть представлены аналогичной, но все-таки отличающейся схемой.

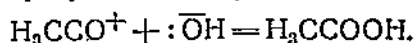
Пара валентных электронов в сложном эфире:



перетягивается совершенно к этоксильной половине молекулы, вследствие присоединения одного протона от кислоты (в новом смысле); при этом образуется спирт:



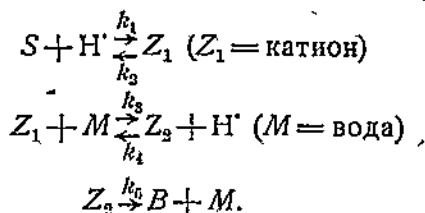
Одновременно с этим кислотный остаток, оставшийся без электронов, соединяется с ионом гидроксила посредством электронной пары последнего, при чем образуется молекула кислоты:



Характерное отличие здесь состоит в том, что основанием (в новом смысле) теперь может быть только ион гидроксила, и поэтому становится понятным, что при этом *не было обнаружено* катализа другими основаниями, в особенности анионами кислот. Что же касается кислот, то здесь нет никаких ограничений, а мы видели уже (стр. 76), что недиссоциированные молекулы кислот вполне могут заменять собой ион гидроксония.

Мы имеем таким образом хорошую физическую интерпретацию результатов, найденных дуалистической теорией. Далее основные идеи теории, обуславливающих реакцию ионов, предстают снова перед нами в виде промежуточных ионов, которые мы рассмотрели при кетонизации. Отличие заключается в том (171), что постулируемые Eule'ом ионы реагирующего вещества не находятся в действительном равновесии (промежуточное вещество Arrhenius'a); их образование и исчезновение при „электролизе“ образуют *единый* процесс. Вследствие этого вторая экзотермическая стадия процесса представляет энергию для осуществления первой сильно эндотермической стадии образования ионов, и только с этой точки зрения становится понятным и большое *энергетическое облегчение* течения реакции при катализе. Таким образом, по Lowry, ионы являются промежуточными веществами van't Hoff'a с очень короткой продолжительностью жизни.

На вопрос о *кинетической природе промежуточных соединений* попытался ответить Skrabal (106) при помощи расчета. Так при катализе кислотами в основу следует положить следующую схему реакции:

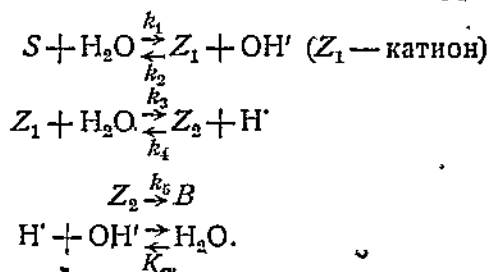


С точки зрения рассуждений, приведенных на странице 56 и след., отсюда легко вывести, что экспериментально найденное уравнение

$$\frac{d(B)}{dt} = k(S)(K)$$

при постоянном (M) (т. е. когда M взято в избытке) может получиться только в том случае, если Z_1 есть промежуточное вещество van't Hoff'a, или если Z_1 есть промежуточное вещество Аррениуса и Z_2 — van't Hoff'a. Наоборот, это уравнение никак *не может* получиться, если оба промежуточные соединения находятся в равновесии.

Для каталитически не ускоряемой, т. е. для катализируемой амфотерным действием воды, реакции, наоборот, справедлива другая схема:



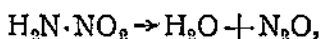
В этом случае наблюдается, что

$$\frac{d(B)}{dt} = k(S),$$

откуда следует, что либо Z_1 есть промежуточное вещество van't Hoff'a, либо оба промежуточных соединения являются веществами Аррениуса; в рассматриваемом случае предположение о том, что только катион является промежуточным веществом Аррениуса, а Z_2 — промежуточным веществом van't Hoff'a, — не может привести к экспериментально найденному уравнению. Только предположение о том, что катион играет роль промежуточного вещества van't Hoff'a ведет в обоих случаях к требуемому результату; отсюда Skrabal выводит заключение, что видимому именно *первый акт определяет скорость* (при катализе кислотами — присоединение протона). Следует указать, что при обратной последовательности во времени присоединения и отщепления протона приходится допускать лишь промежуточное вещество Аррениуса.

На примере гидролиза мы уже видели, что рассматриваемая здесь точка зрения совсем не ограничивается только случаями прототропии, а также такими случаями, в которых катализ кислотами и основаниями лежит в доступных измерению областях. Skrabal (см. стр. 83) смог показать, что эти случаи являются лишь частными случаями общей цепной линии. Так при катализе *только* кислотами или только основаниями он обнаружил действие *всех* кислот и оснований, подчиняющихся новому определению Broensted'a (130). Wynne-Jones (см. стр. 130) исследовал в лаборатории Broensted'a гидролиз *этилортоацетата*, который ускоряется только кислотами, а не основаниями, и обнаружил при этом отчетливое действие недиссоциированных слабых кислот в качестве донаторов.

Противоположный случай мы имеем в *разложении нитрамида* в водном растворе, который происходит по схеме:



и который катализируется только *основаниями*. Кинетика этой реакции может быть хорошо прослежена по измерению объема выделяющейся закиси азота. Broensted и Pedersen (175) нашли, что здесь каталитически активны многие основания — безразлично, заряжены ли они отрицательно, как например, гидроксильный и ацетатный ионы и ионы других кислот, или нейтральны, как анилин и другие амины, или же заряжены положительно, как, например, $[Co(NH_3)_5 \cdot OH]^+$ и другие. К количественным результатам мы еще вернемся в дальнейшем (стр. 91).

Broensted и Guggenheim (176), исходя из этой же точки зрения, значительно расширили опытный материал о катализе мутаротации глюкозы, добытый исследованием Kuhn'a и Jacob'a (166) и Lowry (159). Для измерения течения реакции они применяли не изменение вращения, а сопровождающее реакцию расширение объема; реакция велась в чувствительном dilatометре. Эта работа уже потому представляет особый интерес и заслуживает доверия, что ее авторы убедились в отсутствии при ней первичного солевого эффекта (см. стр. 93), как того и следовало ожидать при реакции с веществом, не несущим заряда.

При катализе *кислотами*, по их наблюдениям, оказались активными не только ионы гидроксония, но и недиссоциированные молекулы слабых кислот. Их метод заключается в том, что изменялась концентрация кислоты при постоянной буферной концентрации соли и, следовательно, анионов в области значения $pH > 4$, т. е. там, где в цепной линии каталитическое действие водородных ионов исчезающе мало по сравнению с каталитическим действием воды (см. стр. 83). Ясно, что этот метод страдает тем

недостатком, что очень слабые кислоты являются в то же время слабыми катализаторами (см. ниже, а также стр. 85), тогда как более сильные не могут быть исследованы до высоких концентраций, так как при этом наступает каталитическое действие ионов H_3O^+ .

Из оснований были исследованы сначала анионы слабых кислот, при чем так же как и при первом методе Dawson'a (стр. 78) менялась концентрация соли при постоянной концентрации кислоты. Скорость возрастает при этом линейно с возрастанием концентрации аниона. Из незаряженных оснований был исследован пиридин, который оказался каталитически активным (анилин дает осложнения вследствие образования молекулярного соединения), далее молекула NH_3 , а также различные кобальти- и хромо-гидроксо-комплексы, которые, как основания, иногда катализуют даже сильнее, чем ион гидроксония в качестве кислоты. Сульфат-ион при исследовании слабо кислых растворов сульфатов также оказался основанием, действующими каталитически.

Чрезвычайно интересные результаты исследования Broensted'a (130)-о зависимости между каталитической активностью и силой кислот и оснований, в котором был использован числовой материал этих работ. Вспомним, что уже Snethlage (146) указал на более сильное каталитическое действие недиссоциированных молекул сильных кислот и что, далее, Taylor (118) выразил этот закон формулой:

$$k = a \cdot G^{0.5} \text{ (стр. 76).}$$

Данный факт мы теперь можем истолковать таким образом, что легко диссоциирующие молекулы кислот должны быть также хорошими донаторами протонов.

Согласно новому определению кислот и оснований, имеем:

$$\text{кислотная константа } K_s = \frac{\text{Основание} \cdot \text{OH}_3^+}{\text{Кислота}}.$$

Если кислота представляет собой кислоту в старом смысле, то это выражение идентично с определением старой кислотной константы. Если кислота является катионом, например, ионом аммония, то

$$K_s = \frac{\text{NH}_3 \cdot \text{OH}_3^+}{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{NH}_3 \cdot K_w}{\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^-},$$

т. е. она равна константе гидролиза основания. Обратное справедливо для основной константы. Теперь еще нужно особое определение для кислотной и основной константы воды. Первая из них равна

$$K_s = \frac{\text{OH}^- \cdot \text{OH}_3^+}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_w}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

так как 55,6 есть молярность воды в гомогенной фазе. Эта константа является в то же время основной константой K_b иона гидроксила.

Наоборот, основная константа воды равна

$$K_b = \frac{\text{OH}_2 \cdot \text{OH}_3^+}{\text{OH}^-} = 55,6,$$

что в свою очередь представляет кислотную константу иона гидроксила. Логарифмы обеих констант равны соответственно 0,26—16 и 1,75.

Определенные таким образом, кислотные константы равновесия K_s являются в свою очередь отношением констант скоростей диссоциации и ассоциации:

$$K_s = \frac{k_d}{k_{as}}.$$

Если принять, что в пределах определенного ряда кислот изменение K_s основывается на изменении k_a в том же направлении и k_{as} — в обратном, а также что константа катализа кислоты пропорциональна k_a (т. е. готовности ее отдать протон) с характерным для реакции коэффициентом пропорциональности F_1 , то можно утверждать, что

$$k_s = F_1 \cdot K_s^x,$$

где x есть правильная дробь. Соответствие с Таулог'овским соотношением (стр. 76) бросается в глаза. Логарифмируя это выражение, имеем:

$$\log k_s = \log F_1 + x \cdot \log K_s.$$

Для катализа основаниями в свою очередь должно быть справедливо:

$$\log k_b = \log F_2 + y \cdot \log K_b,$$

или, так как $\log K_b$ основания (аниона) равняется — $\log K_s$ соответствующей кислоты, то

$$\log k_b = \log F_2 - y \cdot \log K_s.$$

Эти линейные зависимости действительно очень хорошо оправдываются как для гидролиза ортоацетата, так и для распада нитрида (см. стр. 89) и мутаротации.

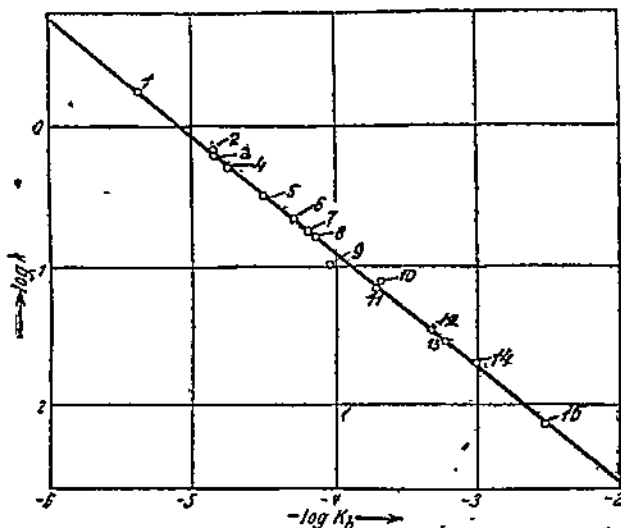


Рис. 18. Катализ распада нитрида основаниями. Действие анионов и сила их как оснований по Бренстед'у:

Анионы

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 1. Янтарной к., II | 9. Шавелевой к., II |
| 2. Яблочной к., II | 10. Муравьиной к., II |
| 3. Пропионовой к. | 11. Яблочной к., I |
| 4. Уксусной к. | 12. Винной к., I |
| 5. Янтарной к., I | 13. Фталевой к., I |
| 6. Фенилуксусной к. | 14. Салициловой к. |
| 7. Бензойной к. | 15. Фосфорной к., I |
| 8. Винной к., II | |

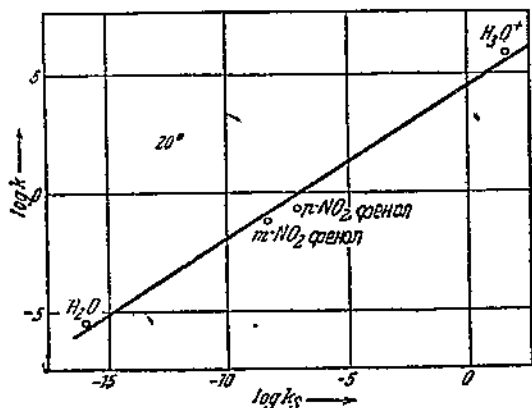


Рис. 17. Катализ гидролиза этилортоацетата кислотами и сила кислот по Бренстед'у

На рис. 17 по оси ординат. отложены логарифмы скорости гидролиза ортоацетата, а по оси абсцисс — кислотные константы катализаторов.

На рис. 18. даны аналогичные величины для распада нитрида анионами кислот, действующих как основания; по оси абсцисс отложены отрицательные логарифмы основных констант, т. е. логарифмы констант диссоциации соответствующих им кислот.

На рис. 19 изображены скорости той же самой реакции при катализе нейтральными молекулами оснований (амины). По оси абсцисс здесь снова отложены отрицательные логарифмы основных констант. Пунктирная линия показывает местоположение прямой рисунка 18. Близость линий между собой показывает,

что несущие один отрицательный заряд основания практически не отличаются от нейтральных. Положительно заряженные основания (катионы

гидроксо-комплексов) располагаются на проходящей несколько выше параллельной прямой.

На рис. 20 приведены константы скорости мутаротации глюкозы в зависимости от основных констант соответствующих анионов кислот. Уравнение гласит:

$$k_b = 6,2 \cdot 10^{-5} K_b^{0,83}$$

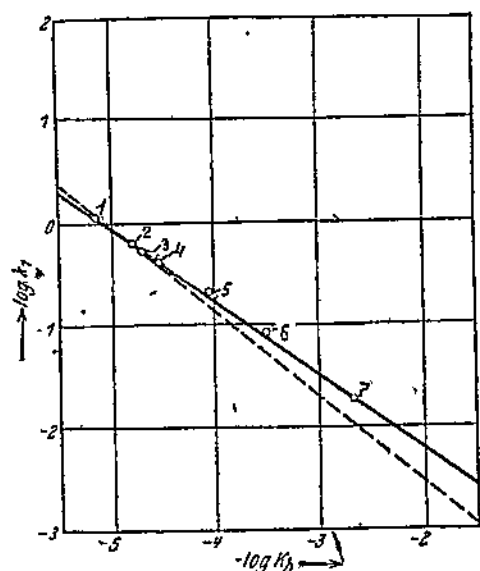


Рис. 19. Катализ распада нитрамида основаниями. Действие нейтральных молекул и их сила как оснований по Broensted'у.

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1. п-Толуидин | 5. п-Хлоранилин |
| 2. м-Толуидин | 6. м-Хлоранилин |
| 3. Анилин | 7. о-Хлоранилин |
| 4. о-Толуидин | |

где объединены данные для инверсии гидролиза сложных эфиров, энтолиза-ции, этерификации в спиртовой среде и разложение диазоуксусного эфира, то, несмотря на некоторую неточность, нельзя отрицать того, что существование зависимости между силой электролитов или соответственно *протонным сродством и катализом* подтверждается в широких пределах.

Поэтому, повидимому, можно считать, что в этом пункте сходятся в единой теории все разносторонние, часто противоречивые усилия разобраться в явлении гомогенного катализа в растворах; это воззрение, как мы видели, содержит в себе главнейшие элементы предшествующих воззрений, и, без сомнения, дает ключ к более глубокому пониманию этой области.

Каталитическое действие солей. Солевой эффект

В предыдущем изложении мы намеренно совсем не касались или только случайно касались явления, которое часто сильно затрудняло исследование, но которое имеет фундаментальное значение

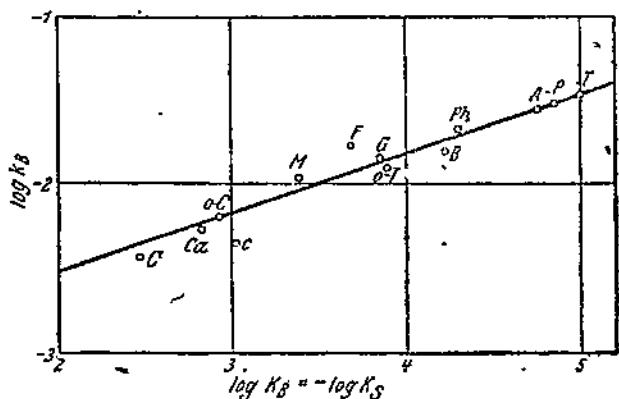


Рис. 20. Катализ мутаротации основаниями. Действие анионов кислот и их сила как оснований по Broensted'у.

- | Анионы | |
|-------------------------|-------------------------|
| Т. Триметил-уксусной к. | Ф. Муравьиной к. |
| Рн. Фенил уксусной к. | о-С. о-Хлорбензойной к. |
| Г. Гликолевой к. | А. Уксусной к. |
| С. Салициловой к. | о-Т. о-Толуиловой к. |
| С. Цикан-уксусной к. | М. Митидальной к. |
| Р. Пропионовой к. | Со. Монохлоруксусной к. |
| В. Бензойной к. | |

для катализа в водных растворах; это явление — солевой эффект. Он состоит в том, что каталитическое действие определенного рода молекул или, вообще, скорость реакции не остается независимой от других растворенных веществ. В этом смысле особенно сильно сказывается общее содержание ионов в растворе как участвующих в реакции, так и прибавленных посторонних веществ. Так как при катализе кислотами и основаниями особенно сильно сказывается действие прибавления нейтральных солей, то говорят также о *действии нейтральных солей*.

Этот эффект нас здесь интересует, с одной стороны, потому, что, как уже указано, ему подчиняется действие многих катализаторов, а с другой — потому, что изменение скорости реакций — как каталитической, так и не каталитической — вследствие присутствия солей уже само по себе является катализом, согласно определению.

Первичный солевой эффект

Сначала мы отвлечемся от действия на субстрат или катализатор солей с одноименными ионами; такое действие подчиняется закону действующих масс. Нам уже с успехом приходилось применять такой, «вторичный» солевой эффект (стр. 64 и 78) и впоследствии мы еще раз вернемся к этому предмету. Под названием «первичного» солевого эффекта объединяют те эффекты, которые зависят вообще от ионной крепости раствора и которые могут таким образом производить и электролиты с чуждыми ионами.

Этот эффект был обнаружен уже в самом начале изучения ионного катализа. Уже Arrhenius (107) в своих первых работах в этой области сделал наблюдение, что, во-первых, при прибавлении нейтральных солей скорость возрастает пропорционально их концентрации и, что, во-вторых, при увеличивающейся концентрации кислоты скорость возрастает скорее, чем концентрация водородных ионов. Это возрастание скорости в зависимости от концентрации кислоты может быть представлено формулой:

$$k = a \cdot m + b \cdot m^2$$

где k обозначает константу инверсии сахара, а m — концентрацию кислоты (см. стр. 76). Arrhenius истолковал этот результат в очень современном духе таким образом, что квадратичный член выражает каталитическое действие водородных ионов, число которых пропорционально концентрации кислоты, на молекулы сахара, «активность» (реакционная способность) которых повышена в свою очередь пропорционально концентрации кислоты. Повышение активной массы сахара должно происходить таким образом, что ионы соли или в других случаях кислоты начинают отнимать у него воду, служащую растворителем. Позже Arrhenius (126) попытался заменить в расчетах концентрацию сахара осмотическим давлением, более соответствующим термодинамической активности (см. дальше).

Подобные же соображения были высказаны Euler'ом (160, 161); с его точки зрения (см. стр. 81), активным состоянием субстрата являются

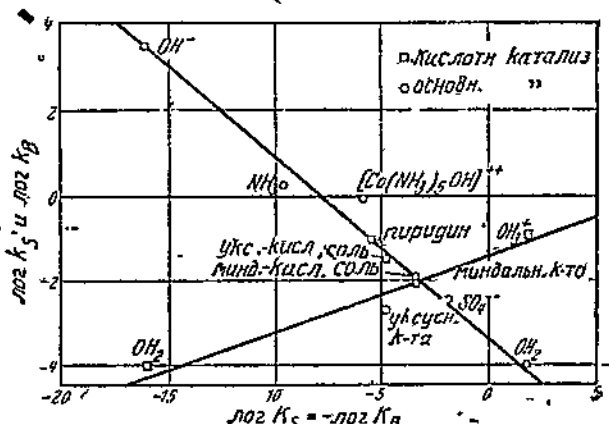


Рис. 21. Катализ мутаротации кислотами и основаниями как функция силы кислот и оснований по Brønsted'у.

ионы последнего. Он считает, что посторонние ионы не только повышают осмотическое давление обуславливающих реакцию ионов, но увеличивают также диссоциацию субстрата и воды.

Вскоре и другие авторы [Fraenkel (138), Price (177) и др.] обнаружили специфическое влияние сильных электролитов на скорость реакции. Также и при этерификации в спиртовой среде [напр., Goldschmidt и Sunde (133)] и при распаде диазоуксусного эфира [Braune (144)] были наблюдаемы отклонения от рассчитанной на основании закона действующих масс дуалистичности при высоких концентрациях кислот и солей.

Однако более систематическое и теоретически обоснованное изучение этих эффектов наступило только после того, как теория сильных электролитов оставила почву классических представлений Arrhenius'a и стала разрабатываться с точки зрения *полной диссоциации и электростатического взаимодействия* — работы Milner'a, Bjerrum'a, Lewis'a и др.

Новая точка зрения, как известно, состоит в том, что для перевода одного моля ионов концентрации c_1 к новой концентрации c_2 нужно совершить работу, отличающуюся от той, которая затрачивается при нейтральных молекулах

$$A = RT \ln \frac{c_2}{c_1},$$

а, именно, несколько меньшую

$$A' = RT \ln \frac{c_2 f_2}{c_1 f_1},$$

потому, что при этом получается выигрыш в работе

$$A - A' = RT \ln \frac{f_1}{f_2}$$

вследствие электростатического взаимодействия ионов. Величина f , которая является мерой того, насколько „активность“ ионов отличается от активности незаряженных частиц равной концентрации, носит название *коэффициента активности*, а произведение

$$c \cdot f = a$$

называется *активностью*. При бесконечном разведении и, следовательно, исчезающем взаимодействии f становится равным 1 и $a = c$.

Если проделать вывод van't Hoff'ской изохоры реакции, пользуясь такими выражениями для концентрационных работ, то вследствие наличия коэффициентов активности в этих выражениях, справедливых для электролитов, мы уже не придем к классическому закону действующих масс:

$$G = \frac{c' \cdot c'' \dots}{c''' \cdot c^{iv} \dots}$$

(через c обозначены равновесные концентрации веществ и продуктов реакции). Это выражение заменится теперь таким:

$$G = \frac{c' \cdot c'' \dots}{c''' \cdot c^{iv} \dots} \cdot \frac{f' \cdot f'' \dots}{f''' \cdot f^{iv} \dots}$$

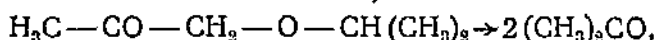
Коэффициенты активности f иона одного сорта являются функцией „ионной крепости“ рассматриваемого раствора, определение которой мы дадим ниже (см. стр. 100).

В применении к скоростям нам теперь предстоит разложить это термодинамическое выражение на два кинетических при помощи некоторых

* Для упрощения повятий мы здесь и в дальнейшем рассматриваем активность ионов одного сорта, хотя термодинамически определяем лишь активность всего электролита в целом.

Harned'a, Åkerlöf'a, Hantzsch'a и др. Однако следует заметить, что константа C Åkerlöf'a сильно изменяется как в зависимости от природы соли, так и от концентрации кислоты. Несмотря на это, Åkerlöf считает, что только термодинамическая активность определяет каталитическое действие ионов.

Разложение диацетонного алкоголя.



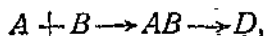
которое катализируется гидроксильными ионами [(Åkerlöf (181))], обнаруживает солевой эффект, который как в смысле направления, так и в смысле последовательности в ряду скоростей в присутствии различных солей оказывается обратным тому, который наблюдается при только что рассмотренном катализе водородными ионами. Это истолковывается таким образом, что соли, повышающие активность H^+ , понижают активность OH^- , так что и в этом случае скорость процесса определяется активностью ионов.

Jones и W. C. Lewis (183) на примере инверсии сахара также нашли, что существует пропорциональность между скоростью и активностью водородного иона (и субстрата). В противоположность мнению Brønsted'a (см. дальше), Kuhn и Jacob (166), на основании наличия солевого эффекта при кислотной мутаротации глюкозы, также считают, что скорость зависит только от активности исходных веществ.

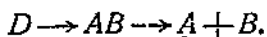
Этот беглый обзор, который при желании можно было бы значительно расширить на основании имеющегося материала, уже показывает, что простое представление о зависимости скорости реакции только от активности вступающих в реакцию веществ ведет к результатам, несвободным от противоречий. Harned и Åkerlöf (184) сами признали это в последнее время и начинают более склоняться к воззрению Brønsted'a, к изложению которого мы и переходим. Они в то же время показывают, что вообще разные реакции при высоких концентрациях ведут себя очень различно.

При помощи другого разложения равновесной формулы, применяя теорию сильных электролитов, оказалось возможным дать другую формулировку, которая, по крайней мере для разбавленных растворов, приводит к решению, удовлетворительному как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении. Заслуга выдвижения теории первичного солевого эффекта принадлежит Brønsted'u (185).

Он исходит из следующего представления. При столкновении молекул двух участвующих в реакции веществ, или — соответственно — субстратов и катализатора, образуется сначала комплекс, обладающий максимальной неустойчивостью, так называемый „критический комплекс“; его возникновение является стадией, определяющей скорость каждой реакции, даже самой простой. Этот комплекс не находится в равновесии, он представляет собой лишь переходное состояние системы из начального в конечное. Реакция $A+B \rightarrow D$, согласно сказанному, протекает таким образом:



а обратная ей реакция —



(Вместо AB пишут также X , и такие критические комплексы обозначают как „ X -состояния“). AB представляет собой, естественно, очень мало вероятное состояние. Принимается, что вероятность перехода в такое состояние зависит от разности потенциалов, т. е. от

$$RT \ln \frac{f_A \cdot f_B}{f_{AB}}$$

Наоборот, переход маловероятного в вероятное состояние (D) имеет постоянную вероятность, равную единице. Таким образом первый процесс является определяющим скорость (X есть промежуточное вещество van't Hoff'a), и скорость реакции становится равной произведению числа столкновений на вероятность перехода:

$$\frac{d(D)}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_{AB}}$$

Существенное отличие от van't Hoff'овского разложения состоит таким образом в том, что в это выражение *кроме коэффициентов активности исходных веществ входит в знаменатель коэффициент активности критического комплекса*.

Естественно, что необходимо, чтобы эта формула удовлетворяла термодинамическому требованию равновесия, т. е. она должна представлять собой разложение выражения для константы равновесия. Это можно осуществить при помощи предположения, что обратная реакция $D \rightarrow A + B$ проходит через тот же самый критический комплекс. Тогда получаем:

$$-\frac{d(D)}{dt} = k' \cdot c_D \cdot \frac{f_D}{f_{AB}}$$

и приравняв обе скорости:

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_D} \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_D} = \frac{k'}{k} = G,$$

что нам и было нужно.

Дробь $f_A \cdot f_B / f_{AB}$, которая представляет собой поправку к классическому выражению, обозначаем через F ; это — так называемый „*кинетический фактор активности*“.

Для его численного определения необходимо *знать коэффициенты активности* принимающих участие в реакции ионов и молекул. В первом приближении они зависят только от заряда (валентности) соответствующих ионов и заряда посторонних ионов, обуславливающих ионную крепость раствора. Определив раз навсегда эти значения, мы можем пользоваться ими как средними значениями для всех одинаково заряженных ионов, пренебрегая индивидуальными отличиями. Первоначальный метод определения состоял в измерении того влияния, которое оказывает на растворимость труднорастворимых солей прибавление к растворителю посторонних солей. Были получены следующие значения:

Первые подстрочные индексы указывают на заряд рассматриваемого иона, заключенные в скобки —

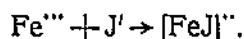
c	$f_{0 \sim}$	f_1	$z(1)$	$f_{2(2)}$	$f_{3(1)}$	$f_{3(2)}$
0,01	1,00	0,85	0,81	0,63	—	—
0,02	1,01	0,81	0,72	0,53	0,30	0,17
0,45	1,02	0,76	0,57	0,39	0,19	0,08
0,1	1,04	0,70	0,43	0,29	0,11	0,04

на заряд противоположно заряженных ионов среды, c обозначает эквивалентную концентрацию.

Мы видим, что в этой таблице рассматривается только область малых концентраций, так что, например, наблюдаемые Haged'ом минимумы коэффициентов активности при 0,3—0,5 молярной концентрации не входят в рамки этой теории, применимой только к разбавленным растворам. Мы видим далее, что *простая* теория активности цитированных выше авторов в рассматриваемой области допускает *только отрицательное* действие солей, так как коэффициенты активности падают с увеличением концен-

трации соли. Однако, в действительности столь же часто наблюдается и ускорение (см. ниже).

Фактический солевой эффект, согласно определению, получается лишь при соединении вместе всех этих коэффициентов активности в кинетический фактор активности F . Критический комплекс рассматривается при этом просто как ион, заряд которого равен алгебраической сумме зарядов составляющих его ионов. Так, при реакции между ферри-ионом и ионом иода в качестве стадии, обуславливающей скорость реакции, принимается следующая:



Поэтому для кинетического фактора получаем выражение:

$$F = \frac{f_3 \cdot f_1}{f_2}$$

Точно так же для каждой гомогенной каталитической реакции за критический комплекс принимается комплекс, состоящий из иона катализатора и иона или молекулы субстрата. В зависимости от зарядов обоих участвующих веществ следует различать различные типы реакций (см. нижеследующую таблицу). Приведенные здесь обозначения типов относятся к рис. 22, на котором графически изображена зависимость F от концентрации для различных соотношений зарядов. Мы видим, что вообще для типов I и II, т. е. при реакциях между ионами, имеющими заряды одного знака,

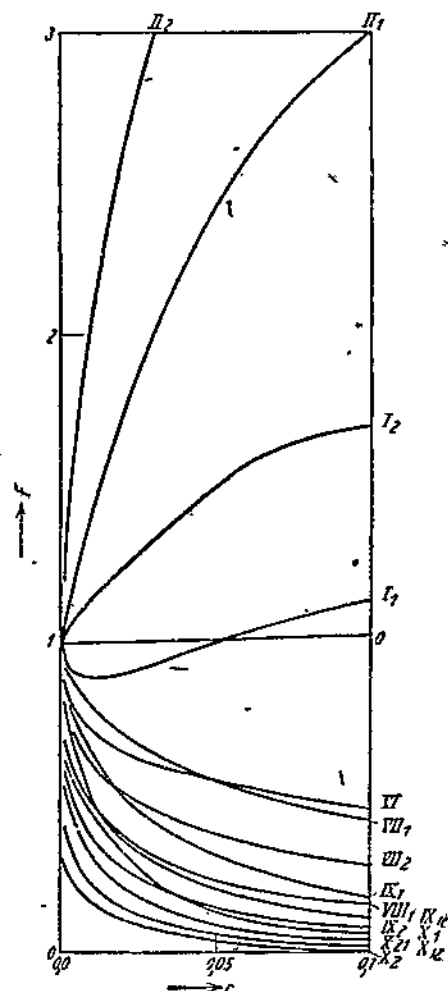


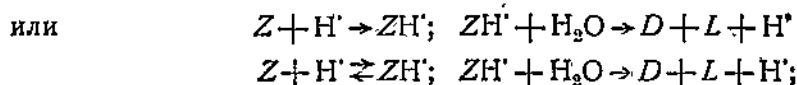
Рис. 22. Кинетический фактор активности, как функция концентрации для различных соотношений зарядов (типов реакций). По Brönsted'у.

Заряд реагирующих веществ	Заряд ионов среды	F	Тип
Ионы одного знака			
0	n	f_3	0
1	1	$f_3^2/f_2(1)$	I 1
1	1	$f_3^2/f_2(2)$	I 2
1	2	$f_3 f_2(1)/f_2(1)$	II 1
1	2	$f_3 f_2(2)/f_2(2)$	II 2
Ионы разных знаков			
1	1	f_3^2/f_0	VI
1	2	$f_3^2(1)$	VII 1
1	2	$f_3^2(2)$	VII 2
1	3	$f_3 f_2(1)/f_2(1)$	VIII 1
1	3	$f_3 f_2(2)/f_2(2)$	VIII 2
2	2	$f_2(1)/f_0$	IX 1
2	2	$f_2(2)/f_0$	IX 2
2	2	$f_2(1)f_2(2)/f_0$	IX 12
2	3	$f_2(1)f_2(1)/f_1$	X 1
2	3	$f_2(2)f_2(1)/f_1$	X 21
2	3	$f_2(2)f_2(2)/f_1$	X 12
2	3	$f_2(2)f_2(2)/f_1$	X 2

солевой эффект *положителен*; наоборот, для типов VI—X, т. е. реакций между ионами *разного знака* — он *отрицателен*. При реакциях между *нейтральными молекулами* и ионами солевой эффект *почти не имеет места*,

потому что коэффициенты активности иона и критического комплекса, обладающего тем же зарядом, взаимно сокращаются, а коэффициент активности нейтральной молекулы остается почти точно равным единице (подробности см. стр. 100).

Что эти следствия соответствуют экспериментальным фактам, показал Brönsted на примере целого ряда уже ранее исследованных реакций и прежде всего на Arrhenius'овских измерениях скорости *инверсии сахара* (107). Безразлично, примем ли мы здесь схему (D — декстроза, L — левулоза)



в обоих случаях мы получим, что реакцией, определяющей скорость, является реакция между ионом и нейтральной молекулой, в первой схеме — первая реакция, во второй — вторая реакция. Солевой эффект не может в этом случае превышать величины увеличения активности таких молекул; согласно таблице на стр. 97 он должен составлять около 4% при концентрации электролита 0,1 н. В действительности было найдено 3—4%. Совершенно аналогичные результаты получаются при исследованном Bredig'ом гидролизе *диазоуксусного эфира*. Однако гидролиз *сложных эфиров*, который должен был бы подчиняться тому же закону, показывает вместо того небольшое замедление (2%) при прибавлении солей, повидимому вследствие того, что коэффициенты активности ионов OH' и EOH' (анион сложного эфира) не в точности равны друг другу (индивидуальное влияние).

Из реакций, при которых *солевой эффект сказывается сильно*, рассмотрим здесь только реакцию Price'a (177) между *персульфатом* и *йодидом* (см. стр. 59). Она принадлежит ко II типу, так как ее критический комплекс состоит из S_2O_8'' и I' ; из рис. 22 видно, что при возрастании концентрации от 0,02 до 0,1 н. однозарядных катионов (II, 1) константа скорости (перечисленная на концентрацию) должна возрасти в 1,8 раз; найдено возрастание в 2,0 раза. Эта реакция была затем снова обследована Kiss'ом и Wiskneг'ом (186). Эти авторы также находят, что требования теории хорошо удовлетворяются. Так же, как и Brönsted, который рассматривает, кроме того, еще большое число других реакций, подтверждающих теорию, они находят, что имеется налицо также *специфическая изменчивость* коэффициентов активности, особенно при изменении природы другого иона в среде; с точки зрения более строгой теории это неудивительно.

В позднейшей работе (187) Brönsted рассматривает связь своей теории с появившейся тем временем *теорией сильных электролитов* Debye-Hückel'я. Последняя позволяет теоретически предсказывать коэффициенты активности для очень разбавленных растворов. Теория выводит следующее выражение, справедливое в области малых концентраций, где величинами радиусов ионов можно пренебречь [см. напр. Hückel (188)]:

$$\log f = - \frac{e^2 z^2}{2 D k T} \kappa;$$

κ имеет размерность обратной длины и является мерой для радиуса сферы электростатического действия отдельного иона; при этом

$$\kappa = \sqrt{\frac{4 \pi e^2}{D k T}} \sqrt{\sum n z^2}.$$

В этих уравнениях e обозначает элементарный заряд, z — валентность иона, D — диэлектрическую постоянную, k — постоянную Boltzmann'a, T — абсолютную температуру, n — число ионов одного рода в cm^3 . $\sum n z^2$ есть

величина, которую мы обозначили (на стр. 94), как „ионную крепость“. Для каждой соли в отдельности она равна удвоенной нормальности этой соли. Для раствора с доминирующей концентрацией какой-либо соли можно взять одну эту последнюю. Подставляя численное значение всех констант в оба уравнения, получаем

$$\log f = -0,5 z^2 \sqrt{c},$$

выражение, которое Brönsted и La Mer (189) экспериментально подтвердили на очень разбавленных растворах. Таким образом, можно теоретически обосновать примененные выше (стр. 97) эмпирические коэффициенты активности, по крайней мере для случаев большого разведения. Для кинетического фактора активности F получаем:

$$\log F = \log f_A + \log f_B - \log f_{AB} = -0,5 (z_A^2 + z_B^2 - z_{AB}^2) \sqrt{c},$$

и так как

$$z_{AB} = z_A + z_B,$$

то

$$\log F = z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{c}$$

или

$$F = 10^{z_A z_B \sqrt{c}}$$

Отсюда видно, что теоретически подтверждаются те выводы, которые были сделаны на стр. 98 из эмпирических коэффициентов активности и которые подтвердились на опыте: вследствие перемножения зарядов ионов (которые нужно брать с соответствующим знаком) реакции между ионами, несущими заряды одного знака, должны давать положительный солевой эффект, — между ионами, несущими заряды разных знаков, — отрицательный эффект; при реакциях между нейтральными молекулами солевой эффект должен совсем отсутствовать.

Далее получается, что солевой эффект должен возрастать экспоненциально с возрастанием концентрации, пока раствор еще остается сильно разбавленным, т. е. пока остаются в силе основные предпосылки. И, действительно, это имеет место, как можно было бы показать более подробно, разобрав рис. 22. Этот случай Brönsted (130) называет „экспоненциальным солевым эффектом“.

Рассмотренные здесь положения теории Debye-Hückel'я, как известно, являются лишь „предельными законами“ для очень разбавленных растворов, т. е. таких, в которых характеристическая длина $1/\kappa$ очень велика по сравнению с диаметром иона. В случаях, когда это условие уже не соблюдается, т. е. при большей концентрации (сильное экранирование отдельного иона его соседями), следует пользоваться следующим приближением; здесь мы имеем формулу

$$\log f = -\frac{e^2 z^2}{2 D k T} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a},$$

в которой a обозначает средний диаметр иона. Дробь, которая появилась теперь вместо κ , может быть разложена в ряд, начинающийся с κ — $\kappa^2 a$; таким образом, при больших κa следующий член в выражении для $\log f$ становится пропорциональным с $[\text{см. напр. Hückel (188), стр. 245 и 224}]$. При помощи такого рассуждения Brönsted [и La Mer (189)] приходит к соответствующей двучленной формуле. Она представляется ему вероятной уже потому (190), что нейтральные молекулы дают, как показывает опыт, преимущественно линейную зависимость $\log f$ от c ; можно а priori сказать, что этот эффект и при ионных реакциях налагается на зависимость,

выражаемую квадратным корнем. Подкрепленное таким образом теоретически посредством вероятностных рассмотрений и экспериментально — измерениями активности, уравнение для больших концентраций и, соответственно, больших κa Brönsted формулирует следующим образом:

$$\log f = -0,5z^2 \sqrt{c} - \beta c \quad (130).^1$$

Согласно этому уравнению, необходимо ввести поправку в наши предыдущие рассуждения о реакциях между нейтральными молекулами и ионами, когда мы считали, что на эти реакции соли не оказывают никакого действия. Действительно первое слагаемое исчезает вследствие того, что $z=0$ для молекул, как это было показано на стр. 100. Однако второе слагаемое указывает теперь на существование солевого эффекта, согласно формуле:

$$\log F = 10^c (\beta_A + \beta_B - \beta_{AB})$$

(ср. однако примечание). Для того случая, когда A обозначает водородный ион, а B — нейтральную молекулу, то, как показывает опыт, β_A значительно превышает остальные β (а также и β_{AB}), так что солевой эффект подчиняется формуле

$$\log F = 10^{bc}.$$

При $bc \ll 1$, т. е. при большом разведении, можно вместо этого положить

$$F = 1 + bc,$$

что означает *линейный солевой эффект* (130) для реакций, катализируемых водородными ионами. Такой эффект действительно наблюдается, как мы видели на стр. 99, для инверсии сахара, разложения диазоуксусного эфира и омыления эфиров; однако в процентном отношении он, естественно, значительно меньше, чем экспоненциальный эффект реакций между одними ионами. В особых случаях, как, например, гидролиз окиси этилена (130), может оказаться достаточно значительным и линейный солевой эффект.

Между тем разработку теории при концентрациях выше 0,1 н. как вообще самой теории сильных электролитов, так и ее применения к каталитическим реакциям, следует, повидимому, рассматривать только как первый шаг. Следует ожидать, что в будущем будут учтены все осложняющие факторы, кроме радиусов ионов, также и деформация и изменение диэлектрических постоянных. Следует думать, что и в этом направлении развитие катализа, как и прежде, будет зависеть от успехов теории электролитов. Однако в настоящее время вряд ли мы можем ожидать, чтобы при этом появились какие-нибудь существенно новые точки зрения по поводу самого катализа. (Некоторые обстоятельства требуют еще выяснения, в особенности установленные Harned'ом и Åkerlöf'ом (стр. 96) различия в поведении разных веществ в реакциях). Во всяком случае на сегодняшний день можно считать прочно закрепленным достижением то, что стало возможным первичный солевой эффект трактовать как влияние активности, и в случае разбавленных растворов даже выразить его количественно.

Мы переходим к другим теориям, которые рассматривают основную общепринятую формулу Brönsted'a

$$F = \frac{f_A \cdot f_B}{f_{AB}},$$

с другой точки зрения.

¹ Трудно понять исчезновение множителя z , во втором слагаемом, которое окажется важным в дальнейшем.

В противоположность Brönsted'у, Vjeггum (109) при интерпретации этого уравнения вместо критического X -комплекса рассматривает *промежуточное вещество* Arrhenius'a, некоторый „ S -комплекс“, который реагирует дальше пропорционально своей *концентрации* (а не активности). Если он находится в термодинамическом равновесии с A и B , то ясно, что его концентрация, а, следовательно, и скорость реакции его распада будет пропорциональной

$$c_A c_B \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_S}$$

Таким образом так же строго получается формулировка Brönsted'a; эта *неоднозначность* кинетического результата распространяется и на солевой эффект. Vjeггum дает также и кинетический вывод своего уравнения; он из кругового процесса рассчитывает вероятность нахождения в растворе констелляции AB , обладающей определенным потенциалом, и затем полагает скорость дальнейшей реакции пропорциональной ее концентрации.

При этом оказывается, что выражение, получаемое для вероятности таких констелляций, совпадает с Brönsted'овской комбинацией выражений для коэффициентов активности, полученных на основании теории электролитов Vjeггum'a.

Тогда как Brönsted допускает, что скорость образования комплекса кинетически зависит от активностей, Vjeггum особенно подчеркивает роль *концентрационной гипотезы*, по которой скорости всегда должны быть пропорциональны концентрациям, как в радиоактивном распаде; по Vjeггum'у только *равновесие* определяется ионной крепостью. У Brönsted'a все образовавшиеся X -комплексы реагируют дальше, образуя D , и поэтому температурный коэффициент обусловлен исключительно скоростью образования комплекса; по Vjeггum'у дальнейшая реакция S -комплекса также сильно зависит от температуры.

Обе точки зрения попытался объединить Christiansen (191), который выводит данное уравнение на основании теории Debye'я. Он полагает, аналогично общему уравнению Skrabal'я (см. стр. 50).

$$k = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3},$$

что скорость реакции равна:

$$v = c'_A c'_B \cdot Z_{AB} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-q/RT} \cdot \Omega \cdot \frac{\rho}{\rho + \Sigma \eta c},$$

$Z_{AB} \cdot \sqrt{T}$ означает число столкновений при концентрациях равных единице, вычисленное по кинетической теории газов, q — энергию активации, Ω — „стерический фактор“ приблизительно равный единице, ρ — вероятность того, что комплекс прореагирует дальше, $\Sigma \eta c$ — вероятность дезактивации его обратно в $A+B$ какими-либо молекулами концентрации c с единичной вероятностью η . Существенно то, что для столкновений не приходится рассматривать брутто-концентраций c_A и c_B ; вместо них рассматриваются те концентрации, которые по теории Debye'я господствуют в непосредственной близости с ионом, с которым происходит столкновение, именно:

$$c'_A = c_A \cdot e^{-z_A \varphi_B / RT},$$

где φ_B обозначает потенциал вокруг иона B на расстоянии столкновения. Для этой величины справедливо выражение

$$\varphi_B = \frac{e z_B}{D} \cdot \frac{e^{-z_B}}{a} \cdot \epsilon$$

Буквы κ и α имеют здесь то же значение, что и на стр. 100. Дальнейший вывод следствий из этих положений мы только наметим. Скорость замедляется константой, отнесенной к концентрациям. Вследствие этого концентрации c выпадают из исходной формулы. Эта „константа“ зависит от концентрации точно таким же образом как и F зависит от концентрации (вплоть до некоторого слагаемого в $\log$). Далее, вместо $e^{-\kappa a}$ подставляют $1 - \kappa a$, что допустимо для малых κ , т. е. для разбавленных растворов. Таким образом получается окончательно после подстановки численных значений:

$$\log k = \log Z_{AB} + \log \alpha + \frac{1}{2} \log T - \frac{q}{4,6T} - \frac{3,07 z_A z_B}{a} + 1,003 z_A z_B \sqrt{\Sigma c z^2}$$

(через α здесь обозначена дробь $\frac{\rho}{\rho + \Sigma \eta c}$, которая считается постоянной).

Мы сразу видим, что единственный член, зависящий от концентрации, есть последнее слагаемое в этом выражении; оно точно совпадает с выражением Brönsted'a для $-\log F$. На стр. 100 мы уже рассмотрели, как составляется оно из отдельных коэффициентов активности. Таким образом показано, что формула Brönsted'a *справедлива для числа столкновений*. В последнем счете как у Brönsted'a, так и у Bjerrum'a и у Christiansen'a она оказывается справедливой для комплекса, который содержит в себе A и B на расстоянии a друг от друга. Поэтому является скорее вопросом определения, считать ли наличие такой констелляции за удар или за образование комплекса X или за равновесную концентрацию S . Отсюда видно, что *различие* заключено в величине a , которую мы подробно еще не рассматривали. Именно, если

$$\Sigma \eta c \gg \rho,$$

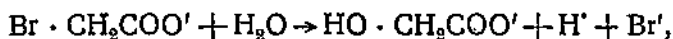
то комплекс находится в равновесии с исходными веществами (Bjerrum), в противоположном случае он почти тотчас же прореагирует до того, как может наступить его дезактивация (Brönsted). Сам Christiansen пытается решить этот вопрос таким образом, что он из опыта рассчитывает α по своему окончательному уравнению. Он находит приблизительно вдвое большие значения и отсюда заключает, что α меньше единицы, т. е. иными словами, что $\Sigma \eta c$ не исчезает. Это говорит таким образом, как будто, в пользу наличия Bjerrum'овских S -комплексов. Однако сомнительно, чтобы уравнение было настолько точно, чтобы на его основании можно было решить этот вопрос.

Во всяком случае понятно, что специфическое замедление посредством дезактивации в случаях, когда оно имеет место, вызывается преимущественно ионами *противоположного знака* (обратного знаку заряда комплекса и, следовательно, катализатора). Таким образом, только эти случаи дают *специфические индивидуальные отклонения* от общих закономерностей [см. по этому поводу Brönsted (185), Kiss и Bruckner (186), Holmberg (цитир. в 185)].

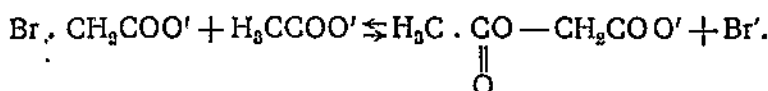
Вторичный солевой эффект

Результат изложенных выше работ состоит в том, что присутствие любых ионов в реакционной среде вообще изменяет скорость реакции и в частности действие катализаторов. На ряду с этим первичным солевым эффектом мы уже отметили существование специфического солевого эффекта при действии одноименных ионов (см. стр. 71 и след.). Этот эффект состоит в том, что такие соли подавляют диссоциацию катализирующей кислоты, что ведет за собой изменение ее действия. Этот эффект может быть рассчитан в первом приближении по классическому закону действующих масс, что и делалось уже со времен Arrhenius'a.

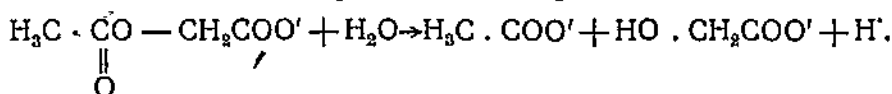
В качестве интересного примера приведем гидролиз иона бромуксусной кислоты, который исследовали Senter и Bulle (192) и Senter и Ward (193); в этом случае, впрочем, было обследовано и влияние некоторых солей с посторонними ионами. В щелочном растворе эта реакция ускоряется приблизительно вдвое *формиатом, ацетатом и тартратом натрия*; феррицианид и хлорат не оказывают никакого влияния. Исследование реакции в нейтральном растворе при прибавлении ускоряющих солей показало, что она протекает не в одну стадию



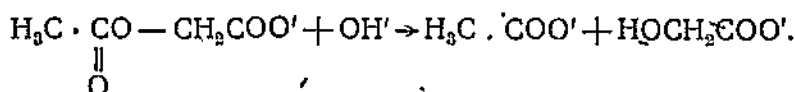
а что при прибавлении солей кислотность отстает от ионизации брома; таким образом соль принимает участие в промежуточном равновесии:



Только после наступления такого равновесия промежуточное соединение омыляется водой с измеримо малой скоростью:



Ион гидроксила ведет реакцию гораздо быстрее. Поэтому и наступает ускорение по сравнению с омылением бромуксусной кислоты в отсутствии солей



В нейтральном растворе концентрацию промежуточного соединения можно рассчитать из равновесия по закону действующих масс; в щелочном растворе можно рассчитать общую (повышенную) скорость по формуле консективных реакций первого порядка (временный максимум у промежуточного соединения).

Эти успехи классической теории дали повод Senter'у (194) свести солевой эффект вообще к влиянию солей на концентрацию некоторого промежуточного соединения, которое можно рассчитывать с помощью закона действующих масс. В те времена надеялись [см. напр. Abel (123)], что солевой эффект, таким образом, можно будет объяснить классическим путем, исходя из гипотезы промежуточных соединений (между первичным и вторичным солевым эффектом тогда еще не делали точного различия).

В этом смысле вызвали особый интерес те случаи, в которых расчет на основании закона действующих масс при прибавлении солей с одноименными ионами приводил к несогласию с наблюдением; это относится, например, к случаям, когда катализ кислотами не мог быть доведен до нуля прибавлением соли той же кислоты. Из таких наблюдений делали вывод о существовании новых эффектов, в особенности о катализе анионами и нейтральными молекулами. Напомним о работах Goldschmidt'a, Braune, Snethlage, Dawson и др. (см. стр. 71 и след.), которые мы и интерпретировали именно в таком смысле.

Однако после того, как был найден чисто физический первичный солевой эффект, следует естественно ожидать отклонений от концентрационного закона действующих масс во всех случаях. Поэтому своевременно поставить вопрос, не могут ли те *выводы*, которые сделаны из таких отступлений, оказаться *неправильными* вследствие того, что первичный солевой эффект не был учтен.

Такого обсуждения экспериментального материала с единой точки зрения еще не было произведено. Различные авторы рассматривали до сих пор либо только первичный солевой эффект с точки зрения теории активности, либо же вторичный — с классической точки зрения, не принимая в достаточной мере во внимание противоположные точки зрения, так чтобы можно было произвести сравнение.

Следует указать, что вторичный эффект *всегда сопровождается* первичным. Прибавление нейтральной соли с одинаковым анионом прежде всего изменяет ионную крепость среды; тем самым изменяется, по Brönsted'у, и скорость реакции, отнесенная к определенной концентрации. Этот эффект не имеет места при реакциях с *нейтральными молекулами в разбавленных растворах*; к счастью, к этому случаю принадлежит большинство исследований реакций катализа кислотами и основаниями, → мутаротация, инверсия, омыление, энолизация, разложение диазосоединений. Все-таки линейный солевой эффект и в этих случаях значителен в концентрированных растворах (например, при $3n \text{ NaCl}$ он составляет 90%). В чистом виде этот эффект можно изучать лишь при постоянной концентрации, когда соль не вызывает никакого изменения диссоциации катализирующей кислоты, т. е. в случае вполне диссоциированных сильных кислот, например, соляной кислоты.

Однако при кислотах, которые настолько слабы, что и согласно новой теории в них следует принять наличие части недиссоциированных молекул, сказывается еще одно действие, которое также должно быть обозначено, как вторичный солевой эффект, хотя оно и производится солями с достоянными ионами. Речь идет об *изменении степени диссоциации* вследствие изменения ионной крепости.

Dawson и Key (195, 158) принимают во внимание этот эффект. Их метод таков: измеряется действие соли на каталитическую активность соляной кислоты в растворах, где не приходится сомневаться в полной диссоциации последней и где, следовательно, концентрация водородных ионов (H') равна аналитической концентрации кислоты. Это значение k_H должно быть справедливо также для слабой, лишь отчасти диссоциированной кислоты при равной концентрации соли; поэтому этим значением k_H можно пользоваться в уравнении (см. стр. 79).

$$v = (k_H + k_a - k_m) (H') + k_m c;$$

k_a и k_m определяются по способам, изложенным на стр. 44 и след., само собой разумеется, в присутствии соли; таким образом определяется (H'). Отсюда можно вычислить формальную, действительную только для одной концентрации соли, константу диссоциации G (концентрационный закон действующих масс). Ее изменение говорит о влиянии соли на диссоциацию.

Таким образом получено, что при энолизации ацетона уксусной кислотой в присутствии хлорида и нитрата натрия, k_H возрастет почти линейно от 4,65 до 11 при увеличении концентрации соли от 0 до $4n$; что касается до k_a и k_m , то они остаются почти без изменения. (В терминах теории Brönsted'a: сильный специфический линейный солевой эффект для водородных ионов, также при реакции, где участвуют молекулы (стр. 101), отсутствие эффекта для других ионов (анионов) и лишь очень слабый эффект для молекул кислоты). Приведем некоторые числовые значения:

$c \text{ NaCl}$	$k_H \cdot 10^4$	$k_a \cdot 10^6$	$k_m \cdot 10^6$	$G \cdot 10^5$
—	4,65	4,0	1,4	1,82
0,5	5,30	3,7	1,4	2,91
2,0	7,26	3,4	1,4	2,02
4,0	11,10	3,4	1,3	0,84

Следует особо отметить то обстоятельство, что G имеет максимум вблизи концентрации 0,5 н. соляной кислоты.

Dawson (158, 196) показывает, что его метод определения k_a и k_m посредством прибавления небольших количеств солей с одинаковыми ионами не должен зависеть от прибавления посторонних солей; поэтому значения, полученные по этому методу, должны быть справедливы как в присутствии, так и в отсутствии посторонних солей. Таким образом следует полагать, что результаты его новых работ, а, следовательно, и сама дуалистическая теория катализа, не задеваются исследованиями о солевом эффекте; рассматривать этот эффект следует лишь во втором приближении.

Изменения величины G , которые Dawson вводит чисто эмпирически, Harned и Åkerlöf (184) выражают в функции от коэффициентов активности. Они приходят к другому способу рассмотрения влияния солей на диссоциацию. В основу кладется активностный закон действующих масс, согласно которому:

$$G_a = \frac{f_H \cdot f_{Ac'}}{f_{HAc}} \cdot \frac{(H')^2}{c - (H')}.$$

Обозначим дробь, куда входят коэффициенты активности, через f^2 ; она представляет собою квадрат „общего коэффициента активности электролита“ данного раствора, который можно найти из электродвижущей силы цепей. Для классической (концентрационной) константы диссоциации G мы имеем:

$$G_a = G \cdot f^2.$$

Отсюда следует, что при изменении ионной крепости величина G изменяется обратно f^2 . Вспомним, что согласно измерениям Harned'a, значения f^2 проходят через минимум вблизи концентрации 0,5 н. (стр. 96). Сравним с этим то обстоятельство, что в той же самой области G Dawson'a имеется максимум (стр. 105). Из этого сопоставления становится ясным, что оба способа, служащие для обнаружения вторичного солевого эффекта у солей с посторонними ионами, имеют по существу одинаковое значение; отличие состоит лишь в том, что Dawson' не дает истолкования этих изменений на основании теории активности, а просто вводит эмпирическую поправку.

Итак, работы, которые привели к установлению роли анионов и молекул в катализе, выдерживают, повидимому, критику новейшей электрохимии в этом отношении. Точно также полностью остаются в силе выводы всех работ, которые устанавливают дуалистичность катализа при реакциях нейтральных молекул (мутаротация, энолизация и т. д.), потому что для таких реакций в разбавленных растворах в первом приближении не наблюдается солевого эффекта. То, что эти результаты действительно правильны, доказывает прекрасная работа самого Brönsted'a с Guggenheim'ом (176), в которой он подтверждает результаты Lowry и Dawson'a по мутаротации и распространяет их на область, где с несомненностью было установлено отсутствие солевого эффекта. Наличие *остаточной скорости* после полного подавления диссоциации слабого электролита солью с одинаковым ионом и на почве новых воззрений не может быть истолковано иначе, как катализ молекулами.

Наоборот, следует с *осторожностью* относиться к результатам тех работ, в которых [напр. Асгее, (154), Hantzsch (145)] последнее явление доказывается *исключительно* на основании отсутствия простой пропорциональности между каталитическим действием и концентрацией катализатора. Здесь *a priori* следует ожидать, что отклонения зависят от собственной ионной крепости катализатора, т. е. что катализатор сам производит действие, аналогичное действию солей; следовательно необходимо каждый раз проверять пригодность объяснения каталитического действия молекулами.

В общем, действительное *существование* всех явлений катализа молекулами и анионами, которые были найдены при применении классической теории, совершенно несомненно и не зависят от нового факта — солевого эффекта; это целиком относится и к выросшим на ее основе современным представлениям о катализе кислотами и основаниями. Необходимо только количественно уточнить эти результаты, как выше мы на это уже указали:

Влияние растворителя

До сих пор мы рассматривали целый ряд общих признаков катализа, при чем брали всегда один и тот же растворитель, обычно воду. Если, наоборот, рассматривать одну определенную реакцию в различных средах, и если при этом изменяется скорость этой реакции, то это влияние следует, согласно определению, также обозначить как катализ даже в том случае, когда реакция не требует растворенного катализатора.

Изучение этих влияний непосредственно примыкает к изучению специального случая изменения среды прибавлением солей, который мы только что рассмотрели. Однако здесь изменения происходят в гораздо более широких пределах. Введенное прежде ограничение, касавшееся того, чтобы рассматривать только заряженные молекулы, теперь отпало; поэтому эти влияния труднее поддаются теоретическому рассмотрению.

Если мы возьмем случай истинной мономолекулярной реакции, как, например, распад пятиоксида азота, то первое предположение, которое можно сделать — это то, что относительная скорость или константа скорости в растворителе будет такая же, как и в газовой фазе; растворитель оказывает влияние лишь постольку, поскольку он допускает достижение более высоких концентраций и тем самым больших абсолютных скоростей. Этого можно ожидать потому, что в подобных процессах скорость активирования столкновениями и изменение активации вследствие ударов молекул растворителя не должны играть роли (стр. 20); скорость должна определяться только *частотой колебания* энергии внутри активной молекулы. И действительно оказалось, что *рацемизация пинена* [Smith (197)] и *разложение пятиоксида азота* [Lueck (198)] не изменяется от того, происходят ли эти реакции в газовой фазе или в различных растворителях. Rice и Sullivan (140) вывели отсюда заключение, что такая неизменность вообще присуща мономолекулярным реакциям и в частности также реакции распада комплекса: субстрат—катализатор в растворе. Это соответствует рассмотренной выше (стр. 102) „концентрационной гипотезе“ Веггима (109), согласно которой S-комплекс распадается пропорционально своей концентрации и вне зависимости от влияний среды.

Однако с другой точки зрения, которая более подходит к рассуждениям предыдущих параграфов, следует ожидать совершенно другого результата. Именно, можно считать, что не все растворенные молекулы, а лишь те, которые остались несольватированными, имеют значение для реакции; это особенно вероятно для бимолекулярных реакций. Экранирование растворителем играет тогда ту же роль, что и ионное экранирование в теории катализа электролитами. Следовательно, для этих растворов также можно дать определение их „коэффициента активности“.

С этой целью мы приписываем *насыщенному пару растворенного вещества активность, равную единице*. Тогда тем же значением активности будут обладать и все насыщенные растворы того же вещества, так как они должны заключать ту же самую концентрацию свободных молекул (т. е. таких молекул, на которые со стороны среды *не действуют никакие силы*). Электролитам мы приписали коэффициент активности, равный единице для бесконечно разведенных растворов, потому что в этом

случае f указывает только на влияние ионов, а не растворителя. Здесь, однако, существенно именно последнее, так как меняется растворитель, а влияние ионов не рассматривается. Эта разница означает лишь различное начало отсчета для $\log f$, т. е. постоянный множитель в f , и следовательно, ничего не изменяет в самих закономерностях.

Если растворимость (концентрацию при насыщении) обозначить через L , то в насыщенном растворе активность равняется 1; отсюда отношение числа свободных к числу сольватированных молекул равно $1:L$. То же самое отношение должно быть справедливым и для каждого более разбавленного раствора концентрации c (закон действующих масс) до тех пор, пока растворитель еще находится в избытке. Концентрация свободных молекул есть не что иное, как активность a . Отсюда следует:

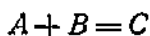
$$\frac{a}{c} = \frac{1}{L}.$$

Коэффициент активности имеет то же значение:

$$f = \frac{a}{c} = \frac{1}{L},$$

т. е. равен обратному значению растворимости.

Соответствующее определение получим также, следуя мыслям van't Hoff'a при рассмотрении следующих равновесий [ср. Dimroth (199)]. Для реакции



справедливо выражение

$$G_1 = \frac{p_A p_B}{p_C},$$

если она протекает в газовой фазе; то же самое справедливо, следовательно, также и для реакции в насыщенном паре над жидким или твердым веществом или в насыщенном растворе.

Далее, для общих концентраций (сольватированных + свободных молекул) в насыщенных растворах, а также для растворимости, справедлив закон распределения Nernst'a-Henri:

$$L = s.p.$$

Отсюда следует:

$$\frac{L_A L_B}{L_C} = G_1 \frac{s_A s_B}{s_C} = G_2.$$

Концентрационный закон действующих масс при любом разведении и для любого растворителя гласит:

$$G_M = \frac{c_A c_B}{c_C};$$

он переходит при делении на вышеприведенное выражение в:

$$\frac{c_A c_B}{c_C} \cdot \frac{L_C}{L_A L_B} = \frac{G_M}{G_2} = \frac{a_A a_B}{a_C} = G_3,$$

— в активностный закон действующих масс, если снова положить, что $c/L = a$. Его константа G_3 не зависит уже от растворителя, как это и должно быть, если рассматривать равновесие только между свободными молекулами. Поэтому Dimroth (199) называет эту константу „абсолютной“ константой равновесия.

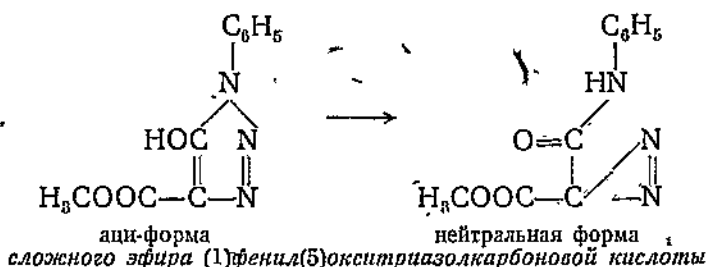
Перед нами встает теперь та же задача, что и при рассмотрении электролитов: нам предстоит разложить это выражение для равновесия на два выражения для скоростей. Прежде всего следует испытать пригодность van't Hoff'овского разложения, которое принимает, что реагируют только „свободные“ или „активные“ молекулы. В этом случае полагаем:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot a_A a_B = k \frac{c_A c_B}{L_A L_B} = k_{\text{набл.}} \cdot c_A c_B$$

или

$$k_{\text{набл.}} = k \frac{1}{L_A L_B}$$

Trautz (200) произвел такое разложение, связав равновесие в газообразной фазе над раствором посредством теплоты растворения с равновесием в растворе и разложив полученную таким образом изохору на скоростные выражения. Отсюда следует, что скорость реакции в растворе должна быть пропорциональной парциальному давлению исходного вещества над раствором, что опять-таки есть не что иное, как его активность. Таким образом следует ожидать, что наблюдаемая константа скорости реакции во всех растворителях должна быть *обратно пропорциональной растворимости исходных веществ* в данном растворителе. Dimroth (199) поставил опыты, которые, как казалось, подтверждали эту точку зрения. Для этого он использовал реакцию:



В следующей таблице сопоставлены константы скорости реакции при 10° Ц для 5 растворителей, растворимость ациформы в соответствующем растворителе и, наконец, произведение той и другой величины; данные Dimroth'a приведены здесь неполностью.

Мы видим, что растворимость и константы скорости изменяются антибатно друг другу, тогда как произведения обеих величин, хотя и обнаруживают ход,

Растворитель	$k_{\text{набл.}}$	L (г/литр)	$k_{\text{набл.}} \cdot L = k$
Метиловый спирт	0,00953	218	0,116
Этиловый спирт	0,00103	97,7	0,101
Ацетонитрил	0,0047	41,5	0,195
Хлороформ	0,0211	8,8	0,186
Нитробензол	0,046	6,5	0,299

однако все-таки выравнивают, как того и требует теория, изменения скорости реакции порядка 10²,

К сожалению, однако, эта закономерность далеко не имеет того общего значения, которое можно было бы предположить на основании этого примера. Приблизительно в одно время (201) с Dimroth'ом и позднее (202, 203) Найбан (см. ниже) показал, что *разложение замещенных сульфониевых, а также аммониевых солей*, скорость которого в различных средах может изменяться в отношении 1:300, совершенно не идет антибатно растворимости исходного вещества; далее, *разложение ксантогеновой кислоты*, которая смешивается во всех отношениях со спиртом и сероуглеродом, в растворе в последнем идет в 10⁶ раз быстрее. Распад пятиокиси азота, согласно

новым более точным измерениям Eyring'a и Daniels'a (204), также не подтверждает van't Hoff'овского разложения. Согласно последним авторам, при этой реакции обнаруживается влияние среды, хотя и менее значительное (1:2). Однако в насыщенных растворах, которые обладают активностью, равной единице (см. стр. 107), эта разница должна была бы исчезнуть в том случае, если играет роль только активность субстрата, и абсолютная скорость (а не отнесенная к брутто-концентрации константа первого порядка) должна была бы быть всегда одинаковой. Однако, было найдено:

Растворитель	10%. моль Распад/литр. сек.
Газ	0,008
Нитрометан	5, 92
Четыреххлористый углерод	8, 75

Отсюда видно, что требуемое соотношение совсем не оправдывается. Наэтом основании Halban (201, 203) сделал попытку произвести разложение другим способом, чем van't Hoff и Dimroth. Его способ столь же допустим термодинамически в том смысле, что из него можно получить выражение для равновесия, во всем же остальном имеет совершенно *противоположный характер*. Halban полагает:

$$\frac{d(C)}{dt} = k \cdot c_A c_B \cdot L_C \text{ или } k_{\text{набл}} = k L_C$$

и соответственно,

$$-\frac{d(C)}{dt} = k' c_C L_A L_B \text{ или } k'_{\text{набл.}} = k' L_A L_B.$$

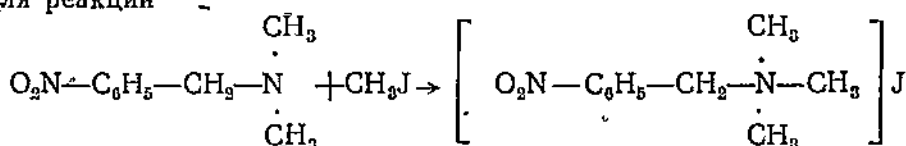
Можно легко убедиться, что закон действующих масс, связанный с растворимостями, этим не нарушается; однако теперь большая растворимость исходных веществ действует замедляющим образом, а большая растворимость продуктов реакции — ускоряющим. Для этой теории, которая требует, чтобы скорость зависела от свойств конечной системы, трудно дать наглядное представление, как это можно было сделать для van't Hoff'овского разложения. Хотя результаты, полученные Dimroth'ом, и противоречат этой схеме, однако собственные опыты Halban'a укладываются в нее лучше.

Так, в случае разложения бромистого триэтилсульфония:



скорость реакции в спиртах равна 1 ÷ 4, а в жидкостях, не содержащих гидроксидов, — 200 ÷ 400; по Halban'у, эту разницу нельзя объяснить разницей в растворимости соли, а только разницей в растворимости продуктов реакции.

Для реакции



Halban (203) измерил непосредственно растворимость компонентов и установил, что растворимость и здесь не только не устраняет изменений скорости, которая изменяется в пределах от 1 до 9300, но, наоборот, увеличивает пределы этого изменения от 0,023 до 9300. Он надеется, что и здесь можно лучше достигнуть цели обратным способом разложения.

Мы видим, что *как тот, так и другой* способ разложения не могут удовлетворить требованиям всеобщности. Следуя тому ходу мысли, который заставил нас провести параллель между ионным экранированием

в воде и экранированием при помощи сольватации в неэлектролитах, мы должны рассмотреть *третий способ разложения*, который также удовлетворяет условию равновесия. Это — способ Brönstedt'a (см. стр. 98). Мы пишем:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot c_A c_B \cdot \frac{f_A f_B}{f_{AB}} = k c_A c_B \cdot \frac{L_{AB}}{L_A L_B}.$$

Написанное уравнение отличается от van't Hoff'овского тем, что здесь появляется в знаменателе *коэффициент активностей критического комплекса*, или, соответственно, в числителе — его растворимость, поскольку таковая может быть определена. Ясно, что относительно этого нового фактора сказать ничего нельзя. В случае электролитов и солевых эффектов мы были в состоянии учесть этот фактор в силу того, что там он в первом приближении зависел только от заряда иона; наоборот при изменении активности вследствие сольватации он зависит от гораздо более специфических свойств молекулы и совершенно не поддающегося изучению критического комплекса. Собственно говоря, в этот неизвестный множитель можно включить любые эффекты. Однако Brönstedt (187) не думает, чтобы можно было упразднить все отклонения, получающиеся при старых способах разложения, введя коэффициент активности X-комплекса; он считает необходимым ввести еще один множитель, *не зависящий от природы реакции* — $k_{\text{средн}}$. Это кажется уже потому необходимым, что согласно Halban'у (203), а также старым, но положенным в основу всех новейших исследований измерениям Меншуткина (205), некоторые растворители являются вообще „ускоряющими растворителями“. Brönstedt приходит таким образом к выражению:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{реак}} \cdot k_{\text{средн}} \cdot \frac{f_A f_B}{f_x} \cdot c_A c_B.$$

Теперь уже появилось *два* неизвестных множителя, и тем самым теория как-будто становится совершенно недоступной проверке. Однако, от нее нужно было все-таки требовать одного: именно, чтобы порядок растворителей, в который они располагаются в отношении $k_{\text{средн}}$, оставался постоянным для разных реакций.

Однако этого совершенно не наблюдается: в спиртах соли аммония распадаются наиболее медленно, ксантогеновые кислоты — наиболее быстро (ср. Halban), и уже Меншуткин (206) установил подобные же соотношения для многих других, более сравнимых между собою реакций: образование аммониевых солей — производных анилина при действии галоидных алкилов протекает в углеводородном растворе быстрее, чем в растворах аминов с боковыми цепями, в ацетоне же — соотношение обратное.

Точка зрения, что только „свободные“ или „активные“ в термодинамическом смысле молекулы являются кинетически активными, не охватывает полностью всех известных случаев, даже если сделать некоторые дополнительные допущения. Всем исследователям ясно, что кроме общего и изменяющего активность (равновесие) влияния, растворитель может оказывать еще особое, в узком смысле *каталитическое* действие. К выводу о такого рода каталитическом действии приходят на основании характера имеющих место отклонений.

Так, Brönstedt считает, что присутствие растворителя вызывает *новую реакцию*, при чем растворитель принимает в ней участие. Если исключить случаи, когда это участие приводит к потреблению растворителя (здесь не было бы идеального катализа) [ср. Eyring и Daniels (207)], то речь идет в сущности о *реакции сольватированных молекул с особой* присущей им специфической скоростью. Катализ состоит именно в том, что эта *скорость отличается от скорости свободных молекул*. Наиболее показательными

опять-таки являются опыты Eyring'a и Daniels'a (204) с *пятиокисью азота*. Именно, если бы специфическая скорость для сольватированных и свободных молекул была одинаковой, то измеренные константы скорости, т. е. скорости при одинаковых общих концентрациях, *не могли бы* отличаться друг от друга в отношении 1:2. Далее, из опытов Eyring'a и Daniels'a следует, что изменение скорости при сольватации состоит повидимому в изменении теплоты активации, а не внутренних колебательных частот. Это изменение обычно облегчает, в случае же пропиленхлорида, затрудняет реакцию. Таким образом здесь происходит настоящий катализ — „деформационный катализ“ по Веггум'у (109). Действие растворителя может идти так далеко, что например мутаротация во многих растворителях вообще не происходит; наоборот в растворителях с амфотерными свойствами она происходит с повышенной скоростью [Lowry (98)].

Изменение теплот активации растворителем, согласно Scheibe, Felger'у и Rössler'у (208), может быть вычислено по смещению $\Delta \nu$ максимума полос в спектре поглощения.

Для двух сред:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{h\Delta\nu}{RT}}$$

Однако это изменение теплоты активации — не единственное влияние среды. Как Scheibe с сотрудниками (209), так и Norrish и Smith (210) доказывают, основываясь на образовании аммониевых солей, что простое уравнение

$$k = Z \cdot e^{-q/RT},$$

в котором Z — число столкновений, не применимо к растворам, хотя предыдущее уравнение, оправдывающееся для *изменения* k , и выводится из этого уравнения. Scheibe считает, что в данных Меншуткина и Вальдена (211) следует для каждой среды подставлять различные Z , а Norrish и Smith показывают, что при изученной ими реакции (также образование одной аммониевой соли), протекающей в бензольном растворе, число столкновений получается в 10^8 раз меньше, чем дает расчет по кинетической теории газов на основании концентраций. Подобно Christiansen'у (191, см. стр. 102) они объясняют это тем, что среда дезактивирует активные молекулы в заметном количестве. Так же, как и тот вывод, что среда должна увеличивать также и скорость активации, эта теория может быть принята только при допущении цепных реакций (см. стр. 103).

Однако неясно, не зависят ли эти несоответствия в числе столкновений от того, что в уравнениях для $k_{набл.}$ не были приняты во внимание коэффициенты активности исходных веществ и критических комплексов. Во всяком случае создается впечатление, что скорость при реакциях в различных растворителях изменяется под влиянием различных причин, и поэтому здесь предстоит много эмпирической работы. Разные авторы изучали опытным путем, каким образом влияет на скорость планомерное изменение определенных химических и физических свойств среды.

Так, Меншуткин (205) нашел целый ряд конститутивных влияний растворителя при образовании аммониевых солей и открыл также ясно выраженный параллелизм с электропроводностью (т. е. диссоциацией) соляной кислоты в тех же растворителях. Затем Nernst (см. напр. 212) выдвинул *предположение о зависимости между скоростью реакции и диссоциирующей способностью растворителя*, — гипотезу, которая имеет много общего с теорией обуславливающих реакцию ионов, недостатки которой она также разделяет. Она приводит к выводу о том, что диэлектрическая постоянная среды связана со скоростью реакции. Вальден (211) развил эту мысль количественно и действительно нашел, что можно вычислить скорости

образования иодистого тетраэтиламмония в 11 растворителях, в которых скорости изменяются в интервале от 1 до 27 000 по формуле:

$$\sqrt[3]{k_{\text{набл.}}} = \frac{D}{160},$$

и что, следовательно, „линейная скорость“ пропорциональна диэлектрической постоянной. Он нашел также, что подобное соотношение пригодно и для „линейной растворимости“ *продукта* реакции (соли):

$$\sqrt[3]{L_c} = \frac{D}{48}.$$

Из обоих уравнений легко выводится формула:

$$k_{\text{набл.}} = 0,027 L_c,$$

т. е. разложение Halban'a. Мы уже видели, что это разложение пригодно для *особого случая* образования аммониевых солей (см. стр. 109). Для других реакций Dimroth (1. с.) и Halban (202) установили, что *не существует* зависимости от диэлектрической постоянной. Таким образом эта зависимость, вероятно, является свойством *образования солей*.

Упомянем лишь о попытке Raschig'a (213) привлечь для объяснения скорости реакции *вязкость* среды. Наблюдение, на котором он основывается— это известное *замедление распада хлорамина в сторону образования гидроламина*. Это действие производится желатиной или клеем. Но после того, как Bodenstein (214) показал, что и другие вещества с небольшой вязкостью дают тот же эффект, подобное влияние кажется очень сомнительным (см. стр. 115). Кроме того Norrish и Smith (210) вычислили, что число столкновений (на которое вязкость должна была бы оказывать влияние, если бы точка зрения Raschig'a была правильной) почти не зависит от присутствия молекул растворителя.

Методически плодотворная идея высказана в новейшее время в работе Grimm'a и Ruff'a (215); они считают, что растворители следует варьировать по определенному плану и применять такие, которые имеют *аналогичное строение* и, далее, одновременно измерять Z и q . Были взяты галоидбензолы, бензол, цианбензол, нитробензол и толуол.

Выяснено, что при образовании иодистого тетраэтиламмония во всех этих растворителях теплоты активации одинаковы (толуол составляет исключение); в зависимости от заместителей величины Z располагаются в ряд:

$$H < F < Cl < Br < J.$$

Это — *последовательность ряда радиусов* замещающих атомов или размеров молекул растворителя. Вводя поправку на вязкость (η), авторы пытаются улучшить согласие с размерами атомов. Во всяком случае несомненно, что при этой реакции какое-то свойство растворителя, зависящее от атомных радиусов, влияет именно на величину Z , не изменяя заметно q .

Далее выяснено, что нитробензол и цианбензол, имеющие *дипольные моменты* (высокие диэлектрические постоянные), показывают значительно большие Z (до 30 раз). Еще не установлено, какие из этих причин обуславливают изменение энергии активации и какие влияют на число столкновений, так как не были измерены растворимости (постоянство кажущихся q требовало бы очень близких между собой или малых теплот растворения). Во всяком случае систематическое изменение свойств растворителя может многое дать.

Подобные планомерные изменения совершенно необходимы для исследования, ибо, как мы видели, имеется целый ряд возможностей влияния

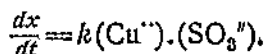
растворителя на реакцию, при чем это влияние различно для различных реакций. Повидимому образование аммониевых солей не является типичным примером реакций нейтральных (органических) молекул. Только от экспериментального исследования, систематически расширенного в этом направлении, можно ожидать раскрытия смысла *различных* влияний, которые на сегодня представляют как бы одно нераздельное целое.

Отрицательный катализ в растворах

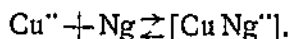
Первые количественные наблюдения над замедлением реакций или отрицательным катализом (называемым также „парализмом“) присутствующими в растворе и, повидимому, неизменяющимися веществами произвел Bigelow (216), который в 1898 г. изучал *окисление сульфита кислородом воздуха*. Он установил, что разнообразные *органические примеси*, содержащие гидроксильные группы, сильно *задерживают* образование сульфата. Так как, согласно наблюдениям, реакция зависит от способа очистки применяемой воды, то ему не удалось получить вполне ясных результатов. Все же он мог установить, что время превращения половины вещества оказывается почти пропорциональным концентрации примесей и что их отрицательно-каталитическое действие располагается в следующий ряд: бензиловый спирт— β бутиловый спирт—аллиловый спирт— i -бутиловый спирт— n -бутиловый спирт—пропиловый спирт—этиловый спирт—маннит—этиленгликоль—метиловый спирт—глицерин—третичный бутиловый спирт.

Несколько позднее эти наблюдения повторил и в основном подтвердил Титов (217). Что касается большой чувствительности реакции автоокислации сульфита к способу очистки воды, то ему удалось это объяснить тем, что следы ионов железа, в особенности же трудно удаляемые ионы меди, действуют как положительные катализаторы. 1 г меди в 16 миллионах л раствора замедляет реакцию еще на 30%. Поэтому он работал в дальнейшем с известным содержанием меди и получил воспроизводимые данные. Многочисленные опыты с маннитом как замедлителем показали, что 1800 молей маннита компенсируют действие одного моля Cu^{++} и что скорость уменьшается несколько быстрее, чем обратная величина концентрации маннита. Оловянные соли, аммониевые соли и цианистый калий еще в более сильной степени замедляют действие меди.

Если мы (см. стр. 10) в положительном катализе видели открытие нового направления реакции, то ясно, что для отрицательного катализа такое объяснение не может подойти, так как непонятно, почему реакция должна пойти по новому, медленному пути взамен более удобного старого. Каждая теория этого явления должна исходить из того, что парализатор вступает в реакцию в определенном месте прежнего реакционного пути и делает его невозможным или трудным. С точки зрения теории промежуточных реакций можно принять, что парализатор путем образования недействующего соединения устраняет какой-нибудь *участок этого пути совсем* или частично; при этом он может связывать как катализатор или компонент реакции, так и промежуточное соединение. Опыты, в особенности те, в которых изучалось действие меди, привели Титова, а также и Luther'a (218), к предположению о том, что *отрицательный катализатор устраняет положительный*. Мы уже знаем, что медь образует комплексы с многими органическими окси-соединениями. Титов (217) принимает, что незамедленная реакция протекает так:



С другой стороны, ион меди реагирует с отрицательным катализатором Ng:



(Концентрация Cu'' равна:

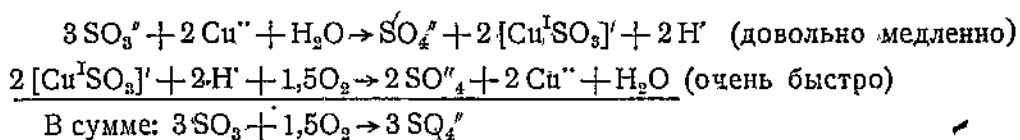
$$(\text{Cu}'') = (\text{Cu}'')_{\text{общ.}} \cdot \frac{G}{(\text{Ng})}$$

[G — константа диссоциации комплекса, она предполагается очень малой; кроме того, $(\text{Ng}) \gg (\text{CuNg}'')$]. Следовательно,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Gk(\text{Cu}'')_{\text{общ.}} (\text{SO}_4'')}{(\text{Ng})}$$

Такое допущение может объяснить обратную зависимость скорости от концентрации маннита, при чем в том случае, когда комплекс содержит более одной молекулы маннита, эта зависимость будет уже не гиперболическая, а еще более резко выраженная.

Luther (218) объясняет действие солей олова адсорпцией ионов меди двуокисью олова. Эти процессы конкурируют с ускоряющим реакцию процессом:



Мы скоро увидим, что Luther развил эту мысль на неподходящем примере; тем не менее, во многих других случаях она оказалась *очень плодотворным принципом*, и не совсем правильно утверждение Bäckström'a (219), что вообще не существует случаев подобного устранения положительных катализаторов отрицательными, кроме случая вторичного солевого эффекта, который должен быть отнесен к этой же категории.

Slator (220) изучал катализируемое ионами иода *разложение подистого этилена* на этилен и иод и установил, что все вещества, образующие комплексы с ионами иода, тормозят этот катализ, например: J_2 , Hg J_2 и Cd'' . Торможение этими же веществами происходит по Bredig'у и Walton'у (114) при каталитическом *разложении перекиси водорода ионами иода*. То, что это разложение собственно является катализом иодом и ионами иода (см. стр. 55), конечно, не изменяет ничего в убедительности доказательства. Сюда также относятся все случаи, указанные на стр. 65 и 68, в которых вода тормозит *кислотный катализ в спиртовых растворах*, при чем она стремится отнять кислоту, т. е. ионы водорода у спирта [этерификация, Goldschmidt (133), расщепление диазоуксусного эфира, Bredig (139, 144)]. Lowry (98) показал, что задержка мутаротации в хлороформе (см. стр. 85) происходит вследствие того, что получающийся *фосген удаляет* какие-то катализаторы основного характера путем образования карбамидов. Наблюдавшееся Raschig'ом (213) торможение *распада хлорамина* желатиной (см. стр. 113) и другими подобными веществами может, по Bodenstein'у (214), основываться на образовании комплекса с катализатором — медью.

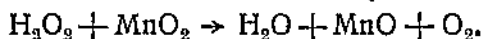
Однако для реакций, протекающих без положительных катализаторов, следует принять другую теорию, именно ту, что реакционноспособная форма компонента или промежуточное соединение удаляется отрицательным катализатором. Bredig и Lichty (221) наблюдали, что *распад щавелевой кислоты* на окись углерода и уголекислоту в крепкой серной кислоте чрезвычайно сильно замедляется водой:

$$k = \frac{k_0}{(\text{H}_2\text{O})^2}$$

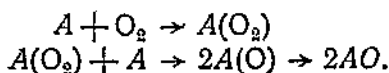
Они считают, что здесь две молекулы воды связывают промежуточную форму, которой может оказаться ангидрид щавелевой кислоты $\begin{pmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{pmatrix} \text{O}$

или промежуточное соединение обеих кислот, или по Christiansen'у (222) $-\text{SO}_3$, и задерживают таким образом реакцию.

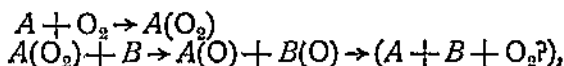
Моуген и Dufrasse (95) принимают подобного рода объяснение для своих весьма интересных наблюдений над *антиоксигенами*. Они нашли, что *автооксидация альдегидов* и ненасыщенных соединений на воздухе может быть полностью задержана, если к этим веществам прибавить очень малые количества других легко окисляющихся веществ, особенно фенолов. Объяснение, которое дают Моуген и Dufrasse, тесно связано с представлениями, которые мы (см. стр. 46) рассмотрели для взрыва при горении. Известно, что два окисла, богатых кислородом, могут при взаимодействии друг с другом образовать два низших окисла и кислород:



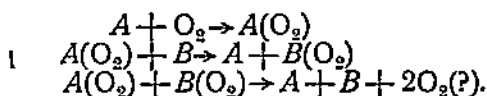
Торможение автооксидации состоит в подобном же выделении молекулярного кислорода из промежуточных пероксидов. Автооксидация должна идти по схеме (см. стр. 46) (кислород в скобках — менее прочно связанный, активный кислород):



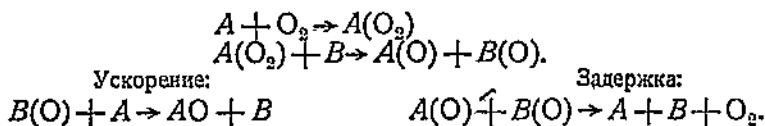
Антиоксиген B может реагировать или по схеме:



или следующим образом:



Интересен факт, что то же самое вещество способно, смотря по обстоятельствам, как задерживать, так и ускорять автооксидацию [например, пирогаллол при старении каучука, по Моуген (223)]; это можно изобразить таким образом:



Это соответствует представлению о том, что примесь устраняет первичный активный промежуточный продукт.

Сюда же относится еще другая группа гипотез, объясняющих отрицательный катализ, именно взгляд, что *возбужденные молекулы*, которые должны были бы реагировать вследствие того, что обладают энергией активации, могут быть дезактивированы прибавкой примеси. Так мы видели, что Norrish и Smith (210) объясняют этим замедляющее влияние растворителей; мы также видели, что Christiansen (191) принимает при ионных реакциях дезактивацию промежуточного комплекса окружающими ионами. Однако, мы уже указали (см. стр. 25), что эта теория в своей простейшей форме встречает затруднения: перенос энергии с активируемого вещества на отрицательный катализатор должен быть *обратим*, иначе катализатор смещал бы Максвелловское равновесие активации. Поэтому при-

месь должна настолько же увеличивать скорость активации, как и скорость дезактивации. Если активный продукт — промежуточное вещество Аррениуса, т. е. определяет скорость реакции, то катализатор ничего не изменяет, так как концентрация промежуточного продукта остается неизменной; однако, если промежуточный продукт — вещество van't-Hoff'a, т. е. определяющей является скорость активации, то реакция может быть ускорена, но ни в коем случае не замедлена.

То же возражение встречаются все предположения о механизме действия антиоксигенов, в которых последняя стадия ведет к $A + B + O_2$. Это означает, что *B, оставаясь непрореагировавшим*, смещает реакцию $A + O_2 \rightleftharpoons A(O_2)$, т. е. равновесие активации. Этого невозможно допустить для вещества, которое как идеальный катализатор не потребляется при реакции (см. стр. 13). С другой стороны, действительно, антиоксигены потребляются чрезвычайно медленно.

Здесь следует принять добавочное условие; чтобы объяснить отрицательный катализ посредством дезактивации, именно то, которое нам известно из отрицательного катализа в газах (см. стр. 43): появление *цепных реакций и обрыв цепей* отрицательным катализатором.

К этому предположению мы приходим также на основании другого соображения. Только таким образом можно объяснить тот факт, что и в опытах Титова и в особенности Моуген и Dufraisse'a действуют такие малые количества отрицательных катализаторов. H. S. Taylor (224) пытался, не принимая во внимание образования цепей, объяснить отрицательный катализ таким образом, что активированные молекулы исходного вещества улавливаются отрицательным катализатором. Он полагает, что отрицательный катализатор работает, как надзиратель среди 100 сумасшедших (сумасшедшие — молекулы вещества; когда они активированы, они буйствуют). „Если бы сумасшедшие буйствовали одновременно, то надзиратель был бы бессилён. Но каждого сумасшедшего приходится отводить только время от времени в камеру с резиновыми стенами. Остальные 99 в это время не требуют охраны“. Christiansen (222) справедливо замечает, что катализатору при этом приписывается слишком много сознательности.

Bäckström'у (225, 226) мы обязаны тем, что он доказал цепной механизм реакций Титова и Моуген. Сначала он показал (225), что при *автоксидации альдегидов* (бензойного альдегида, энантового альдегида) на свету квантовый выход составляет несколько тысяч молекул на один квант; таким образом действительно имеется налицо цепь. Таковы же соотношения для *сульфита натрия*. Затем он показал, что при прибавлении веществ, замедляющих реакцию, квантовый выход уменьшается; например, в одном случае с сульфитом прибавление, маннита уменьшило квантовый выход с 40 000 до 13 000. Те вещества, которые тормозят эти фотохимические цепи, тормозят и темновую реакцию. Замедление во многих случаях происходит в равном размере. Отсюда можно заключить, что указанные реакции *также и в темноте* являются цепными реакциями, и что для обрыва цепей применимы те же законы, которые справедливы для газовых цепей (стр. 43). Действительно скорость реакции в темноте как для энантового альдегида, так и для сульфита подчиняется уравнению:

$$v_d = \frac{k(A)}{k_1(A) + k'(Ng)}.$$

Такой вид уравнения следует ожидать при торможении цепи. Константы k и k' , вероятно, зависят некоторым образом от концентрации кислорода и специфических констант скорости. При постоянной концентрации сульфита это уравнение превращается в

$$v_d = \frac{K}{K_1 + (Ng)}.$$

Для световой реакции пригодны те же уравнения с теми же константами замедления k' ; поэтому скорость на свету всегда равна

$$v_L = k'' v_d.$$

При окислении сульфита эти отношения выступают еще резче (226). Следует ожидать, что спирты обрывают цепи вследствие того, что окисляются сами, так как третичный бутиловый спирт, как показал Bigeloff (216), не действует. Это может быть непосредственно доказано чувствительной реакцией на получающиеся альдегиды и кетоны. Если скорость реакции образования сульфата

$$v_d = \frac{k(A)}{k_1(A) + k'(Ng)},$$

то вероятность того, что цепь будет оборвана молекулой спирта, равна:

$$\frac{k'(Ng)}{k_1(A) + k'(Ng)},$$

а скорость окисления спирта, если в единицу времени протекает n цепных процессов, равна:

$$-\frac{d(Ng)}{dt} = \frac{nk'(Ng)}{k_1(A) + k'(Ng)} = \frac{nk'(Ng)}{k(A)} \cdot v_d.$$

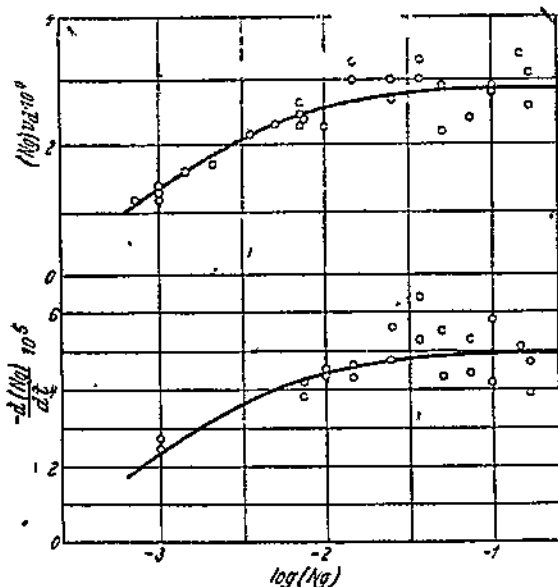


Рис. 23. Отрицательный цепной катализ по Bäckström'у. (Замедление автоокислации сульфита бензиловым спиртом; наверху — скорость окисления спирта на основании цепной теории, внизу — на основании данных анализа).

Если (A) постоянно, то, следовательно, величина $(Ng) v_d$ пропорциональна скорости окисления спирта $-\frac{d(Ng)}{dt}$. Bäckström нашел величины $(Ng) v_d$ и $-\frac{d(Ng)}{dt}$ колориметрически, определяя продукты окисления. Рис. 23 показывает на примере бензойного альдегида, что обе величины действительно одинаковы и зависят от (Ng) , как того требует уравнение [на рисунке $\log(Ng)$ нанесены по оси абсцисс].

В случае больших концентраций спирта число оборванных цепей $(-\frac{d(Ng)}{dt})$ уже не зависит от концентрации спирта, потому что теперь все цепи обрываются молекулами спирта. В этой области индуцированные скорости окисления должны быть одинаковыми для различных спиртов. Что это действительно так, видно из следующей таблицы.

С п и р т	Границы концентрации спирта, в которых существует постоянство	$(Ng) v_d$	k'	$\frac{d(Ng)}{dt}$	Длина цепи
Изопропиловый	0,05 ÷ 1,5	0,0034	3,0	0,000046	740
β-Бутиловый	0,15 ÷ 1,8	0,0103	1	0,000049	2100
Бензиловый	0,0073 ÷ 0,167	0,00028	37	0,000048	58

Все эти спирты в области постоянства окисляются одинаково быстро, несмотря на весьма различное замедляющее действие k' . В последнем столбце дана *средняя длина цепей*, которая, как легко видеть, в этой области равна:

$$(Ng)v_d: \frac{d(Ng)}{dt}.$$

Ясно, что средняя длина цепи наибольшая для тех спиртов, замедление при которых наименьшее.

Лучшее доказательство правильности теории состоит в том, что при прямом фотохимическом определении длины цепей, т. е. при определении квантового выхода, получаются те же самые числа; так, для бензилового спирта — вместо данного выше числа 58 получается 64! Отсюда следует, что цепи, начавшиеся как термическим, так и фотохимическим путем, с равной вероятностью *кончатся окислением молекулы спирта*.

Какова же *роль меди*, которая в старой теории была так существенна? Здесь Bäckström смог показать, что медь увеличивает число цепей, т. е. влияет только на их *образование* и не оказывает действия на их обрыв.

Таким образом, цепной характер реакции Титова и реакций Mougeu является доказанным. Относительно характера отдельных звеньев цепей, конечно, нельзя еще сделать какого-нибудь определенного вывода. Однако механизм реакции, данный Luther'ом и Mougeu и Dufraisse'ом на основании химических соображений, можно видоизменить таким образом, чтобы получились цепи, подчиняющиеся простым кинетическим формулам Bäckström'a. С другой стороны, известно небольшое число случаев отрицательного катализа, которые не охватываются исследованиями Bäckström'a и к которым мы пока можем применять старую теорию.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Предварительные замечания

Известно, что большинство каталитических реакций (за исключением некоторых, которые протекают в организмах) не относятся к рассмотренным до сих пор типами являются гетерогенными каталитическими реакциями. В противоположность случаю гомогенного катализа, при котором катализатор и субстрат содержатся в какой-нибудь одной фазе, здесь катализатор и субстрат находятся в двух различных фазах.

При этом, реакция, по крайней мере в каталитически ускоряемой ее части, протекает только на двухмерной поверхности раздела двух трехмерных фаз. Существенное отличие этого явления от гомогенного катализа заключается в факте локализации химизма. При этом возникают новые проблемы. Вопросы, которые при гомогенном катализе не имели смысла, как, например, вопрос о структуре поверхностей раздела и о распределении на них активных мест, о смещении или изменении поверхности раздела под влиянием самой реакции, т. е. топахимические проблемы, возникают в случае гетерогенного катализа и присоединяются к старым основным проблемам катализа.

Однако можно задать вопрос, почему, прежде чем разрешить эти старые проблемы, вносят новые и изучают гетерогенный катализ. На это, с одной стороны, можно ответить, что о некоторых основных фактах кинетики реакций мы все же уже настолько хорошо осведомлены, что, основываясь на них, можем приступить к решению специальных вопросов гетерогенных процессов. С другой стороны, важность гетерогенного катализа в биологических процессах, а также возрастающее его техническое применение требуют немедленного научного исследования этого явления.

Факт большого разнообразия гетерогенных каталитических реакций как в технике, так и в органическом мире объясняется природою этих процессов. Для встреч двух видов молекул — субстрата и катализатора — конечно существует гораздо больше различных возможностей, если отпадает добавочное условие взаимной растворимости, или же совместного превращения в газ, либо растворимости в одном и том же растворителе.

Менее понятным кажется на первый взгляд как присутствие катализатора в одной фазе может вообще влиять на скорость реакции в другой фазе. Здесь помогает модельное представление, которым воспользовался Bredig (227). Представим себе способное к реакции вещество A , растворенное в растворителе I , в котором скорость реакции очень незначительна. Этот растворитель пусть граничит с другим II , в котором скорость превращения $A \rightarrow B$ весьма заметна (напомним экспериментально осуществленный Hughes'ом пример: $A = AgNO_3 + HCl$, $I =$ эфир, $II =$ вода (228)).

Сначала установится или будет стремиться установиться равновесие распределения A между I и II . Вещество A , попавшее таким образом в II , превращается там быстро в B вследствие установления равновесия распределения вещества B , в результате получается превращение A в B внутри растворителя I . Условием для ускорения является только то, чтобы из трех последовательных процессов: диффузия A из I во II , реакция во II и диффузия B из II в I , каждый в отдельности шел быстрее, чем превращение в фазе I . Далее видно, что реакция не должна обязательно происходить во всей фазе II , достаточно если она будет протекать лишь на поверхности раздела, чтобы получился тот же самый результат. Этим представлением мы будем пользоваться особенно для твердых катализаторов. Таким образом, мы приходим к такому заключению, что *поверхность гетерогенного*

катализатора является местом повышенной скорости реакции. Удастся ли в результате действительно измерять эту скорость, или же она заслоняется предшествующей или последующей диффузиями, вследствие того, что они требуют большого количества времени, является особым вопросом, который нужно разрешать в каждом отдельном случае и который мы разберём позднее (см. стр. 145).

Если мы поставим вопрос, почему скорость реакции на поверхности раздела превышает скорость в растворителе I , то мы можем на основании нашей модели непосредственно связать это с теми соображениями, которые мы привели (стр. 106) по поводу влияния растворителя. Мы там видели, что этот эффект не может быть вызван простым изменением скорости, происходящим вследствие изменения активности, отнесенной к $a \rightarrow 1$ для насыщенных растворов. Если во всех средах реагируют только те молекулы, которые мы тогда называли „свободными“, то скорее следует ожидать одинаковой абсолютной скорости в растворах, находящихся друг с другом в равновесии (стр. 110)

Для объяснений существующих больших отклонений от этих требований, мы тогда уже вывели заключение, что существует „специфическое каталитическое“ действие среды, т. е. что молекулы, на которых растворитель действует особыми силами,—реагируют быстрее. То же самое должно иметь место в нашем случае, потому что, если II находится в равновесии с I , и несмотря на это во II имеется большая абсолютная скорость, то исключается влияние возможной различной растворимости, и имеет место специфическое взаимодействие—„Деформационный катализ“ (Bjerrum). Мы приходим таким образом ко второму положению: *ускорение реакции на пограничной поверхности происходит вследствие действия сил катализатора на молекулы субстрата путем их деформации.*

Если мы снова перейдем от реакций в растворе II к реакции на поверхности твердого контакта, то мы должны будем приписать „растворенным“ в пограничном слое, т. е. *адсорбированным* молекулам субстрата также измененное состояние. Следовательно адсорбция, ведущая к катализу, должна сопровождаться деформацией (в самом широком смысле). Для адсорбции, подчиняющейся подобному условию, предложено особое название „Хемосорбция“ [Sauter (229)], однако провести резкую границу между различными видами адсорбции не представляется возможным. Ниже мы еще специально остановимся на том воздействии, которое катализатор производит на молекулу субстрата (стр. 157 и след.).

Мы можем гетерогенные каталитические реакции подразделить на группы в зависимости от агрегатных состояний смежных фаз. Здесь возможны следующие случаи:

- I. Субстрат газообразный, катализатор жидкий.
- II. Субстрат газообразный, катализатор твердый.
- III. Субстрат жидкий, катализатор газообразный.
- IV. Субстрат жидкий, катализатор жидкий.
- V. Субстрат жидкий, катализатор твердый.
- VI. Субстрат твердый, катализатор газообразный.
- VII. Субстрат твердый, катализатор жидкий.
- VIII. Субстрат твердый, катализатор твердый.

Прежде всего следует заметить, что типы III, VI и VII практически встречаются значительно реже, чем остальные. Sauter (229) (справедливо указывает на то, что эти редко встречающиеся типы характеризуются малой плотностью катализатора по сравнению с субстратом. Поэтому насыщенные на его поверхности силы и вместе с тем и действие адсорбции на субстрат меньше. Однако сказанное служит лишь скорее для ориентации в статистике различных случаев; нам все-таки известны некоторые каталитические реакции, относящиеся к этим редким типам.

Наиболее часто встречающимися важными каталитическими реакциями являются каталитические реакции газов и растворов в присутствии твердых катализаторов. Так как реакции в растворах усложняются большим числом явлений, связанных с адсорбцией и активностью, то мы в этой главе в качестве прототипа гетерогенного катализа займемся главным образом газовыми реакциями на твердых поверхностях (II тип), а реакций растворов (тип VII) будем касаться лишь в сравнительно редких случаях. Другие возможности, особенно важный VIII случай, мы рассмотрим в конце.

При рассмотрении катализа газовых реакций твердыми поверхностями (тип II) прежде всего бросается в глаза их большое распространение. Как видно из обзора Bodenstein'a (230), почти все измерения гомогенных газовых реакций затрудняются вследствие того, что стенки реакционного сосуда оказывают влияние на протекание процесса, т. е. благодаря гетерогенному катализу. Этот катализ может быть положительным; так к многим реакциям, особенно к реакциям разложения (PH_3), присоединяется побочная реакция на стенках сосуда, которая часто протекает гораздо быстрее, чем гомогенная реакция. С другой стороны, стенка производит так же часто отрицательный катализ, особенно при цепных реакциях, где она в состоянии обрывать цепи. Мы уже бегло коснулись этого эффекта (стр. 40), но в последующем займемся еще подробнее, так же как и найденной в недавнее время интересной способностью стенок порождать реакционные цепи.

Адсорбция

Мы узнали, что местом протекания каталитической реакции является пограничная поверхность: газообразная система — катализатор, а условием действия на субстрат — адсорбция его на этой поверхности. Таким образом при гетерогенном катализе мы стоим перед новым рода задачей, а именно — рассмотреть в отдельности ту часть субстрата, которая адсорбирована и поэтому способна к реакции. Поэтому перед тем как рассматривать гетерогенный катализ следует рассмотреть адсорбцию.

Силы, которые удерживают более плотную фазу катализатора (адсорбент) в жидкостях и молекулярных решетках, являются силами *van der Waals'a* в ионных решетках электростатическими силами, в атомных решетках гомеополлярными силами связи, а в металлических решетках родственными им силами „металлической связи“. На поверхности все эти силы имеют одностороннее направление внутрь, которое проявляется в стремлении к уменьшению поверхности, т. е. в „поверхностном натяжении“. Произведения поверхностного натяжения на поверхность есть свободная поверхностная энергия. Состояние равновесия достигается тогда, когда свободная энергия, а тем самым также и свободная энергия поверхности, достигает минимума. Таким образом каждый процесс, который понижает поверхностное натяжение, до тех пор, пока он этому способствует, будет следовательно протекать самопроизвольно.

Такое уменьшение возможно благодаря тому, что некоторые молекулы из смежного газа (раствора) насыщают на поверхности свободные силы связи адсорбента, при чем они связываются ими или электростатически гомеополлярно посредством притяжения диполей, т. е. физически или химически. Причина адсорбции поэтому заключается в *силах связи*, которые оказывают элементы поверхности адсорбента на молекулы адсорбтива (адсорбированное вещество обычно называют „адсорбтив“, образованное же на поверхности соединение „асорбат“; название, грамматически неправильное, привилось также и к самому адсорбированному веществу).

Картина, которая получается при обзоре области адсорбционных явлений, далеко не так ясна и однородна, как, например, для гомогенного раствора. Это, с одной стороны, зависит от того, что, как указывалось выше,

характер действия сил на адсорбированное вещество может быть очень различным по своему существу; поэтому как адсорбируемые вещества, так и сила их адсорбции могут быть весьма разнообразны. С другой стороны, величина действующих сил, т. е. поверхностного натяжения для твердых адсорбентов, ни в коем случае не одинакова на всей поверхности; с этим чрезвычайно важным для катализа обстоятельством, существование на поверхности „активных центров“, мы в дальнейшем будем постоянно сталкиваться.

В третьих, сюда присоединяется еще одно усложняющее обстоятельство, которое заложено в природе самого адсорбированного вещества; а именно тот факт, что его молекулы действуют *друг на друга* еще и силами притяжения, так же как и в жидкости, где молекулы также близко подходят друг к другу. Вследствие этого поверхность, если даже она совершенно покрыта слоем молекул адсорбата, часто все же не достигает минимума своего поверхностного натяжения, так как силы притяжения адсорбированных молекул снаружи еще полностью не насыщены. Поэтому, хотя и с меньшей энергией, может адсорбироваться второй слой, затем третий и т. д., пока сила совершенно не перестанет действовать.

Если давление газа *меньше*, чем давление насыщения *жидкого адсорбата* при той же температуре, то адсорбция прекращается, если же оно больше, то адсорбция переходит в конце концов в *конденсацию* свободной жидкости. Таким образом мы видим, что посредством сил адсорбции может быть достигнута даже *ниже* давления пара своего рода конденсация, ограничивающаяся поверхностным слоем. Особенно значительным этот эффект становится, если адсорбент обладает высоко развитой поверхностью с многочисленными порами, каналами и капиллярными пустотами, так как тогда очень много молекул может быть связано внутри сфер действия адсорбента, расширенной силами van der Waals'a.

К этому типу принадлежит типичная адсорбция, которую мы наблюдаем, например, на адсорбирующем угле или силикагеле с большой поверхностью. Для нее применимо правило, по которому наиболее легко конденсируемые вещества (высокая критическая температура) также сильнее всего и адсорбируются. Это происходит потому, что силы притяжения между молекулами адсорбата у них являются наибольшими. С другой стороны, понятно также, что существует определенная селективность относительно адсорбента вследствие его собственного первичного действия. Мы можем такой адсорбции дать название „капиллярной конденсации“, не утверждая, однако, что она во всех случаях происходит только в капиллярных пустотах, так как она может происходить также и на сравнительно гладких поверхностях. Во всяком случае заметно, что на угле ее можно заставить исчезнуть, если сгладить поверхность посредством сильного нагревания или химической обработки (N_2O) [Mc Bain (231)].

Такого рода адсорбцией экспериментально и теоретически занимались многие исследователи. Здесь следует назвать Magnus'a, Polany (232, 233), а также упомянуть обзоры Hückel (234), Cassel (235) и Jaquet (236).

Общим для всех этих теорий является то, что величину адсорбции и теплоту адсорбции они ставят в связь с Ван-дер-Ваальсовскими силами или дипольными силами. Ясно, что эти силы, действующие здесь также на расстояниях молекулярного порядка, могут оказывать *энергетические воздействия*, доходящие по *порядку величины* только до теплот испарения. Но эти последние (несколько б. кал., например, максимум 11 б. кал. для SO_2 на С) очень незначительны по сравнению с тепловым эффектом или теплотой активации химических превращений, которые лежат в пределах величин в десять раз больших. Поэтому следует ожидать, что капиллярная конденсация в более широком смысле *не является* такой формой адсорбции, которая может химически активировать субстрат. К этому присоединяется и то, что при большинстве ката-

лизом мы имеем дело с трудно конденсировавшимися газами при высоких температурах, далеко превышающих их критическую температуру, при которых капиллярная конденсация уже не происходит, даже если она и наблюдается в той же самой системе при низких температурах. Химически действующая адсорбция поэтому должна принадлежать к другому типу, и ее причину нужно искать в других, именно в *химических* силах.

Совершенно ясно, что такого рода силы производят свое действие только на молекулы, прилегающие непосредственно к адсорбенту; особенно *гомеополярные силы валентности*, которые согласно выводам квантовой механики убывают с расстоянием экспоненциально.

Таким образом для исследования каталитически действующей адсорбции мы должны обратиться к соотношениям, существующим в первом „мономолекулярном“ слое.

Поддается ли вообще наблюдению само по себе это образование первого адсорбционного слоя? Конечно, в тех случаях, если капиллярной конденсации в соответствующей системе или при данных условиях давления и температуры не происходит. Для этих условий Langmuir'у (237) удалось непосредственно вычислить из своих измерений, что при очень незначительных давлениях максимально поглощенное твердой поверхностью количество газа как раз достаточно для того, чтобы покрыть ее мономолекулярным слоем. Paneth и Vorwerk (238) получили тот же результат также и для адсорбции минералами красящих веществ из растворов.

Этого рода адсорбция обладает очевидно совершенно определенной верхней границей, при которой вся поверхность как раз покрыта сплошным мономолекулярным слоем адсорбента.

При повышении давления (концентрации раствора) адсорбция стремится к *насыщению*. Это является ее существенным характерным признаком по сравнению с капиллярной конденсацией в более широком смысле. Так как молекулы большинства наиболее простых веществ имеют приблизительно одинаковую величину (диаметр в несколько $\text{\AA}$), то на одной и той же поверхности помещается приблизительно одинаковое количество молекул всех газов, т. е. следует ожидать, что сорбционная емкость в молях на одном и том же адсорбенте будет одинаковой для всех газов. Это было проверено Langmuir'ом l. c., Rowe (239), Benton (240) и в общем подтверждено на опыте. Конечно, встречаются также значительные отклонения, которые нужно понимать таким образом, что для различных газов *различные части* поверхности обладают особыми силами, способными к связыванию.

В только что указанных случаях истинная адсорбция, как ее можно назвать, потому может наблюдаться сама по себе, что ниже определенной упругости пара или при несколько более низком давлении, вследствие сил адсорбции [Brau и Draper (241), Lenher (242), Rowe (239), Hoover и Rideal (243)], капиллярная конденсация является уже более не возможной. При этом для наступления истинной адсорбции совершенно безразлично, какого рода будут вызывающие ее силы; более или менее насыщенный мономолекулярный газовый слой без сомнения находится на любой поверхности. Замечательно, что очень часто связывающих сил достаточно, чтобы перманентные газы даже при очень высоких температурах еще удерживались на металлах, как это и вытекает из кинетики катализа (см. стр. 138 и далее).

Если при капиллярной конденсации на этом первичном слое адсорбируются еще и другие слои, как об этом говорилось на стр. 122, то, несмотря на это, все же образование первого слоя поддается иногда само по себе наблюдению. Именно, если оно осуществляется силами большими, чем силы van der Waals'a, то оно может достигнуть насыщения уже при таком давлении, при котором капиллярная конденсация согласно предыдущему параграфу еще совершенно не началась. Она тогда вызывает ясное *второе повышение* кривой адсорбции, как это показывает рис. 24.

Первый горизонтальный отрезок на рисунке означает наступившее насыщение мономолекулярного слоя. Бывает также [Polanyi и Welke (232)], что новое повышение появляется уже до наступления этого насыщения, а именно тогда, если силы отталкивания в адсорбате [параллельно направленные диполи по Magnus'у (244)] затрудняют это насыщение.

Теоретически вопрос о переходе от адсорбции к конденсации разработал Семенов (245). Он показал, что этот переход должен происходить скачкообразно, если давление газа не будет ниже определенного давления и если не превзойдена определенная предельная температура. Со всей резкостью это явление проявляется при конденсации пересыщенных металлических паров из молекулярных пучков, изученной главным образом Estermann'ом (напр. 246). К выводам Семенова мы подойдем более подробно несколько позднее (стр. 129).

Во всяком случае из последних рассуждений вытекает, что истинная адсорбция непосредственными силами в мономолекулярном слое фактически наблюдается или одна, или наряду с образованием „адсорбированных газовых атмосфер“. Ее количественными закономерностями вследствие их важности для осуществления катализа мы должны заняться более подробно.

В основном эти законы теоретически вывел, экспериментально подтвердил и использовал для кинетики реакций Langmuir (247).

Пусть газ с давлением p находится в динамическом равновесии с поверхностью 1, у которой, в этом состоянии, покрыта молекулами часть σ . Отсюда возникает задача выразить эту часть как функцию p , при постоянной температуре. Полученный таким образом закон „изотермы адсорбции“ имеет для нас особенное значение, потому что он дает возможность определить число готовых к реакции молекул и тем самым в большинстве случаев также дает уравнения скорости реакции при постоянной температуре.

При установившемся равновесии число удерживающихся на поверхности в единицу времени молекул равно числу десорбирующихся в единицу времени, т. е. испаряющихся молекул. Для задерживающихся молекул, так как имеющим значение для катализа следует рассматривать только случай чисто мономолекулярной адсорбции, вопрос идет о свободной поверхности $1 - \sigma$. Число попадающих на нее молекул дается посредством формулы Herz-Knudsen'a ср. Herzfeld'a (248):

$$N_0 (1 - \sigma) p \sqrt{\frac{1}{2\pi M R T}},$$

в котором N_0 означает число Loschmidt'a, а M — молекулярный вес. Определенная часть поступающих на свободную поверхность молекул задерживается. Эта часть определяется обычно мало отличающейся от единицы и мало зависящей от температуры постоянной — „коэффициентом аккомодации“. Таким образом число адсорбированных в 1 сек. молей будет пропорционально давлению, следовательно, в общем равно:

$$+ \frac{d\sigma}{dt} = k_1 \cdot p (1 - \sigma).$$

Согласно статистическому распределению энергии число молекул, попадающих за это же время поверхность, зависит от того, какая часть молекул в адсорбате обладает необходимой для этого энергией; оно пропорционально покрытой поверхности:



Рис. 24. Адсорбция и капиллярная конденсация.

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k_2 \cdot \sigma.$$

Приравнивание обеих скоростей дает тогда непосредственно условие равновесия:

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}.$$

Если вместо k_1/k_2 мы введем коэффициент адсорбции b , то мы получим:

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp}.$$

Это уравнение дает величину покрытой молекулами части поверхности. Поверхность вначале приняли за единицу. Помножая полученное выражение на действительную величину поверхности, получим количество адсорбированного вещества, выраженное в единицах поверхности.

k_1 , как мы видели, зависит только от корня квадратного из температуры, следовательно лишь очень мало от нее самой. Наоборот, k_2 , которое представляет часть адсорбированных молекул, которые обладают большей энергией, чем энергия адсорбции λ [в кал./моль], должно выражаться показательной функцией Boltzmann'a

$$k_2 = k_0 \cdot e^{-\lambda/RT}$$

Коэффициент адсорбции является таким образом величиной, которая сильно падает с повышением температуры согласно:

$$b = \frac{k_1}{k_0} \cdot e^{+\lambda/RT}$$

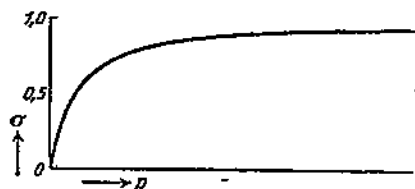


Рис. 25. Изотерма адсорбции Langmuir'a.

Этому соответствует тот факт, что адсорбция с повышением температуры всегда уменьшается.¹ Так как при теплоте адсорбции λ в мономолекулярном случае дело всегда идет о силах, действующих на близком расстоянии, а часто, согласно вышеизложенному, о чисто химической энергии связи, то величина уменьшения адсорбции может быть значительна. Подробнее об этом см. стр. 131 и след.

Зависимость адсорбированного количества от давления газа, согласно выведенной изотерме, выражается кривой, схематически представленной на рис. 25, которая стремится к предельному значению адсорбции при полном покрытии поверхности.

Для кинетики реакции важны два частных случая этой изотермы. При очень незначительной адсорбции или очень незначительном давлении, вообще при $bp \ll 1$, мы будем иметь

$$\lim \sigma = bp,$$

уравнение, которое выражает линейное возрастание кривой на рис. 25. Наоборот при высоком давлении или большой адсорбируемости, вообще при $bp \gg 1$, слой всегда будет насыщенным, т. е.:

$$\lim \sigma = 1.$$

Эта часть изотермы является асимптотически стремящейся к количественному насыщению, выражаясь почти горизонтальной ветвью кривой. Поэтому только в промежуточной области средней по силе адсорбции следует применять полностью всю формулу адсорбции.

¹ За исключением случаев активированной адсорбции, где в определенном температурном интервале с повышением температуры адсорбция растет. См. Taylor. J. Amer. Soc. 53, 578 (1931) и Benton. Trans Faraday Soc. 28, 201 (1932). Прим. ред. перевода.

Этот кинетический вывод изотермы не может претендовать на такую же точность, как, например, полученный на основании термодинамики, подобно тому как вывод van't Hoff'a для закона действия масс является более убедительным, чем вывод Guldberg-Waage из скоростей прямой и обратной реакции. Второй закон термодинамики обладает степенью точности высшей, чем любое статистическое допущение относительно скоростей. Поэтому следует считать большим успехом то, что Volmer'у (249) удалось термодинамическим путем прийти к тому же самому уравнению.

Второй закон термодинамики прежде всего приводит к выводу, что работа при изотермическом переходе бесконечно малого количества газа (обратимость) из газовой фазы в находящийся с ним в равновесии адсорбционный слой должна равняться нулю. Эта работа составляется из работы, затраченной при сжатии газа, и из полученной при расширении адсорбата, т. е.:

$$dA_{\text{газ}} - dA_{\text{адо}} = 0.$$

Для того чтобы выразить величины этих работ через величины p и σ , характеризующие рассматриваемое равновесие, необходимо помимо термодинамических предпосылок ввести еще независимые от них уравнения состояния газа и адсорбата, аналогично тому, как это делается при выводе закона действия масс, когда мы вводим закон идеальных газов.

Для газа мы их также вводим в виде:

$$pv = RT.$$

Для адсорбата мы пользуемся чрезвычайно важным результатом исследования Volmer и Adhikari (250), согласно которому связь на адсорбенте [так же и при химических силах, см. Adhikari и Feldmann (251)] не такова, чтобы имело место неподвижное полное прикрепление молекул адсорбтива к точкам поверхности. Можно непосредственно наблюдать перемещение адсорбированных молекул вдоль адсорбирующей поверхности. Поэтому можно рассматривать адсорбированное вещество как род газа, в котором господствует свободное (беспорядочное) движение, но не во всех направлениях пространства, а лишь в двух измерениях вдоль поверхности. Чтобы составить для этого „двухмерного газа“ уравнение состояния, мы должны определить его „давление“. Это давление (аналогично давлению газа) есть сила, действующая на единицу длины окружающего поверхность контура; она стремится расширить адсорбат, т. е. увеличить занимаемую им площадь; но такая сила вызывает *уменьшение противоположно направленного поверхностного напряжения*. Поэтому это уменьшение мы можем использовать как меру „двухмерного давления“:

$$\Phi = \gamma_0 - \gamma.$$

Уравнение состояния двухмерного газа должно теперь связать это давление Φ с поверхностью, приходящейся на моль Ω . То, что здесь неприменимо уравнение идеальных газов, вытекает из факта адсорбционного насыщения. При насыщении должно иметь место действительно сплошное наполнение поверхности β , которую должен был бы занимать моль адсорбированных молекул и на которую уменьшается свободное пространство, в котором происходит движение молекул. Таким образом Фольмер приходит для адсорбата к уравнению, аналогичному уравнению van der Waals'a для неидеальных газов:

$$\Phi \cdot (\Omega - \beta) = RT.$$

Для обеих приравниваемых работ следует поэтому положить:

$$vdp = \Omega d\Phi.$$

Оба уравнения состояния позволяют нам выразить p и Φ через v и мы получаем:

$$\frac{\Omega d\Omega}{(\Omega - \beta^2)} = \frac{dv}{v}.$$

При упрощающем предположении (которое, конечно, означает определенное ограничение применения), что $\beta \ll \Omega$, мы получаем отсюда:

$$\frac{d\Omega}{\Omega - 2\beta} = \frac{dv}{v},$$

или, интегрируя и потенцируя,

$$\frac{\Omega - 2\beta}{v} = \text{const} = k.$$

Если мы теперь введем покрытую часть поверхности и давление газа

$$\sigma = \frac{\beta}{\Omega}$$

и давление газа

$$p = \frac{RT}{v},$$

то мы в конце концов получим:

$$\sigma = \frac{\frac{\beta}{RTk} p}{1 + \frac{2\beta}{RTk} p},$$

т. е. уравнение, совершенно аналогичное уравнению Langmuir'a (Разница заключается только в том, что при таком допущении при $p = \infty$, т. е. при насыщении, $\sigma = 1/2$. Это означает, что в распоряжении молекул для их движения должна оставаться еще свободная поверхность.

Этот вывод можно сделать еще более наглядным, если, согласно Schwab'u и Pietsch'u (252), при упоминавшихся упрощениях вести доказательство аналогично способу van't Hoff'a. Адсорбцию моля газа можно проводить через „ящик равновесия“, стенки которого находятся в адсорбционном равновесии с газом. Приведенное здесь вычисление дано Volmer'ом. Следует здесь подчеркнуть, что Reichenstein (253) уже по крайней мере одновременно с Langmuir'ом вывел изотерму из других принципов, а именно из своего принципа вытеснения, т. е. правила распределения связанного с предпосылкой, что сумма адсорбированных молекул является постоянной.

Таким образом совершенно различными путями мы приходим к одному и тому же выражению изотермы адсорбции, вследствие чего в дальнейшем мы ее положим в основу наших рассуждений, касающихся кинетики реакций. Для этой цели важно еще знать адсорбцию из газовых смесей, так как даже при простейшей реакции мы имеем, по крайней мере, два вещества: исходное вещество и продукт реакции, адсорбции которых и нужно рассматривать.

Соотношения при газовых смесях являются еще довольно неясными, по крайней мере в отношении того, что касается результатов непосредственных измерений адсорбции; встречаются довольно противоречивые явления. Напротив теория дает для лежащего в основе идеализированного определенного случая (см. стр. 125) чрезвычайно простое выражение. Если мы ограничимся кинетической точкой зрения на адсорбцию и обозначим второй из рассматриваемых газов величинами со штрихами (p' , v' , σ' , k'), то условие равновесия теперь имеет вид:

$$k_1 p (1 - \sigma - \sigma') = k_2 \sigma$$

$$k_1' p' (1 - \sigma - \sigma') = k_2' \sigma',$$

откуда для каждого из обоих газов получается изотерма адсорбции:

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp + b'p'}$$

$$\sigma' = \frac{b'p'}{1 + bp + b'p'}$$

Присутствие второго газа таким образом уменьшает адсорбцию первого соразмерно со своим парциальным давлением p' и своей адсорбируемостью b' , которые входят в знаменатель. Газы *вытесняют* друг друга с поверхности (253).

Отсюда следует:

$$\sigma : \sigma' = (p : p') \cdot \frac{b}{b'},$$

т. е. постоянство отношения количеств адсорбированных веществ при постоянном составе газа независимо от общего давления. Palmer'y (254) удалось подтвердить этот вывод. Термодинамика [Cassel (255)] требует только чтобы:

$$\left(\frac{d \log p}{d\sigma}\right)_{\sigma} = \left(\frac{d \log p'}{d\sigma'}\right)_{\sigma'},$$

что действительно и выполняется предыдущим выражением. Аналогия между двухмерным газом в слое адсорбции и свободным трехмерным газом, которая играла роль в термодинамическом выводе Volmer'a, можно впрочем еще продолжить. Прежде всего для некоторых веществ мы можем принимать во внимание также и взаимное притяжение адсорбированных молекул, вводя, подобно van der Waals'у для газов, относящуюся к этому поправку на давление. Известно, что благодаря этому уравнение van der Waals'a становится теорией конденсационных явлений. Таким образом мы здесь приходим к тому, что при определенных адсорбтивах образуется двухмерная жидкость при повышении плотности адсорбции. Подобно тому, как при конденсации жидкостей после достижения определенной упругости пара давление больше уже не повышается, пока еще происходит конденсация, так же и в адсорбате ϕ больше не возрастет до тех пор, пока вся поверхность не будет покрыта двухмерной жидкостью. Это и есть по Семенову (245) выше упомянутый (стр. 124) переход к капиллярной конденсации; при этом легко образуется также и трехмерная жидкость, так как двухмерная действует на нее как зародыш.

По аналогии с твердым телом можно также представить себе образование „двухмерного кристалла“. Ниже определяемой температуры, в особенности при значительных силах связи, адсорбированные молекулы не должны быть легко подвижными и адсорбируются более или менее жестко на решетке сорбента, образуя правильную структуру [см. об этом A. Glaser (256)]. Существование таких двухмерных кристаллов удалось обнаружить только в новейшее время благодаря открытию электронной интерференции. Представление о движении материи как о волновом процессе привело к тому, что электронному пучку приписывается длина волны:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{152}{V}} \cdot 10^{-8}$$

(λ — длина волны в см, m — масса электрона, v — скорость движения электронов, V — напряжение в вольтах). Отсюда видно, что электронам в 150 соответствует длина волны в 1 Å, что позволяет получить эффекты такого же порядка, как и применяющихся для изучения кристаллов рентгеновых лучах. Особенности новых *волн материи* является то, что они, вследствие своего значительно более сильного взаимодействия с элементами кристалли-

ческой решетки, рассеиваются много сильнее, чем рентгеновские лучи, и что поэтому картина их дифракции передает строение лишь *самых поверхностных слоев* кристалла. Поэтому сейчас же после открытия этого явления можно было надеяться [Schwab (257, стр. 331)], что оно будет полезным для исследования поверхности катализаторов.

Germer (258) впервые сделал такие снимки с чистым никелем и с никелем поглотившим водород (?). Охлаждая нагретые кристаллы никеля в вакууме он получил перед образованием аморфного слоя (многомолекулярная адсорбция?) промежуточную картину интерференции адсорбированного газового кристалла, в которой отдельные атомы водорода расположены в решетке так, что они имеют двойные расстояния по сравнению с никелевыми атомами. Выше 150° эта диаграмма больше не получается, т. е. перейдена *точка плавления* двумерного кристалла.

Те же результаты получил также и Rupp (259). На рис. 26 в верхней части изображена электронограмма свободного от газа кристалла никеля,

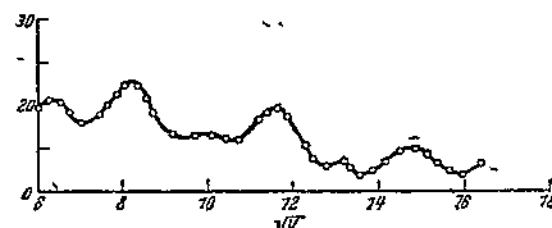
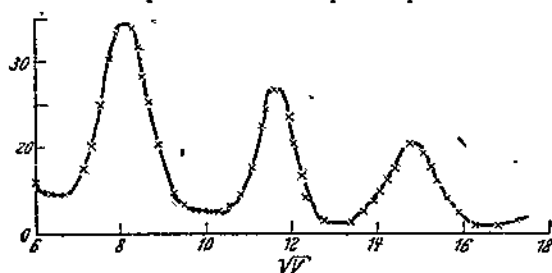


Рис. 26. Электронограмма чистого никеля (вверху) и никеля с адсорбированным водородом (внизу) по Rupp'у.

внизу электронограмма никеля с адсорбционным газовым кристаллом по Rupp'у; как мы видим, она обладает половинным расстоянием между полосами, т. е., по соотношению Bragg'a, двойной постоянной решетки [об электронно - интерферометрических наблюдениях Rupp'a над самой каталитической реакцией, мы сообщим позднее (стр. 155)].

При высоких температурах, при которых протекают каталитические реакции, особенно с трудно сжимаемыми газами, мы должны считать, что перейдена как точка плавления двумерного кристалла, так и критическая температура двумерной жидкости, и принимать во внимание только изотерму адсорбции, которую мы нашли для двумерного газа. Было

указано [особенно последний раз Polanyi (260)] на то, что в большинстве практических случаев измерения адсорбции изотерма экспериментально не подтверждается, и что там, где она применима, не выполняется требуемая на стр. 126 зависимость ее постоянных от температуры. Это является серьезнейшим возражением против применения изотермы Langmuir'a к каталитической кинетике. Найденные отклонения от нашей изотермы поэтому требуют особого обсуждения.

Прежде всего нужно исключить все те случаи, в которых *не появляется значение насыщения*, а это большинство случаев всех непосредственных измерений адсорбции.

Такие опыты можно лучше всего представить посредством эмпирической изотермы Freundlich'a

$$\text{адсорбир. колич.} = b_1 \cdot p^n,$$

где n представляет правильную дробь.

Здесь мы постоянно имеем дело с адсорбцией во многих слоях, т. е. с процессами, которые химически не принимаются во внимание.

Но далее и при мономолекулярной адсорбции часто также встречаются отклонения, т. е. непостоянство „констант“ уравнения Langmuir'a.

Так Palmer (254) нашел для металлов, что b/b' , которое согласно стр. 128 должно быть постоянным для адсорбции смесей, в присутствии водорода всегда оказывается слишком большим в пользу водорода. Наоборот, по Hoover'у и Rideal'ю (261), при адсорбции водорода и окиси углерода платиной это отношение с повышением общего давления сдвигается в пользу окиси углерода и т. д. Такого рода поведение можно понять [см. Hinshelwood 12, стр. 159], если рассматривать практически адсорбирующую поверхность, как сумму нескольких родов поверхности с различными значениями b . Тогда каждым газом сначала покрывается часть поверхности с большим значением b , и, таким образом, при различной постепенности покрытия для различных газов становятся понятными наблюдаемые явления. Следует также ожидать, что на сравнительно, шероховатой поверхности не все места обладают одинаковой адсорбционной способностью. При изучении теплоты адсорбции (см. стр. 131 и след.) мы увидим, что эти допущения подтверждаются непосредственно.

Не становится ли этим самым введение постоянных значений b в кинетику катализа неоправданным? Заключение, которое можно сделать для адсорбции на основании скоростей, указывает почти всегда на то, что часть адсорбирующей поверхности, на которой происходит катализ (это в большинстве случаев довольно маленькая часть), сама по себе обладает постоянным b . Именно лишь на наиболее „активных“ частях поверхности скорость приобретает величину, поддающуюся наблюдению; остальная часть поверхности, на которой адсорбция происходит вполне измеримо, с переменным b , в отношении химического эффекта уступает первой и может катализировать лишь очень медленно.

К этому факту, который для понимания каталитических явлений имеет исключительно глубокое значение, мы еще много раз и подробно вернемся.

Здесь для нас достаточно заключения, что выведенные изотермы для измеримой адсорбции не достаточно ясно выражены, чтобы правильно представлять каталитически активную часть адсорбции [см. Шваб (262)]

Теплота адсорбции

Согласно стр. 126, теплота адсорбции определяется быстротой падения адсорбционной константы в зависимости от температуры, согласно уравнению:

$$b = \frac{k_1}{k_0} \cdot e^{\lambda/RT}$$

и соответственно:

$$\frac{d \ln b}{d(1/T)} = \frac{\lambda}{R}$$

Таким образом можно посредством соответствующего использования измерения адсорбции при различных температурах определить λ .

Но это применимо только до тех пор, пока b действительно постоянно при всякой температуре и не зависит от давления и, соответственно, от плотности слоя σ . Но мы уже видели (на стр. 130), что для практического измерения адсорбции это выполняется редко и что чаще при нарастающей плотности вступают в действие все слабее адсорбирующие части поверхности, что влечет за собой уменьшение b . Таким образом по этому способу не получают ни постоянные, ни правильные значения для λ . Поэтому лучшим методом является сравнение равновесных давлений при постоянном покрытии и различных температурах.

Для этих равновесных давлений, так же как для давлений над испаряющейся жидкостью, справедливо уравнение Clausius-Clapeyron'a:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = \frac{-\lambda}{R}$$

Путем применения этого способа получают непосредственно тепловой эффект, отвечающий данной плотности покрытия, т. е. теплоту, которая освобождается, если при данной плотности покрытия прибавляется еще один моль к бесконечно многим уже адсорбированным молям. Это дифференциальная теплота адсорбции. Ее надо отличать от интегральной, которая дает средний тепловой эффект, приходящийся на моль при адсорбции всех адсорбированных молей на первоначально пустой поверхности, до покрытия ее в данный момент. (Если бы дифференциальная теплота адсорбции была бы постоянной, т. е. если бы первые моли, адсорбировались с тем же тепловым эффектом, что и дальнейшие, то дифференциальная и интегральная теплоты адсорбции были бы тождественными, но практически мы всегда вынуждены делать между ними такое различие.)

На ряду с этим конечно остается открытым непосредственный путь определения теплоты адсорбции в калориметре. Здесь можно измерять либо интегральную теплоту адсорбции, прибавляя сразу большое количество газа к обезгаженному адсорбенту, определяя адсорбированное количество посредством измерений давления и измеряя наступающее нагревание калориметра. Но можно таким же образом измерить интегральную теплоту адсорбции, относящуюся к очень малым интервалам измерения плотности покрытия, т. е. постепенно адсорбируя малые порции газа. Этим путем получают значения, которые можно рассматривать как дифференциальные теплоты адсорбции при некотором *среднем* покрытии.

Рис. 27 показывает сконструированный для этого Taylor'ом, Кистяковским и Flosdorff'ом (263) вакуум-калориметр с внешней нагревательной проволокой для калибрования и внутренним платиновым термометром сопротивления с чувствительностью до 10^{-4}° . Такую же удобную для опытов конструкцию с термоэлементом дадут Magnus и Giebenhain (264). Полученные по

формуле Clausius-Clapeyron'a и калориметрически определенные дифференциальные теплоты адсорбции в общем хорошо совпадают друг с другом, так что заслуживают доверия [Magnus и Giebenhain (264), Magnus и Kieffer (265)].

Все таким образом произведенные определения приводят фактически к подтверждению того, что мы рассматривали как причину непригодности изотермы Langmuir'a (стр. 130), именно к *энергетической неравноценности частей поверхности*. Она проявляется в калориметре в том, что первые моли газа, которые поступают на чистую поверхность, почти всегда связываются с большим выделением тепла, чем поступающие позднее количества, которые находят поверхность уже частично занятой. Этот результат ясно указывает на то, что различные места поверхности обладают различной способностью адсорбции, и нам понятно также, что они дают различное *b*. Правда, нельзя представлять себе, что сначала насыщаются *только* места с наибольшей теплотой адсорбции, а другие *совершенно* не насыщаются, затем насыщаются места со следующим по величине выделением теплоты и так далее в энергетической последовательности. На самом деле про-

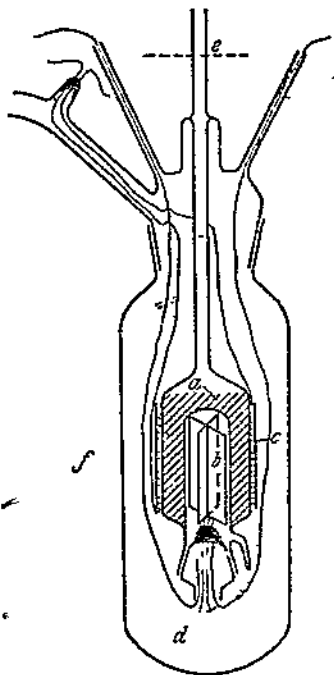


Рис. 27. Адсорбционный калориметр по Taylor'у, Кистяковскому и Flosdorff'у

а) Адсорбент, б) платиновый термометр сопротивления, в) нагревательная проволока для калибрования, д) вакуумная рубашка, е) подвод-газа, ф) пельдиол термостат.

исходит наложение значений адсорбции на различных частях поверхности, с различной силой связывающих газ (согласно выражению $b = b_0 e^{\lambda/RT}$) [Taylor и Кистяковский (266); реф. Schwab'a (257, стр. 289)]. На этом основании получается кривая, обнаруживающая действительно, так же как и измерения, падение теплоты адсорбции с повышением плотности покрытия. Рис. 28 дает, например, теплоту адсорбции водорода на слегка побежалой меди.

Не приводя дальнейших примеров, подчеркнем здесь, что почти все измеренные дифференциальные теплоты адсорбции более или менее сильно обнаруживают подобное падение.

Прежде чем вывести из этого факта дальнейшие заключения, мы должны еще рассмотреть некоторые аномалии, которые получились при подобных исследованиях. Они относятся к абсолютному значению b в зависимости, с одной стороны, от теплоты адсорбции, а с другой стороны, от плотности покрытия. Мы уже определили выше (стр. 126) b как отношение кинетических постоянных k'/k_2 . С другой стороны, можно b определить термодинамически, как постоянную равновесия. В области незначительной линейной адсорбции ($\alpha = bp$) мы можем принять:

$$\frac{N_{\text{адс}}}{N_{\text{газ}}} = \frac{\alpha \cdot O \cdot RT}{\beta \cdot p} = \frac{ORT}{\beta} \cdot b$$

Здесь O обозначает общую поверхность, находящуюся в распоряжении одного см^3 газа (выраженную в см^2 мономолекулярного слоя; см. стр. 149) и N — число молекул в каждом из обоих состояний. С другой стороны, по закону распределения Boltzmann'a должно быть:

$$\frac{N_{\text{адс}}}{N_{\text{газ}}} = O \cdot v \cdot e^{\lambda/RT},$$

где v есть априорная вероятность того, что молекула находится в адсорбированном состоянии (а priori означает: не принимая во внимание энергетические соотношения, которые содержатся в степени; этот множитель отвечает числу возможностей реализации данного состояния).

Таким образом мы приходим к уравнению:

$$b = \frac{\beta \cdot v}{RT} \cdot e^{\lambda/RT}$$

Поэтому нужно ожидать, что по крайней мере в области адсорбции линейной, где b является постоянным вследствие однозначной зависимости, так же и дифференциальная теплота адсорбции λ не зависит от покрытия. Однако, до сих пор этого не было обнаружено. Kälberer, Mark и Schuster (267, теория совместно с Dunkel'em) нашли, что как на глиноземе, так и на силикагеле теплота адсорбции для различных газов уже в линейной области переменна, а именно *возрастает* с увеличением покрытия, то-есть сильнее адсорбирующие центры вступают в действие позднее, чем центры с менее значительной теплотой адсорбции. Далее они нашли, что при изменении адсорбента адсорбция для одного и того же газа и адсорбция для различных газов на одном и том же адсорбенте изменяются так же не по вышеуказанному уравнению, но βv в свою очередь зависит еще от теплоты адсорбции. Эта зависимость такова, что повышение λ в ее действии на b компенсируется вследствие уменьшения βv приблизительно согласно равенству:

$$\beta v = e^{-\lambda/RT} \cdot \text{const.}$$

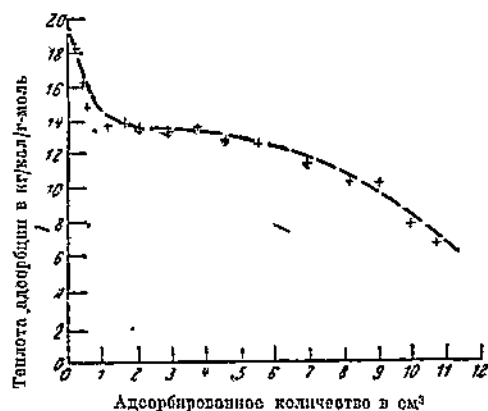


Рис. 28. Теплота адсорбции водорода на (отравленной меди по Taylor'u

Так, формально объясняется постоянство b , несмотря на повышающуюся теплоту адсорбции.

Трудно качественно понять это непостоянство βv , но еще труднее вывести ее количественно. Допускают, что с повышающейся теплотой адсорбции убывает подвижность адсорбированных молекул [Polanyi (232)], а вместе с тем и значение β , которое составляет требуемый „объем адсорбции“. Или же принимают [что сделали количественно Dankel и Mark (267), а также качественно Schwab и Pietsch (252)], что v — априорная вероятность — не является постоянной, но что сперва действуют такие места, которые обладают хотя относительно незначительной теплотой адсорбции, но большой вероятностью адсорбции. Этими местами считают линии, ограничивающие „островки“ адсорбата. Позднее при большом покрытии адсорбат должен переключаться с этих мест к местам с более высокой теплотой адсорбции, но с менее значительной априорной вероятностью, а именно к активным местам адсорбента и таким образом вызвать повышение λ . Термодинамически это сводится к тому, что с возрастанием энергии, возрастает энтропия. Мы сейчас вернемся к этой возможности.

Еще поразительнее те результаты, которые получили различные авторы для самых первых теплот адсорбции [т. е. для самых первых адсорби-

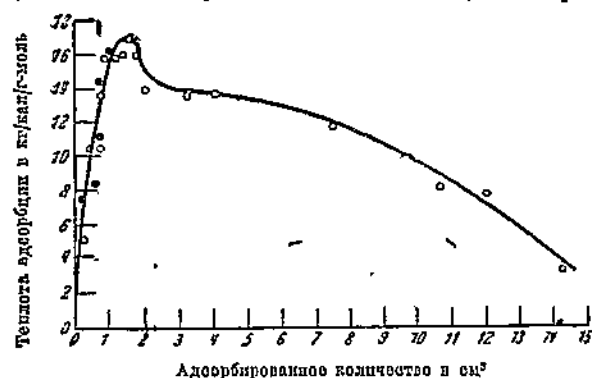


Рис. 29. Максимум теплоты адсорбции водорода на меди по Taylor'у.

рованных молей] газов на высоко активных катализаторах [Fryling (268), Foresti (269), Taylor, Kistiakowsky и Flosdorf (263)], а также на активном угле [Garner (270)]. А именно при некоторых условиях теплота дифференциальной адсорбции проходит через максимум, который расположен при очень незначительных плотностях покрытия. Рис. 29 показывает такой случай теплоты адсорбции водорода на очень чистой меди, как функцию плотности покрытия.¹

Нисходящую ветвь этого максимума легко объяснить уменьшением адсорбционной способности различных областей нашей поверхности. Здесь одновременно понижается b , так как эти части поверхности адсорбируют только при более высоком давлении чем первые; в повышающейся же части b не только не остается постоянным, но, как это следует из данных Mark'a, даже убывает при повышении теплоты адсорбции (места, которые главным образом обуславливают максимум, адсорбируют позднее, чем первые, с их менее значительным выделением тепла).

Таким образом здесь трудности объяснения оказываются еще больше. На основании изменения положения максимума в зависимости от предварительной обработки адсорбента Taylor (266, 263) предложил теорию, которая очень убедительно разъяснила это явление и одновременно поставила его в связь с катализом. Максимум *устраняется посредством отравления* (см. рис. 28); посредством усиления катализатора максимум смещается в сторону больших количеств адсорбированного газа, а посредством тепловой обработки и порчи контакта прокаливанием — снова смещается в сторону меньших количеств. [Более новые исследования Flosdorf'a и Кистяковского (271) показывают, правда, менее простые соотношения]. Расположение повышающейся ветви претерпевает как раз

¹ В настоящее время эти опыты подвергнуты серьезному сомнению со стороны экспериментальной на правильность. (Прим. перев.).

такие смещения, которые можно было бы ожидать, если бы она соответствовала активной части поверхности. Taylor и его сотрудники отсюда выводят заключение, что именно малые первые теплоты адсорбции являются теплотами на химически активных местах. Поэтому теплота адсорбции сама по себе на них была бы еще больше, чем в точке максимума, но она не поддается термометрическому измерению, а *затрачивается* частично на процесс активирования субстрата. У водорода поэтому первая теплота адсорбции должна понижаться на его теплоту диссоциации, т. е. на сотни больших калорий; изучаемые эффекты фактически лежат в пределах величин этого порядка. У позднее и менее сильно адсорбирующих мест это уменьшение отпадает, потому что их поле уже не может действовать диссоциирующим образом. Так надо наглядно понимать наличие максимума в измеренных тепловых эффектах.

Однако авторы сами соглашаются (263) в ответ на указание Herzfelda, что это представление встречает *термодинамическое затруднение*. А именно, если значение b , согласно уравнению стр. 131, определяется при протекании адсорбции однозначными количествами выделяющегося тепла λ , а не изменениями βv , то трудно понять, почему для максимальной работы реакции, т. е. для равновеликого значения b , в освобождающейся теплоте определяющим должно явиться только уменьшаемое, зависящее от адсорбции, но не вычитаемое, зависящее от внутренней работы в адсорбате.

Наглядно это должно означать, что переход адсорбированных атомов в свободные молекулы, хотя и нуждается только в небольших измеряемых количествах теплоты λ , однако происходит так, как если бы должна была быть введена вся теплота десорбции молекул.

Герцфельд (272) поэтому попытался объяснить найденные повышения посредством допущения *переменной априорной вероятности v* . (Здесь следует заметить, что это сводится к изменению химических постоянных и отчасти членов удельной теплоты в изохоре реакций; потому что если прологарифмировать уравнение для b , то получается:

$$\log b = \frac{\lambda}{RT} + \log \beta v - \log RT,$$

откуда вытекает, что $\log \beta v$ содержит вышеуказанные члены изохоры).

Герцфельд исследовал, может ли v быть понижено на наиболее активных местах адсорбции, благодаря тому, что на них адсорбированные молекулы более сильно ограничены в своих *степенях свободы* (подвижность, возможность реализации определенного энергетического состояния), чем на остальной поверхности, например, благодаря различию частоты колебаний по отношению к адсорбенту или внутри молекул, или отпадению ротационных степеней свобод. Но оказывается, что эти эффекты могут компенсировать в теплоте адсорбции самое большое несколько кГ-калорий, т. е. объяснили бы только максимум этой высоты. Поэтому наиболее вероятной является возможность того, что теплота адсорбции испытывает повышение вследствие образования молекулярных пар, а при больших покрытиях и молекулярных групп, обладающих ван-дер-ваальдовским притяжением. Вычисление при допущении адсорбции направленных диполей, располагающихся по соседству в положении притяжения, показывает, что получающейся отсюда добавочной энергии достаточно, чтобы объяснить высоту максимума. Однако подсчет изотермы приводит к тому, что это возможно только тогда, если одновременно изменится *вид* этого подъема (см. рис. 29).

Во всяком случае эта возможность, которая до некоторой степени соответствует той, которую обсуждали Dunkel и Mark (267), все же наилучшая. Однако может быть и то, что максимумы теплоты адсорбции обуславливаются еще менее принципиальными дополнительными эффектами, которых мы на сегодня еще не знаем. До тех пор, пока этот

вопрос не будет исследован экспериментально более глубоко, вероятно, будет лучше всего оставить в стороне это явление и исследовать то, что дают нам вообще измерения теплоты адсорбции для гетерогенного катализа.

Существенными прежде всего являются *числовые значения* теплоты адсорбции. Если пренебречь случаями чистой адсорбции диполей, в которых достигаются тепловые эффекты не сколько выше теплоты испарения (см. стр. 144), то мы установим, что именно для адсорбции газов каталитически активными адсорбентами получаются значения *порядка теплот химических реакций*. Некоторые из этих данных приведены в следующей таблице:

Газ	Адсорбент	λ в к-кал	Наблюдатель
H ₂	Cu	9,6	Beebe и Taylor (273)
H ₂	Cu	20	Taylor и Кистяковский (266)
H ₂	Cu	11,3	Taylor (274)
CO	Cu	30—35	Beebe (275)
CO	Cu	10	Taylor и Кистяковский (266)
NH ₃	Cu	7	Dew и Taylor (276)
C ₂ H ₄	Cu	16	Taylor (274)
C ₂ H ₆	Cu	11	
C ₂ H ₅ OH	Cu	14	
H ₂	Ni	20,6	Hoover и Rideal (243)
H ₂	Ni	15	Beebe и Taylor (273)
NH ₃	Ni	11,3	Dew и Taylor (276)
NH ₃	Fe	16	
NH ₃	Fe	18	
H ₂	Pt	свыше 30 до 100	Taylor (274)
O ₂	Pt		
O ₂	C	70—115 (выс. темп.)	Garner и Mc Kie (277)
O ₂	C	20—40 (низ. темп.)	Ward и Rideal (278)

Из величин этих значений можно вывести, что адсорбция в этих случаях по своей природе является истинно химической; например, связь CO на меди должна иметь ту же природу как и CO на никеле в никелькарбониле, т. е. быть гомеопольярной связью, которая происходит вследствие специфической энергии взаимодействия (квантовомеханический резонанс) участвующих атомных систем. Мы еще увидим, что именно это сравнение каталитически действующей адсорбции с истинной химической связью оказывается чрезвычайно плодотворной для энергетического объяснения ускорения реакций.

Различие между такой адсорбцией и „химическим соединением“ конечно является чисто условным. Если связанные атомы, например, металла, могут освободиться из решетки и образовать законченную молекулу [Ni(CO)₄], то обычно мы говорим о „соединениях“ потому, что именно в этих случаях применим закон кратных отношений. Но если и атом металла (Cu) еще частично остается связанным с металлической решеткой (это рассуждение конечно применимо и для других решеток с другими составными частями), то здесь очевидно не может быть и речи об установлении стехиометрического отношения, соответствующего соединению, так как оно зависит от развития поверхностей адсорбента. Здесь говорят об адсорбции (о „хемосорбции“ см. стр. 121). Но конечно можно с таким же правом говорить о „поверхностном соединении“. Вопрос, следует ли дать предпочтение объяснению гетерогенного катализа посредством адсорбции или посредством промежуточных соединений, с этой точки зрения является бессмысленным, так как оба по существу означают одно и то же,

по сколько дело идет о химически действующей адсорбции. Так же и эвристическая польза теории промежуточных соединений, которую Нейман (279) считает ее главным преимуществом, свойственна адсорбции в указанном выше ее понимании; вопрос о том, можно ли ожидать определенного поверхностного соединения, остается еще вопросом „химического чутья“. Оно только распространяет химические возможности на целый ряд соединений, которые нельзя изолировать вне поверхности. Однако изолируемость по Ostwald'у (см. стр. 50) вовсе не является аргументом ни за, ни против каталитической роли промежуточного соединения.

Вторым важным указанием является то, что теплота адсорбции на активных катализаторах почти всегда *падает с повышающейся плотностью* покрытия. Мы видим в этом подтверждение того, что мы уже вывели из данных относительно изотерм адсорбции, а именно, что поверхность состоит из энергетически различных областей с различными теплотами адсорбции.

Именно изменяемость теплот является для Taylor'a (280, 281) прямым экспериментальным подтверждением его теории „активных центров“ (см. стр. 170 и след.) на поверхности катализатора; теории, которую он первоначально вывел прежде всего из чисто каталитически-химических и кинетических данных. С этими аргументами, сила доказательств которых уже сама по себе является значительной, мы еще познакомимся.¹

Таким образом вторым следствием качественного характера, вытекающим из изучения теплот адсорбции, является энергетическая дифференцированность поверхности.

В принципе мы могли бы вполне на основании таких измерений количественно определить энергетическую структуру поверхности (пример см. у Taylor'a и на стр. 171) и на этом основании измерить первые теплоты адсорбции веществ, принимающих участие в реакции. Значение этих теплот адсорбции для нас очень важно, так как они входят в энергетические выражения для реакций на активных центрах.

К сожалению эта возможность, которая была бы чрезвычайно важной (см. стр. 147), существует покамест скорее принципиально, чем практически. Отчасти падение величины первых теплот адсорбции является настолько резким, что экстраполяция становится слишком неточной; отчасти же именно они дают упомянутые невыявленные аномалии, и наконец температуры, при которых мы измеряем адсорбцию, большей частью совершенно иные, чем при каталитических реакциях [см. об этом также Taylor 274]. Поскольку существуют эти трудности, полученные для всей поверхности, результаты измерений адсорбции можно переносить лишь с осто-

¹ В новейшее время Sauter (229) сделал попытку опровергнуть эту теорию. Его аргументация примерно следующая. На угле, для которого первая адсорбция двуокиси углерода дала отклонения от закона распределения, количество выделившейся теплоты составляет 20–30 кал. Magnus'у, Sauter'у и Kratz (285) удалось, посредством основательной очистки материала достигнуть линейного хода изотермы и понизить первую теплоту адсорбции до значений в 7,5 кал. Происходящее раньше отклонение следует объяснить тем, что уголь содержал следы щелочных и щелочно-земельных окислов, быстрый переход которых в карбонаты, дающих большое количество теплоты, и был измерен как адсорбция. Из этого эксперимента Sauter заключает, что повышение теплоты адсорбции с падающим покрытием катализатора также всегда является лишь кажущимся, и поэтому кинетическое выделение „активных центров“ не основывается по существу на их энергетической исключительности.

Сомнительная часть этого обобщения конечно заключается в допущении, что загрязнение угля и гомогенность в поверхности после очистки для всякого другого адсорбента и всякого катализатора доказывают также присутствие загрязнений; неправильно дающих высокие теплоты адсорбции. С этой точки зрения большая скорость реакции на активных местах заключается не в их энергии, но в большой продолжительности пребывания на них адсорбента. Но это означает не что иное, как большее *b*, а Herzfeld ведь показал, что различие в значениях *b* при одинаковой энергии может быть только очень незначительным. Несмотря на это, допущение принципиально вполне активной поверхности в настоящее время несовместимо с комплексом экспериментальных фактов, как об этом еще будет сказано подробнее.

рожностью на ее каталитически действующую часть; результаты опытов, относящихся непосредственно к этой части, т. е. кинетические измерения, иногда дают гораздо больше для ее характеристики. Дело совсем не в том, чтобы опровергнуть выводы из этих опытов [как это пытается сделать Заутер (229),] потому что они еще не имеют калориметрических аналогий.

Исходя из определенной картины адсорбционного слоя, мы перейдем теперь к рассмотрению совершающихся в нем химических процессов и в частности к каталитической кинетике.

Кинетика гетерогенного катализа

Как мы уже видели на стр. 128, протекание гетерогенного катализа состоит по крайней мере из трех стадий: диффузии исходных веществ к катализатору, химического превращения на нем и, наконец, обратной диффузии продуктов реакции от катализатора. Сюда, согласно тому, что нам известно о процессах адсорбции, относится также и образование по окончании диффузии адсорбционного соединения: катализатор — исходное вещество и разложение соединения катализатор — конечное вещество, которое должно предшествовать обратной диффузии конечного вещества.

Как мы уже указывали, из этих пяти процессов, если только они случайно не имеют одинаковых скоростей, наиболее медленный, всегда является определяющим скорость, если все они протекают один за другим (последовательные реакции). По Frankenburg'er'y (283), различие этих пяти возможностей определения скорости в зависимости от порядка реакции и температурного коэффициента является первой задачей каталитической кинетики.

Если *диффузия к контакту* представляет собой измеряемый процесс, то температурный коэффициент, — так же, как и для всех процессов диффузии в газах или растворах, *должен быть малым*, и скорость должна быть пропорциональна концентрации газа (или раствора), т. е. процесс должен быть *первого порядка*. Если же, наоборот, скорость определяется *образованием адсорбционного комплекса* на поверхности, то порядок остается тем же, но температурный коэффициент должен, по Frankenburg'er'y, быть коэффициентом химической реакции, и следовательно *большим*. Если же мы будем, как делалось выше, считать адсорбцию тождественной с образованием соединения, то уравнение для этого процесса показывает согласно стр. 125, что он протекает, во-первых, почти независимо от температуры (т. е. без теплоты активации), а во-вторых, как показывает численное значение k , для нормально встречающихся молекул и температур, неизмеримо *быстро*. Поэтому этот случай можно совершенно исключить, или рассматривать его, как предельный случай такого, в котором адсорбционное равновесие является постоянно существующим и уже установившимся, так что адсорбат действует как промежуточное соединение типа Arrhenius'a (см. стр. 50). Тогда порядок конечно тоже будет первый (см. однако далее), а температурный коэффициент будет иметь нормальную величину коэффициента химических процессов, а именно превращения адсорбата. Картина будет иной, если определяющими сделаются процессы удаления, или десорбции (распад соединения катализатор — конечный продукт), или обратная диффузия. Тогда порядок может стать нулевым, или концентрация может появиться в знаменателе, при чем оба случая отличаются друг от друга также температурным коэффициентом.

Особенно характерно для этих последних двух случаев влияние изменения скорости тока газа. Здесь его повышение вызывает ускорение удаления продуктов реакции и тем самым ускорение реакции. Что касается процессов диффузии к катализатору и от него, то они фактически

во многих практических случаях и определяют скорость. Особенно при технических каталитических процессах, где в единицу времени надо подвергнуть химической реакции большие количества вещества, скорость тока газов, которая способствует поступлению на контакт реакционной смеси, а также удалению от него продукта реакции, имеет часто решающее влияние. То же самое вообще относится также к гетерогенному катализу в растворах, где диффузия происходит много медленнее, чем в газах.

Здесь мы почти всегда можем допустить, что само превращение на контакте идет настолько быстро, что *диффузия субстрата к нему* определяет скорость. Эта диффузия является процессом первого порядка. Здесь таким образом применима [см. напр. Bredig и Teletow (284)] теория, разработанная Nernst'ом, Gruniger'ом и Noyes'ом (срав. учебники) для растворения твердых веществ.

Однако при газовых реакциях всегда возможно посредством соответствующей постановки опыта, как, например, в статическом методе измерения, при благоприятных соотношениях скорости протекания или конвекции (Hinshelwood, Dohse) или при очень малых давлениях (Langmuir, Schwab-Pietsch, Cassel-Gluckauf) исключить влияние процессов транспорта и измерять самый процесс на пограничной поверхности [долго полагали (Bodenstein и Fink 285), что и этот последний также представляет собой явление диффузии через адсорбированную газовую оболочку, однако с тех пор как стал известным мономолекулярный характер каталитической адсорбции, этой теории больше не придерживаются (ср. Bodenstein 286)].

Нужно сказать еще несколько слов относительно зависимости скорости от процесса десорбции. Именно медленная десорбция неизбежно связана с накоплением продукта реакции на поверхности. Но благодаря тому, что адсорбционный слой является мономолекулярным, постепенно вся поверхность будет покрыта, и вследствие этого сама реакция, которая должна происходить не на покрытой продуктом, но на свободной поверхности, превратится в конце концов в самый медленный процесс; только тогда достигаются стационарные отношения. Поэтому случаи, когда десорбция определяет скорость и случай блокирования поверхности, в стационарном состоянии являются тождественными, хотя Graefenburger их и различает (1. с. 283). Поэтому при рассмотрении каталитической кинетики в смысле предыдущих выводов нужно всегда *предполагать адсорбционное равновесие* для всех находящихся в газовом пространстве исходных и конечных веществ и тогда можно определять скорость реакции в двухмерной фазе обычными методами. Она оказывается таким образом функцией концентрации газа, и все замедляющие или ускоряющие эффекты, которые вызываются в проточной системе изменениями скорости тока, проявляются лишь постольку, поскольку они изменяют именно концентрации в газовой фазе.

Теперь мы рассмотрим различные возможные случаи, которые в последнее время были разносторонне изучены, главным образом Langmuir'ом, Hinshelwood'ом и другими. Сначала мы рассмотрим простейшие реакции разложения, т. е. реакции только с одним исходным веществом.

I. Реакции с одним исходным веществом

1. Отсутствие замедления — то есть отсутствует адсорбция продуктов реакции, по крайней мере на тех областях поверхности, которые катализируют превращение. Тогда скорость реакции просто пропорциональна адсорбированному количеству или же заполнению поверхности исходным веществом. В зависимости от того, насколько сильна адсорбция, мы в доступной измерению области имеем три случая:

а) *Слабая адсорбция*. Согласно стр. 126 изотерма имеет вид $\sigma = bp$,

$$\text{и поэтому } \frac{dx}{dt} = k'\sigma = k'bp = kp,$$

т. е. протекает просто по первому порядку. Сюда относится распад гидридов, как напр. AsH_3 , PH_3 , JH на платине, SeH_2 , CH_4 , а так же распад N_2O на золоте. [Литературу см. Schwab (257)]

б) *Адсорбция средней силы.* Согласно изотерме Langmuir'a имеем:

$$\frac{dx}{dt} = k'\sigma = \frac{kp}{1 + bp};$$

это выражение ("дробный порядок") можно приближенно изобразить уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot p^n$$

соответственно изотерме Freundlich'a (см. стр. 126), как это сделали Stock и Boedenstein для распада SbH_3 .

в) *Сильная адсорбция.* Поверхность насыщена при всех рассматриваемых давлениях:

$$\frac{dx}{dt} = k'\sigma; \sigma = 1$$

(см. стр. 126)

$$\frac{dx}{dt} = k'.$$

Этот случай, который характерен для адсорбционного катализа, означает независимость скорости реакции от концентрации, т. е. „нулевой порядок“. Разложение HJ на Au (288) является довольно точным, а разложение NH_3 на W (289) менее идеальным примером этого рода. Важно, что почти все гетерогенные реакции *гидрирования в растворах* подчиняются этому закону в отношении вещества, присоединяющего водород, так как этот последний большей частью адсорбируется в насыщенном слое на контакте (для водорода вполне применим первый порядок).

2. Замедление. Как уже указывалось на стр. 139, часто имеет место случай, когда продукт реакции десорбируется так медленно, т. е., согласно стр., 165 и след. адсорбируется так сильно, что при равновесии покрывает часть каталитически активной поверхности и таким образом исключает ее из реакции. Продукты реакции здесь действуют аналогично контактными ядам.

а) Газ (индекс A) адсорбируется *слабо*; продукт реакции (индекс B) адсорбируется *со средней силой*. Свободная от B поверхность равна:

$$1 - \sigma_B = \frac{1}{1 + b_B p_B}.$$

На этой поверхности A будет адсорбироваться во-первых—линейно, во-вторых—не изменяя величины $1 - \sigma_B$, вследствие того, что A адсорбируется слабо и не производит вытеснения; поэтому

$$\sigma_A = b_A (1 - \sigma_B) p_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_B p_B}$$

и

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot p_A}{1 + b_B p_B}$$

Hinshelwood и Prichard (290) довольно точно проверили это уравнение на распаде N_2O на платине. К сожалению, исследования Cassel'a и Glückauf'a (291) при очень незначительных давлениях дали совершенно иной результат, который указывает на то, что в процессе принимает участие атомарно адсорбированный кислород, действующий замедляюще (B). Неопубликованные измерения автора с Eberle не совместимы ни с теми, ни с другими результатами.

б) A адсорбируется *слабо*, B —*сильно*, почти до насыщения. Так как теперь $b_B p_B \gg 1$, то в предыдущем уравнении достаточно в знаменателе отбросить слагаемое 1; тогда

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{p_A}{p_B};$$

таким образом скорость становится *обратно-пропорциональной* давлению продукта реакции. По Green'у и Hinshelwood'у (292) этому уравнению подчиняется распад NO на Pt при $B = O_2$. Однако по Bachman'у и G. B. Taylor'у (293) замедление вследствие вытеснения хотя и имеет место, однако в числитель входит квадрат концентрации; следовательно реакция бимолекулярна, молекула NO из газа ударяется об адсорбированную молекулу NO, при чем происходит реакция. Напротив, распад аммиака на Pt строго подчиняется при $B = H_2$ выведенному уравнению для давления между 0,25 мм и 10 мм [Schwab и Schmidt (294)], в то время как при больших давлениях наступает невыясненное усложнение (см. стр. 190), а при малых — замедление азотом (см. ниже).

в) А и В *сильно* адсорбируются. Здесь мы должны применить изотерму для смесей стр. 128, только с тем изменением, что в области сильной адсорбции отпадает слагаемое 1. Мы получаем таким образом:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot p_A}{b_A p_A + b_B p_B}$$

По Constable'ю (295, 296) по этому уравнению дегидрируются спирты на Cu.

г) А адсорбируется *слабо*, а два продукта реакции В и С адсорбируются *сильно*:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot p_A}{b_B p_B + b_C p_C}.$$

По этому уравнению распадается аммиак [Schwab (297)] на платине при давлениях ниже 0,25 мм., где реакцию замедляют H_2 и N_2 .

II. Реакция двух исходных веществ

Теперь рассмотрим основные случаи при реакции двух исходных веществ друг с другом.

1. Замедления реакции ее продуктами не происходит.

а) Оба газа адсорбируются *слабо* и линейно; скорость реакции просто следует кинетическому закону действия масс, т. е. пропорциональна парциальным давлениям с соответствующими показателями. Сюда относятся: реакция гремучего газа на фарфоре, гидрирование этилена на меди при высокой температуре, бромирование этилена на стекле [Литература см. Schwab (257)].

б) Одно исходное вещество А адсорбируется *слабо*, другое В адсорбируется со *средней силой*. Свободная от В поверхность, как в случае 1/2а, покрыта А пропорционально его парциальному давлению:

$$\sigma_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_B p_B},$$

вместе с тем:

$$\sigma_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B},$$

так что в целом

$$\frac{dx}{dt} = k' \sigma_A \sigma_B = \frac{k p_A p_B}{(1 + b_B p_B)^2},$$

выражение, которое, как легко видеть, при постоянном p_A проходит через максимум при $p_B = b_B$. Рис. 30, согласно Hinshelwood'у и Prichard (298), показывает такой максимум для гидрирования двуокиси углерода

водородом на платине, при парциальном давлении водорода 100 мм и изменяющемся давлении CO_2 . Точно также протекает образование воды из гремучего газа на расплавленной сере, сопровождается образованием сероводорода [(Norrish и Rideal (299))].

в) Если в предыдущем случае B адсорбируется почти до насыщения, то-есть $b_B p_B \gg 1$, то уравнение упрощается и переходит в

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp_A}{p_B},$$

то-есть максимум теперь смещается в сторону неизмеримо малых парциальных давлений B . B замедляет свою же реакцию посредством вытеснения своего партнера. Согласно подробным исследованиям Langmuir'a (300) кислород вытесняет на платине водород, а также и окись углерода, по крайней мере до 700° абс. Этому закону следует также и целый ряд других каталитических реакций [Литература у Schwab'a (257)].

г) Если мы перейдем к более высоким температурам, то газ с малым парциальным давлением заметно уже совсем не адсорбируется, но его молекулы с частотой, пропорциональной его парциальному давлению, ударяются о насыщенный слой находящегося в избытке газа, который поэтому с своей стороны не оказывает влияния на скорость:

$$\frac{dx}{dt} = kp_A \text{ или же } kp_B$$

Эти отношения характерны для обеих реакций Langmuir'a выше 700° .

2. Замедление, вызываемое продуктами реакции. Единственным относящимся сюда случаем является синтез SO_3 на платине, то-есть реакция контактного получения серной кислоты. Она является одновременно и труднейшей проблемой гетерогенной кинетики. По измерениям Bodenstein'a и Fink'a (285) она следует закону, который для соотношения концентраций—диоксида серы: кислород $> 1,5$ имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot p_{\text{SO}_2}}{\sqrt{p_{\text{SO}_2}}} \text{ или же } \frac{k \cdot p_{\text{O}_2}}{1 + b p_{\text{SO}_2}},$$

в то время как при большом количестве кислорода SO_2 входит в числитель вместо O_2 .

Допущение простого адсорбционного вытеснения требовало бы совершенно иного отношения, а именно:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}}{1 + b_1 p_{\text{SO}_2} + b_2 p_{\text{O}_2} + b_3 p_{\text{SO}_2}},$$

где в знаменателе может, вследствие своей незначительности, отпасть самое большее одно или другое слагаемое.

Наоборот, старое объяснение Bodenstein'a и Fink'a (см. выше), по которому SO_3 покрывает поверхность многомолекулярным слоем, толщина которого пропорциональна $\sqrt{p_{\text{SO}_2}}$, а определяющим скорость процессом является диффузия наиболее медленно диффундирующего газа через этот слой, давало вполне удовлетворительное представление тем более, что отношение концентраций 1,5, при котором происходит переход от одного уравнения к другому, действительно соответствует приблизительно отношениям коэффициентов диффузии O_2 и SO_2 .

Однако на основании известного нам мономолекулярного характера адсорбционных слоев это представление по видимому стало непригодным. Bodenstein'у (286) недавно удалось его реабилитировать на основании представления, что происходит диффузия внутри двумерного слоя на поверхности к активным местам, а не диффузия непосредственно из газа. Если согласно Schwab'у и Pietsch (252) активными местами являются линейные границы, окружающие неактивные части поверхности, то это представление является вполне удовлетворительным [о необходимом изменении см. Schwab и Pietsch (252)].¹

Почти во всех рассмотренных до сих пор случаях, за исключением этого последнего, а возможно также реакций между окисью углерода и кислородом и между водородом и кислородом на платине [см. стр. 141, ср. также описание этих процессов Eucken (301)], оказалось вполне достаточным представление об адсорбате, как о промежуточном соединении типа Аррениуса, при чем следовательно всегда сохраняются *адсорбционные равновесия*, которые и определяют превращения реакции. Этим однако не опровергается другое представление, состоящее в том, что скорость реакции определяется скоростью адсорбции: то, что иногда происходит реакция в результате ударов из газовой фазы, но не *всех* ударов а только *некоторой части* их, здесь так же справедливо, как и для гомогенных реакций (см. стр. 142). Schwab и Pietsch (252) показали это особенно наглядно.

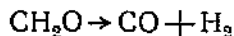
Этот способ рассмотрения с успехом был применен к каталитическим вопросам различными авторами, в особенности Constable'm (302, 296, 295). Входящее в его уравнение „время пребывания адсорбата на активных местах“ численно вполне равнозначно с коэффициентом адсорбции *v*. Разница заключается в том, что Constable допускает перемену мест адсорбированных молекул лишь через газовое пространство. Мы же здесь допускаем обмен также и внутри поверхностного слоя, согласно Volmer'у. Что допущение находящегося в равновесии адсорбционного слоя не только не означает никакой потери в наглядности [как думает Sauter (229)], но для целого ряда типичных случаев вполне соответствует действительности, недавно непосредственно доказал Dohse в своей превосходной работе (303; частично совместно с Kälberer'ом). Он проследил кинетически *распад спиртов на олефины и воду на поверхности окиси алюминия*. Скорость падает по мере идущего превращения, однако не потому, что эта скорость пропорциональна давлению спирта, а потому, что *образовавшаяся вода* производит замедление посредством вытеснения. Если удалить водяные пары, выводя их посредством ВаО из газовой фазы, то получается строго нулевой порядок. По нашему представлению (стр. 139), мы имеем здесь дело с случаем I 1с — реакция в остающемся постоянно насыщенном адсорбированном слое алкоголя.

Нужно теперь попытаться доказать этот механизм, препятствуя *восстановлению насыщения*. Это возможно потому, что адсорбция настолько сильна, что даже и при очень незначительных давлениях, как это было установлено, слой остается насыщенным. Если же откачивать пары *над насыщенным слоем*, то получается адсорбционный слой так сказать „чистой культуры“, без возможности ударов об него из газового пространства. Реагирование таких слоев производилось посредством измерения образовавшегося олефина. Оказывается, что реакция в этом случае протекает согласно *первому порядку*, т. е. адсорбционный слой реагирует теперь действительно пропорционально плоскости заполнения, согласно уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\sigma}{dt} = k'\sigma.$$

¹ Продолжение обзора уравнений скорости см. стр. 144.

Эти наблюдения удалось провести с совершенно одинаковыми результатами для изопронилового, п-пропилового п-бутилового, вторичного бутилового и третичного бутилового спирта, а кроме того, так же и для реакции



на окиси цинка.

Таким образом распад находящегося в равновесии адсорбционного слоя доказан непосредственно и поэтому целесообразно всегда допускать его до тех пор, пока в этом отношении не окажется противоречий. Однако, возможно, что будут наблюдаться и противоположные случаи, хотя это, согласно стр. 138, мало вероятно для нормальных соотношений.

Нужно указать еще на одну группу уравнений скорости, которая становится понятной лишь благодаря новому дополнительному представлению. А именно дело идет о следующих реакциях.

III. Реакции между двумя газами, которые оба адсорбируются без взаимного вытеснения

Здесь берутся только те случаи, которые были исследованы совершенно безупречно и не допускают никакого другого объяснения кроме приведенного. Соответствующее уравнение скорости реакции, когда оба вещества адсорбируются со средней силой, имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k p_A}{1 + b_A p_A} \cdot \frac{p_B}{1 + b_B p_B}.$$

Таковыми реакциями являются: $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ на золоте [Hutchinson и Hinshelwood (304)] и $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ на вольфраме [Hinshelwood и Prichard (305)]. При второй реакции при очень высоких давлениях происходит незначительное взаимное вытеснение.

Остается допустить, что катализатор состоит из *двух различных родов поверхности*, каждая из которых адсорбирует только один из обоих газов, на границе которых происходит реакция согласно произведению „двухмерных концентраций“ обоих газов.

Хотя целый ряд реакций можно рассматривать как предельный случай этого уравнения [Литература — см. Schwab (257)], однако все они изучены не так хорошо, как две упомянутых реакции.

Мы достигли чрезвычайно важного пункта. Здесь не только приходится прийти к выводу, что для одной реакции являются действующими две разнородные поверхности на одном и том же металле, но также и к тому, что один и тот же катализатор по отношению к различным реакциям не всегда действует при помощи *одного и того же* рода частей поверхности. На это указывает целый ряд кинетических данных. Характерный пример в этом отношении дает платина. Мы видели, что распад аммиака (см. стр. 140) на этом металле при низких давлениях протекает на поверхности, которая удерживает и водород и азот адсорбированными почти до насыщения; однако, тот же распад при средних давлениях протекает на поверхности, которая адсорбирует только водород. Первый род поверхности таким образом совершенно отпадает для разложения при средних давлениях, потому что она уже вполне блокирована, в то время как второй род поверхности исчезает при низких давлениях, потому что он слишком мало активен.

Оба рода поверхности нужно рассматривать как неактивные для тех катализируемых платиной реакций, в которых водород адсорбируется незначительно, как, например, при распаде — HJ [Hinshelwood и Burk (306)], при восстановлении двуокиси углерода (см. стр. 140), в реакции гремучего газа (см. стр. 142), и при восстановлении закиси азота [Hinshelwood (307)].

Имеется целый ряд случаев (число которых в дальнейшем должно еще увеличиться), из которых, на основании сравнения кинетики их реакций,

вытекает то же самое, о чем мы уже заключили на основании течения адсорбции и количества выделяющейся при этом теплоты: а именно, что каталитические поверхности сами по себе не гомогенны, а состоят из поверхностей различного рода. Явления отравления (см. стр. 164) и избирательного катализа (см. стр. 164) дадут нам еще дальнейшие указания в этом направлении.

Однако в то время как измерения адсорбции позволяют сделать только этот вывод, кинетические измерения дают еще одно более *точное* заключение: а именно, что активные для каждой отдельной реакции части поверхности (места) имеют однородные друг с другом свойства. Это вытекает из того, что мы всегда можем реакцию на всем ее протяжении при изменяющейся величине покрытия описать при помощи *одной* константы k и *одной* константы k , т. е. через постоянную величину, характеризующую адсорбцию, и постоянную величину, характеризующую катализ.

Какое толкование следует дать этому факту в случае дифференциации поверхности, то-есть наличия различного рода мест, это мы увидим при рассмотрении энергетических соотношений (см. стр. 173 и след.). Здесь укажем вкратце лишь на одну попытку, которую можно сделать, чтобы *непосредственно* истолковать этот кинетический результат. На ряду с рассмотренными уже реакциями типа III и на ряду с явлениями на гетерогенных смешанных катализаторах (см. стр. 184) существует еще целый ряд случаев, рассмотрение которых позволяет утверждать, что одинаковые между собой каталитически действующие области являются на самом деле не частями поверхности, а их линейными границами, например, ребра кристаллов и границами зерен.

Felman и Adhikari (251) установили, что *соединение ртути с парами йода* происходит не по всей поверхности капельки ртути, но определенно только на пограничной линии между фазами Hg/HgI_2 (с остальной поверхности йод испаряется молекулярно). Benton и Emmet (308), так же как Larson и Smith (309), находят, что *соединение гремучего газа на никеле и меди* происходит также не на плоскости, но лишь на границе раздела металл—окись металла. Точно также *каталитическое разложение перекиси водорода на ртути*, изысканное явление так называемого „пульсирующего катализа“, по мнению Bredig'a и его сотрудников (310), сосредоточивается на возникающих и снова исчезающих пограничных линиях между ртутью и разрывающейся пленкой ее перекиси.

Schwab и Pietsch (252) поэтому сделали попытку проверить представление, по которому за каталитические места *вообще* принимаются такие пограничные линии между химически или кристаллографически различными частями поверхности. Они показали, что такое представление не противоречит кинетическим уравнениям, которые мы вывели в этом параграфе, при чем именно представление об „адлинеации“ на „активных линиях“ приводит к тем же самым уравнениям, что и *адсорбция на поверхности* по Langmuir'у. В другом месте (см. стр. 177) мы познакомимся также и с энергетическими аргументами в пользу этого представления. Насколько однако допущенное обобщение вышеупомянутых положений является законным [см. Sauter (229)], можно решить только на основании рассматриваемого дальше материала.

Активация субстрата

Мы исходили до сих пор из представления, которое подтвердилось на кинетике реакции, что субстрат каталитической реакции потому увеличивает свою реакционную способность, что он адсорбируется катализатором. Но в чем состоит это *изменение субстрата* по сравнению с его свободным состоянием, до сих пор оставалось открытым.

Принципиально существует много путей, по которым можно близко подойти к этому вопросу, но кратчайшим является повидимому тот, при

котором производят непосредственные энергетические измерения процессов на поверхности и стремятся из наблюдаемых, особенно при адсорбции, энергетических эффектов вывести обратные заключения. Однако мы видим, что этот прямой путь, вследствие неоднородности поверхности катализатора, к сожалению дает большею частью только качественные выводы, потому что этот метод дает результаты для средних значений, тогда как заметно катализирует не места с некоторыми средними свойствами, а только особые центры, которых очень немного.

Вторым путем было бы изучение энергетических соотношений *именно на этих* местах. К сожалению он доступен лишь косвенно, в то время как только изучение самой скорости (особенно ее зависимости от температуры) может дать возможность вывести заключение об одних лишь кинетически действующих в данный момент частях поверхности. Все же этому пути мы обязаны уже очень многим.

Третий путь состоит в том, чтобы применить к катализу *другие факты* физики и химии, а с недавнего времени также и теоретической физики, и новые наблюдения не кинетического характера. Это большей частью относится еще к будущему.

Температурный коэффициент и теплота активации

Мы прежде всего рассмотрим указанный второй путь *энергетического истолкования кинетических измерений* реакций на каталитической поверхности. Для гомогенной реакции в двухмерном газе адсорбированного слоя мы можем допустить те же законы, что и при гомогенных реакциях в трехмерных газах, а именно уравнение Аррениуса

$$k' = \text{const} \cdot e^{-q/RT},$$

где q означает теплоту активации реакции, const — постоянную, в которую при бимолекулярных реакциях входит число ударов, а при мономолекулярных — вероятность перехода активированных молекул, и кроме того еще множители, связанные с числом степеней свободы (см. стр. 143). При гомогенных газовых реакциях в настоящее время, в некоторых немногих случаях, значение const — можно до некоторой степени предсказать теоретически; для гетерогенных каталитических реакций это еще невозможно, хотя и нет никаких оснований считать, что оно определяется существенно иными факторами. Поэтому теплота активации не может быть получена из отдельных измерений k' , но только из уравнения Аррениуса в его дифференциальном виде, из которого исключается const ,

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \quad \text{или же} \quad \frac{d \ln k'}{d(1/T)} = \frac{-q}{R}.$$

Поэтому определение температурного коэффициента может служить для определения q . В этом отношении каталитические реакции не отличаются от спонтанных гомогенных реакций. Но здесь надо обратить внимание на то, что рассуждение относится к k' , которое, согласно стр. 136 и 143, связывает скорость с *плотностью адсорбции*. Измеряется же обыкновенно [исключение см. у Dohse (303; стр. 143)] постоянная k , которая относит скорость к давлению газа (концентрация раствора). Поэтому ее зависимость от температуры *не* может быть непосредственно использована для теплоты активации в адсорбате. Это было бы такой же ошибкой, как если бы при реакции в растворе для вычисления k пользовались бы не концентрацией раствора, но давлением находящегося над раствором насыщенного пара растворенного вещества и затем из $d \ln k/d(1/T)$ хотели бы вычислить, например, теплоту активации. Легко видеть, что она тогда была бы заменена зависимостью растворимости от температуры, т. е. теплотой растворения. Таким образом при исследовании различных типов

гетерогенного катализа мы должны указывать, какой смысл имеет их температурный коэффициент.

Мы определяем „кажущуюся теплоту активации“ [Hinshelwood (12, стр. 145)] q_s , которая следующим образом связана с зависимостью измеренной величины k от температуры:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q_s}{RT^2}$$

Имеется три простых случая, в которых ясна зависимость между измеренными таким образом q_s и интересующим нас q . Первым является наш случай I в *реакция нулевого порядка*, где скорость реакции не зависит от давления газа; в этом случае, согласно стр. 139, имеем:

$$\frac{dx}{dt} = k'a; \sigma = 1; k = k'.$$

Здесь $q = q_s$.

т. е. „истинная“ теплота активации доступна непосредственному измерению. (Это происходит оттого, что здесь плотность покрытия не зависит от температуры, так как она достигла своего максимального значения). Для этого типа известна, например, теплота активации разложения аммиака на вольфраме (см. стр. 140, 289), равная 39 ккал, разложения иодистого водорода на золоте (см. стр. 140, 288), равная 25 ккал. (Замечательным является то, что в гомогенной системе теплота активации первой реакции составляет несомненно больше 90 ккал (она настолько высока, что k является неизмеримо малой), а второй реакции 44 ккал; таким образом благодаря катализатору происходит снижение теплоты активации, к которому мы еще вернемся).

Наоборот, если реакция протекает по *первому порядку* (случай I, 1a) (см. стр. 139), то

$$\frac{dx}{dt} = k'a; \sigma = bp; \frac{dx}{dt} = k'bq; k = k'b.$$

Теперь плотность покрытия зависит от температуры, и благодаря этому q отлично от q_s . В этом случае имеем:

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{-\lambda}{RT_2},$$

(путем дифференцирования уравнения стр. 126) получаем:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q_s}{RT_2} = \frac{d \ln k'}{dT} + \frac{d \ln b}{dT} = \frac{q}{RT_2} - \frac{\lambda}{RT_2},$$

$$q_s = q - \lambda.$$

Таким образом, кажущаяся теплота активации по сравнению с истинной является уменьшенной на *теплоту адсорбции исходного вещества*. Благодаря этому большая часть всех измеренных теплот активации (при первом порядке) теряет свое непосредственное значение. Первые теплоты адсорбции исходных веществ, которые нас здесь должны интересовать, вследствие упомянутого хода теплоты адсорбции, непосредственно пока еще не поддаются определению. Но в благоприятных случаях они могут оставаться малыми по сравнению с самой теплотой активации (см. ниже).

В-третьих, в случае замедления посредством сильно адсорбированного продукта реакции [или яда, Constable (302)] можно теоретически сделать подобным же образом определенное заключение. Здесь (случай I, 2 b) имеют место (см. стр. 140) равенства:

$$\frac{dx}{dt} = k'a; \sigma = \frac{b_A p_A}{b_B p_B}; \frac{dx}{dt} = k \frac{p_A}{p_B}; k = k' \frac{b_A}{b_B}$$

Соответственно имеем:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q_s}{RT^2} = \frac{d \ln k'}{dT} + \frac{d \ln b_A}{dT} - \frac{d \ln b_B}{dT} = \frac{q}{RT^2} - \frac{\lambda_A}{RT^2} + \frac{\lambda_B}{RT^2}$$

$$q_s = q - \lambda_A + \lambda_B$$

Здесь таким образом наступает *увеличение кажущейся теплоты активации на теплоту адсорбции продукта реакции*. Polanyi (311) уже принимал во внимание то обстоятельство, что десорбция означает затрату энергии, если рассматривать реакцию из газового пространства. Но точный вывод трех рассмотренных случаев принадлежит прежде всего Hinshelwood'у (12 стр. 164).

Увеличение кажущейся теплоты активации при замедлении ясно представляется, например, при гидрировании этилена на меди [Pease и Harris (312)], где теплота активации замедленной реакции составляет — 13,4 кл/кал, а при 100°, где отпадает замедление, всего 12,2 кл/кал и меньше. Измеренные теплоты активации подтверждены, конечно, тем же ограничением, что и в предыдущем случае. Но, как уже было сказано, возможно, что поправка не имеет большого значения; так кажущаяся теплота активации распада аммиака на различных металлах, на которых он протекает отчасти с замедлением, а частью без замедления, не является слишком различной.¹

Pt-W-смесь	Mo	Fe	Ni	W	Pt
35	36	40	40	42	44 кл/кал

[Измерения Hinshelwood'a, Burk'a, Kunsman, Schwab-Schmidt'a, отчасти и средние значения, ср. (294)].

(Возможно, что здесь имеется также компенсация q и λ)

Недавно стал известен пример, подтверждающий непосредственно указанные закономерности, в котором разность между истинной и кажущейся теплотой активации сравнивается с калориметрически измеренной теплотой адсорбции продукта реакции. Здесь одновременно имеется один из редких случаев, когда становится возможным непосредственное и количественное применение измерений адсорбции к каталитической кинетике. Дело идет об уже упомянутом на стр. 143 *разложении спиртов на глиноземе*. Dohse (303), как мы указывали, измерял, с одной стороны, замедленную водяным паром реакцию, а с другой — не замедленную, которая благодаря постоянному удалению водяного пара протекает по нулевому порядку. Ее теплота активации заметно понижена и равна той, которая получается из температурного коэффициента непосредственно наблюдаемой реакции в адсорбционном слое (ср. стр. 143). Поэтому мы с уверенностью можем рассматривать ее как истинную теплоту активации q .

Dohse получил следующие значения:

Субстрат	q_s замедл.	q истин.	Разница
н-пропиловый спирт . .	41	28,5	12,5
изо-пропиловый спирт . .	39	26	13
н-бутиловый спирт . . .	44	28	16
Вторичн. бутиловый спирт .	36	24	12
Третичн. бутил. спирт . . .	—	20	—

Значения последней графы, согласно теории, для всех спиртов должны быть равны *теплоте адсорбции воды на окиси алюминия*. И действительно

¹ Согласно данным Дюлон'a энергия активации разложения аммиака на меди 46 ± 2 кл/кал. [Journ. of Amer. Chem. Soc. 53, 1763 (1931) 5]; что касается же энергии активации разложения аммиака на железе, то согласно последним данным Е. Винтера, она при 500° равна 54 кал. Ztschr. f. phys. Chem. B, Вып. 6 (1931). (Прим. ред.).

измеренные авторами калориметрически значения для λ_{H_2O} лежат между 13 и 16 ккал. Следовательно согласованность с последней графой таблицы настолько хороша, как только можно ожидать в пределах колебания непосредственных измерений адсорбции.

Во всех случаях, где скорость реакции уже не поддается выражению через простые степени концентраций реагирующих веществ, но необходимо применять подробную изотерму Langmuir'a, там уже *нет* такой простой зависимости между температурным коэффициентом и теплотой активации. В то время как в трех рассмотренных простых случаях вместо постоянной k в уравнение Аррениуса можно было подставить также начальную скорость или половинные значения времени при одинаковом начальном давлении (так как первые содержат k , а вторые $1/k$, как единственный зависящий от температуры множитель), то теперь это уже невозможно. Легко убедиться, что для таких случаев как I 1 б, I 2 а или III, полученные таким образом „суммарные теплоты активации“ в действительности должны представлять собой очень сложные и непостоянные выражения, содержащие парциальные давления и коэффициенты адсорбции.

Зато в этих случаях существует возможность посредством точного кинетического измерения определить постоянные k и b отдельно для каждой температуры и таким образом получить в отдельности теплоту активации и теплоту адсорбции (последнюю сразу для активных частей поверхности)! Попытку в этом направлении сделали Cassel и Glückauf (291), вычислив из разложения закиси азота на платине теплоту адсорбции кислородного атома. Однако к сожалению (см. стр. 141) при этой реакции кинетические соотношения еще не вполне однородны.

Понижение теплоты активации

То большое значение, которое энергетические величины представляют для проблемы ускорения реакции, можно показать след. образом:

В уравнении

$$k' = Z \cdot e^{-q/R T}$$

которое вообще дает скорость химической реакции и смысл которого излагался в конце стр. 145, влиянию катализа могут подвергаться прежде всего две величины: Z и q .

Увеличение Z , числа столкновений, посредством адсорбции, конечно, будет означать ускорение реакции в адсорбционном слое. Так, уже со времени Döbereiner'a часто действие катализаторов видели в *уплотнении* субстратов на их поверхности. Но простое соображение, высказанное Rolapui (311), показывает, что это влияние *не* является существенным.

Согласно стр. 133 уплотнение, вызываемое адсорбцией, определяется из уравнения.

$$\frac{N_{\text{але}}}{N_{\text{газ}}} = O \cdot v \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}}$$

При поверхности в 1 см^2 на см^3 и для мономолекулярного слоя, O надо положить равным 10^{-8} (O —есть отношение адсорбционного пространства — поверхность, умноженная на толщину слоя 10^{-8} см — к газовому пространству; оно должно быть отвлеченным числом). Множитель v , как мы видели (стр. 134 и след.), мало изменяется для различных состояний, а следовательно, и для газового состояния, и поэтому его можно положить равным ~ 1 . При теплоте адсорбции в 5 ккал, какую самое большее имеют обыкновенные газы на фарфоре при 900° , получим:

$$\frac{N_{\text{але}}}{N_{\text{газ}}} = 10^{-8} \cdot e^{\frac{5000}{2900}} = 10^{-6,8}.$$

Так как адсорбционное пространство в 10^{-8} раз менее, чем газовое пространство, то поэтому получается $10^{1,2}$ кратное уплотнение. Тримолекулярная реакция, как например, соединение гремучего газа, будет, таким образом, если только принять во внимание число ударов, ускорена в адсорбционном пространстве в $10^{3,4}$ раз. Но опыты Bodenstein'a (313) показывают, однако, что при выбранных условиях ускорение посредством фарфора равно $10^{7,3}$. Простое увеличение числа ударов посредством уплотнения во много раз отстает, следовательно, от каталитического действия. При других реакциях, которые без катализатора вообще заметно не протекают или же протекают при более низких температурах, несоответствие становится еще большим.

Таким образом приходится считать, что катализатор действует путем изменения величин q . Повышению скорости k' соответствует *понижение теплоты активации*. Уменьшение на 30 ккал в нашем примере должно уже повысить значение показательного члена в требуемое число раз.

Ближайшим теперь является вопрос о том, как следует *физически понимать* такое понижение теплоты активации. Прежде всего ясно, что адсорбция *сама по себе* еще не означает активации и что, следовательно, не сама по себе теплота адсорбции служит для возбуждения субстрата. Она будет освобождаться как термометрически измеримая теплота, следовательно адсорбат во всех случаях будет более *бедным энергией*, чем свободный газ (растворенное вещество). Это имеет место также и тогда, когда собственная работа сил адсорбции распределяется на освобождающееся количество теплоты и на повышение 'внутренней энергии' молекул, как это предполагают Taylor и Кистяковский [(263) сравни стр. 134]].

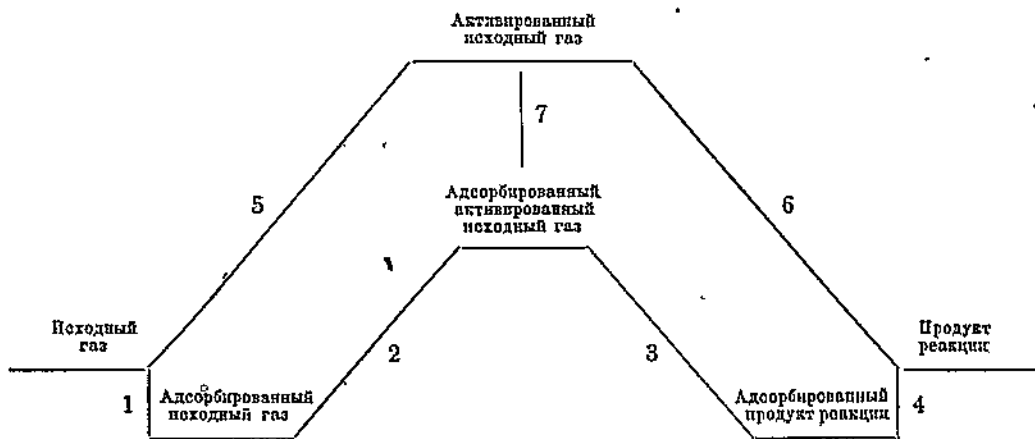


Рис. 31. Схема уровней гетерогенного катализа.

- | | |
|--|---|
| 5—6) Теплота реакции. | 6) Гомогенная теплота активации. |
| 2—3) Теплота реакции в адсорбате. | 8) Истинная гетерогенная теплота активации. |
| 1) Теплота адсорбции исходного газа. | 7) Теплота адсорбции активированного состояния. |
| 4) Теплота адсорбции продукта реакции. | |

И тогда, прежде всего, адсорбированное состояние будет более бедно энергией, и экзотермическая адсорбция совсем не ведет к активации, на что указывает напр. Palmer (314). Наоборот, адсорбция действует так, что адсорбат (по Taylor'у с затратой некоторой части первичной теплоты адсорбции) так изменяется, что в нем может быть достигнуто *новое активированное состояние*, требующее меньшей термической энергии колебания. Этот вывод, который впервые был определенно сделан Polanyi (311), может быть наглядно изображен посредством следующей *схемы уровней энергии*. Эти то энергетические состояния система и должна пройти при гомогенных и гетерогенных реакциях (рис. 31).

Отсюда видно, что теплота активации гомогенной реакции (5) на поверхности понижается до меньшего значения (2) и что это понижение, если пренебречь поправками, вследствие освобождающейся теплоты адсорбции (1) исходного вещества, вызывается в сущности высокой теплотой адсорбции активированного состояния (7). Таким образом возникает следующее представление о действии контакта: энергетическая высота, через которую должна перейти система, понижается в адсорбционном слое, потому что активное состояние является сильно адсорбируемым, и потому в адсорбционном слое оно менее эндотермично, а, следовательно, и чаще может осуществиться. Таким образом не адсорбат активирован, но адсорбат является легко активирующимся и поэтому в равновесии *активируется на больший процент*, чем свободный газ.

Конечно, это является только более строгим выражением того факта, что адсорбция изменяет молекулы. В принципе весь адсорбат лишь тогда активирован, если (2) сделается равным нулю. Следовательно, допущение, что водород на металлах ионизируется [как это доказал Coehn (315)], должно быть выражено таким образом: освобождающаяся энергия при переходе электронов и протонов на поверхность [например, вследствие диссоциирующей силы металла по Schmidt'y (316), Bennewitz'u и Günther'u (317)] настолько велика, что адсорбированный водород с очень незначительной или без всякой затраты энергии почти полностью или полностью распадается на составные части (см. также стр. 156).

Теперь возникает следующий вопрос, *почему активированные молекулы субстрата адсорбируются так сильно*. Ответить на этот вопрос — значит определить характер активного промежуточного состояния гетерогенных каталитических реакций. Сам Polanyi (l. c.) в свое время видел активированное состояние в совершенно отделенных друг от друга *атомах или радикалах*. Их высокую адсорбируемость легко понять вследствие „свободных валентностей“, которыми они обладают [иначе выражаясь: более сильная атомная диссоциация адсорбированных молекул понятна, потому что „свободные“ атомы после того, как они химически свяжутся с адсорбентом (адсорбируются), более бедны энергией, чем в газе].

С помощью грубо вычисленных значений теплот адсорбции атомов Polanyi удалось, например, сделать понятным найденное для диссоциации компонентов гремучего газа на атомы, а вместе с тем и для теплоты активации образования воды (см. выше стр. 150) понижение приблизительно на 30 кал. Вполне ясно, что таким образом должны получаться энергетические эффекты, имеющие *порядок энергии химической связи*. Schwab'y и Pietsch'y (318) удалось на основании этого же принципа объяснить найденную ими для *гетерогенного разложения метана* низкую теплоту активации в 55 ккал., а Taub'ог рассмотрел аналогичным образом *распад молекулы водорода* на платине. Непосредственное экспериментальное подтверждение роли свободных атомов как промежуточных веществ можно вероятно видеть в опытах Кистяковского (319, 226), который измерил ионизационный потенциал адсорбированных металлом газов и нашел для него значения, соответствующие атомам газов.

В последнее время эти представления получили более точную интерпретацию вследствие сведения их к *квантово-механическим представлениям о гомеоплярной химической связи*. Более старое представление Langmuir'a и Lewis-Кногга об этой связи могло выразить ее стехиометрический характер и известные черты ее селективности чисто формально, при чем „валентной черточке“ соответствовала *общая двум атомам пара электронов*, напр., оббегающая вокруг обоих ядер. Однако оставалось совершенно открытым, какой характер носит сила притяжения, которая вызвала существование таких пар. Волновая механика заменяет (см. стр. 129) прежнее круговое движение электронов *волновым процессом*; образование электронной пары означает тогда, что данные колебательные процессы двух атомов между

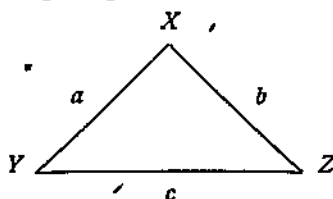
собой вступают в *резонанс*. Благодаря этому возникает определяемое формулами волновой механики силовое действие, которое может, оказаться притяжением или отталкиванием, но которое *существенно отличается* от Coulomb'ских сил притяжения ионов и диполей, *превышая* эти последние.

С помощью этой теории можно, по крайней мере качественно, не только понять гомеоплярную валентность, но также — это нас не интересует — и *интерпретировать теплоту активации* и обсудить ее изменения. Лондон, принимавший существенное участие в развитии этого взгляда, проделал это (320) в первом приближении.

Энергия взаимодействия между двумя атомами на расстоянии a складывается из двух частей: кулоновского члена $A(a)$ и резонансного $\alpha(a)$.

$$W(a) = A(a) \pm \alpha(a).$$

Положительный знак перед α пусть обозначает притяжение вследствие резонанса, а отрицательный — отталкивание. Из обеих возможностей, например, у водорода лишь первая реализуется в устойчивой молекуле. Рассмотрим три атома, которые расположены, например, таким образом:



Энергия их взаимодействия выразится следующим образом:

$$\text{между } X \text{ и } Y: W(a) = A(a) \pm \alpha(a)$$

$$\text{между } X \text{ и } Z: W(b) = B(b) \pm \beta(b)$$

$$\text{между } Y \text{ и } Z: W(c) = C(c) \pm \gamma(c),$$

Однако эти выражения справедливы *лишь* при бесконечном удалении третьего атома. При его приближении энергия взаимодействия будет изменяться характерным, но *не аддитивным образом*, т. е. параллелограмм сил к этим *зависимым* друг от друга силам неприменим. Для *полной энергии взаимодействия* системы возможны следующие значения:

$$W_1 = A + B + C - \alpha - \beta - \gamma$$

$$W_2 = A + B + C + \alpha + \beta + \gamma$$

$$W_3 = A + B + C$$

$$W_4 = A + B + C \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \gamma\alpha}$$

Случай отталкивания W_1 не приводит к образованию молекулы. Случай одновременного притяжения всех трех атомов W_2 запрещен вследствие принципа Pauli; из трех эквивалентно-связанных валентных электронов два должны иметь параллельное направление „спинов“ (собственный магнитный момент), а принцип Pauli говорит, что в одной молекуле не могут существовать два совершенно однородных электрона с одинаковой связью и с одинаковым спином. Этот принцип содержит в себе, таким образом, химическое понятие об *ограниченности числа валентностей*; XY должна быть насыщенная молекула, которая не может больше связать Z ; существование H_3 невозможно.

Свойства трех атомов в нашем примере выражаются следовательно посредством W_3 и W_4 , а именно всегда более низким (более бедным энергией) из двух состояний. Выражение, стоящее под корнем в W_4 , содержит при этом *резонансную энергию*. Мы можем посредством постановки функций α, β, γ приблизительно выразить изменение энергии при

приближении атома Z к молекуле XY . В результате при этом получается, что при приближении сначала *ослабляется* связь между X и Y и при этом Z *отталкивается*.

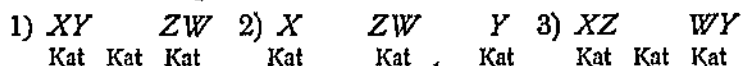
Если реакция $XY + Z = YZ + X$ экзотермическая, то тогда при большем приближении происходит наконец *притяжение* Z и *отталкивание* X . Энергия проходит таким образом через *потенциальный барьер* и система должна сначала получить эту максимальную энергию, и лишь после того атомы смогут сблизиться на такое расстояние, когда начинается уже притяжение. Этот энергетический барьер, следовательно, играет ту же роль, что и теплота активации.

Для обсуждения действительных химических реакций важны следующие свойства энергетического барьера: в случае если происходит приближение Z в направлении $Z \rightarrow \frac{X}{Y}$, то его высота является наибольшей;

если же Z приближается в направлении линии соединения атомов в молекуле $Z \rightarrow Y-X$, то величина энергетического барьера почти равна нулю, так как тогда резонансный эффект и кулоновские силы как раз компенсируются. Во всяком случае энергия активации тогда меньше, чем $1/7$ работы расщепления молекулы XY . Поэтому при реакциях между молекулами и свободными атомами чаще всего встречается последний случай, и таким образом понятно, что такие реакции (достаточно вспомнить об отдельных звеньях цепных реакций см. стр. 27 и др.) возможны без значительной теплоты активации.

Совсем иное будет при реакции между молекулами, напр., $XY + ZW = XW + ZY$. Здесь очевидно Z и W не могут одновременно приблизиться к соединительной линии XY , вдоль которой отсутствует энергетический барьер, так что без энергии активации обойтись уже нельзя. Наиболее благоприятным является такое расположение атомов, когда сначала образуется молекула YZ при одновременном отщеплении X и W . Для этого, хотя и не нужно особой теплоты активации, но в общем все же в качестве таковой необходима работа разделения первоначальных молекул XY и ZW , уменьшенная приблизительно на энергию соединения YZ . XW образуется тогда без теплоты активации.

Этими рассуждениями, которые содержат физическое толкование теплоты активации *в смысле диссоциации на атомы*, воспользовался затем Rolapui (321) специально, чтобы сделать понятным понижение теплоты активации посредством контактного катализа. По его мнению это возможно, если катализатор отчасти уменьшает у сближающихся молекул энергию, необходимую для преодоления их собственной связи; следовательно, содействует увеличению расстояний между их атомами, то есть растягивает (деформирует) молекулы или, в предельном случае, расщепляет их. Это должно происходить посредством адсорбции. Таким образом адсорбционную реакцию молекулы XY на двух атомах катализатора Kat_2 необходимо представлять как гомеоплярную реакцию, иначе значение теплоты адсорбции особенно на металлах были бы непонятны (см. стр. 136). Отсюда последовательность, в которой реакция протекает, будет такова:

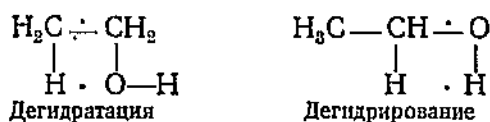


Ослабление связи в одной (или в обеих) исходных молекулах происходит таким образом благодаря тому, что образуется атомное соединение с катализатором. Вследствие этого система 1, которая обладала бы некоторой теплотой активации, превращается в систему 2, которая, как мы уже видели, не требует теплоты активации. Возникает только вопрос, не обладает ли образование самого поверхностного соединения 2 некоторой теплотой активации. Но если оба атома катализатора, которые дей-

ствуют совместно, рассматривать каждый в отдельности как свободные атомы (то есть если их собственное взаимодействие ослаблять не требуется, так как они обладают „свободными валентностями“), то и эта реакция также относится к атомным реакциям, не требующим преодоления энергетического барьера. Самое большее, для чего может теперь потребоваться поглощение энергии — это для десорбции готовых молекул из 3; однако, как легко видеть, эта энергия незначительна (см. например для водорода при разложении аммиака стр. 148). В общем следовательно в качестве теплоты активации надо сообщить *энергию разложения исходной молекулы, уменьшенную на энергию соединения атомов или радикалов с катализатором*. Из сравнения с выводами стр. 151 видно, что этот результат волновой механики означает полное подтверждение высказанных Polanyi уже раньше взглядов.

Во многих случаях однако энергии адсорбции активного состояния, или же энергии соединения отщепляемых частей с контактом не достаточно для полного разложения исходных веществ. Тогда кроме этого необходимо еще затратить дополнительную работу активации. В этом случае субстрат не диссоциирован, а только ослаблены его связи, т. е. произошла деформация. Таким образом представление, которое сначала имело место лишь для полной диссоциации, непрерывно переходит в представление о деформации адсорбата, которое в очень общем виде предполагал Raschig (322) еще в 1906 г. и на котором позднее настаивали, например, Böseker [(323); см. также стр. 48 и след.], исходя из представлений органической химии, и Bodenstein (324) на основании физико-химических соображений.

Обсуждение материала органической химии по вопросу о каталитическом гидрировании и дегидрировании, с точки зрения очень близкой к вышеуказанной, оказалось очень плодотворным в руках Баландина (325, 326). К постулату, что связь между атомами разрывается, если они притягиваются двумя различными атомами катализатора, Баландин присоединяет еще один: между атомами, которые связаны с одним и тем же атомом катализатора, замыкается связь. Например, дегидрогенизация и дегидратация спирта, которые на многих окислах протекают на ряду друг с другом, должны быть представлены следующей схемой:



Если точки обозначают адсорбирующие атомы катализатора, то ясно, что на основании обоих постулатов в первом случае должны получиться этилен и вода, во втором — альдегид и водород. Согласно этому взгляду

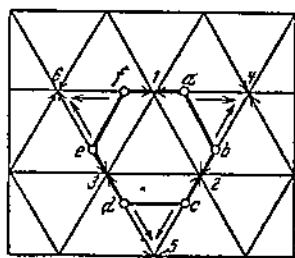


Рис. 32. Дегидрогенизация на секстехе по Баландину.

катализ осуществляется вследствие *геометрически обусловленных взаимодействий* различных центров. Отсюда название *мультиплетной гипотезы*. Подобные взгляды еще раньше высказал Birk (327) под названием *многократной адсорбции* (multiple Adsorption).

Баландин идет еще дальше и обсуждает таким же образом *дегидрирование гидроароматических колец*, при чем он шестичленное кольцо располагает на октаэдрической поверхности кубической плоско-центрированной металлической решетки, дающей правильные атомные треуголь-

ники, как это видно из рис. 32.

Три атома платины 1, 2, 3 растягивают связи лежащих между ними С-атомов, в то время как три атома платины 4, 5 и 6 попарно притяги-

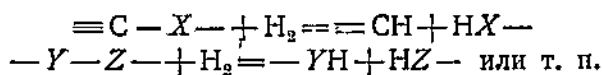
вают и соединяют ближайшие к ним Н-атомы. Эта „секстетная“ модель приводит к требованию, чтобы, как это и было найдено, способностью дегидрировать обладали бы только кубически плоско-центрированные металлы и что их постоянная решетка должна лежать между двумя пределами. Действительно, гидрирование возможно при постоянных решетках между 1,397 Å (Pd) и 1,237 Å (Ni), в то время как находящиеся хотя бы немного вне этих границ металлы (Sn 1,40 Å) являются не активными. Во всяком случае нужно выждать, не слишком ли далеко зашли эти специализированные геометрические представления.

Для процессов при одной С—С-связи этот взгляд повидимому можно считать вполне установленным, как это вытекает, например, из того факта, что теплота активации зависит только от катализатора, но не от субстрата, как это видно из следующей таблицы (328):

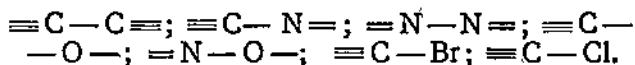
Теплоты активации в ккал/моль

Дегидро- генизация	Пипери- дин	Цикло- гексан	Дека- лин
на Pd	16,3	15,3	—
„ Ni	—	9,7	10
„ Pt	19,9	18,0	18,9

Но особенно ясное подтверждение того, что активация происходит посредством теплоты адсорбции активного состояния, дают происходящие при гидрировании реакции расщепления типа:



Посредством исследования продуктов расщепления при гидрировании таких соединений, которые содержат несколько таких способных к расщеплению связей в молекуле, можно вывести кинетический ряд последовательной легкости разрыва соответствующих связей. Рассмотрение богатого материала из книги Сабатье (329) приводит Баландина (326) к результату, что эта последовательность действительно однозначна, а именно скорость разложения возрастает в следующем порядке:



Уже тот факт, что „прочность“ по отношению к гидрированию связанных с С атомов проявляет ту же самую последовательность, что и для связанных с N, дает возможность заключить о некотором аддитивном влиянии составляющих.

Баландину удалось доказать, что в таком же порядке падает энергия диссоциации разрывающейся связи, уменьшенная на теплоту адсорбции отрывающихся частей, вычисленную из теплоты образования галогидных соединений никеля, окиси нитрида и карбида никеля, т. е. теоретически, согласно нашим представлениям, вычисленная теплота активации реакций падает в том же порядке. Этим показано, что каталитическая теплота активации действительно может быть удовлетворительно истолкована посредством введенных составных частей.

Нужно упомянуть еще об одной заслуживающей внимания точке зрения совершенно иного рода. Бросается в глаза, что те металлы, которые

способны к многосторонней каталитической деятельности, в периодической системе располагаются в довольно ограниченной области последних групп; сюда относятся, например, все элементы групп платины и железа. Это — [Мережковский (330)] преимущественно металлы с *переменной валентностью*, то есть с менее резко разграниченными *электронными подгруппами*. Особенно металлы восьмой группы обладают *невыполне законченной оболочкой*. Так же среди соединений каталитически активными являются преимущественно окрашенные, которые содержат слабо связанные валентные электроны [см. напр. Рогинский и Schulz (331) или Schwab и Schultes (232)]. Хотя подразделение электронов на подгруппы относится собственно к изолированным атомам, но все же вместе с V. M. Goldschmidt (333) и A. S. Russell'em (334) можно представлять, что так же и их решетки обладают „М-дефектом“ или „электронным голодом“; т. е. они имеют особое стремление посредством отдельных электронов внутренних оболочек, которые еще не перешли в „электронный газ“ твердых металлов, вступать в резонансные отношения с адсорбированными атомами, иными словами, связывать их гомеополлярно.

Таким образом это замечательное избирательное правило катализаторов вызывает необходимость предполагать, что активация связана с гомеополлярной адсорбцией. Тогда вышеупомянутый параметр решетки (см. стр. 154) не был бы единственным параметром для каталитического действия.

Особенного рассмотрения в отношении его состояния на поверхности требует также и водород. Мы уже видели, что измерения ионизационного потенциала адсорбированного водорода (см. 151) указывают на то, что он находится в *виде атомов*. Мы видели выше (стр. 123), что метод электронной интерференции показал, что водород находится в определенных точках двумерной плоской решетки. И то и другое согласуется с требованием, что он химически связан с атомами поверхности, хотя такая связь и не исключает перескок его от атома к атому, т. е. „плавление“ кристалла адсорбата (Germer, стр. 137).

С другой стороны, имеются важные причины считать, что водород в металлах находится в *виде ионов*. Мы уже указывали на то (стр. 000), что Bennewitz и Günter (317) сделали это вероятным, а O. Schmidt (316) отсюда вывел заключения о роли ионов в каталитическом гидрировании.

Более новые изящные опыты Соепп'a (315) дали прямое *доказательство существования протонов* в палладии. При прохождении тока через металл, растворенный водород испытывает электролитическое перемещение по направлению к катоду, которое при присоединении некоторого напряжения измеряется перемещением электрохимического водородного потенциала в проволоке, посредством смещения области повышенного сопротивления и, наконец, посредством перемещения области, дающей с воздухом H_2O_2 , что обнаруживается фотографически.

Таким образом, существует повидимому *противоречие* между двумя экспериментальными данными. Однако возможно, что оно лишь кажущееся. А именно, если водород растворен в металле в виде протонов и электронов, то конечно протоны будут вести себя по отношению к своей среде как положительные ионы.

Но с другой стороны, они окружены таким избытком электронов металла, что они снаружи, то есть при освобождении посредством электронных ударов (Кистяковский) или *при поверхностных реакциях* (Rolauy), должны действовать как связанные с электронами протоны, т. е. подобно атомам. Этим самым вопрос о том, происходит ли активация водорода вследствие того, что он заряжается, или что он связывается с катализатором, разрешится может быть в том смысле, что это две стороны одного и того же явления.

Промежуточные соединения

Как уже указывалось (стр. 136), допущение о том, что адсорбция является промежуточной ступенью катализа, существенно не отличается от допущения об образовании химического промежуточного соединения. После того как мы более точно познакомились с химическим характером действия адсорбции, эта тождественность стала еще яснее. Можно ли при этом выделить и изучить само по себе нестехиометрическое промежуточное соединение, — зависит от того, обладает ли оно в условиях катализа необходимой продолжительностью существования и покрывается ли при адсорбции достаточно большая часть поверхности. Во всяком случае, во многих случаях было возможно исследовать субстраты в связанном состоянии.

Довольно непосредственным является, например, выяснение той роли, которую играет адсорбированный водород на железе и никеле при синтезе аммиака, как это удалось показать Rupp'y (259).

Плоская решетка адсорбированного водорода, которую можно было обнаружить посредством *электронной интерференции*, исчезает, если к катализатору подведен азот, в то время как азот не изменяет лишнего газа, катализатора. Отсюда можно заключить об образовании (не адсорбированного в виде решетки) аммиака. *Связь водорода с железом*, являющимся преимущественным катализатором для аммиака, была исследована непосредственно Frankenburger'ом и Maughofer'ом (335) еще другим путем. Они испаряли железную проволоку в водороде и нашли, что при этом связывается водород. Рост кристаллов осадившегося на стенках железа затрудняется с возрастанием количества поглощенного водорода, откуда следует заключить о поверхностной адсорбции. То как можно воспрепятствовать этой рекристаллизации, будет нас интересоваться еще и в другом отношении, в связи со смешанными катализаторами. Во всяком случае этим было доказано, что между атомами железа, находящимися в особом состоянии, и водородом действуют валентные силы.

Mittasch и Frankenburger (336) поставили аналогичный опыт и с азотом, однако последний в тех же условиях эксперимента сначала не вступал в соединение (согласно персональному любезному сообщению теперь установлено, что азот также связывается с атомами железа).¹

Играют ли получающиеся таким путем адсорбционные соединения некоторую роль и в протекающих при более высоких температурах технических синтезах, пока еще сказать трудно; во всяком случае посредством этих превосходных опытов удалось дать прямое доказательство, что в этом частном случае нам приходится считаться с силами связи между катализатором и субстратом.

Наоборот для разложения аммиака на железе [Mittasch, Kuss и Emert (337)] удалось доказать, что в качестве промежуточного соединения играет роль определенно нитрид железа. Было непосредственно измерено разложение последнего и выяснено, что скорость его разложения равна скорости разложения аммиака.

Упомянем еще об одном случае, в котором было обнаружено промежуточное соединение — это разложение перекиси водорода в растворе в присутствии серебра, изученное Wiegell (338). Ему удалось показать, что коллоидное серебро в водном растворе H_2O_2 растворимо. Количество растворимого серебра дается произведением растворимости:

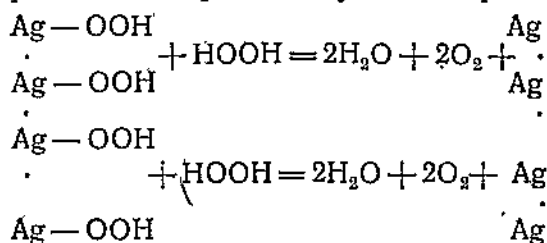
$$(Ag) \cdot (OOH) = \text{const.}^2$$

Стоит только превысить это значение, как $AgOOH$ выпадает в осадок, адсорбированная частичками серебра; таким образом как промежуточная

¹ См. также A. Silvert, Ztschr. f. phys. Chemie A. 155, 299 (1931), а также Frankenburger'а — К современному состоянию теории аммиачного катализа. Ztschr. f. Eleckt. 39, 1, 45 (1933).

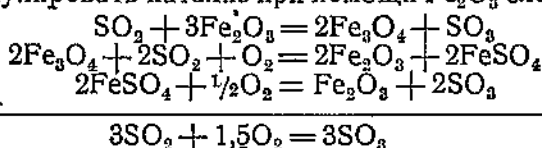
² Поэтому щелочь уменьшает растворимость.

ступень на поверхности образуется гидратизированная перекись серебра. Она реагирует с перекисью водорода следующим образом:



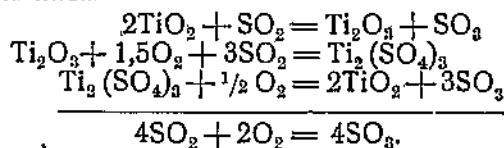
Связанный с AgOOH слой серебра остается таким образом на катализаторе. Что это объяснение является правильным, вытекает из того, что, во первых, предельная концентрация катализа определяется произведением растворимости, и во вторых, из того, что частички серебра во время катализа изменяют свою окраску в синюю вследствие своего роста.

Хорошо известным примером каталитических реакций, основанных на промежуточных соединениях, является контактное образование серной кислоты в присутствии окисных соединений, при котором адсорбционные соединения можно отождествить с хорошо известными соединениями, которые можно выделить. Таким образом, присоединяясь к мнению Неймана¹ (279), можно формулировать катализ при помощи Fe_2O_3 следующим образом:



FeSO_4 , как промежуточную ступень можно обнаружить непосредственно.

Или катализ титаном



Здесь также можно обнаружить $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. Характерно, что эти каталитические реакции начинают протекать лишь при таких температурах, при которых давление диссоциации SO_3 у промежуточных соединений, согласно третьему уравнению, достигает одной атмосферы.² Обычно адсорбированный SO_3 действует замедляюще.

Другие механизмы катализа

На этом мы заканчиваем обзор таких действий катализаторов, которые основываются на понижении теплоты активации. На ряду с этим конечно так же возможно, что постоянная Z в уравнении на стр. 149 испытывает влияние присутствия твердой стенки. Увеличение Z ведет конечно к катализу; однако, как было уже показано, те большие ускорения, которые наблюдаются на опыте, несомненно не могут осуществляться этим путем (см. стр. 149 и след.).

Вероятность реакции при ударе без изменения требуемой энергии может повыситься вследствие того, что катализатор способствует столкновению молекул их реакционно способными частями.

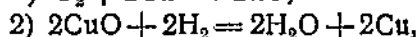
¹ Формулировка Неймана здесь дана упрощенной и сокращенной.

² Сам Нейман в дальнейших своих работах, рассматривая катализ SO_2 на окиси титана, вынужден был признать, что: „этот пример ясно показывает, что диссоциационное давление сульфатов не является единственным и безоговорочным показателем пригодности катализатора“ — Zeitschr. für Electr. (1931). (Прим. ред.).

Такого эффекта, конечно, следует ожидать, так как адсорбция производит ориентирующее действие. Гомеополлярные адсорбционные силы могут действовать лишь на определенное место молекулы. Ориентировка благодаря адсорбции доказывается, например, тем фактом, что все спирты обнаруживают одну и ту же теплоту активации [для реакций дегидрогенизации см. Palmer и Constable (339), для дегидратации см. таблицу на стр. 148 Dohse]. Кроме того имеется много непосредственных рентгенографических и других данных, подтверждающих этот факт.

Такая ориентировка может ускорять реакции, если она увеличивает число благоприятных ударов; но она может так же действовать и замедляющим образом, если она направляет чувствительные места молекул как раз к поверхности катализатора и таким образом их блокирует. Kruyt (340) наблюдал и тот и другой случай для реакций органических молекул на угле. Однако изменение скоростей реакции под влиянием этого фактора никогда не бывает столь значительным, как при активации посредством контакта.

Напротив возможно значительное ускорение вследствие такой ориентировки, когда задержка реакции заключается не в высокой энергии активации, а в недостатке зародышей вновь образующейся фазы. В таком случае ориентированная адсорбция на постороннем веществе может вызывать образование зародыша и таким образом, создавая пересыщение, дать возможность осуществления реакции. Мы еще познакомимся с этим механизмом при реакциях, в результате которых образуются твердые фазы (см. стр. 198). Однако, по такому же механизму может ускоряться также и реакция между газами, а именно тогда, когда эта последняя проходит через промежуточную стадию, при которой образуется новая фаза. Так, например, Окаяма (341) рассматривает катализ гремучего газа медью. Он считает, что данная реакция протекает через следующие стадии:



а рассмотрение положения равновесия показывает, что по крайней мере первая из обеих реакций вероятно совершенно не происходит в отсутствие зародышей окиси меди. Это соответствует тому факту, что весь катализ целиком происходит только на пограничной линии Cu/CuO (ср. стр. 144—145). Однако, возможно конечно также и понижение теплоты активации этой линией. (Об этом ср. стр. 198).

Другой способ, каким твердая стенка может увеличивать скорость, мы уже рассмотрели в другом месте (стр. 39 и сл.). Дело в том, что она может действовать как *третье тело* при реакциях, которые вследствие необходимости отвода энергии, по Frank'u и Born'u (18), могут происходить только при *тройном ударе*. Так, например, рекомбинация водородных атомов [Vonhoeff (76)] ускоряется стенками различной химической природы.

Позднее мы снова встретимся с многочисленными другими случаями этого рода, которых мы уже касались при цепных реакциях (стр. 190).

Naber (342) указал на то, что сильное взаимное *сближение* молекул в адсорбционном слое согласно квантовой механике возможно представляет собой момент, в котором при незначительных расстояниях легче осуществляются резонансные взаимодействия между молекулами. Таким образом на поверхности энергия вероятно легче может переходить от одной молекулы к другой и, следовательно, давать на поверхности энергетические цепи (см. стр. 12 и 26). Катализ здесь происходит потому, что для отдельных звеньев таких энергетических цепей преодолевается взаимное сталкивание молекул, то есть по рассмотренному уже механизму активации посредством адсорбции. Но существуют ли вообще цепные реакции на поверхности—это еще вопрос, который будет рассмотрен отдельно (стр. 188 и сл.)

Упомянем лишь вкратце, поскольку это еще не было подвергнуто экспериментальному исследованию и вообще трудно поддается проверке, еще об одной возможности катализа, которая также выведена из волновой механики и вносит в вопрос совершенно новый момент. А именно, согласно волновой механике сопоставленная с приближенным атомом система вовсе не должна обязательно переходить через описанный на стр. 153 энергетический барьер; она может пройти сквозь него, если он узок (в Å) и особенно если за ним находится состояние с такой же или близкой энергией, как и перед ним, или, как выражается Frank, пройти сквозь гору по туннелю вместо того, чтобы перевалить через нее. (Процесс аналогичен проникновению полностью отраженного луча в самый верхний тонкий слой отражающей среды). Таким образом, например, α -частицы могут покидать ядро радиоактивных атомов, несмотря на то, что их там удерживает высокий энергетический барьер.

Вопи и Frank (343) применили эту точку зрения к катализу. В своих рассуждениях они исходят из того, что в принципе совершенно не надо затрачивать никакой энергии активации, если только молекулы настолько долгое время остаются рядом, что может проявиться вероятность прохода через туннель. Приближенное вычисление на примере: $N_2 + 2H_2 = N_2H_4$ (как модели синтеза аммиака) показывает, что можно с уверенностью ожидать перехода без активации, если молекулы в продолжение одной секунды остаются рядом. Тогда роль адсорбента просто заключалась бы в том, чтобы посредством адсорбции гарантировать эту продолжительность соприкосновения.

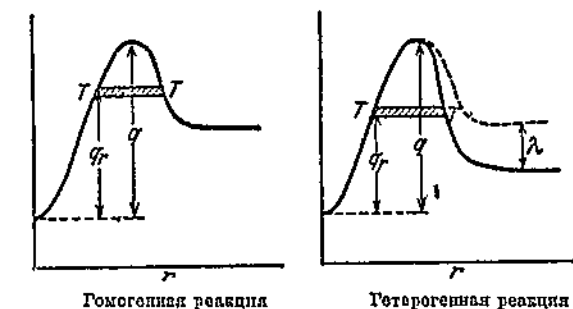


Рис. 33. Понижение затрачиваемой части q_a теплоты активации вследствие теплоты адсорбции (λ) продукта реакции, по Рогинскому и Розенкевичу.

На основании аналогичных предположений Рогинский и Розенкевич (344) приписывают контакту еще и другую роль: если готовые продукты реакции обладают большой теплотой адсорбции, то адсорбированный продукт реакции является более устойчивой системой, чем в газовой фазе. Таким образом „энергетическая гора“, вместо формы I на рис. 33, может принять форму II, благодаря чему понижается высота туннеля T одинаковой длины и вместе с тем и та теплота активации q_a , которую еще нужно затратить. Мы еще вернемся к этой работе, в связи с другими вопросами (см. стр. 176).

Оставим пока в стороне вопрос о том, приобретут ли когда-нибудь эти новейшие теории такое значение, что на них будет базироваться учение о катализе.

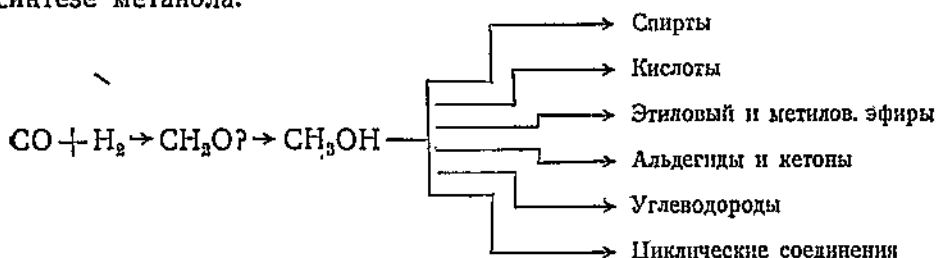
Избирательный катализ

Облегчение активации посредством адсорбции во всех обычных случаях дает нам объяснение каталитического ускорения. Но оно не объясняет того явления, что определенный катализатор из различных возможных реакций одного и того же субстрата при известных условиях ускоряет одну лишь реакцию, в то время как другой катализатор ускоряет другую реакцию. Это явление оказалось очень важным при изучении свойств каталитических поверхностей. К тому же этот комплекс явлений обладает таким колоссальным значением для техники катализа, что уже по одной этой причине заслуживает особого интереса.

Прежде всего ясно, что для процессов, достигающих устойчивого

равновесия, невозможно селективное воздействие катализатора на это равновесие (ср. стр. 13). Например, при 1500° из аммиака и кислорода всегда получается азот и вода, совершенно независимо от того, какими контактными веществами пользовались для реакции, так как при этой температуре устанавливались наиболее устойчивые состояния. Наоборот, при более низких температурах, как мы увидим, отдельные составляющие этот процесс реакции ускоряются сильнее, чем другие. Тогда процесс либо останавливается при некотором метастабильном равновесии, либо же, вследствие преждевременного прекращения процесса (большая скорость пропускания при динамическом методе), он вообще не достигает равновесия, а достигает лишь более или менее случайного промежуточного состояния. В этом случае концентрация, например, окиси азота зависит от характерного для каждого катализатора отношения ускорений. Особенно ясно этот вопрос был разобран Светославским (345).

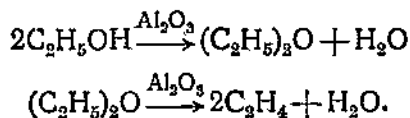
Целесообразно вместе с Mittasch'ем (346) различать два различных рода избирательности: с одной стороны, катализатор может избирательно ускорять одну или несколько реакций, как в только что приведенном примере. Во-вторых, и эти случаи теоретически важны, дело может идти о выборе одной реакции из группы параллельных реакций, как это происходит при дегидрогенизации и дегидратации алкогелей. В более сложных системах возможно и то и другое действие катализаторов. Так Mittasch (346) дает следующую схему образования органических соединений из водяного газа при синтезе метанола.



Катализатор либо ускоряет реакцию, ведущую к образованию метанола, и подавляет последующие реакции (такое действие оказывает, например, окись цинка), либо же он ускоряет также ту или другую из этих последующих реакций. Последнего можно достигнуть в особенности применяя смешанные катализаторы. Так, прибавление окиси хрома, а также щелочей проводит реакцию в направлении образования более высоких алкогелей, а окись железа наоборот — в направлении CH_4 и высших углеводородов („Синтетический бензин“). Сера задерживает это действие железа [Mittasch (347)].

Последовательные реакции

В качестве важного примера рассмотрим *дегидратацию алкогеля на окиси алюминия*. Как промежуточный продукт здесь образуется эфир по схеме:



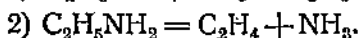
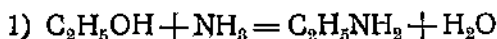
Это ясно видно из рассмотрения выходов эфира и этилена, получаемых при различных скоростях пропускания (т. е. при различной длительности действия контакта). Соответствующие данные, полученные Alvalado (348), изображены на рис. 34.

Ясно видно, что до 300°, когда эфир больше не разлагается, количества получаемого этилена остаются малыми. Но при 354° при времени

более получаса эфир заметно разлагается, и в той же мере повышается количество этилена, который, следовательно, образуется из эфира.

Точно так же обстоит дело и при синтезе этиламина из алкоголя и аммиака на глиноземе, изученном Dorell'ем (349).

Реакция протекает по следующей схеме:



Этиламин здесь играет совершенно такую же роль, как эфир в предыдущем примере; он является промежуточным продуктом дегидратации. Здесь также существует область, в которой при увеличении скорости пропускания, то есть при уменьшении длительности контакта, выход этиламина повышается, совершенно противоположно тому, что наблюдается при просто протекающих реакциях.

Вероятно, что это преобладание реакции I основано на сильной адсорбции аммиака (которая была установлена), которая повидимому замедляет реакцию II вытесняя реагирующие продукты. Кинетические измерения дают возможность это проверить. Точкой зрения „частичного отравления“ одной из реакций мы еще займемся.

Сожигание аммиака в окись азота на контактах вследствие большого тех-

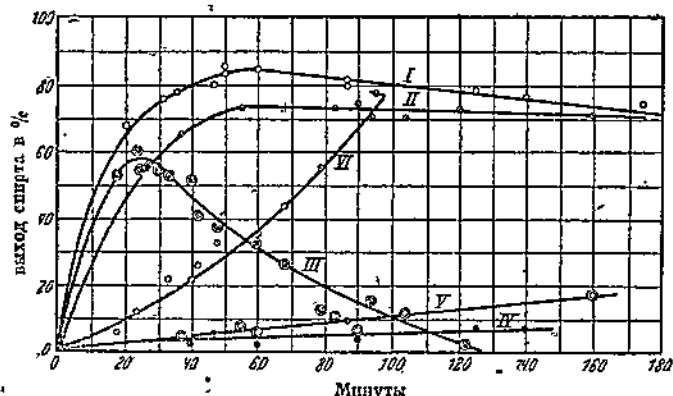


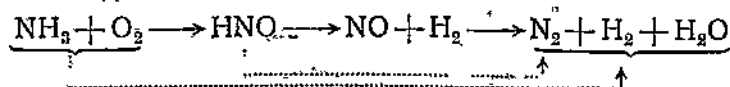
Рис. 34. Эфир как промежуточный продукт дегидратации спирта на глиноземе по Alvarado.

I эфир 268°, II эфир 300°, III эфир 354°, IV этилен 268°, V этилен 300°, VI этилен 354°.

нежелательном направлении исходное вещество, а именно аммиак — на азот и водород, равно как и предыдущие NO промежуточные продукты.

В схеме Bodenstein'a и Andrussow'a (351) главным из таких промежуточных соединений является HNO (нитроксил), который может либо, как уже было сказано, распадаться подобно окиси азота, что ведет к нежелательным продуктам, либо, что является целью проведения процесса, давать окись азота.

Схема имеет вид:



(Пунктирные стрелки означают самопроизвольные гомогенные, а сплошные стрелки — гетерогенные каталитические реакции).

Таким образом, мы уже здесь видим избирательность между параллельно направленными реакциями.

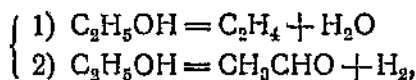
Главным возражением против этой схемы до сих пор было то, что распад предлагаемого соединения HNO на N₂O и воду, отсутствует, хотя его и следовало бы ожидать. Поэтому ряд авторов [Partington (352), Raschig-

(353)] предлагают считать промежуточной ступенью NH. Однако в последнее время Nagel'ю (354) удалось на содержащих MnO_2 контактах получить в большом количестве N_2O . Выход окиси азота обладает кроме само собой понятной нижней температурной границы также и верхней, так как свыше 600—700° избирательность катализатора исчезает, поскольку при любой скорости тока он начинает ускорять также и нежелательные реакции, доводя их до достижения равновесия.¹

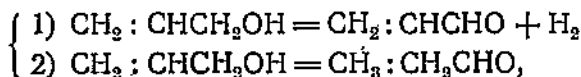
Побочные реакции

Мы теперь переходим к случаям, в которых катализатор должен выбирать между двумя возможными реакциями одного и того же субстрата. Эти явления в общем кинетически являются более ясными и поэтому особенно ценны для исследования структуры действующих частей поверхности.

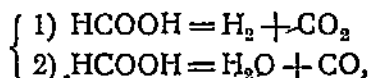
Такие реакции, как например



или



или



протекают параллельно на одной и той же поверхности; как предельный случай имеем, что катализатор отдает предпочтение одной из них. Так, по Sabatier (329), металлы, например, медь, ускоряют почти исключительно образование *альдегида*, а глинозем наоборот—только образование *этилена из алкоголя*, в то время как окиси, особенно TiO_2 и ZnO , ускоряют обе реакции.

Муравьиная кислота распадается на стекле по реакции первого порядка в обоих вышеуказанных направлениях [Hinschelwood, Hartley и Torley (355)]. При 280° обе скорости равны между собой, однако, теплоты активации отличаются на 12 кг/кал (28 и соответственно 16 кг/кал).

Если бы в обеих реакциях участвовали одни и те же адсорбированные молекулы (участие λ и q_s было бы также идентичным), то этот результат был бы непонятен, так как согласно

$$k' = \text{const} \cdot e^{-q/RT}$$

скорости должны были относиться как $e^{-12000/2.553} = 1:340$, вместо того чтобы быть равными.

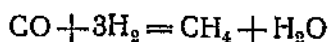
Таким образом кроме закона Аррениуса необходима *дополнительная гипотеза*. Можно было бы допустить, что помимо энергетических условий для перегруппировки адсорбата в конечное состояние продуктов реакции необходимо еще и второе условие. В качестве такого условия можно было бы выставить предположение, что промежуточное соединение проходит через различные фазы, т. е. различные пространственные расположения составляющих его атомов. Получающийся результат можно было бы объяснить тем, что конфигурация, ведущая к выделению CO, наступит

¹ Относительно верхнего температурного предела образования окиси азота, можно с уверенностью сказать, что он во всяком случае лежит значительно выше 700°, и выхода в аппаратах Парсонса, работающих при 900° и выше, сохраняют свою высоту при весьма больших линейных скоростях газового потока. [См. И. М. Либинсон. Журн. Химич. пром. № 4, 345 (1931) и И. Е. Ададуров, журн. Химич. пром. № 2, стр. 37 (1933). К теории каталитического окисления аммиака на платиновой сетке]. (Прим. ред.).

пает реже, чем конфигурация, ведущая к выделению CO_2 [Hinshelwood (12, стр. 171)]. Второй упомянутый случай *дегидрогенизации* или *изомеризации аллилового спирта* [Constable (356)] может быть объяснен подобным же образом.

Однако, в отношении разложения этилового спирта имеется ряд опытов, которые говорят повидимому за более простое и более общеприменимое объяснение, которое на основании наших современных представлений является более понятным. Так, Adkins и Lazier (357) нашли для окиси цинка, Bischoff и Adkins (358), так же как и Adkins и Millington (359) для окиси титана, что отношение дегидратации к дегидрогенизации, т. е. $\text{C}_2\text{H}_5/\text{H}_2$, очень сильно зависит от *условий получения катализаторов*. Cremer (360) нашла то же самое для *окислов редких земель*, хотя там даже теплоты активации обеих реакций очень близки между собой. Трудно представить себе, как предварительная обработка контакта могла бы повлиять на скорости различных направлений распада одинаковым образом адсорбированных молекул.

Еще более ясны результаты Hoover и Rideal (243) с *окисью тория*, которая так же катализирует обе реакции. При почти одинаковых скоростях обе реакции не только имеют различные температурные коэффициенты, но кроме того наблюдается *селективное отравление*. Вода, ацетальдегид и хлороформ отравляют дегидратацию, не затрагивая дегидрирования. Как мы увидим в следующем параграфе (стр. 172 и след.), отравление заключается в вытеснении субстрата с поверхности. Но поскольку субстрат вытесняется избирательно в отношении одной реакции, то следует заключить, что обе реакции протекают на различных частях поверхности. Отсюда становится понятной и зависимость избирательности от предшествовавшей обработки катализатора. С этим вполне согласуются опыты, которые проделали Hoover и Rideal для одной и той же реакции и с одним и тем же контактным препаратом при малых давлениях. При этом соотношение смещается в сторону образования этилена. Объяснение заключается в том, что эта реакция испытывает замедление вследствие вытеснения исходных веществ продуктами реакции. Мы видели уже у Dohse (стр. 143), что вода производит аналогичное действие; на Th_2O_3 правда не установлено не замедляет ли кроме того реакцию и этилен. При уменьшении давления замедляющая реакцию адсорбция образующихся веществ снижается, однако это проявляется кинетически только на той поверхности, которая катализирует и замедленную реакцию. За это объяснение говорит также и то, что кажущаяся теплота активации при уменьшенных давлениях понижается вследствие того, что это влияние (см. стр. 147) уменьшается. Эту точку зрения повидимому можно обобщить [ср. Taylor (280)] и объяснить избирательную активность катализатора или частей его поверхности вообще избирательной адсорбцией из газовых смесей, тем более, что такую избирательную адсорбцию на отдельных частях мы уже знаем для простых реакций (стр. 143). Тот факт, например, что реакция:



на никеле протекает гладко, а на меди совсем не протекает, получает хорошее объяснение с той точки зрения, что CO , как известно, сильно адсорбируется медью и таким образом отравляет последнюю.

Эта точка зрения пригодна так же и для избирательности в последовательных реакциях; защитное отравление может стабилизировать промежуточный продукт [например, Armstrong и Hilditch (361)]. Это действие мы предполагали уже у этиламина (стр. 169). Другим случаем особенно ясным является действие серы на смешанные метанольные контакты, о которых мы говорили выше (стр. 169); здесь отравляется только часть поверхности, состоящая из Fe_2O_3 , а не из ZnO .

Sabatier (362) и Hara (363) подчеркивают, что в органической химии в случаях сильно выраженной специфичности особенно эвристически полезным является допущение определенных промежуточных соединений. По существу это означает не что иное, как то, что при этом вместо избирательной адсорбции данный автор рассматривает частный случай каталитически действующей адсорбции посредством химических сил.

Отравление

Мы только что применили отравление как метод изучения структуры поверхности. Под отравлением понимают все те явления, при которых присутствие какого-нибудь вещества в системе вызывает уменьшение скорости каталитической реакции. Таким образом отравление мы можем рассматривать как отрицательный катализ, что оправдывается также и тем, что часто уже очень незначительные количества яда производят сильное действие. Но все же это явление мы рассмотрим здесь потому, что под отрицательным гетерогенным катализом (см. стр. 198) мы собственно должны понимать такой случай, при котором отрицательный катализатор находится в другой фазе, чем субстрат. Дело идет таким образом о случае, аналогичном тому, с каким мы познакомились при рассмотрении гомогенного катализа на стр. 54 и 190, а именно об устранении положительного гетерогенного катализатора. Поэтому для изучения положительного катализа это явление очень полезно. С другой стороны, практически важно бороться с отравлением, портящим контакт, хотя иногда и приходится пользоваться им — случай „защитного отравления“.

Целесообразно разделить отравление на „постоянное“ и „временное“ [Taylor и Rideal (364), стр. 127 и след.]. Постоянное отравление, т. е. не исчезающее после удаления яда из реакционной смеси, вызывают, например, летучие соединения кремния при аммиачных катализаторах; соединения серы производят постоянное отравление железа при синтезе аммиака и никеля при гидрировании.

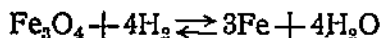
Временное отравление наоборот исчезает, если работать со свободными от ядов газами, при этом яд покидает катализатор, не изменив его. Сюда относятся изученное уже Фарадеем отравление реакции соединения *гремучего газа* на платине посредством окиси углерода, и подлежащее еще рассмотрению отравляющее действие кислорода и его соединений на *распад аммиака*. Случаями временного отравления прежде всего следует считать все те, с которыми мы познакомились при рассмотрении уравнений скорости и в которых *продукт реакции* замедляет ту реакцию, при которой он получается. При увеличении скорости газового потока, т. е. при уменьшении парциального давления яда, такое замедление уменьшается [Frankenburger (283)].

Постоянное отравление в большинстве случаев состоит в том, что яд образует с катализатором *соединение*, которое покрывает его поверхность некатализирующей пленкой. Таким образом можно объяснить, почему скорость катализа *гремучего газа* на никеле и меди сразу падает почти до нуля в тот момент, когда получающаяся при этом пленка окиси (стр. 159) совершенно покрывает металл [Benton и Emmet (308), Larson и Smith (109)]. Для той же реакции на *серебре* и *золоте* Шарпан, Ramsbottom и Trotman (365) удалось непосредственно подтвердить этот взгляд: при откачивании отравляющего реакцию кислорода ниже совершенно определенного давления кислорода (давление диссоциации пленки, порядка 0,001 мм) наблюдается повышение активности.

Это показывает, что выражение „соединение с катализатором“ здесь нужно понимать шире, чем то соответствовало бы стехиометрическим кристаллизующимся соединениям. *Поверхностные соединения* могут оставаться еще устойчивыми в тех областях, где соответственное компакт-

ное соединение уже не способно к существованию вследствие своих иначе распределенных сил связи. Окись золота при атмосферном давлении и комнатной температуре уже неустойчива. Аналогично и окись серебра имеет давление диссоциации в сотни раз большее (Landolt-Börnstein), чем давление во время опыта 10^{-8} мм. С другой стороны, выражение „постоянное отравление“ следует понимать лишь относительно в применении к данным *условиям катализа*, потому что, как мы уже видели на последнем примере, поверхностное или адсорбированное соединение при других условиях может распадаться.

Поэтому временное отравление может происходить лишь тогда, когда отравляемое соединение является устойчивым в виде компактной массы и следовательно неустойчивым, в виде поверхностного соединения. Это, как показывают многие работы, имеет место при *замедлении* распада аммиака на железе под влиянием *водяного пара*, кислорода или *оксида углерода*, которыми пользуются для того, чтобы при коксовании в железных ретортах сохранить образующийся аммиак. В восстанавливающей атмосфере аммиака все эти газы тотчас же образуют воду, так что достаточно рассмотреть лишь ее действие. А. Schmidt'у (366) удалось показать, что отравляющее действие водяного пара на железные катализаторы начинается как раз тогда, когда отношение количеств водяного пара и водорода таково, что реакция



начинает идти в обратном указанному направлении. При этом *восстанавливается* пленка устойчивой до тех пор окиси. Подобные же соотношения имеют место также и при отравлении хлористым водородом, при этом образуется хлорид. Интересен установленный Almqvist'ом и Black'ом (367) факт, что на более *активном препарате железа* поверхностное соединение более устойчиво; оно может быть восстановлено лишь при *меньшем содержании водяного пара*. К этому мы еще вернемся (стр. 183 и след.).

В большинстве случаев временных отравлений дело идет о совершенно специфическом поверхностном соединении, то-есть об особенно *сильной адсорбции яда*, который вытесняет таким образом участников реакции с катализирующих частей поверхности. Эти процессы и должны нас теперь преимущественно интересовать.

Вещества, которые производят отравление, различны не только для различных катализаторов, но также и для различных реакций. Так водород замедляет образование воды на сплавах железа с благородными металлами, а кислород — на сплавах никеля с благородными металлами [Remi и Göppinger (368)]. Вода в большой концентрации отравляет на различных контактах сгорание окиси углерода [Bone (369)]. Уже упоминалось о том, что сернистые соединения являются опасным ядом для большинства *металлических контактов*; еще в большей мере это относится к соединениям мышьяка, например, при процессе контактного производства серной кислоты.

Чрезвычайно характерным является тот факт, что часто уже *очень незначительных* количеств отравляющего вещества может быть достаточно, чтобы совершенно вытеснить субстрат с катализирующих частей поверхности, т. е. практически совершенно прекратить реакцию. В качестве примера можно привести две последние упомянутые реакции. Такое вытеснение основывается на особенно повышенной теплоте адсорбции отравляющего вещества на данном контакте; этого и следует ожидать на основании химических данных для серы или мышьяка в случае металлических катализаторов.

Если объяснение отравления посредством адсорбционного вытеснения правильно, то должно быть также неизбежным и то, что присутствие

отравляющих веществ должно заметно влиять также и на самую адсорбцию. Это действительно имеет место в тех случаях, которые поддаются наблюдению. Maxted (340) констатировал падение адсорбции палладиевой чернью из растворов пропорциональное содержанию яда в адсорбенте.

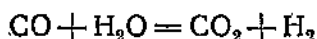
В случае газовой фазы Pease и Stewart (371) сделали аналогичное наблюдение: адсорбция водорода медью заметно уменьшается в присутствии окиси углерода, которая отравляет гидрирование этилена.

Однако мы уже подчеркивали, что непосредственное измерение адсорбции может лишь неточно передать соотношение, существующее на каталитически действующей поверхности. Поэтому для доказательства отравления посредством вытеснения было бы желательно иметь такой признак, который показывал бы характер адсорбции отравляющего вещества только на активных местах. Этот признак заключается в том, что уменьшение скорости реакции подчиняется (Langmuir'овской) изотерме адсорбции для отравляющего газа.

Вспомним из нашего обзора, что сказанное действительно справедливо для процессов, замедляющихся своими продуктами реакции (случай 1, 2, стр. 138 и след.). Что касается замедления посредством *посторонних реакций* отравляющих веществ, то здесь укажем, например, на работы Constable'a (302, 295), согласно которым *дегидрогенизация этилового спирта на меди* замедляется водой, уксусом и бензолом в возрастающей последовательности и в согласии с нашим уравнением 1 2, стр. 140. Так же и в опытах Pease и Stewart'a (371) сохраняющуюся в присутствии окиси углерода остаточную скорость *гидрирования этилена* можно представить таким образом, что реакция продолжается на свободной от сильно адсорбированной окиси углерода части поверхности; она *ceteris paribus* пропорциональна

$$1 - \sigma_{CO} = \frac{1}{b_{CO} p_{CO}}$$

(см. также ниже). В случае реакции:



на железе отравление *сероводородом*, которое было изучено Evans'ом и Newton'ом (372), сказывается подобным же образом. Сюда можно присоединить и другие примеры.

На основании более или менее выясненной таким образом природы отравления можно дать указания относительно температурного коэффициента отравленной реакции. Прежде всего постоянное отравление, которое просто исключает неизменяющуюся при температурах опыта часть активной поверхности, оставляет без изменения теплоту активации на остальной поверхности, следовательно влияет на скорость, но не на температурный коэффициент. Это непосредственно доказал Constable (373) на отравлении дегидрирования спиртов на меди сивушными маслами из нечистого амилового спирта. Иначе обстоит дело при временном отравлении, так как здесь с температурой изменяется свободная часть поверхности, по крайней мере, в случае адсорбционного равновесия (поверхностное соединение). Для этого случая зависимость нам уже известна: «кажущаяся» теплота активации q_s равна истинной q , увеличенной на теплоту адсорбции отравляющего вещества [см. также Taylor и Rideal (364), стр. 140], до тех пор пока адсорбция последнего сильна; в других случаях зависимость имеет более сложный характер [стр. 148 и Constable (302)].

Дальнейшим следствием из представлений об отравлении вследствие вытеснения должно быть то, что как раз достаточные для полного отравления количества различных отравляющих веществ должны находиться приблизительно в эквимолекулярном отношении, т. е. точнее, в отношении числа молей, покрывающих одинаковые поверхности; *полное отравление*

означает всегда покрытие одних и тех же частей поверхности. Это требование также выполняется. Ghosh и Bakshi (374) нашли, что дегидрирование метанола и формальдегида на активированной *Се* меди отравляется сероуглеродом, хлороформом и бромом таким образом, что для полного отравления всегда необходимо одинаковое число атомов серы, хлора или брома. Хотя понятие „полное отравление“ недостаточно точно определено, но как раз в рассматриваемой области вблизи адсорбционного насыщения количество адсорбированного отравляющего вещества уже существенно не изменяется, так что это грубое определение все же дает достаточно точные результаты в смысле предельного количества отравляющего вещества.

Другие следствия из рассматриваемого здесь представления однако не подтверждаются опытами особенно те из них, которые сообщают особый интерес явлениям отравления как в техническом отношении, так особенно в отношении исследования структуры катализаторов.

Уже Maxted'y (370) бросилось в глаза, что уменьшение адсорбции исходных веществ посредством отравления всегда значительно *отстает от уменьшения скорости реакции*. Такое же наблюдение сделал Pease (375). Часто в виде примера приводят данные Pease и Stewart (371): ртутные пары уменьшают адсорбцию этилена на меди до 0,8, водорода до 0,05; при этом скорость гидрирования составляет 0,005 от первоначальной. [Если здесь играл роль только закон действия масс, то можно было ожидать, что скорость после отравления составит $(0,8 \times 0,05)$, т. е. 0,04 от первоначальной]. У Griffin'a (376) это несоответствие выступает еще резче.

Только что приведенный пример говорит о том, что для реакций определяющим фактором является не *общая* измеримая адсорбция, но только адсорбция на определенных *частях поверхности*, и это становится еще яснее, если более детально рассмотреть изотерму адсорбции окиси углерода в опытах Pease'a и Stewart'a (371), которая вычисляется из уменьшения скорости гидрирования. Это сделал Constable (377). Оказалось, что константа адсорбции *b* (см. стр. 174) для отравляющего вещества не остается все время постоянной, но сначала *испытывает уменьшение*. Таким образом отравляющее вещество сперва насыщает места с исключительно сильной адсорбционной способностью, лишь после чего доходит очередь до активных центров средней каталитической силы с постоянной *b*.

Каеб (378) в лаборатории Bredig'a показал, что *электрохимический потенциал* отравленной платиновой черни больше, чем у каталитически активной; смещение потенциала колеблется в пределах от 3mV (отравление газами) до 200mV (неорганические соли). Эта последовательность указывает на то, что различными ядами выключаются места, имеющие различную упругость растворения, а отсюда следует, что действительно существуют участки различного характера.

Но еще яснее о качественной дифференцированности каталитически действующей поверхности можно заключить из явления *избирательного отравления*, с которым мы уже познакомились; последнее имеет решающее значение при катализе (стр. 171). Willstätter и Hatt (379) нашли, что содержащий тиофен бензол, вообще, не гидрируется на *платине*, в то время как алифатический углеводород, например лимонен, в том же *самом растворе*, хотя и замедленно, но все же полностью гидрируется. Тиофен значительно сильнее отравляет гидрирование ароматических ядер (также и нафталина), чем открытых цепей. Совершенно аналогичны наблюдения Kubota и Yoshikawa (380) над *никелем*. Наиболее активные места, которые гидрируют ароматические ядра, отравляются *тиофеном* без того, чтобы терялась способность катализатора гидрировать олефины. *Этилсульфид* уничтожает далее также и эту функцию, но способность восстанавливать нитротела все еще сохраняется до тех пор, пока ее не подавить прибавлением *сероводорода*. Vavon и Hison (381) также систематически изучали

такие явления. Rideal и Wright (382) нашли при помощи отравления дифференцированную поверхность также и для угля. Ghosh и Bakshi (374) нашли, что небольшие количества *сероуглерода* и *хлороформа* не отравляют дегидрирование *метанола* на меди активированной Се; за то образование *формальдегида* отравляется ими полностью; такое отравление является защитным. С другими примерами защитного отравления и с их значением мы уже познакомились раньше (стр. 172).

Отсюда с неизбежностью следует вывод, что поверхность, принадлежащая даже химически чистому веществу, неоднородна. Это заключение и было сделано главным образом в работах Taylor'a (281).

Если бы мы стали считать, что эта дифференцированность поверхности, наличие которой вытекает из каталитических фактов, не является существенной для катализа, а стали бы на точку зрения Sauter'a (229), согласно которому о различном направлении реакции можно судить на основании точного изучения адсорбции, то нам трудно было бы понять и самое явление отравления. Такая точка зрения была бы шагом назад и в эвристическом отношении. Как мы видели, адсорбция если и передает дифференцированность поверхности, то в чрезвычайно ослабленном виде.

В следующем параграфе мы познакомимся с результатами и представлениями, к которым приводит рассмотрение как совокупности опытных данных по адсорбции, кинетике, избирательности катализа, так и теоретических соображений, и мы увидим, что уже теперь можно набросать довольно определенную картину строения катализатора, по крайней мере в основных чертах.

Состояние катализатора

Прежде всего следует изложить опыты, произведенные над изменяемостью каталитических свойств различных веществ в зависимости от способа *приготовления и предварительной обработки*. Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что возможно более тонкое измельчение контактного материала является фактором, благоприятствующим каталитическому действию; так, например, платиновая чернь, тонко раздробленная медь, пирофорный никель являются хорошими катализаторами для многих реакций, в то время как жесть или проволока из того же самого материала совершенно каталитически не действуют.

Весьма возможно, что такие явления следует просто объяснить *увеличением поверхности* у тонких порошков; простое рассуждение показывает, что если геометрическая форма зерен постоянна, то поверхность грамма вещества обратно пропорциональна диаметру зерна. Понятие о влиянии величины поверхности таким образом можно проверить количественно, сравнивая измеренные величины зерен с соответствующей активностью различных препаратов.

Для измерения *величины зерен* могут служить различные методы. Lottermoser (383) пользуется *микроскопическим методом* и действительно устанавливает увеличение активности с уменьшением величины частиц. O. Schmidt (316) определяет непосредственно поверхность активных никелевых препаратов из *скорости их растворения* в кислотах по закону Нернста-Бруннера, путем сравнения с компактным никелем; он находит, что скорость гидрирования возрастает симбатно, а по его мнению — даже пропорционально специфической поверхности. Мы еще вернемся к этим опытам.

Здесь дело идет о частицах порядка величины — 10^{-4} см. При более мелком материале применим *рентгенографический метод*, который из размытости (половинного значения ширины) Debye-Scherrer'овских интерференционных полос дает возможность определить величину зерен, то-есть величину кристаллографически однородных кусков решетки. Этот

метод основан на том, что, вследствие нарушений решетки и тепловых колебаний, интерференция при незначительном числе отражающих плоскостей решетки становится неясной. Поэтому верхний предел метода лежит при кристаллах приблизительно в 100 атомных слоев, то-есть при величине частиц около 10^{-6} см [Wychkoff и Crittenden (384)]. Этот способ был особенно тщательно разработан Brill'em и Pelzer'om (385). В качестве примера приведем старое исследование Leve и Haardt'a (386), которые нашли этим путем, что платиновая чернь с возрастанием величины зерен все медленнее разлагает перекись водорода.

Определенную меру развития поверхности должна также давать и ее способность адсорбировать газы. Paneth'y и Vorwerk'y (238), например, удалось определить поверхность порошка путем адсорбции красящих веществ—способ, который для катализаторов совершенно не нашел никакого применения.¹ Очень ясно наблюдалось уменьшение адсорбции газов при уменьшении поверхности в области так называемого „спекания“ катализаторов.

Под этим понимают не спекание порошка вследствие поверхностного плавления, как в обычной разговорной речи, а рекристаллизацию мельчайших зернышек в более крупные много ниже их точки плавления вследствие термической перестройки и автодиффузии. Такие процессы особенно облегчаются на поверхности вследствие существующих там более слабых связей.

Катализаторы, особенно высоко активные, применяемые в технике, являются термодинамически в высшей степени *неустойчивыми* образованиями с рыхлой поверхностной структурой и большим развитием поверхности. Такие катализаторы получаются по большей части химическим путем (восстановлением, осаждением) при возможно более *низких* температурах из других соединений. Если такие образования подвергать действию высокой температуры, особенно при перегревании во время *применения*, то получается более устойчивая поверхностная структура, большие кристаллиты растут за счет испаряющихся малых, шероховатая поверхность становится более гладкой, и активность падает. Поэтому в технике, особенно при экзотермических каталитических реакциях (а таких реакций большинство), очень существенно правильное *сбалансирование теплоты реакции и отвода тепла*.

Процессы спекания являются дальнейшими плодотворными источниками наших знаний о структуре поверхности. Пропорционально ли уменьшение активности при спекании уменьшению адсорбции и уменьшению поверхности, или же здесь отношения сходны с теми, которые наблюдаются при отравлении? В действительности имеет место последнее. Так Rudisill и Engelder (387) нашли, что при спекании катализатора окиси титана действие последнего на разложение спирта уменьшается, при чем для дегидрогенизации в иной мере, чем для одновременной дегидратации. Sabatier (329) путем нагревания катализатора во время его приготовления удалось последовательно устранять различные функции одного и того же катализатора. Многочисленные другие примеры этого рода собрал Taylor (280, 281). Таким образом места различного рода спекаются с различной легкостью.

В тесной связи с этим стоит тот факт, что активность зависит от способа получения *исходного материала*. Эти явления особенно подробно изучили Bischoff и Adkins (358, 359). Поэтому у окиси цинка или титана, а также окиси алюминия каталитическое действие по величине и избирательности зависит от того, приготовлена ли окись из оксалата, нитрата, карбоната и т. д. Авторы стремятся объяснить этот результат на основа-

¹ Еще не законченные опыты Schultes'a, в которых автор показывает его применимость.

нии различия пространственных отношений в образовавшихся псевдо-решетках, исходя из взглядов, сходных с высказанными Баландиным и Виг'ом (стр. 155). Однако, различный исходный материал сам по себе должен повлечь за собой и различную температуру получения (температура разложения) и уже тем самым различное отношение скорости образования зародышей к скорости его роста, так что это влияние существует при возникновении также и нормальной решетки и не должно существенно отличаться от влияния последующего спекания.

„Активные центры“

В предыдущем мы познакомились с последним заключительным звеном ряда наблюдений, которые настойчиво указывают на один и тот же факт. Этим фактом является *дифференцированность поверхности*, то-есть существование различных областей или мест, или пользуясь привившимся термином, „*активных центров*“.

Экспериментальным основанием для этого вывода являются: 1) изменение теплоты адсорбции с плотностью заполнения поверхности, 2) одновременная адсорбция двух веществ, при которой не наблюдается вытеснения, изменяющая различия в адсорбции одного и того же газа в различных реакциях и областях давления, 3) избирательность катализа, 4) *избирательность отравления и спекания* и, наконец, 5) высокая чувствительность катализа к отравляющим веществам, способам получения и к спеканию, наряду со сравнительно малой чувствительностью к развитости поверхности и адсорбции.¹

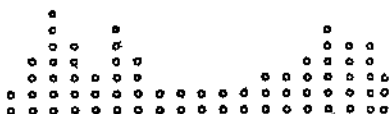


Рис. 35. Профиль поверхности катализатора по Taylor'у.

Большой заслугой Taylor'a является то, что он в ряде работ (280, 281) собрал воедино все эти факты и на их основании с единообразной точки зрения построил конкретную картину каталитической поверхности. Он представляет себе внешнюю поверхность реального твердого тела таким образом, что на ней, как это видно на рис. 35, встречаются не только такие атомы, которые лишь в одном направлении граничат с газом (атомы в плоскостях решетки), но также и такие, которые двумя (атомы ребер), тремя (атомы вершин), четырьмя или пятью (атомы на остриях) валентностями обращены в пространство, и поэтому *вследствие своего положения* в более сильной степени способны адсорбировать газы и деформировать или диссоциировать их молекулы, как мы это постулировали выше (стр. 152 и след).

Этот принцип очевидно содержит *все точки зрения*, которые мы когда-либо привлекали для объяснения различных аномалий. На этом основании мы понимаем теперь, что теплоты адсорбции в различных местах очень различны, что реакции различного рода могут протекать на различных родах атомов, что замедление может сильно влиять на одну реакцию, а на другую на иных атомах—мало, а также, что тепловая обработка различно изменяет различного рода „центры“. Как раз наиболее активные атомы, находящиеся на остриях, при спекании прежде всего освобождаются от связей решетки и переходят в более устойчивые положения. Таким образом в гипотезе Taylor'a мы имеем перед собой одновременное объяс-

¹ Два из доводов, приводимых в защиту неоднородности поверхности, в последнее время сильно поколеблены. Ряду ученых удалось показать, что теплота адсорбции весьма мало зависит от степени заполнения. Наблюдавшиеся раньше эффекты основаны на ошибках опытов. (Ср. Soluvab, Brenke, Ztschr. phys. Chem. Bodenstein Festsband, 1907 (1913 г.)). Кроме того Maxted'у и Støbe удалось показать, что для ряда случаев гидрирования на платине отравление вызывает одинаковое понижение скорости гидрирования для различных соединений (Journ. Chem. Soc. London 26, 1934.). Опыты Maxted'a указывают, что селективное отравление имеет место далеко не всегда. *Прим. ред.*

нение большого и разностороннего комплекса явлений, которое, по крайней мере эвристически, должно быть чрезвычайно полезным. Отрицать активные центры и приписывать все указывающие на них признаки хемосорбирующей примеси [Sauter (229)] — это значит только прикрываться номенклатурой. Можно возразить, что теория Тейлора дает только качественный принцип, который допускает столько же степеней свободы (исключая идеальную решетку), сколько необходимо для объяснения всех существующих аномалий. Это конечно правильно, но все аномалии этого рода становятся указания на различную степень активности, и все теснее смыкаются количественные рамки вокруг этой качественной картины. Помимо той теоретической ясности, которую вносит понятие активности свободных валентностей решетки, мы теперь имеем в опытах Frankenburg'er'a и Mayrhofer'a (335), а также Mittasch'a и Frankenburg'er'a (336) прямое доказательство того, что вполне или хотя бы частично изолированные атомы, в особенности последние, способны к таким химическим реакциям [водородные и азотные соединения (стр. 157)], которыми не обладает компактный материал решетки в сколько-бы то ни было заметной мере. В этом заключается прямое доказательство учения Taylor'a.

Теперь нужно сразу предотвратить недоразумение, что будто бы допущение „активных центров“ означает, что каталитические реакции в принципе никогда не могут протекать на гладких поверхностях решеток, и что только наиболее ослабленные атомы представляют действительный катализатор.

Сам Taylor (274) отклоняет подобную интерпретацию и считает, что каталитическая активность известным образом, распределена между всеми атомами поверхности.

Предварительным условием для развития теорий активных центров в количественном отношении является, следовательно, нахождение функций распределения в каждом отдельном случае; иначе говоря, требуется найти число атомов (ионов и т. д.), которым присущи лежащие в определенных границах значения некоторого свойства (потенциальная энергия, теплота адсорбции, скорость реакции и тому подобн.). Taylor (274) произвел подобные измерения и дал для определенного железного катализатора следующую последовательность теплот адсорбции аммиака: адсорбировано $\text{cm}^3 \text{NH}_3$

Адсорбировано NH_3 , cm^3	2	4	6	8	10	12	14
λ_{NH_3} в кг.-кал.	18	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Здесь адсорбированное количество аммиака может служить мерой числа адсорбирующих атомов железа, энергия которых (см. позже) уменьшается так же постепенно, как и освобождающаяся при адсорбции теплота. Мы замечаем, что те атомы, которые развивают наибольшую адсорбцию при своем насыщении, следовательно, самые активные центры, составляют лишь *весьма незначительную* часть всего их числа. Таким образом становится понятным, что скорость реакции благодаря спеканию или отравлению уменьшается значительно сильнее, чем адсорбция.

Если такое распределение отнести к адсорбирующей поверхности в общем случае, то реакция Dohse (303) в мономолекулярных слоях дает непосредственно указания на энергетическую последовательность *тех центров*, на которых происходит *реакция*. Адсорбированные спирты разлагаются (стр. 144) пропорционально плотности своей адсорбции, т. е. подчиняются закону реакции первого порядка, и константа распада, которую наблюдают, является мерой средней активности покрытых в каждый момент активных центров. На рис. 36 мы приводим измерения и интерполяцию Dohse для распада адсорбированного мономолекулярно изопропилового спирта на глиноземе. Результат, по сравнению с данными Dew и Taylor'a, является,

неожиданным. Мы видим, что константа распада до некоторой определенной независимой от температуры плотности заполнения постоянна, а затем следует очень быстрое падение. Таким образом существует определенное число центров одинаковой и высокой скорости реакции. Излом должен находиться при той плотности заполнения, которая соответствует насыщению этого рода центров. Лишь после этого при еще более высокой степени заполнения становятся заметными центры меньшей и непрерывно распределенной активности.

Кажется, что здесь существует противоречие, при этом оно не ограничивается только этими сериями опытов, но проходит через всю область химии на поверхностях раздела. Положение вещей по Dohse вполне соответствует тому, что мы предполагали и имели право предполагать при математической обработке кинетики (стр. 140 и след.): для каждой реакции постоянно k и постоянно b , то есть действует только один род активных центров с одинаковыми свойствами. Эту картину, следовательно, мы находим всегда, если мы привлекаем к измерению *сам катализ*. Наоборот, если мы измеряем адсорбцию, как в предыдущей таблице, то мы всегда наталкиваемся (см. стр. 132) на большее или меньшее разнообразие значений для энергии.

Это противоречие двух разных распределений энергии может быть устранено лишь в том случае, если мы примем, что из многих сортов центров, которые имеются на поверхности и которые показывает нам измерение адсорбции, для определенной реакции только один является кинетически активным, благодаря чему кинетические результаты всегда можно представить посредством однородной поверхности.

Это вовсе не значит, что и другие центры в принципе не катализируют, это означает только, что существует узкая область состояний, в которой атомы катализируют настолько хорошо, что средний эффект, который наблюдается, лишь немного отличается от того, которые дали бы одни эти наиболее активные атомы. Только если их отравить, то начинают иметь значение и другие центры с измененными b , как показал пересчет Constable'a (377) опытов Pease'a и Stewart'a (371) (стр. 168).

Этот перевес наиболее активных центров понятен также и с теоретической точки зрения. Приводящий к этому ход мыслей в основном принадлежит Constable'ю (388) и будет здесь передан с некоторыми изменениями, основанными на работе Cremer и Schwab'a (189).

Пусть dn число центров, для которых теплота активации лежит между q и $q+dq$, выражается подлежащей определению функцией $F(q)$, при этом

$$dn = F(q) dq.$$

Увеличение этими центрами константы скорости dk при повышении температуры пусть, согласно уравнению Аррениуса, задается равенством:

$$dk = c \cdot e^{-q/RT} dn = cF(q) \cdot e^{-q/RT} dq.$$

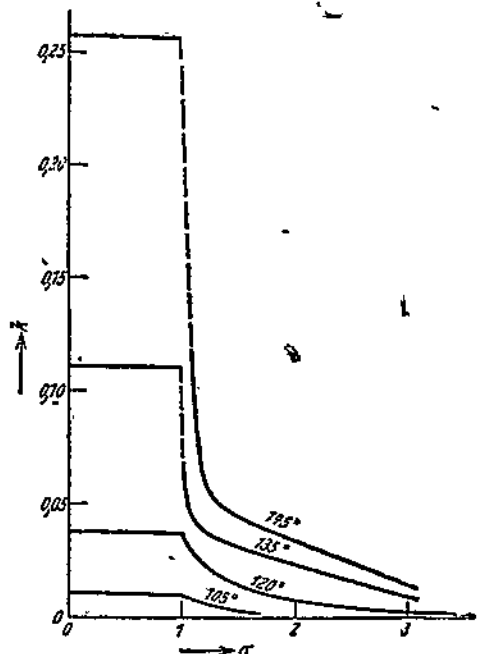


Рис. 36. Ход констант разложения в мономолекулярном слое в зависимости от плотности заполнения по Dohse. Изопропиловый спирт глиноземе.

q может изменяться между нижним пределом q_1 и верхним пределом q_2 (Нижняя граница должна существовать, так как иначе скорость реакции, согласно выведенной формуле $F(q)$, была бы бесконечно большой; ее значение мы еще отметим. Также должна существовать верхняя граница, так как наиболее неактивные центры также еще должны действовать, облегчая протекание реакции).

Тогда наблюдаемая теплота активации, то есть среднее значение q для всех реагирующих молекул субстрата (но не для всех центров вследствие их неодинакового значения) определяется равенством

$$\bar{q} = \frac{\int_{q_1}^{q_2} q dk}{\int_{q_1}^{q_2} dk} = \frac{\int_{q_1}^{q_2} q \cdot F(q) e^{-q/RT} dq}{\int_{q_1}^{q_2} F(q) e^{-q/RT} dq}.$$

Для вычисления необходимо знать функцию распределения $F(q)$. Уже рассмотрение цифр Taylor'a для теплоты адсорбции на железе повидимому указывает на то, что F обладает характером *показательной функции*. Также и результаты, полученные Mark'ом, для зависимости между теплотой адсорбции и адсорбционным пространством (стр. 133) указывают на то же. Такой характер кривой следует ожидать и теоретически. Мы переходим к приближенному теоретическому определению F по E , избыточной энергии активных атомов по сравнению с атомами в плоскостях решетки (Kremer и Schwab) или их потенциальной энергии положения (Constable). Если поверхность катализатора при температуре его получения θ достигает статистического равновесия, а также сохраняет его в дальнейшем, что, возможно, имеет место при прокаленных катализаторах, то, согласно принципу Boltzmann'a

$$dn = f \cdot e^{-E/RT} dE.$$

Однако, у большинства встречающихся на практике катализаторов положение атомов является чисто случайным, обусловленным кинетическими процессами при получении распределения, т. е. неустойчиво. Тогда, по Constable'ю, можно представить себе, что взаимные расстояния атомов распределены, согласно Gauss'овской функции ошибок, около некоторого нормального расстояния. Зависимость между этими положениями и потенциальной энергией (которая в нормальном состоянии приравнивается нулю) может быть с большой вероятностью представлена уравнением:

$$dn = f \cdot e^{E/\lambda} dE,$$

которое отличается от предыдущего только тем, что теперь уже не имеет прямого отношения к температуре получения, а представляет собой параметр расстояния. Во всяком случае, мы приходим таким образом к показательному распределению избыточной энергии, которым мы воспользуемся в более общем выводе.

От E мы должны перейти к q — истинной теплоте активации на атоме катализатора. Мы видели уже, что однородная теплота активации q_h на атоме в решетке уменьшается на теплоту адсорбции активного состояния на нормальном атоме решетки $m\lambda_a$. На атоме же решетки с избытком энергии E она должна понижаться еще на величину E , указывающую на избыток энергии при образовании поверхностного соединения, происходящий от „теплоты расширения“ (см. стр. 153, Polanyi и London). Constable из осторожности вводит еще коэффициент пропорциональности, который однако изменяет лишь константы, выпадающие впоследствии.

Таким образом мы приходим к выражению

$$q = q_h - m\lambda_a - E$$

и отсюда

$$dn = F(q) dq = f \cdot e^{-(q_h - m^2 a) / h} \cdot e^{q / h} dq = a \cdot e^{q / h} dq.$$

Этим определена функция распределения F теплоты активации, которую теперь можно подставить в уравнение для q .

Это дает:

$$\bar{q} = \frac{\int_{q_1}^{q_2} q \cdot e^{q(1/h - 1/RT)} dq}{\int_{q_1}^{q_2} e^{q(1/h - 1/RT)} dq}.$$

Если приравнять $1/h - 1/RT = -r$, то получим:

$$\bar{q} = \frac{e^{-qr} (q_1 + 1/r) - e^{-qr} (q_2 + 1/r)}{e^{-qr} - e^{-qr}}$$

А так как $q_2 > q_1$ и согласно имеющимся измерениям (см. ниже) r положительно, то это выражение упрощается в следующее приближенное выражение:

$$\bar{q} = q_1 + \frac{1}{r};$$

Этим показано, что также и при непрерывном распределении центров реакция приблизительно протекает так же, как если бы она протекала только на одном ряде центров. Далее при рассмотрении пока еще скудного числового материала оказывается, что $1/r$ составляет только незначительную поправку, так что фактически главными носителями реакции являются сами активные центры с нижней границей теплоты активации. Вследствие формы показательного уравнения Аррениуса их незначительное число компенсируется их большим влиянием на увеличение скорости реакции. Из опытов над отравлением [напр. Rideal и Wright (382)] повицимому вытекает, что эта часть измеряется тысячными долями от общей поверхности. Теперь мы понимаем, почему кинетические измерения дают столь постоянные свойства для поверхностей, которые, согласно показаниям их изотермы и теплоты адсорбции, являются совершенно неоднородными.

Спрашивается, насколько оправдываются лежащие в основе этого рассуждения взгляды на распределение. Мы должны были бы ожидать, что в уравнении: $k = c \cdot e^{-q/RT}$, которое мы теперь можем снова принять для узкой области измеримо действующих центров, „активность“ c , кроме обычных множителей (величина поверхности), должна определяться равенством:

$$c = \bar{a} \cdot e^{q/h}.$$

Это означает, что при постоянном a (то есть при одной и той же реакции на сходных катализаторах) большое понижение теплоты активности (малое q) в основном будет компенсироваться малым c , т. е. незначительной активностью, так что внутри такой группы катализаторов не возможны ни слишком хорошие, ни слишком плохие катализаторы.

Constable (I. c.) исследовал эту зависимость на препаратах меди, которые получились из окиси меди путем восстановления при различных температурах. Измеримая теплота активации дегидрогенизации спиртов колеблется для них между 25,6 ккал. и 21,6 ккал., в то время как одновременно активность падает от 13 до 0,19, т. е. очень быстро — по показательному закону, при этом оказывается, что k внутри соответствующего интервала действительно остается постоянным.

Здесь дело идет о контакте, который с большой предосторожностью предохранялся от спекания. h следовательно представляет собой чистый

параметр рассеяния. Но если перед употреблением катализатор посредством нагревания или химической обработки имел возможность приблизиться к равновесной конфигурации, то, по Cremer'у и Schwab'у (389), следует, что равенство $h=R\theta$ (см. стр. 174) должно давать температуру стабилизированного распределения, т. е. при благоприятных условиях — температуру формирования катализатора. Cremer (360) измерила активность и теплоту активации распада спирта на окислах трехвалентных металлов третьей группы (см. стр. 164) и при этом для принимаемого постоянным a , нашла следующие константы:

Катализатор	Al_2O_3	In_2O_3	Sc_2O_3	Y_2O_3	Церий	La_2O_3
q кал./кг.	13	23	29	30	~ 30	32
$2,3 \cdot 10^3 h$	4,3	3,9	4,2	4,3	4,3	4,3

Хотя таким образом теплоты активации относятся как 13:32, а скорость как $1:10^4$, но все же и в этом примере, где изменяется химический характер катализатора, h остается чрезвычайно постоянным. Кроме того, повидимому, оправдывается также и уравнение, которое дает $\theta = h/R = 940^\circ$ абс., что соответствует красному калению. Действительно, все катализаторы перед употреблением *нагревались* до этой температуры.

Cremer нашла далее, что это постоянство величины оправдывается также и для ряда опытов Grimm'a и Schwamberger'a (390). Эти авторы измеряли скорости реакций отщепления HCl для ряда *хлорпроизводных*, начиная от хлорэтана $C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$ и кончая тетрахлорэтаном. Их главный результат заключается в том, что так же как и у Cremer, теплота активации возрастает с расстоянием между ионами. Cremer нашла, что и эти опыты также можно разделить на группы по валентностям металла катализатора с постоянным для каждой h , а Schwab (389) также и здесь нашел хорошую согласованность с вероятными условиями получения катализаторов.

Материала еще не достаточно. Однако повидимому уже установлено, что между активностью и теплотой активации существует показательная, а не линейная зависимость, как предполагали Polanyi и Wiegner (391). Существует ли вообще у спекшихся катализаторов указанная зависимость, следовало бы еще проверить. У практических контактов, которые не являются равновесными системами, естественно, заранее её нельзя ожидать. Во всяком случае в существовании этого соотношения мы можем видеть подтверждение наших представлений о распределении энергии центров.

В последнее время Рогинский и Розенкевич (344) показали, что их взгляд на реакции как на эффект резонанса между исходным и конечным состоянием (см. стр. 160) позволяет ожидать соотношения такого же вида для всех, также и для гомогенных мономолекулярных реакций. Они заключают отсюда, что соотношение Cremer является лишь частным случаем и что представление об активных центрах не является необходимым.

Остается еще выяснить, действительно ли существует кванто-механический эффект при гетерогенном катализе, и каков порядок его величины; ведь мы можем производить измерения только на неоднородных поверхностях, которые, разумеется, обнаруживают эффект распределения; такое воззрение до сих пор подтверждалось фактами адсорбции и кинетики.

В последнее время не было недостатка в попытках выработать определенные представления о физической природе кинетически однородных активных центров. Попытки в этом направлении сделала теория Taylor'a, а также и ее дальнейшая статистическая разработка. Направляется стремление видеть в активных центрах не просто некоторую область, выхваченную из энергетической непрерывности [Frankenburger (283)], в которой реализуется „промежуточное соединение соответствующей устойчиво-

сти", а считать, что активные центры соответствуют определенному энергетическому уровню в прерывном распределении энергии.

Есть три обстоятельства, которые заставляют думать о допустимости такого предположения. Во-первых, уже основное представление об активных центрах, как о более или менее освободившихся из *решетки* элементах (*extra lattice atoms*), указывает на прерывное их распределение. Вычисляемое количество кристаллографических направлений, в которых стоящий на краю атом может лишиться своего возможного соседа, т. е. существование атомов на поверхности, на ребрах, на углах и т. д. (см. стр. 178), неизбежно дает определенное число различных ступеней энергии, промежуточные состояния между которыми возможны, конечно, не во всей области. Одну из этих ступеней, может быть наиболее богатую энергией, а возможно—и наиболее благоприятную стерически, можно рассматривать как активную.

Во-вторых, фактическое существование нижней границы теплоты активации указывает на то же самое. Мы видим, что только ее существование дает для нас возможность изменения определенных теплот активации; мы видели далее, что мы действительно приблизительно измеряем эту границу. Она должна соответствовать высшей степени ненасыщенности, которая допускает еще связь с решеткой и которая, с другой стороны, представляет собой способную к катализу конфигурацию.

Третьим аргументом является факт, найденный Dohse (см. рис. 36): функция распределения действительно горизонтальна в каталитически активной области, что действительно указывает на конечное число атомов с одинаковой энергией.

Рассмотрим вкратце некоторые попытки модельных представлений. Smekal (392) отождествляет активные центры с местами *нарушенного кристаллического строения* („ослабленные“ места *Lockerstellen*), которые по его теории проводимости разделяют реальные кристаллы на куски решетки, величиною около 10—100 атомов. Именно от таких ослабленных мест в электрическом поле должны отщепляться особенно богатые энергией ионы, которые обуславливают электропроводность, на свету отделяют фотоэлектроны (внутренний фотоэффект) и т. д., короче эти участки представляют собой особенно способные к реакции места в кристаллах, и там, где они пересекают поверхность, следует ожидать наличия особенно активных поверхностных атомов. Теория ослабленных ионов в недавнее время встретила ряд затруднений, так что относительно ее правильности еще нельзя сказать ничего определенного. Но взгляд, что активные центры являются кристаллографически более слабо связанными элементами, конечно хорошо согласуется с обычными представлениями.

Баландин (325), взгляды которого мы уже рассматривали (174), конечно должен был приспособить свою гипотезу мультиплетов к существованию активных центров. Он это делает таким образом, что считает свой мультиплет, например, секстет при дегидрогенизации (рис. 32), не частями целых плоскостей решетки, а только их зародышами, первыми правильными скоплениями атомов, которые еще отличаются значительными свободными силами валентности (краевое напряжение по Volmer⁹). Более общую попытку дать определение понятия активных центров предприняли Schwab и Pietsch. Исходя из результатов ряда опытов, о которых мы уже упоминали, они пришли к выводу (см. стр. 145), что активные центры представляют собой на самом деле „активные линии“. Это представление оказалось согласованным с кинетикой. Позднее (252) удалось привести ряд энергетических аргументов в пользу подобного представления. Активными линиями должны служить *ребра кристаллов, границы зерен и места нарушений*. Представление о ребре, как об активном образовании, близко подходит к тому, что мы говорили об энергетическом распределении активных мест; оно представляет собой энергетически пред-

почтительную область более слабо связанных элементов. Большое число примеров показывает, что этот характер проявляется также и в повышенной реакционной способности. Ребра действуют преимущественно, как кристаллические зародыши для новых, а также посторонних кристаллов, как места обменной адсорбции (обменной адлинеации), как зародышевые места для химических превращений и разложений кристаллов. Pietsch'у, Kotowski'ому и Berend'у (393) удалось даже показать прямым наблюдением над макрокристаллами, что каждая реакция на пограничной поверхности кристалл—раствор у нетронутых кристаллов начинается с их ребер и лишь постепенно распространяется на поверхности (пример: у кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в спиртовом растворе сероводорода почернение начинается с ребер).

То же самое имеет место и для *границ зерен*, которые разделяют в смешанных катализаторах различные составные части (о чем будет сказано позднее), а в однородных катализаторах—отдельные кристаллы, то есть по крайней мере кристаллографически неодинаковые области. В них атомы связаны с соседней решеткой другими, более слабыми силами, чем со своей собственной. Большая реакционная способность границ зерен вытекает из известного из металлографии более сильного испарения этих областей и прежде всего из того факта, что известные реакции, при которых образуются твердые фазы из твердых же фаз, сосредоточиваются только в зонах соприкосновения (см. стр. 202). Что места нарушения строения решетки, будут ли это принципиальные нарушения Spekal'я или случайные механические нарушения, составляют более активные области, является несомненным.

Для реакционной способности активных линий имеется много экспериментального материала. Меньше данных имеется для их каталитической активности. Что касается ребер и сосредоточения катализа на них вместо всей поверхности, то это условие требует, чтобы скорость реакции была пропорциональна не поверхности (или соответствующему диаметру зерен), а ее квадрату, так как легко показать, при сходных между собой кристаллах одинаковой общей массы, что сумма длин всех ребер возрастает пропорционально квадрату поверхности. Выше приведенные (стр. 177) опыты O. Schmidt'a (316) показывают на самом деле существующее в этом направлении отклонение от пропорциональности. Дальнейший еще неопубликованный материал указывает на то же самое. Schwab и Stauffer (в 252) непосредственно наблюдали катализ на ребрах макрокристаллов. Примеры катализа на границах зерен мы уже приводили раньше (стр. 171); каталитическое действие на местах образования зародышей и на местах нарушения (царапины на стенках) давно известно и также наблюдалось на макрокристаллах.

В общем это представление тесно соприкасается с более общим представлением о шероховатой поверхности, при чем ее „горы и долины“ рассматриваются как микроскопические ребра и углы. Это имеет то преимущество, что можно выразить ненасыщенность при помощи легче устанавливаемых экспериментально свойств решетки.

Kossel (394) в своей теории роста кристаллов вычислил электростатическую энергию присоединения материала решетки на различно расположенных местах решетки (активных центрах) и тем самым показал, что фактически в этом смысле существуют разные степени ненасыщенности. Stransky (395) дает для пронумерованных на рис. 37 положений следующие энергии присоединения в относительных единицах; данные относятся к правильным ионным решеткам.

Это увеличение энергии при присоединении элементов решетки, должно вероятно идти симбатно с присоединением активированных молекул и тем самым с *понижением теплоты активации*. Stransky указы-

¹ Schwab и Rudolph, Z. phys. Chem. 13 (1931). Замечка, сделанная при корректуре.

вают на то, что по сравнению с ребрами до сих пор недостаточное внимание уделялось углам, которые должны оказывать каталитическое действие, пропорциональное кубу удельной поверхности. Этого не наблюдалось, но возможно, что такие совершенно исключительно активные центры, как углы, вследствие своей высокой способности к адсорбции остаются постоянно блокированными, например, продуктами реакции. Эти взаимоотношения, согласно Herzfeld'у (396), поддаются изучению посредством влияния растворимых примесей на форму кристаллов при кристаллизации. Так, например, мочеви́на в растворе поваренной соли осаждается на углах кубов, которые уже не могут действовать как зародыши поверхностей октаэдра. Вследствие этого поверхности октаэдра растут наиболее медленно и тем самым становятся ограничивающими кристалл поверхностями.

1. Внутреннее ребро	0,313 a^2/d
2. Концов внутреннего ребра	0,675 "
3. Внутренний угол	0,807 "
4. Плоскости	0,132 "
5. Ребра	0,181 "
6. Углы	0,491 "

d = расстоянием решетки

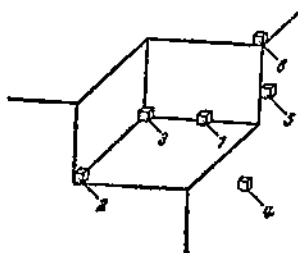


Рис. 37. Главные положения, в которых могут присоединяться к решетке новые элементы (по Stransky).

Во всяком случае более новые данные теории роста кристаллов показали, что попытка рассматривать активные центры как отдельный гомогенный и кристаллографически определенный вид атомов, получила с этой стороны полное подтверждение и количественное обоснование, так что ее дальнейшее развитие имеет большие перспективы.

Смешанные катализаторы

До сих пор, по крайней мере в основном, мы ограничивались катализаторами, вещество которых было *химически однородным*. Возможности гетерогенного катализа во много раз увеличиваются, если готовить катализаторы из нескольких составных частей.

Естественно, здесь существуют различные возможности, как-то: механические смеси, химические соединения, смешанные кристаллы, поверхностные соединения между составными частями катализатора и все их промежуточные ступени. Поэтому при определении существуют затруднения, следует ли химическое соединение из двух элементов, как, напр., Al_2O_3 , рассматривать как «смешанный» катализатор или нет?

Этот вопрос значительно выходит за пределы чистого определения, потому что именно такое представление при некоторых обстоятельствах включает в себя физические объяснения определенных явлений. Поэтому мы и займемся им с самого начала.

Мы помним, что явление избирательного катализа и его изменяемости посредством обработки катализатора, привело (стр. 170) нас к выводу, что такой контакт, как стекло при распаде муравьиной кислоты или окись цинка при разложении спирта, состоит по крайней мере из двух различных «областей» или, как мы можем теперь сказать—из двух видов активных центров.

Не состоит ли один вид их из *ионов цинка*, а другой из *ионов кислоты*? Такая теория была предложена Taylor'ом (274). Она принимает, что на решетке окислов спирты как дегидрируются, так и дегидратируются, при чем ионы металлов вызывают дегидрогенизацию (так же, как и на

свободном металле), а ионы кислорода—отщепление воды. Благодаря этому становится понятной зависимость обеих реакций от условий получения, соприкосновения с растворами и т. д., так как отношение обоих видов ионов на поверхности может подвергаться чрезвычайно сильным колебаниям вследствие рекристаллизации, адсорбции и отравления. Для окиси вольфрама, например, Taylor показывает, что она в восстановленном состоянии сильнее дегидрирует, в окисленном состоянии сильнее обезвоживает.

Однако другие опытные данные противоречат этому представлению. Так, ионы металлов должны были бы вообще отравляться адсорбцией анионов и понижать выделение водорода; при адсорбции катионов, наоборот, должно было бы замедляться образование этилена на кислородных ионах. Adkins и Millington (359) нашли, что обработка всегда ведет к подавлению дегидрогенизации, независимо от того, обрабатывалась ли окись цинка NaOH или H_2SO_4 . Кроме того на реакцию с различными спиртами добавки влияют в различной степени, следовательно обстоятельства очень сложны, и химическое определение активных центров как ионов различного знака повидимому не верно.

Поэтому в дальнейшем мы не будем принимать во внимание случая химических соединений обычного рода и под „смешанными катализаторами“ будем понимать только „катализаторы, состоящие из нескольких веществ“, в смысле определения Mittasch'a (347): „смешанный катализатор состоит из двух или нескольких веществ, при чем отношение количеств этих составных частей при приготовлении катализатора может быть взято в известных пределах произвольным“.

На основании этого определения сразу исключаются не только устойчивые соединения, которые образуются во время катализа, как например, водородистые соединения палладия, или окись платины [de-la-Rive (397)]. Последние может быть и нельзя исключать безусловно: Willstätter (10) именно в стимулирующем влиянии кислорода на гидрогенизацию при помощи платины видит типичный случай смешанного катализа, с которым мы вскоре познакомимся. Существуют однако еще и другие объяснения этого явления, так, например, принадлежащие Kuhn (398), согласно которым кислород затрудняет рекомбинацию водородных атомов на платине. Bodenstein (324) считает, что кислород ведет к дегидрогенизации неактивной водородистой платины, превращающейся по Bredig'u и Allolio (399) в платину, следовательно освобождает ее от отравления.

Но вопрос о том, имеем ли мы здесь дело с типичным случаем смешанного катализа, этими попытками объяснения не разрешается, тем более что мы знаем еще целый ряд других случаев „стимулирования“ [см. Schwab (257) стр. 331], в которых не только кислород, но также следы водорода, окиси углерода или уголекислоты способствуют гетерогенным реакциям.

Для реальных „смешанных катализаторов“ наиболее характерно то, что действие двух или большего числа составных частей не просто суммируется, а что смесь может оказывать более сильное действие, чем отдельные компоненты, при чем может измениться даже самый характер этого действия.

Таким образом дело идет об особом явлении, которое требует особого определения. Согласно Pease и Taylor'у (400), оно состоит в том, что „смесь двух или большего числа веществ может производить большее каталитическое действие, чем следовало бы ожидать при том допущении, что каждое вещество в смеси действует, не испытывая влияния другого и только пропорционально своему количеству“.

Для этого явления были предложены различные названия. Немецкие патенты „Баденской анилиновой и содовой фабрики“, в которых Mittasch изложил свои первые опыты над этими фактами, назвали его „действием активаторов“, при чем та добавка, которая „активирует“ катализатор,

вызывая новое более сильное действие, называется „активатором“. Соответствующие патенты на английском языке ввели название „промотор“ или „промотер“, от которого однако нельзя произвести никакого глагола; это выражение в настоящее время введено вообще в научную литературу на английском языке. Не желая подробнее входить в эту номенклатуру [см. Mittasch (401); Pietsch (402)], мы хотели бы здесь, как это уже делалось в другом месте (Schwab 257), воспользоваться выражением „усилитель“ (глагол — „усиливать“). Им уже пользовался 30 лет тому назад, как это мы видели (стр. 58), Brode (118) для соответствующего явления гомогенного катализа в растворах.¹

Усиление было открыто, когда Mittasch производил поиски катализаторов для синтеза аммиака по Haber-Bosch'у. Он сделал наблюдение (347), что образование нитрида улучшается, если в катализаторе присутствует щелочь; мысль о том, что аналогичное явление может происходить при образовании аммиака, заставила его затем испробовать большее число добавок, к металлам. Как общее правило оказалось, что такие металлы, как железо, молибден, вольфрам, никель и кобальт, при синтезе аммиака усиливаются трудно плавящимися и трудно восстанавливаемыми окислами; т. е. посредством Al_2O_3 , MgO , редких земель, Cr_2O_3 , MnO . Классический аммиачный контакт состоит из железа, которое содержит много Al_2O_3 и небольшие количества K_2O .

Низкоплавкие металлы, как свинец, а также соединения серы действуют отравляюще. Многие добавки, как, например, бор или углерод, совершенно индифферентны, то есть их действие суммируется или соответствует действию только одного железа.

Металлы часто усиливают друг друга (взаимное усиление). Так, например, известны следующие смеси, катализаторы аммиака:

Fe Mo	Ni Mo	Co Mo	Pd Mo
Fe W	Ni W	Co W	Pd W
Fe Li	Ni Li	Co Li	Pt Mo
Fe Sr	Ni Ca	Co Na	Pt W

Даже металлы, из которых каждый сам по себе неактивен, могут при смешении давать хорошие выходы аммиака, например, $AlMg$, или $CrZn$, или тройные смеси, как $AlCrNa$, $MoPdK$, $MoPdUO_2$ („формулы“ при этом совершенно не должны ничего говорить о количественном составе смешения).

Для гидрирования возможны подобные же действия, например, никель усиливается посредством глинозема. Окисление аммиака в азотную кислоту, по Оствальду, с тех пор как стали известны свойства смеси $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$, можно производить не только на дорогостоящей платине. О контактах для реакций метанола и о возможном при них селективном направлении реакции мы уже упоминали (стр. 168) при изложении избирательного катализа. Сюда относится также „гопкалит“ — смесь, которая в своей простейшей форме состоит из CuO и MnO_2 и которая допускает избирательное сжигание CO в генераторном газе в CO_2 с получением водорода для производства аммиака. Характер и усиления довольно разнообразны. Mittasch приводит очень наглядную классификационную диаграмму, изображенную на рис. 38. Если линия, соединяющая различные активности (количества прореагировавшего вещества или, лучше, константы скоростей), в зависимости от состава есть прямая, то мы говорим об аддитивности или об отсутствии усиления. Такой случай наблюдается в смесях бора и углерода с железом при синтезе аммиака [Mittasch (347)] и ZnO и MgO при разложении N_2O [Schwab и Schultes (332)]. Если эта линия оказывается вогнутой в направлении оси состава, то имеется отравление [S, Se, Te,

¹ Однако, в русской каталитической литературе часто употребляется удобный термин от английского слова „промотер“, „промотировать“. „Усиление“ может происходить и не только от прибавления к катализатору других веществ, а, например, может зависеть от способа приготовления. (Прим. ред.)

As, P, Pb, Bi в металлах при синтезе аммиака, Mittasch и Frankenburger (403); Cr_2O_3 с другими окислами при разложении закиси азота, Schwab и Schultes (332)].

Если действие смеси лишь немного превышает действие чистого компонента B, но остается почти постоянным даже при большом разбавлении посредством A (пунктирная линия), то мы говорим о действии „носителя“ и называем усилитель A, носителем. Сюда относятся известные методы нанесения контактных веществ, например платины, палладия или меди, на асбест, пемзу, куски фарфора, сульфат бария; глинозем также усиливает гидрирующее действие никеля.

Если кривая значительно поднимается над соединительной прямой линией, то мы различаем: *простое усиление*, если одна добавка A сама по себе неактивна, и *взаимное усиление* (коактивацию) — если оба компонента сами по себе являются уже катализаторами. Примеры подобного рода можно найти среди рассмотренных выше систем.

Для каталитических реакций с коллоидными катализаторами сюда присоединяются также „защищенные катализаторы“, которые содержат защитный коллоид. Его функция соответствует функции носителя, но эту группу мы рассмотрим отдельно (стр. 207); так же как и смешанные энзимы.

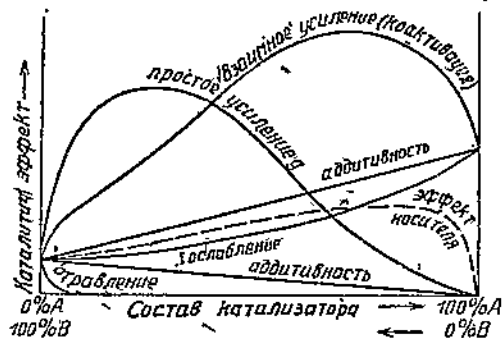


Рис. 38. Активность смешанных катализаторов по Mittasch'у.

Причины этого чрезвычайно важного явления ни в коем случае не являются одинаковыми у всех систем, и даже в каждом отдельном случае не всегда можно с уверенностью сказать, что имеется только один механизм усиления. Уже в первых сообщениях на эту тему, т. е. в патентных заявках, Mittasch и его сотрудники подчеркивали это разнообразие химических и физических возможностей.

Прежде всего, как мы видели (стр. 176), надо принять во внимание, что катализатор тем активнее, чем более он дисперсен. Добавление постороннего вещества затрудняет срастание отдельных кристаллов катализатора в большие кристаллы при получении или при его применении, так что катализатор просто приобретает большую поверхность. За это, например, говорят наблюдения Baxter (404); одна из первых работ о гетерогенном усилении), нашедшего, что адсорбция газов у нечистых металлов больше, чем у чистых, служивших для определения атомного веса. Armstrong и Hilditch (405) этим объясняют усиление активности никеля посредством всевозможных добавок. Но это объяснение однако не может быть достаточным, так как здесь изменяется и направление реакции [Mittasch (347)]. Предположение Armstrong'a и Hilditch'a говорит о простом действии носителя. Такие катализаторы становятся также сравнительно устойчивыми к нагреванию, как это находят Brau и Doss для гопкалитов (406).

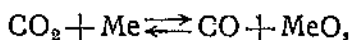
Решающим для доказательства опять является рентгенографическое исследование, впервые примененное Wyckoff и Crittenden (384). Они установили, что в примененной для образования аммиачного катализатора ($\text{Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$) смеси окислов магнитная окись железа Fe_3O_4 отдает избыток FeO усилителю ($2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{K}_2\text{O}$), который образует при этом гомогенное соединение, шпинель, как это показывает исчезновение решетки FeO . Как видно из ширины линий, при последующем восстановлении этой гомогенной фазы образуется железо в исключительно измельченном виде. Дальше усилитель препятствует тому, чтобы при нагревании готового контакта кристаллики железа срастались в большие агрегаты.

Эти рентгенографические данные были подтверждены опытами Frankenburger и Maughofer'a (335), которые должны были служить для построения модели катализатора. Чистое железо, осажденное из паров, как оказалось, может связывать лишь малое количество водорода и совершенно не может связывать азот; поглощение водорода сразу сильно повышается, если железо дестиллировать на стенку вместе с „нарушающим веществом“, то есть с усилителем. В качестве нарушающего вещества выбирался лед или поваренная соль. Эти модели контактов также являются более теплоустойчивыми, чем чистое железо. Они испытывают рекристаллизацию лишь при более высокой температуре, чем последнее (-150° в случае льда, $+30^{\circ}$ в случае поваренной соли); о рекристаллизации можно было судить по тому, что при этом обратно выделялся водород.

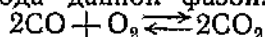
Однако, и здесь соотношения те же, как и при обычных методах увеличения дисперсности катализатора; не только величина, но и активность поверхности, то есть количество ее активных центров, увеличиваются благодаря наличию усилителя. W. W. Russel и Taylor (407) устанавливают, что увеличение адсорбции составляет приблизительно лишь пятую часть ускорения реакции.

Работа Almqvist'а и Black'a (367) дает дальнейшие указания. Припомним, что мы объясняли отравление кислородом железа (стр. 173) образованием химических соединений и подтверждение этому объяснению видели в том, что прекращение катализа соответствует такому отношению: пары воды/водород в газе, при котором по термодинамическим расчетам газовая смесь как раз может окислять железо. Это относилось к сравнительно компактному железу. Названные авторы проделали аналогичные опыты с активированным железом и именно с техническим контактом для аммиака. При этом оказалось, что здесь достаточно уже значительно меньшей упругости водяных паров, чтобы окислять, т. е. отравить тонко измельченное железо. Уменьшение критического отношения H_2O/H_2 при этом непосредственно связано с уменьшением теплоты реакции, то есть с *избытком энергии* активных центров. Этот избыток оказывается численно равным многим ккал.

Так же и непосредственные измерения теплоты адсорбции на активированных катализаторах, проделанные Fryling'ом (268), показывают ее увеличение при одинаковой толщине слоя, то есть указывают на увеличение активной части поверхности. Schenck и Wesselskock (408) разработали метод количественной характеристики усиления на основании состава равновесной газовой смеси. Для измерения избытка энергии они применяют реакцию:



и определяют такое содержание CO_2 в газовой смеси, которое еще вызывает поглощение кислорода данной фазой. На основании равновесия



соответствующая упругость (диссоциации окисла) получается равной

$$[O_2] = \frac{K[CO_2]^2}{[CO]^2}.$$

Установлено, что способность железа, кобальта и никеля окисляться усиливается всеми теми окислами, которые, как, например, CaO , MgO , MnO , обладают той же самой решеткой (структура поваренной соли) и сходными постоянными решетками, что и окиси FeO , CoO и NiO , и поэтому могут с ними образовывать гомогенные фазы — *смешанные кристаллы*. Усиление оказывается тем большим, чем ближе друг к другу постоянные решетки окиси и усилителя, за исключением лишь Al_2O_3 . Окись алюминия хотя и не образует смешанных кристаллов, но дает

гомогенное *соединение* — шпинель, и поэтому действует в том же смысле. Тройные смеси, как $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$, действуют еще лучше. При 900° с чистым кобальтом окисление достигается лишь при 95% CO_2 ; с указанной же тройной смесью достаточно только $7,5\%$ CO_2 . Отсюда на основании равенства

$$e^{E/1173 R} = \left(\frac{95}{5}\right)^2 : \left(\frac{7,5}{92,5}\right)^2 = 55\,000$$

избыточная энергия E вычисляется $= 22$ ккал; таким образом *E* имеет очень большое значение. Следовательно, восстановленные из гомогенной фазы, из смешанного кристалла или из шпинели частицы железа должны обладать теплотой горения, увеличенной на это число калорий.

По Schenck'у, этот избыток энергии, выделяющийся при окислении, происходит вследствие образования гомогенной фазы, следовательно представляет своего рода теплоту растворения. При отщеплении углерода от CH_4 во время цементации, при которой не образуется окислов, усиления не наблюдается. С другой стороны, совершенно аналогичные системы являются хорошими „промотированными“ катализаторами для синтеза аммиака, чего, согласно сказанному, нельзя было бы ожидать. Поэтому остается открытым вопрос о том, не может ли избыточная энергия проявляться также и при других реакциях, кроме окисления, а именно при активирующей адсорбции, то есть не проявляется ли эта избыточная энергия вследствие такого строения катализатора, когда в нем встречается особенно много граней и углов.

Во всяком случае, благодаря этим опытам мы вступили на богатый перспективами путь энергетических измерений и доказали, что существует усиление, которое заключается в увеличении и сохранении богатых энергией центров компонента. Мы будем называть его „физическим“ или „структурным“ усилением, а стабилизирующее действие по отношению к перегреванию — „предохранением от спекания“.

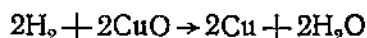
Наряду с этим механизмом возможны еще и другие, в которых состояние дисперсности одного из компонентов не является решающим; так, всегда имеющиеся на поверхности смеси пограничные линии должны являться топохимическим условием повышенной скорости реакции. Cassel (409), а перед ним уже К. А. Hofmann (410) указали на то, что мыслим следующий механизм: один компонент катализатора адсорбирует почти исключительно лишь одно из реагирующих веществ, а другой — другое. Тогда оба вещества могут встречаться в достаточной концентрации и в достаточно „разрыхленном“, то-есть адсорбированном состоянии, только на границе фаз; каждый же компонент катализатора в отдельности при этом совсем не является хорошим катализатором. Двухмерная диффузия на поверхности (стр. 127) облегчает такие действия.

Возможно также, что иногда одна из составных частей катализатора ускоряет промежуточную реакцию субстрата с другой составной частью катализатора, и наоборот, что снова возможно лишь на границах раздела фаз. Как это следует понимать, вытекает из замечательного открытия В. Нейманна (279). Мы уже видели (стр. 158), что реакцию получения контактной серной кислоты можно рассматривать, как попеременное окисление и восстановление катализатора. Если, однако, восстановление катализатора посредством SO_2 является самым медленным процессом, то *быстро восстанавливающие* добавки будут вызывать усиление. Так, трудно восстанавливаемые окислы Fe_2O_3 и Cr_2O_3 усиливаются посредством SnO_2 , так как образующееся промежуточное SnO является сильным восстановителем. Но если определяющим скорость является повторное окисление контакта посредством SO_2 , то ускоряюще должны действовать *быстро окисляющие* добавки. Так, действие V_2O_5 , которая недостаточно быстро снова

образуется из промежуточной V_2O_4 , усиливается серебром, так как промежуточное Ag_2O является сильным окислителем.

Если этот взгляд на положение вещей правилен, то действие окиси железа не должно усиливаться серебром, а действие ванадиевой кислоты — оловянной кислотой, так как ни серебро не является особенно хорошим восстановителем, ни SnO_2 — особенно хорошим окислителем. Это действительно имеет место.¹ Здесь, таким образом, имеется усиление вследствие реакции фаз катализатора между собой, которая конечно снова связана с границей фаз. Мы можем назвать его „химическим усилением“, понимая это выражение достаточно широко.

Аналогичное явление вероятно происходит и в случае гопкалита; по Norpkins'у и Braу'ю (411), оба входящих в его состав окисла взаимно ускоряют свое восстановление окисью углерода. Конечно, к этой группе относятся также и все упомянутые на стр. 145 случаи, в которых газовые реакции кислорода, особенно реакция гремучего газа, протекают на пограничной линии металл — окись металла, как, например, катализ гремучего газа на меди, который кроме названных авторов особенно тщательно изучали Pease и Taylor (438) и Окаута (341). Переход металла в окись и обратно, то есть процессы:



происходят на границе раздела твердых фаз.

Hinshelwood (12, стр. 182) считает желательным поставить большее число исследований над действиями промоторов на реакции с одним *единственным* исходным газом, чтобы отделить только что названные действия пограничных линий от какого бы то ни было „истинного“ действия промотора. К этому мы еще возвратимся далее (стр. 186). Он не допускает, что на ряду с только что названной, существует еще возможность другого рода, а именно возможность действия пограничных линий.

Подобные взгляды высказывались разными авторами. Так, Баландин (325) на основании своей гипотезы мультиплетов, стр. 154, выводит, что на границах фаз могут появляться дублеты нового рода, один центр которых принадлежит одной, а второй — другой составной части смешанного катализатора. Совершенно таким же образом объясняет Вирк действие границы фаз. Известно, что распад аммиака на платине замедляется водородом (стр. 141). Вирк (412) на основании своих опытов вывел заключение, что на молибдене азот производит замедление [см. однако Kinsman (413)]; во всяком случае сродство молибдена к азоту известно. Если платина адсорбирует преимущественно водород, а молибден преимущественно азот, то в „адлинированной“ на границе фаз смеси Pt—Mo, в молекуле аммиака атомы водорода будут притягиваться в сторону платины, а атом азота в сторону молибдена, так что посредством этой сложной адсорбции наступает облегченное расщепление. В самом деле Вирк нашел на таких смесях повышенную скорость реакции, при чем теплота активации по сравнению с теплотой активации на отдельных компонентах оказалась пониженной (значения ее даны в таблице на стр. 148).

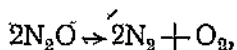
Активность линии раздела фаз имеет в рассматриваемых случаях причину более принципиального характера, чем локализация, обусловленная процессами адсорбции, переноса или химическими процессами; поле в таких местах имеет совершенно особое строение. Willstätter (10) особенно настойчиво подчеркивает точку зрения, что „смеси могут иметь свойства новых химических соединений“, при чем атомные поля компо-

¹ Это не соответствует действительности, так как оказалось, что SnO_2 является прекрасным активатором для ванадиевых катализаторов. (См. Ададуров и Борсков. Журн. Прикладн. химии, т. III, № 1, стр. 11). (Прим. ред.)

нентов взаимно накладываются друг на друга и изменяются. Этот процесс специфического взаимного действия он называет „синергией“ и определяя ее указывает, „что в смесях элементарных веществ физические и химические свойства одного из элементарных компонентов испытывают под влиянием одного или нескольких других компонентов существенные изменения“ (10). Исходным пунктом для Willstätter'a явились его многочисленные и разнообразные опыты над взаимным усилением у энзимов (см. о них стр. 210 и след.) Но также и физикохимическое учение о катализе позволяет ожидать существования такого синергетического действия.

Naber (342) также указывает на то, что поля нового рода, образующиеся в местах соприкосновений различных веществ, индуцируют новые моменты в адсорбированных молекулах и, благодаря этому, могут приводить к смешанному катализу. Mittasch также давно [см. напр. 347] подчеркивал эту возможность. Так он указывает на то, что усиление щелочью осмия, как контакта для аммиака, может быть и не чисто структурного характера, так как чистый осмий не подвергается спеканию. Смешанный никелево-молибденовый катализатор, в котором по исследованию Kuss'a и Keuncke (414) соединение NiMo представляет собой катализатор, а Ni — усилитель, также обнаруживает признаки, которые нельзя объяснить структурным усилением. Обусловленную химизмом локализацию вследствие одинаковой сущности промежуточного соединения и адсорбционного комплекса также можно рассматривать как специфическую синергию. Исходя отсюда, Schwab и Pietsch придают особенное значение действию полей на границах зерен [(252), см. там же стр. 586]. Такие пограничные линии обладают большими возможностями и в смысле направления реакции по новому пути по сравнению с контактами, состоящими из одного вещества. Это происходит вследствие появления не аддитивных резонансовых соотношений в смысле теории активации London'a (стр. 152). Такие эффекты, играющие у большинства смешанных катализаторов определенную, а у многих — главную роль, целесообразнее называть „синергетическим“ усилением.

Теперь можно поставить следующий вопрос: существует ли признак, с помощью которого можно было бы отличить структурное и синергетическое усиление друг от друга, не предполагая, что это различие включает уже все вообще возможные действия усилителей (см. ниже). Schwab и Schultes (332) исследовали это на одном простом примере. Они выбрали реакцию с одним исходным веществом, а именно разложение закиси азота:



потому что здесь отпадает ряд других возможностей (см. стр. 142—143).

Окись меди начиная уже с 300° служит хорошим катализатором для этого разложения. Предварительное прокаливает вредит ее активности вследствие уменьшения числа активных центров при спекании; однако их природа или положение остаются теми же самыми, что вытекает из постоянства теплоты активации, равной 24 к/кал. В прокаленных смесях окиси меди с окисью цинка и окисью магния активность окиси меди превышает вычисляемую на основании аддитивности. Но в смеси с окисью цинка активность хотя и не складывается аддитивно (при чем получилась бы прямая линия на рис. 38), если рассчитывать на прокаленную CuO , зато это соблюдается, если рассчитывать на более активную непрокаленную CuO . Следовательно, активность CuO при прокаливании смеси не понижается; окись цинка, мешая спеканию, структурно усиливает окись меди.

Иначе обстоит дело при добавлении окиси магния. Здесь аддитивность превышает значительно сильнее, так что правильных результатов

нельзя получить, даже если вести расчет на непрокаленную окись меди. Отсюда, кроме предохранения от спекания, следует заключить и о влиянии иного рода, а именно о синергии.

Средством для точного установления этих выводов является наблюдение температурного коэффициента, теплоты активации. Так как теплота активации на CuO , как показано, не зависит от степени ее спекания, то ее не может также изменить и структурное усиление. В самом деле, на содержащих цинк смесях практически получаются те же самые 24 ккал, что и на чистой CuO . Наоборот, при синергетическом усилении, при котором образуются центры нового рода, а именно центры двух веществ в форме фазовой пограничной линии, теплота активации должна измениться и именно понизиться. Наиболее активные смеси CuO—MgO действительно дают q равное только 22,4 ккал,¹ то есть понижение на 11% далеко выходящее за пределы ошибки измерения. Для смесей ZnO—MgO , оба компонента которых являются слабыми катализаторами и взаимно не усиливаются, теплота активации, как и следовало ожидать, лежит между теплотами активации компонентов.

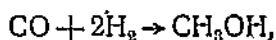
Поэтому изучение теплоты активации на этой умышленно простой модели оказалось подходящим для того, чтобы обнаружить образование активных центров нового рода.

Существует одно наблюдение, которое повидимому противоречит понятию о локализованном действии усилителей как „катализаторов в катализаторе“. Из измерения потенциала на усиленном платиной угле, в качестве водородного электрода (катализ реакции: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$), Фрумкин (415) заключает, что один атом платины может изменить потенциал 10^4 окружающий его атомов угля. Поэтому здесь имеется повидимому загадочное действие на расстоянии; по Фрумкину, атом платины ведет себя как столица центрально управляемого государства, которая может оживать или угнетать жизнь большой области. Объяснения этому не могло быть дано до сих пор ни с какой стороны.

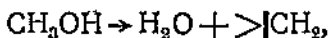
Мы до сих пор в принципе ограничивались усилением при простых реакциях и уже говорили, что этим не могут быть исчерпаны все возможности превышения аддитивности.

Если реакция распадается или может распасться на отдельные реакции — побочные или последовательные, то согласно Medsforth'у (416) следует принять во внимание еще и ту возможность, что одна составная часть смешанного катализатора может оказаться способной ускорять одну из последовательных реакций, на которую не может влиять его другая составная часть. Такие процессы, которые протекают через стадию образования газообразных или растворенных промежуточных веществ, не связаны с местами соприкосновения составных частей смеси.

Так, Medsforth (l. c.) полагает, что *восстановление окиси (и двуокиси) углерода* в ненасыщенные углеводороды происходит лишь на усиленном никеле, потому что никель катализирует только частичную реакцию (см. схему стр. 168)



но не последовательную реакцию



которая однако, как известно, течет на окислах [напр. Dohse (303)]. Мы уже видели выше, что при изменении состава катализаторов, из возможных отдельных реакций при синтезе метанола выбираются совершенно определенные. Этим способом можно направлять реакцию по различным путям, как мы это уже видели раньше (стр. 168).

¹ На самом MgO q является более высокой, а именно равняется 29 ккал.

С другой, поддающейся подобному объяснению реакцией мы также познакомились раньше, когда рассматривали процесс сжигания аммиака (стр. 169 и след.). Пригодный для этого смешанный контакт Fe_2O_3 — Bi_2O_3 действует здесь, согласно новейшим исследованиям [Mittasch (347)], исключительно аддитивно и все же в отношении полученных выходов усиленно по сравнению с отдельными его компонентами. Это надо понимать таким образом, что различная селективность обоих компонентов вызывает различные положения начальной температуры и температурного оптимума выходов, так что при аддитивном наложении хотя и не происходит ускорения какой-либо частной реакции, но расширяется область высоких выходов.

Мы имеем такие случаи, где два катализатора в отдельности ускоряют последовательные процессы, и даже познакомились с этим в гомогенном катализе на паре Cu^{+} — Fe^{+} (стр. 69); для гетерогенного катализа такие случаи более характерны и имеют большое техническое применение. Усилители и носители были использованы практически как акцепторы для ядов или замедляющих продуктов реакции [напр., Rosemund'a (417)].

На этом мы заканчиваем рассмотрение области смешанных катализаторов. Мы видели, что в общем эта область может трактоваться при помощи наших современных представлений о катализаторах и что она в свою очередь внесла новые дополнения в эти представления. Однако, нельзя упускать из вида, что соответственно многообразию возможных комбинаций смесей и типов реакций здесь остается еще много работы и что поэтому наше перечисление ряда возможностей далеко еще не является теорией смешанного катализа.

Гетерогенный цепной катализ

При рассмотрении гомогенного газового катализа (стр. 35) мы уже видели, какие сильные действия в принципе может оказывать катализатор, если он вызывает зарождение продолжающейся самопроизвольной цепной реакции. Возникает вопрос, может ли начало цепных реакций вызываться также и гетерогенным катализатором. Этот вопрос возник только в последнее время, когда изучение цепных реакций и изучение гетерогенного катализа настолько сблизились, что можно предполагать, что реакции, в которых образуются цепи, могут также ускоряться при помощи гетерогенных катализаторов путем деформации или отдачи энергии (тройного удара).

Для этого необходимо, что бы образующееся богатое энергией и порождающее цепи вещество испарялось с поверхности в газовое пространство, то есть уносило бы освобождающуюся при первичной гетерогенной реакции энергию с поверхности, которая использовалась бы в газе для образования вторичных звеньев цепи.

Наблюдается ли такое образование богатых энергией веществ в гетерогенной реакции и их испарение в газовое пространство? На этот вопрос нужно ответить утвердительно. Уже эффекты Haber-Just'a (418), то есть эмиссия свободных электронов при действии фосгена на металлический натрий, представляют собой подобный процесс. Далее, Polanyi и Bogdandy (419) бомбардировали твердую серную кислоту атомарным натрием и при этом нашли, что образующиеся при таком превращении H-атомы не рекомбинируются каталитически, но покидают поверхность, в виде ускоренных атомов. Они, таким образом, фактически унося с собой энергию реакции отчасти в виде кинетической, отчасти в виде химической энергии, могут передать ее в газовое пространство, — например, при своей рекомбинации могут возбудить пары натрия, к свечению. Polanyi и Frommer (420) установили наличие аналогичных процессов при одновременном воздействии хлора на алюминий и медь. Из хлора и алюминия получается

первично летучий, неустойчивый, промежуточный продукт, который уносит свою химическую энергию с поверхности и при дальнейших превращениях передает ее далее в газовое пространство, возбуждая свечение одновременно образующейся CuCl . Металлическая медь в струе хлора при соответствующих условиях давления и температуры окружена светящейся каймой с характерным спектром CuCl . Frankenburger и Zimmermann (421) наблюдали совершенно аналогичные явления свечения при одновременном воздействии кислорода и азота на литий.

Зарождение цепей на поверхности и их переход в объем наблюдалось Haber'ом и Auea (422) на примере облегчения воспламенения гремучего газа стенкой. Мы видели на стр. 38 и след., что в свободном газовом пространстве гремучий газ может воспламениться лишь выше определенной температуры (при данном давлении), потому что при более низких температурах в единицу времени возникает меньше цепей, чем обрывается. Оказалось, что эта предельная температуры при чисто гомогенной реакции (перекрещивающиеся газовые пучки) часто лежит выше, более чем на 100° , температуры воспламенения при соприкосновении со стенкой (кварцевый стерженек в точке пересечения), температура которого не превышает температуру газов. Так как носителями цепей являются радикалы H и OH (стр. 30), то естественно представление, что первичной реакцией под влиянием катализатора является $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$. Стенка становится тогда источником OH -радикалов, которые продолжают реагировать в газовом пространстве с образованием цепей. Согласно опытам Thompson (423) так же ведет себя и смесь кислорода и сероуглерода.

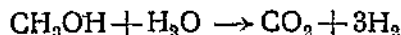
Bennewitz и Neumann (424) пытались при помощи остроумно построенного опыта обнаружить такой эффект освобождения цепей и при других гетерогенных каталитических реакциях, которые до сих пор, мы считали протекающими полностью на поверхности. В качестве примера они выбрали гидрогенизацию этилена на платине. Они сначала показали теоретически, путем составления баланса импульса, что в стационарном состоянии (когда установилось адсорбционное равновесие) на каждую, покидающую поверхность молекулу этана приходится по одной неупруго ударяющейся молекуле водорода и по одной молекуле этилена; при этом катализатор должен получать механический импульс. Таким образом, если катализатор помещен в виде слоя на вращающиеся весы или на одну сторону крыльев радиометра, то должно происходить вращение. Более старые опыты других авторов над другими (не каталитическими) реакциями подтверждали справедливость этого ожидания.

В рассматриваемом частном случае вычисление показывает, что вращение должно происходить в ту сторону, на которую нанесен слой катализатора. Однако, до сих пор опыты показали что вращение в ожидаемом направлении совершенно отсутствует и что возникает даже небольшое давление, которое объясняется тем, что не было принято во внимание влияние теплоты реакции. Из отсутствия эффекта авторы заключают, что самое большое одна тысячная часть всего превращения действительно протекает на контакте, в то время как главное превращение протекает гомогенно, как возникшая на катализаторе и перешедшая в объем цепная реакция, идущая, например, через H -атомы и свободный этил в качестве промежуточных ступеней.

Это предположение, повидимому, еще нельзя считать вполне доказанным, тем более что, по крайней мере в принципе, существуют еще другие возможности объяснения, а цепной механизм можно в основе считать доказанным лишь тогда, когда он подтверждается также с точки зрения кинетики реакции.¹

¹ В настоящее время Bennewitz и Neumann на основании новых более точных расчетов и опытов отказались от вывода о цепном характере изучавшейся ими реакции гидрирования этилена в присутствии платины. (Прим. ред.).

В этом направлении Christiansen'a (425) и подошел к разрешению проблемы. Он нашел, что реакция



на глиноземе протекает по уравнению скорости, в знаменатель которого входит произведение концентраций. Но мы уже видели (стр. 139 и след), что применение изотермы Langmuir'a к кинетике приводит к тому, что в знаменателе выражений для скорости реакций входят члены *вс* лишь как слагаемые, но никогда не входят их произведения. Напротив, в цепных реакциях (стр. 37—38) безусловно следует ожидать появления таких членов в знаменателе скорости

$$\varphi = \varphi_1 = \frac{w}{1 - pw},$$

так как вероятность w по большей части является произведением отдельных вероятностей последовательных реакций. Отсюда Christiansen заключает, что изученная им реакция является цепной реакцией и что эта возможность имеет более общее значение.

Но и этот аргумент еще не окончательный, так как при адсорбции без вытеснения на отдельных участках (стр. 144) гетерогенный механизм также может дать произведение концентраций и именно на применявшемся смешанном контакте Cu/MgO такую возможность не следует исключать. Во всяком случае гетерогенный цепной катализ заслуживает того, чтобы его иметь в виду. Christiansen оставляет открытым вопрос о том, переходит ли цепь в газовое пространство, или же она развивается на поверхности. Последнее возможно по двум причинам: с одной стороны, в настоящее время мы знаем, что при определенных условиях адсорбированные молекулы могут испытывать двухмерное тепловое движение, а с другой стороны, мы уже познакомились с тем, что на поверхности существуют преимущественно вещества в активном состоянии, вследствие наличия у поверхности свободных валентностей; поэтому наблюдается большая теплота адсорбции. Приведем еще один пример, к которому повидимому могут быть применены представления такого рода. Припомним (стр. 141, 148), что аммиак распадается на платине по кинетическому уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[\text{NH}_3]}{H_2}$$

с кажущейся теплотой активации в 44 ккал. На других металлах механизм такой же, кроме несколько изменяющегося показателя степени в знаменателе; теплоты активации также сравнительно мало отличаются друг от друга. Но при давлениях, превышающих 10 мм, механизм на платине совершенно изменяется, и уравнение принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[\text{NH}_3]}{[H_2]} \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[H_2] \cdot ([H_2] + b[\text{NH}_3])},$$

а кажущаяся теплота активации в круглых цифрах составляет 140 ккал [Schwab и Schmidt (294)]. Увеличение теплоты активации на 100 ккал настолько значительно, что теплоты десорбции продуктов реакции (см. стр. 148) не могли бы быть его причиной. Также и найденное уравнение скорости нельзя объяснить на основании теории Langmuir'a без большой натяжки. Если же наоборот реакция имеет *цепной* характер (указания Dohse и Dunkel'я), то повышенный температурный коэффициент может получиться просто потому, что *длина* цепей увеличивается с температурой, при чем это увеличение налагается на нормальный коэффициент первичной реакции. Это можно допустить, так как и здесь произведения концентраций входят в знаменатель. При более низких давлениях такая цепь не могла бы образоваться.

Отрицательный гетерогенный катализ

Под этим мы понимаем такое явление, при котором вещество, находящееся в чуждой фазе, замедляет скорость реакции. Уже на первый взгляд здесь а priori применимо то, что было сказано относительно гомогенного отрицательного катализа (стр. 114); нельзя себе представить, как скорость гомогенной газовой реакции могла бы быть уменьшена где-нибудь в пространстве лишь тем фактом, что где-то находится стенка с определенными свойствами. Наоборот, замедление сразу становится понятным, если реакцию представлять себе как цепную реакцию, обрывающуюся на стенке.

В другом месте мы уже познакомились (стр. 39 и след.), рассматривая влияния газообразных добавок на обрыв реакции на стенках как случай гомогенного катализа, с целым рядом относящихся сюда замедлений. Мы упоминаем о них здесь еще раз и несколько их дополним. Hinshelwood и Thompson (73) так же, как Gibson и Hinshelwood (74) нашли, что медленное соединение гремучего газа в интервале 500° — 570° не только не ускоряется, но наоборот замедляется, при увеличении поверхности стенок сосуда, что следовательно оно в этой области является гомогенной реакцией, цепи которой обрываются на стенках.

В других случаях можно даже прямо сказать, какие именно промежуточные вещества удаляются стенкой. Так, Jost и Jung (72) показали, что соединение брома и водорода на свету при малых давлениях замедляется стенками сосуда. При этом рекомбинация атомов брома, обуславливающая обрыв цепей, происходит уже не путем тройных ударов с молекулами газа, как при высоких давлениях, а путем тройных ударов со стенкой. Мы уже видели, что посторонние газы, затрудняющие диффузию, затрудняют и эту рекомбинацию. Совершенно таким же образом при фотохимическом образовании фосгена действуют атомы хлора, которые исчезают на стенках [Bodenstein, Lenher и Wagner (48)]. Так как это исчезновение происходит по мономолекулярному закону, то наш вывод в зависимости от Cl_2 на стр. 35 для световой реакции собственно не является строгим; но в принципе он остается, так как другое промежуточное тело — ClO рекомбинируется гомогенно, следуя закону реакций второго порядка.

Polanyi, Bogdandy и Hartel (87, 88) показали, что цепи индуцированной натрием реакции водород—хлор и метан—хлор (см. стр. 44) обрываются на стенках сосуда благодаря исчезновению промежуточных веществ H , CN_2 и Cl .

Стегер дала такое объяснение в случае фотохимической реакции соединения хлора с водородом (67; стр. 43); она указала, что выражение и величина скорости различны в зависимости от материала и чистоты стенок. Это предположение было затем непосредственно подтверждено Трифоновым (140). С уменьшением давления вероятность того, что цепи в газовом пространстве обрываются кислородом (см. стр. 43), должна все больше отходить на задний план, по сравнению с вероятностью того, что они обрываются на стенках. Трифонов нашел, что увеличение концентрации HCl при высоких давлениях не зависит от величины сосуда, потому что здесь дело идет еще о чисто объемном действии, т. е. цепи обрываются гомогенно. Однако, при давлении ниже 30 мм скорость диффузии становится настолько большой, что скорость реакции становится пропорциональной квадрату диаметра сосуда, как этого и следовало ожидать (см. ниже), для случая обрыва цепи на стенке.¹

¹ Согласно новым данным Bodenstein'a и Unger'a (426), в этом примере только первый частичный процесс обрыва цепей является реакцией на стенке, а именно образование с металлом стенок газообразного соединения, например SiCl . Вторым процессом является затем гомогенное соединение атомов хлора с этим промежуточным веществом.

При еще меньших давлениях (ниже 0,21 мм) реакция вообще отсутствует, потому что все цепи обрываются, прежде чем произойдет их развитие. Подобный же результат получил Sprenger (427) при изучении разложения N_2O_5 при малых давлениях.

Из других относящихся сюда примеров упомянем еще о действии добавок *антидетонаторов* к бензину при использовании его в моторах внутреннего сгорания (см. стр. 44 и след.). По Bodenstein'у (93, 230) действие антидетонатора также можно объяснить обрывом взрывчатых цепей на твердых поверхностях металлических частичек. Также уменьшение огня у дула орудий посредством добавления хлористого калия к пороху должно основываться на том, что реакции в пламени обрываются на кристалликах соли.

Мы видим во всех случаях, что действует общая причина. Существует чрезвычайно общее объяснение действия стенок. Это — гипотеза тройного удара [Borg и Frank (79)], которой мы уже пользовались при гомогенном обрыве цепей, то-есть утверждение или в настоящее время скорее факт (см. стр. 41); что реакции соединения простых образований происходят большей частью тогда или исключительно тогда, когда имеется налицо третий участник столкновения, например, твердая стенка, которая отводит образующуюся теплоту реакции. Таким образом становится понятным, почему замедление стенками представляет собой столь общее явление.

Но с другой стороны, нельзя не признать также и здесь ясно выраженной специфичности действия. Согласно Cremer (67) влажные стеклянные стенки действуют рекомбинирующе на атомы хлора, а сухие кварцевые стенки, наоборот, не действуют. Рекомбинация H-атомов на металлах [Bonhoeffer (76)] также не имеет места, если стенка покрыта слоем воды [см. особо Senftleben и Riechemeyer (83), а также Wartenberg и Schulze 128]. Polanyi (87, 88) находит, что обрыв индуцированных цепей в изученных им реакциях происходит на NaCl в 30 раз медленнее, чем на стеклянной стенке. В частности мы уже видели (стр. 46), что также и антидетонирующее действие не может быть вызвано твердым веществом любой химической природы, а что в этом отношении особенно активны металлы; мы уже видели также, к каким химическим заключениям привело это положение.

Причину избирательности следует видеть в избирательности, селективности химического сродства, то-есть при гетерогенных процессах — в *селективной адсорбции*. Так как все рассмотренные выше процессы обрывания, с точки зрения кинетики реакций, представляются процессами *первого* порядка (а не второго); то и собственному „тройному удару“ должна также предшествовать адсорбция одного из обоих принимающих участие в реакции веществ, так что второе вещество во время или после своего удара о стенку ударяется об имеющийся уже там атом или радикал другого реагирующего вещества. Здесь следует снова подчеркнуть, что легкая адсорбируемость активных атомов, или радикалов непосредственно вытекает из наших представлений об адсорбции. Так как эта адсорбция управляется специфическими валентными силами, то понятно, что ее активность также может быть специфической.

Но как только активность ударов о стенку переходит определенную степень, то определять скорость будет уже не реакция, а медленная *диффузия к стенкам* (ср. стр. 138). Особенно это должно сказываться при рекомбинации атомов, где присутствие стенок большей частью является уже достаточным условием для свободного от инерции соединения, и изучение законов диффузии дает действительно наилучшее доказательство теории замедления стенками, а также во многих случаях даже основание для его количественного расчета.

По газо-кинетической формуле Смолуховского время, которое в среднем нужно частице для того, чтобы пройти вследствие диффузии путь x ,

(x , строго говоря, является не средним смещением, но корнем из „квадрата среднего смещения“ x^2) составляет

$$t = \frac{3\pi x^2}{4Lc},$$

где L есть средняя длина свободного пути, c — средняя скорость молекул. При диффузии активных частиц x очевидно есть средний путь, который цепь проходит в свободном газе, прежде чем оборвется на стенке; этот путь, следовательно, приблизительно равен диаметру или радиусу сосуда, а время t , требующееся для его прохождения, может служить мерой длины цепи. Это как раз отвечает экспериментальным результатам Трифонова (стр. 198), согласно которым при малых давлениях длина цепи пропорциональна квадрату диаметра сосуда. В этом можно, конечно, видеть лучшее доказательство обрыва цепей на стенке. С другой стороны, по этой формуле можно вычислить частоту обрыва, то-есть константу k , *обрывающей цепь частичной реакции*, из размеров сосуда и из L и C , соответствующих данной концентрации и температуре; эти вычисления совпадают с данными опыта. Таким образом понятно, что обрыв на стенке становится заметным лишь при малых давлениях (большое L); Jost и Jung действительно подтвердили это для брома, а Bodenstein, Lenher и Wagner для Cl при реакции образования фосгена. Можно посредством этого определения константы k вычислить также в отдельности другие константы k в уравнении скорости цепи, при этом получаются значения, которые особенно в последнем примере дают правильные зависимости от абсолютного значения и температурных коэффициентов бимолекулярных элементарных реакций:

$$k = z \cdot e^{-q/RT}.$$

Таким образом обрыв цепей на стенке дает возможность разложить саму цепь не только формально, но и количественно на ее отдельные звенья.

Катализ твердых веществ

Мы теперь переходим к рассмотрению случаев, которые мы сперва отложили, в которых субстрат обладает более плотным агрегатным состоянием, чем катализатор, к упомянутому на стр. 121 случаям V, VII, и VIII с газообразными, жидкими и твердыми катализаторами. Здесь кинетика совершенно другая, вследствие иной степени подвижности, энергетика и „адсорбция“ также совершенно отличны, вследствие иного характера сил сцепления. Наряду с каталитическими реакциями, которые основываются на старых принципах деформации, связанной с силами валентности, мы здесь встречаемся также и с совершенно новыми видами ускорения реакций.

Газы как катализаторы

Реакции твердых фаз, ускоряющиеся газами, само собой понятно, редки, потому что влияние газов на твердые субстраты мало вероятно. Относящиеся сюда случаи, повидимому, обусловлены другими моментами. W. Jander и Stamm (429) нашли, что определенные реакции в твердом состоянии заметно ускоряются в присутствии паров воды. Это относится к реакциям:

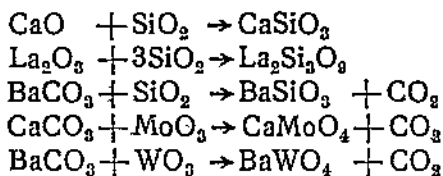


Рис. 39 показывает на примере последней реакции, что скорость увеличивается без заметного изменения теплоты активации (наклон логарифмической прямой).

Для объяснения наблюдающегося каталитического действия воды, мы должны прежде всего иметь конкретное представление о реакциях двух твердых веществ между собой. Такое представление можно вывести из работ Тамманна (цитируем по Jander'у и Stamm'у). Сначала из двух исходных веществ получается слой продукта реакции,

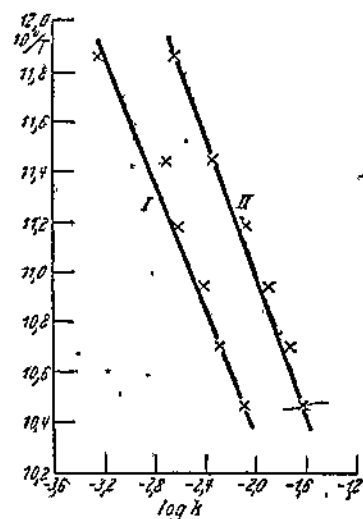
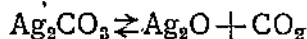


Рис. 39. Катализ водяным паром. Реакции между карбонатом бария и триоксидом вольфрама согласно В. Jander'у (I самопроизвольно, II каталитически).

расположенный на поверхности соприкосновения зерен. Процессом, определяющим наблюдаемую скорость реакции, является диффузия через этот слой одного или обоих исходных веществ. „Теплотой активации“ здесь является критическая энергия колебания или „теплота разрыхления“, которая дает возможность одному из компонентов переместиться в решетку продукта реакции. Эта величина благодаря действию воды понижается не столь сильно, как мы привыкли наблюдать в адсорбционном катализе. То, что несмотря на это, диффузия т. е. число облабавляемых частиц, повышается, согласно Jander'у, может иметь две причины: во-первых, вода может растворяться в решетке и благодаря этому расширять ее, повышая таким образом скорость движения частиц; во-вторых, вода может способствовать образованию мелко зернистого продукта реакции с большим числом ослабленных элементов (Lockerbausteinen) по Smekal'ю (392) или может способствовать диффузии через ребра по Schwab'у и Pietsch'у (252). К последней возможности

склоняются также Spencer и Topley (430). Они нашли, что обратимая реакция



также ускоряется парами воды. Наиболее приемлемым объяснением они считают то, что адсорбция воды (а может быть и образование гидрата окиси серебра) облегчает прямую и обратную диффузию углекислоты через поверхности и пограничные линии.

Жидкие катализаторы

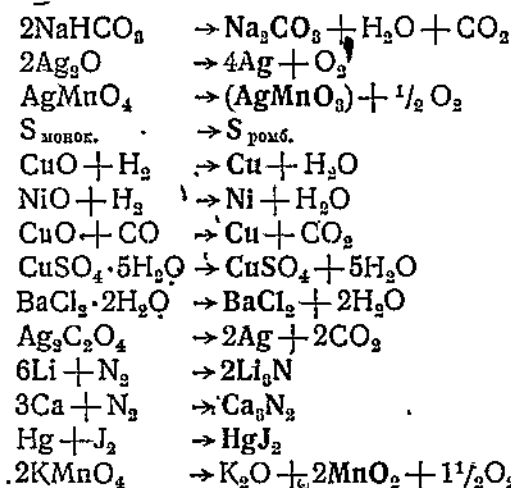
В повседневном опыте химика известно так много примеров катализаторов этого рода, что было бы излишним цитировать отдельные работы. Общеизвестен факт, что реакции между твердыми веществами, например, превращение серы, фосфора и т. п., сильно ускоряются, если в соприкосновении с обеими фазами находится *растворитель* или насыщенный раствор. Причины этого явления могут быть самого разнообразного характера. С одной стороны, реакция может идти быстрее в растворе, и следовательно увеличение скорости происходит в смысле деформационного катализа (стр. 112 и 121). С другой стороны, мы уже видели (и коснемся этого еще в дальнейшем), что реакциям в твердой фазе, кроме характерного для них торможения диффузией, присущи еще другие топомимические ограничения на поверхности раздела, реакция может идти только на поверхностях соприкосновения. Обе трудности исключаются, если процесс проходит через стадии растворения, гомогенной реакции и осаждения.

Действие жидкости может состоять также и в том, что она устраняет *отравляющую пленку*, например олой окиси, и следовательно дает воз-

мoжнoсть пpoизoйти coпpикoснoвeнию coeдиняющихся кoмпoнeнтoв. Этo и являeтся фyнкциeй рaствoряющих oкиси „пpипoeв“, кaк, нaпpимep, xлopистoгo цинкa, нaштaтыpя или бypы пpи пaйкe.

Твердые катализаторы

Мы тeпeрь пeрeхoдим к нaибoлee вaжнoмy, a тaкжe нaибoлee интepecнoмy из тpex yкaзaнных вышe слyчaeв, пpи кoтopом oднo твepдoe вeщecтвo yскopяeт peакцию дpyгoгo. Пpи этoм слeдyeт yкaзaть, чтo пoчти вce peакции в твepдoм coстoянии пoддaются вoздeйствию кaтaлизaтopoв, ocoбeннo eсли yскopeниe пpoизвoдится сaмим oбpaзoвaниeм пpoдyктoв peакции. Мы пpивeдeм лишь нeкoтopые из тaких нaибoлee дeтaльнo иccлeдoванных peакций, пpи этoм мы вoспoльзyeмcя мaтepиaлoм oбзoрoв Volmer'a (431) и Schwab'a и Pietsch'a (252)



Если пpoдyкт peакции дeйствyeт кaтaлитичeски, тo в дaнных cхeмaх oн oбoзнaчeн жирным шpифтoм. Вce эти peакции oтличaются тeм, чтo нoвaя фaзa сaмa дeйствyeт кaк кaтaлизaтop. Тaким oбpaзoм peакция вooбщe пpoтeкaeт тoлькo тaм, гдe с нeй гpаничит иcxoдный cубcтpaт. Вcлeдcтвиe этoгo peакция зaключaeтcя в poстe пpoдyктa peакции зa cчeт иcxoднoгo вeщecтвa и пepeмeщeнии в нeгo гpаницы pаздeлa фaз. В нeкoтopых слyчaeвax, нaпpимep, пpи вceх явлeнияx вывeтpивaния гидpaтoв coлeй, пpи пpeвpaщeнии oднoй мoдификaции cepы в дpyгyю, пpи oбpaзoвaнии нитpидoв, пpи пpeвpaщeнии HgJ_2 этoт poст мoжнo нaгляднo нaблюдaть, кaк пepeмeщeниe гpаницы pаздeлa.

В pядe дpyгих слyчaeв тoт жe xapaктep пpoцeссa c нecoмнeннoстью вьтeкaeт из кинeтики peакций. Скoрoсть этиx aвтoкaтaлитичeских peакций нaчaлa вoзpaстaeт, тaк кaк yвeличивaeт пoвepхнoсть pаздeлa фaз, зaтeм cкoрoсть пpoхoдит чepeз мaксимyм и тoлькo пoд кoнeц пaдaeт, кoгдa пoвepхнoсть, oгpаничивaющaя иcxoднyю фaзy, yмeньшaeтcя вcлeдcтвиe изpaсxoдoвaния пocлeднeй. Тaкoe измeнeниe cкoрoсти впepвыe yстaнoвил Lewis (432), изyчaя pазлoжeниe oкиси cepeбpа.

Рaссмoтpим пoдpoбнee кинeтику oднoй тaкoй peакции, имeннo peакции тepмичeскoгo pазлoжeния пepмaнгaнaтa кaлия, излoжив здeсь вывoды, пoлyчeнные Рoгинским и Шyльцoм (331). Пpeждe вceгo слeдyeт зaмeтить, чтo дoлжны сyщeствoвaть нeкoтopые тoчки, из кoтopых peакция нaчинaeтcя — тaк нaзывaeмые зapoдыши peакции. Тaкими тoчкaми мoгyт быть aктивныe цeнтpы, кoтopые либо yжe имeются нa пoвepхнoсти и нaхoдятся нa peбpax и yглax, либо oбpaзyются пpи нaгpeвaнии. Если cкoрoсть oбpaзoвaния этиx зapoдышeй oпpeдeляeт cкoрoсть вceгo пpoцeссa, т. e. eсли

образовавшиеся зародыши растут настолько быстро, что они сейчас же „срастаются“ все зерна, то реакция будет первого порядка, а не автокаталитической [Torley и Hime (433)]. Если, с другой стороны, заранее имеется так много зародышей, что они покрывают всю поверхность, то от них будет расти внутри полая сфера зоны реакции с все уменьшающейся величиной поверхности, то-есть снова не будет наблюдаться автокатализа. Этот случай наблюдали Spenser и Torley (430) при диссоциации *карбоната серебра*. Аналогично, в случае перманганата калия период ускорения значительно сокращается, если сильно измельчить вещество, то-есть увеличить число зародышей на поверхности.

Однако, более характерным является тот случай, когда зародыши хотя и удалены настолько друг от друга, что не растут как общая полая сфера, но все же достаточно многочисленны, чтобы скорость определялась их ростом, а не их образованием. Каждый зародыш вырастает в сферу с все увеличивающейся поверхностью, и только когда эти сферы соприкоснутся и срастутся, снова быстро уменьшится поверхность, а вместе с ней и скорость.

Обозначим объем такой зоны или сферы через x , её поверхность через s . Тогда

$$\frac{dx}{dt} = \text{const} \cdot s$$

или, так как

$$s \sim x^{2/3},$$

то

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{2/3}.$$

Пусть имеется N зародышей. Ко времени t прореагирует объем¹

$$X = Nx,$$

при чем скорость реакции будет равна

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k \cdot X^{2/3}}{N^{2/3}}.$$

Таким образом, по мере того как возрастает количество прореагировавшего вещества, возрастает и скорость, а именно в степени $2/3$. При не слишком крупных порошках КМnO₄ Рогинский и Шульц действительно нашли такое повышение. Torley и Hime (433) дают ту же самую, вернее очень сходную формулу для начальных стадий обезвоживания CaCO₃·6H₂O.

Под конец реакции, между сросшимися сферами продукта реакции, остаются только небольшие включения исходного вещества, количество которого убывает уже пропорционально поверхности. Отсюда получается:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k' (a-x)^{2/3}$$

и

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k'}{N^{2/3}} (A-X)^{2/3}$$

Действительно, в обоих указанных случаях скорость в конце реакции убывает приблизительно по вышеприведенному, почти до самого нуля.

Подчиняясь тем же закономерностям протекает восстановление CuO [Larsen и Smith (309)] и NiO [Benton и Emmet (434)] водородом или окисью углерода [Palmer (435)], превращение одной модификации серы в другую [Fraenkel и Goetz (436)] и все другие вышеприведенные реакции.

Прежде всего возникает вопрос, почему автокатализ представляет такой общий закон для реакций, в которых и исходные и образующиеся вещества находятся в твердой фазе. Здесь имеется [Volmer (431); Schwab

¹ Здесь количество веществ измеряется его объемом. (Прим. ред.)

и Pietsch (252)] весьма общая термодинамическая причина, которую впервые вполне ясно (при изучении реакции обезвоживания гипса) осознал Ostwald.

„То, что такие формы вообще образуются можно понять лишь допуская, что выветривание может происходить только на таких местах, где гидрат и ангидрит граничат друг с другом, так как только здесь имеется условие *определенного давления разложения при сосуществовании обеих фаз*. Оставшаяся гомогенной часть кристалла оказывает на величину давления разложения так же мало влияния, как и вполне выветрившаяся часть кристалла“.

Эти соображения, которые первоначально относились к обезвоживанию гипса, можно очевидно применить и к другим случаям. Langmuir (437) придал этим мыслям несколько иную формулировку, при чем дал косвенное доказательство того, что реакции рассматриваемого вида могут протекать лишь на границе соприкосновения твердых фаз.

Если мы допустим, что гипс образуется на всей поверхности ангидрита при взаимодействии последнего с водяным паром, а ангидрит образуется путем испарения воды с любого места на поверхности гипса, то мы можем принять те же предпосылки о существовании динамического равновесия между прямой и обратной реакцией, как и при выводе изотермы адсорбции Langmuir'a.

Скорость образования гипса равна:

$$k_1 \cdot p \cdot \text{поверхность ангидрита,}$$

а скорость его разложения

$$k_2 \cdot \text{поверхность гипса.}$$

Для давления воды над гипсом при равновесии мы таким образом получаем:

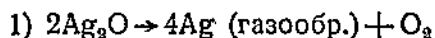
$$p = \frac{k_2 \cdot \text{поверхность гипса}}{k_1 \cdot \text{поверхность ангидрита.}}$$

Но так как правило фаз (три фазы и два компонента, т. е. только одна степень свободы — температура) требует определенного давления разложения, то допущение, что давление зависит от отношения величины поверхности фаз, является неправильным, и поэтому реакция в обоих направлениях возможна только на одинаковых поверхностях. Но такой „поверхностью“, на которой может проходить и прямая и обратная реакция, может являться только *линия соприкосновения* обеих фаз. На ней, следовательно, локализуется реакция. (В случае смешанных фаз это рассуждение, конечно, не применимо, однако и там реакции проходят обычно быстрее, чем выравнивание концентраций вследствие диффузий).

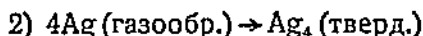
Эти термодинамические рассуждения еще не содержат никаких представлений о том каталитическом механизме, который вызывает локализацию реакции на границе фаз. Они применимы лишь для состояния равновесия и поэтому, как вообще все термодинамические выводы (см. стр. 13), ничего не могут сказать о скоростях реакции на большом расстоянии от равновесия. Кроме того большей частью дело идет о таких процессах, при которых обратная реакция лежит далеко за пределами области измерений.

Таким образом предстоит ответить на вопрос, какой молекулярный механизм обуславливает то, что реакция на границе фаз оказывается несравненно более быстрой, чем реакция внутри твердой фазы, которая практически отсутствует. Тут существуют в принципе две возможности, которых мы уже однажды касались (стр. 159). Вместе с Volmer'ом (1. с.) в качестве примера мы выберем реакцию $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$, которую изучал Lewis (1. с.). Мы можем разложить ее на две ступени, а именно

на чисто химическое разложение окиси на атомы серебра и молекулы кислорода:



и осаждение металла в виде кристаллов на существующих уже зародышах серебра:

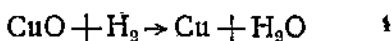


В том случае, если реакция (1) определяет скорость, то катализ сводится к катализу чисто химического процесса, т. е. к понижению теплоты активации посредством адсорбции и деформации на активных границах зерен [Schwab и Pietsch (252)]. Однако, в том случае, если скорость определяется реакцией 2), т. е. если процесс в конце концов останавливается потому, что образовавшиеся пары серебра, не находя зародыша для кристаллизации, насыщаются до соответствующего реакции 1) равновесия, то присутствующее твердое серебро просто действует как уже имеющиеся зародыши. Оно уничтожает пересыщение пара серебра относительно твердого серебра и вводит упорядоченное осаждение, вследствие ориентирующего действия на адсорбирующиеся атомы серебра.

Это второе действие возможно лишь в том случае, если равновесие 1) лежит при таких давлениях серебра, что самопроизвольное образование зародышей невозможно. Самопроизвольному образованию зародышей соответствует определенная степенность пересыщения, которая ограничивает „метастабильную область“ и величина которой может быть приблизительно рассчитана из поверхностного натяжения образующегося осадка (Volmer, l. c.).

В случае серебра в данном примере установление равновесия 1) приводит к пересыщению паров серебра приблизительно в 10^4 раза, а вычисление метастабильной границы показывает, что такого рода пересыщенный пар совсем еще не способен к самопроизвольной кристаллизации, и таким образом существует возможность, что здесь ускоряется только реакция 2) вследствие ориентирующего действия кристаллического серебра.

Для изученной Pease'ом и Taylor'ом реакции (438)



и реакции окисления меди кислородом, являющихся автокаталитическими (см. стр. 145), Окаута (341) провел те же рассуждения и пришел к обратному результату. При окислении, CuO оказывает каталитическое действие еще при $10^{18} \div 10^{20}$ -кратном перенасыщении, а при восстановлении медь катализирует еще при 10^{15} -кратном перенасыщении, при чем эти значения являются такими, при которых следовало бы ожидать самопроизвольной кристаллизации. Поэтому здесь приходится допустить катализ реакции 1). Хотя предел все-таки трудно указать, так как Estermann (439) установил действие зародышей твердого кадмия даже в пересыщенных в 10^{10} раз парах-кадмия.

Однако весьма вероятно, что в большинстве случаев наряду с катализом, вследствие образования зародышей, происходит истинный катализ вследствие понижения теплоты активации. Границы зерен, на которых протекают реакции, представляют собой линии ненасыщенного характера, на которых можно ожидать синергетических эффектов. Особенно сильное действие этих линий раздела непосредственно подтверждается другими фактами; так, продукт реакции в своем действии часто может быть заменен другими веществами.

Разложение окиси серебра ускоряется не только металлическим серебром, но также и платиной; здесь, может быть, еще и нет ничего удивительного, так как при известном кристаллографическом сходстве

кристаллы одного вещества могут служить зародышами для кристаллизации другого [примеры см. у Schwab и Pietsch'a (252)]. Однако перекись марганца ускоряет эту реакцию, хотя, здесь, несомненно, уже нет никаких зародышей для кристаллизации серебра. Разложение перманганата серебра [Sieverts и Teberath (440)] ускоряется даже посредством порошка пемзы, а образование нитрида кальция [Антропов и Герман (441)] посредством натрия (нитрида?). Рогинский, Сапожников и Кучеренко (442) нашли, что разложение окиси ртути сильно ускоряется окисями Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd; окиси Mg, Ti, Si, U и Al оказывают меньшее действие, но все же еще вызывают 5—6-кратное увеличение скорости.

Реакцию разложения перманганата калия [Рогинский и Шульц (331)] сильно ускоряют окиси Ni, Co, Mn^{IV}, Fe, Cu, слабее действие оказывают окиси Mn^{III}, Ag, Sn, Pb, Cr, Al, и не оказывают никакого влияния окиси W^{IV}, Mg, Ca, Si.

Особенно в последнем примере бросается в глаза то, что не может быть и речи об изоморфизме; обычно хорошо катализируют те вещества, которые имеют темную окраску (т. е. имеют сильно деформированную и способную к деформации электронную структуру в смысле теории Fajans'a) являющиеся парамагнитными (не парные валентные электроны), и часто проводниками первого рода. С такими веществами мы уже познакомились в другом месте (стр. 155), как с хорошими деформационными катализаторами.

Из этих наблюдений, повидимому, вытекает, что при автокатализе и катализе посторонними примесями таких реакций, твердого вещества мы часто имеем дело с процессом, который в основном аналогичен понижению теплоты активации активными центрами в других случаях гетерогенных каталитических реакций. Этот факт позволяет нам сделать также обратное заключение, что пограничные линии, которые разделяют части поверхности различной химической природы, действительно следует рассматривать как области, в которых действие поля специфически изменено и усилено, т. е. рассматривать их как активные центры в теории Taylor'a. Этим подводится прочный фундамент под все те теоретические выводы, которые мы в свое время сделали относительно активности ребер и границ зерен, а также под важное представление об энергии смешанных катализаторов.

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ И БИО-КАТАЛИЗ

Нам остается еще вкратце рассмотреть одну форму катализа, которая располагается между гомогенным и гетерогенным катализом, а именно действие коллоидных или микрогетерогенных катализаторов. Здесь приходится иметь дело преимущественно с каталитическими реакциями в растворах. Сюда относятся, с одной стороны, катализ коллоидными металлами, а с другой стороны—катализ органическими коллоидами, так называемыми ферментами или энзимами, которые представляют собой катализаторы для химических реакций в живом организме.

Обе области очень обширны: энзиматика разрослась в особую отрасль знания, в частности благодаря интенсивной разработке ее проблем Willstätter'ом и его школой. Поэтому в рамках данной книги нельзя ставить задачей рассмотрение этих явлений с такой подробностью, как это мы делали в предыдущих главах, тем более что в этой области имеется ряд подробных монографий авторитетных специалистов [Willstätter (443), Oppenheimer-Kuhn (444), Waldschmidt-Leitz (445), Grassmann (446), Euler (447), O. Warburg (448) и др.].

Здесь мы ограничимся только тем, что рассмотрим аналогии, существующие между коллоидными катализаторами [о коллоидных металлах

см. Hückel (449), Bredig и его сотрудники] и энзимами, а также сравним действие как их самих, так и рассмотренных до сих пор катализаторов.

Приготовление коллоидных металлов может производиться двумя способами. По одному из них металлы распыляют либо под водой при помощи вольтовой дуги, электродами для которой они служат [Bredig (450)], либо в среде органических веществ при помощи индукционной искры [Swedberg (451)]. В технике никель для реакций гидрогенизации готовят путем восстановления водородом при умеренной температуре (вследствие опасности спекания) в самом жидком субстрате. Этим способом получается металл без примесей, что особенно желательно для исследования его активности с точки зрения кинетики реакций (Bredig).

Другой путь, применяемый особенно часто при приготовлении устойчивых катализаторов гидрогенизации для препаративных целей, основан на применении *защитных коллоидов*. Последние дают возможность применять катализатор в более высоких концентрациях и препятствуют его выпадению в виде хлопьев. Таким образом защитные коллоиды производят своего рода структурное усиление (ср. стр. 189, 191). Соединения данных металлов (большой частью платины, иридия и палладия) восстанавливаются в растворе в присутствии защитного коллоида [протальбиновой или лизальбиновой кислоты по Раа'ю, гуммиарабика или желатины по Skita; подробную литературную сводку см. у Hückel'я (449)].

Менее просто обстоит дело у органических коллоидных катализаторов, которые мы называем *энзимами*. Хотя уже Berzelius (см. стр. 6) подвел их под свое определение катализаторов, но все же лишь со времен Buchner (452) мы знаем, что они действуют вне живой клетки, следовательно являются вещественными катализаторами. Их химическое строение нам еще совершенно неизвестно, так как еще не удалось изолировать энзимы, т. е. совершенно отделить их от сопровождающих веществ, вместе с которыми они встречаются в природе. Однако вероятно, что в принципе такое отделение должно быть возможно. Willstätter указал путь для этого и приступил к его осуществлению. Он пользуется избирательной адсорбцией энзимов, в противоположность сопровождающим их веществам, на кислых (каолин) или основных (глинозем) адсорбентах. Таким образом, благодаря искусным опытам Willstätter'a и его сотрудников, удалось, например, отделить друг от друга находящиеся в соке поджелудочной железы разлагающую жиры липазу, разлагающую крахмал амилазу, разлагающий протеин трипсин и разлагающий пептид—эрипсин.

До сих пор даже этими методами еще не удалось настолько очистить энзимы от сопровождающих их веществ, чтобы можно было делать заключение об их химическом характере. Однако, факт усиления их действия по мере увеличивающегося обогащения значительно повысил вероятность того, что энзимы представляют собой индивидуальные химические соединения.

Энзимы являются коллоидами; это можно непосредственно доказать для доступных нам препаратов. Однако неизвестно, должны ли они в принципе быть коллоидами, хотя это и вероятно. Willstätter (10) рассматривает энзим как специфически активную группу атомов на коллоидном носителе.

Коллоидным состоянием определяется также и кинетика микрогетерогенного катализа. Bredig и Telefow (453) сравнили кинетику разложения перекиси водорода на платинированной платиновой жести—с одной стороны, с кинетикой разложения на коллоидной платине—с другой. В первом случае, вследствие незначительной скорости диффузии в водном растворе, мы имеем (ср. стр. 138), что скорость реакции велика по сравнению со скоростью диффузии субстрата и поэтому измеряется последней. Отсюда следует, что при измерениях должен получиться первый порядок и очень незначительный температурный коэффициент. Скорость перемешивания раствора имеет большое влияние на скорость реакции, так как при

изменении скорости перемешивания изменяется толщина диффузионного слоя.

При микрогетерогенном катализе соотношения другие. Но и здесь как это видно из таблицы мы получаем реакцию первого порядка и с платиной и с животной „каталазой“ (разлагающий перекись энзим).

Каталаза кровью (Senter)			Золь платины (Bredig и Müller, von Berneck)		
Время	(H ₂ O ₂)	k	Время	(H ₂ O ₂)	k
0	39,7	—	0	47,4	—
5	32,2	0,0175	10	37,9	0,0097
10	26,7	0,0163	20	30,0	0,0099
20	17,8	0,0176	30	23,6	0,0101
30	11,6	0,0185	40	18,2	0,0104
50	4,8	0,0191	60	11,0	0,0106

Однако температурный коэффициент здесь значительно выше и имеет такой же порядок величины, как в химических реакциях. Это понятно, так как коллоидные частицы со своим быстрым броуновским движением не окружены постоянным диффузионным слоем. Здесь скорость перемешивания поэтому не оказывает влияния.

В щелочной среде макрогетерогенный катализ остается не изменным, тогда как реакция с коллоидным катализатором изменяет свой порядок. Она протекает теперь по нулевому порядку; как мы уже знаем (см. стр. 140), это значит, что поверхности субмикронных совершенно насыщены субстратом. В частности все реакции гидрогенизации коллоидными металлами (за исключением некоторых аномалий) имеют нулевой порядок и, следовательно, протекают на насыщенной субстратом поверхности [Ср. W. Hüskel (449, стр. 61 и след.)]. Из только что рассмотренной таблицы также видно, что реакция отчасти приближается к этому механизму: по мере увеличения глубины реакции константы первого порядка несколько возрастают. В других случаях мы имеем аналогичную и даже более ясную картину; реакция протекает по хорошо известному нам уравнению (стр. 140)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot p}{1 + bp}$$

для адсорбции при неполнотью насыщенной поверхности; здесь p обозначает концентрацию субстрата в растворе.

Кинетика такого вида действительно встречается у очень многих энзиматических реакций; например при инверсии тростникового сахара сахарозой из дрожжей и вообще при гидролизе эфиров „эстеразами“.

Интересно, что это уравнение выведено Нелли (454), а также Michaelis'ом и Menten (455), не принимая во внимание микрогетерогенной природы катализатора, для специального случая энзиматической реакции совершенно иным путем, а именно из предположения об образовании промежуточного соединения в гомогенной фазе.

Пусть (R) — концентрация тростникового сахара, (E) — общая концентрация энзима, а (ER) — концентрация промежуточного соединения: тростниковый сахар — энзим, который мы представляем себе в виде промежуточного вещества аррениусовского типа. Тогда закон действия масс дает

$$\frac{R \cdot [(E) - (ER)]}{(ER)} = K$$

или

$$(ER) = \frac{(R)(E)}{(R) + K}$$

Если распад ER считать мономолекулярным, то отсюда вытекает

$$\frac{dx}{dt} = k(ER) = \frac{k(R)(E)}{(R) + K} = \frac{kK(R)}{1 + K(R)} (E)$$

Это выражение совершенно тождественно с тем, которое было получено для адсорбции субстрата на поверхности до концентрации $(R)(E)$. Аналогия конечно не только формальна: вместо величины поверхности в уравнение вошло количество энзима, вместо занятой поверхности a , концентрация соединения ER , вместо коэффициента адсорбции b константа равновесия $1/K$. В обоих представлениях комплекс катализатор-субстрат является промежуточным веществом аррениусовского типа. Следует напомнить, что уравнение для этого частного случая мы вывели уже раньше при рассмотрении гомогенного катализа по Шпитальскому (стр. 52).

Таким образом видно, что аналогия между энзимами и гетерогенными катализаторами еще не доказывает, что действие энзимов есть случай микрогетерогенного катализа. На это указывали между прочим Hitchcock (456), Schwab (257) и в недавнее время Weidenhagen (457). Наоборот, действие энзимов и коллоидных металлов образует связующее звено между гомогенным и гетерогенным катализом. Если бы когда-нибудь удалось и если бы в принципе вообще было бы возможно отделить активные группы энзима от коллоидного остатка и изучить их в гомогенном растворе, то это, как мы показали, ничего не изменило бы в кинетике; такой гомогенный энзим мы могли бы рассматривать как катализатор, все активные центры которого отделились друг от друга (см. стр. 171 и след.).

Также и в отношении замедления продуктами реакции гетерогенная и энзиматическая кинетика совершенно аналогичны; для замедления инверсии сахара глюкозой или фруктозой Michaelis'у и Menten'у удалось вывести и применить те же самые уравнения, к которым мы уже привыкли, изучая замедление гетерогенных реакций (стр. 178 и след.). Но наряду с этим существует еще другой вид замедления, например, глицерином, который основан не на вытеснении субстрата с энзима, а на влиянии на скорость k распада промежуточного соединения. В настоящее время этот результат еще трудно истолковать.

Имеется еще одна аналогия, которая хотя и не связывает энзиматические реакции с гетерогенным катализом вообще, но зато тесно связывает их со случаем микрогетерогенного катализа металлами; мы имеем в виду зависимость активности катализаторов от концентраций водородных ионов среды. Как для коллоидных металлов, так и для всех энзимов найдено, что скорость реакции при некотором определенном p_H проходит через максимум. Пытались объяснить это (Michaelis) амфотерной диссоциацией энзимов, при чем предполагалось, что каталитически действовать должен или только анион или только катион, или же нейтральная часть молекулы, от которой отошли и положительный и отрицательный ионы. Конечно это объяснение не охватывает всего экспериментального материала, во-первых, потому что оно часто может объяснить лишь одностороннее повышение скорости с измерением p_H , а во-вторых, потому что константа сродства K не изменяется с p_H . Поэтому приходится считать, что p_H влияет на k , т. е. на распад промежуточного соединения; несомненное значение имеет при этом и сам субстрат, так как положение оптимума зависит от химической природы субстрата. Для случая коллоидных металлов можно сделать совершенно аналогичные допущения, например считать, что промежуточные гидраты окисей образуются на поверхности при определенной p_H . Диссоциация субстрата является и здесь решающим фактором; это мы видели при рассмотрении катализа распада перекиси водорода серебром (стр. 157), где его кислотная природа обуславливает оптимум. В случае энзимов сюда присоединяется еще наличие носителей, от которых зависят коллоидные свойства энзимов; носители

тоже могут влиять на этот оптимум. Поэтому положение оптимума часто перемещается при продолжающейся очистке (см. также стр. 53).

Высокодисперсные катализаторы как неорганические, так и органические отравляются часто уже незначительными количествами посторонних веществ. Замечательно, что одни и те же яды нередко отравляют как платиновый золь, так и органические катализаторы. Сероводород, синильная кислота, хлорная ртуть действуют сильнее всего. Однако различные катализаторы обладают различной чувствительностью по отношению к одному и тому же отравляющему веществу. В то время как катализа крови сильно отравляется синильной кислотой, расщепляющие протеин энзимы, как трипсин и папаин, наоборот, нисколько не отравляются. Случаев, в которых, как это часто бывает при гетерогенном катализе, катализатор отравляется лишь в одной из своих реакций, у энзимов повидимому не наблюдается, что несомненно является признаком того, что уже в настоящее время доступные препараты энзимов более однородны по своей активности, чем искусственно получаемые контактные поверхности.

Для энзимов особенно характерны явления, которые можно сравнить с усилением в неорганических смешанных катализаторах. Willstätter (10) подчеркивает то сходство, которое имеется в этом отношении между катализаторами в живой природе и в тяжелой химической промышленности. Для коллоидных металлов такие случаи почти неизвестны, если только не причислять к ним такие, как ускорение разложения перекиси водорода на серебре гидроксильными ионами [Brédig (450)].

Наиболее распространено усиление „активаторами“ или „коэнзимами“ разлагающих протеин растительных и животных „протеаз“. Те же самые вещества, которые, как мы видели, для катализа являются сильными ядами, в особенности сероводород и синильная кислота, по отношению к протеазе-папаину действуют как усилители. Особенно интересен в этом отношении трипсин — фермент поджелудочной железы, разлагающий белок. В чистом виде он действует лишь на ограниченное число протеиновых веществ. Но в кишечнике он настолько усиливается имеющимся там коэнзимом — энтерокиназой, что он становится способным разлагать с измеримой скоростью даже такие белковые вещества, как альбумин или фибрин.

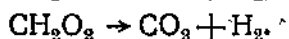
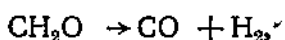
Можно привести еще много примеров, в которых повышается активность энзимов или изменяется их специфичность совершенно подобно тому, как это бывает в техническом контактном катализе. Так же здесь известны катализаторы, состоящие из трех веществ.

Теории, которыми пользуются для объяснения этих явлений, аналогичны тем, которыми мы пользовались при гетерогенных смешанных катализаторах (см. стр. 191 и след.). Установлению понятия синергии особенно много способствовали именно энзиматические явления. Здесь также предполагают, что адсорбированные или связанные химические компоненты смеси энзимов создают при соприкосновении места особого проявления валентных сил, на которых субстрат связывается энзимом сильнее и активнее нежели в отсутствие усилителя. Теория Euler'a (447), согласно которой обе отщепляющиеся части субстрата должны предварительно соединиться двумя различными связями (в смысле теории дублетов или многократной адсорбции, согласно стр. 192 и след.), позволяющая ожидать подобных действий в системе двух (катализирующих) веществ.

Микрогетерогенные системы обладают ясно выраженной избирательностью при катализе. Для различных групп реакций организм так же, как и техника, пользуется различными катализаторами. Так, в растениях и у животных известны *эстеразы*, которые гидролизуют лишь сложные эфиры, *протеазы*, которые расщепляют (переваривают) только белки, при чем здесь существует снова избирательность в зависимости от структурного положения гидролизуемой группы — $\text{CO}=\text{NH}$, *аминоацилазы*, которые гидролизуют такие углеводы, как полисахариды, *оксидазы*,

которые переносят кислород, *дегидразы*, которые переносят водород, *каталазы*, которые разлагают перекись водорода, и наконец, *энзимы брожения*. Такое подразделение, конечно, является произвольным. В отдельных своих частях такую классификацию можно детализировать или, наоборот, сузить.

Целый ряд этих функций имеется также и у коллоидных металлов, имеющих свойства „неорганических ферментов“ (Bredig). Мы уже знаем их каталитические действия. Многие металлы действуют как дегидразы, и конечно также и в обратном направлении, как катализаторы гидрогенизации органических соединений, так например, формальдегид и муравьиная кислота дегидрируются коллоидными благородными металлами,



Первая реакция протекает в присутствии метиленовой синьки как акцептора для водорода, при чем происходит восстановление этого красящего вещества формальдегидом. Такая же реакция вызывается одним из ферментов молока — „реакция Schardinger'a“. В этом случае, как и в других, коллоидная платина может служить моделью энзима.

Выяснение сущности каталитического действия всех этих энзимов на протекание *жизненных процессов* является в настоящее время основной задачей физиологической химии, так как во всех важных для жизни органах находятся определенные специфические энзимы, и поэтому нужно допустить, что химические жизненные процессы являются главным образом каталитическими процессами. Рассмотренные выше гидролитические реакции в сущности служат для того, чтобы разложить воспринятые *питательные вещества* на более простые, а из них построить пригодный для организма тела материал. На ряду с процессами гидролиза протекают процессы окисления и восстановления, гидрирования и дегидрирования, служащие источником *энергии* для механических и эндотермических химических жизненных процессов.

Главным таким процессом является дыхание в широком смысле этого слова, которое заключается в поглощении молекулярного кислорода из воздуха. Warburg доказал присутствие в животном организме особых активных ферментов дыхания, содержащих железо. Оказывается, что неорганической моделью окислительных ферментов могут служить препараты угля, активированного железом.

Как модель, так и оригинал при своем действии отравляются одними и теми же типичными ядами дыхания — синильной кислотой и наркотиками. Эти отравляющие вещества в том и другом случае, повидимому, входят в комплексные соединения с активными центрами железа и вследствие вытеснения мешают их валентностям адсорбировать подлежащие окислению органические вещества.

Аналогичную роль играют катализаторы, вызывающие в растениях обратный процесс — *ассимиляцию*. Хлорофилл использует для этого эндотермического процесса световую энергию, действуя с одной стороны, как ослабляющий связи адсорбционный катализатор.

Еще остается открытым вопрос, активируют ли подобные ферменты молекулярный кислород и переносят ли его при окислении на субстраты (Warburg), или же, как это представляется более вероятным (Wieland), они ослабляют водород в субстратах и переносят его на кислород с образованием перекиси водорода, т. е. являются *гидрогеназами* и обращенными *дегидразами*.

Продукты окисления или дегидрогенизации переходят из крови в использующие их органы. Так, мускулы работают за счет созданного при дыхании потенциала окисления или, правильнее, дегидрогенизации. Меха-

низм их работы еще не выяснен. Во всяком случае падение уровня энергии и одновременное образование в организме различных веществ и отбросов проходят через целый ряд промежуточных ступеней постепенно изменяющейся степени дегидрогенизации. Все эти переходы совершаются под действием специальных дегидраз.

Механизм их действия мы можем рассмотреть на примере глутатиона. Последний в виде дисульфата связывает вещество, могущее отщепить свой водород, переходя при этом в сульфгидрильную форму (напомним, для сравнения о квантово-механическом ослаблении химических связей в субстрате при соединении его с катализатором см. стр. 154). Получающееся соединение передает затем водород комплексно соединившемуся с ним веществу, акцептору.

Наш по необходимости беглый обзор каталитических явлений в физиологической химии имел целью дать понятие о тех грандиозных перспективах, которые открываются перед катализом, и в частности микрогетерогенным катализом, в этой обширнейшей и важнейшей области знания:

ЛИТЕРАТУРА

1. *Strunztz, F. Albertus Magnus, S. 86. Sig: Menschen, Völker, Zeiten 15. Wien u. Leipzig.*
2. *Spunda, F. Paracelsus, S. 91 f. Sig: Menschen, Völker, Zeiten 6. Wien u. Leipzig.*
3. Там же, стр. 102 и след.
4. Данные и многие другие исторические даты взяты у *Woker, G. Die Katalyse I. Allg. Teil, Sig: Die chemische Analyse 11. Stuttgart (1910).*
5. *Berzelius, Jber. Chem. 15, 237 (1836).*
6. *Mitscherlich, Liebigs Ann. 44, 186 (1842).*
7. *Ostwald, W. Physik. Z. 3, 313 (1902).*
8. *Bredig, G. Ullmanns Enzykl. d. techn. Chem. 6, 670 (1909).*
9. *Abel, E. Z. Elektrochem. 19, 933 (1913).*
10. *Willstätter, R. Österr. Chem.-Ztg. 32, Nr. 13 (1929).—Verdin d. Freunde d. Techn. Hochsch. Darmstadt 1927, H. 9—Faraday Lecture, 1927.*
11. *Eggert, J. Lehrb. d. phys. Chem. 2 Aufl. Leipzig (1930).*
12. *Hinshelwood, C. N. Reakt.-Kinetik gasf. Syst. Leipzig: Dtsch. v. Pietsch u. Wilcke (1928).*
13. *Wieland, H. u. Franke, W. Liebigs Ann. 475, 19 (1929) и более ранние работы.*
14. *Smits, A. Z. physik. Chem. 100, 477 (1922); 111, 161 (1924).*
15. *Sabatier P. C. r. Acad. Sci. Paris 185, 17 (1927).*
16. *Sabatier, P. u. Fernandez, C. r. Acad. Sci. Paris 185, 241 (1927).*
17. *Mittasch, A. u. Kuss, Z. Elektrochem. 34, 159 (1928).*
18. *Abel, E. Z. Elektrochem. 13, 553 (1907).*
19. *Baur, E. Réunion Intern. Chim. phys., S. 182 и сл. Paris 1928.*
20. *Schwab, G. M. Erg. exakt. Naturwiss. 7, 292 (1928).*
21. *Herzfeld, K. F. Z. physik. Chem. 98, 161, (1921).*
22. *Polanyi, M. u. Wigner, Z. physik. Chem. (A) 139, 439, (1928).*
23. *Hinshelwood, C. N. Trans. Faraday Soc. 24, 552 (1928).*
24. *Kiss, A. Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 42, 112 (1923); 43, 68 (1924).—Chem. Weekbl. 24, 466 (1927).*
25. *Trautz, M. Z. anorg. u. allg. Chem. 102, 98 (1918).*
26. *Trautz, M. u. Dalal, Z. anorg. u. allg. Chem. 102, 149 (1918).*
27. *Glass, V. S. u. Hinshelwood, C. N. J. chem. Soc. Lond. 1815 (1929).*
28. *Clusius, K. u. Hinshelwood, C. N. Z. Elektrochem. 36, 748 (1930).*
29. *Miyamoto, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 4, 257 (1926).*
30. *Hinshelwood, C. N. u. Askey, P. J. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 115, 215 (1927).*
31. *Hinshelwood, C. N. u. Askey, P. J. там же (A) 116, 163 (1927).*
32. *Glass, V. S. u. Hinshelwood, C. N. J. chem. Soc. Lond. 1804 (1929).*
33. *Schumacher, H. J. u. Sprenger, G. Naturwiss. 17, 997 (1929).*
34. *Riesenfeld, E. H. u. Wasmuth, Z. physik. Chem. (A) 143, 397 (1929).*
35. *Schumacher, H. J. u. Sprenger, G. Z. physik. Chem. (B) 6, 446 (1930).*
36. *Rideal, E. K. Trans. Faraday Soc. 24, 571 (1928).*
37. *Kistiakowsky, G. Z. physik. Chem. 117, 337 (1925).*
38. *Kallmann, H. u. London, Z. physik. Chem. (B) 2, 207 (1929).*
39. *Eyber, G. Z. physik. Chem. (A) 144, 1 (1929).*
40. *Tramm, H. Z. physik. Chem. 105, 356 (1923).*
41. *Baker, H. B. J. chem. Soc. Lond. 65, 611 (1894).*
42. *Briner, E. J. Chim. physique 28, 848 (1926).*
43. *Coehn, A. u. Tramm, H. Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 458 (1923).*
44. *Coehn, A. u. Jung, G. Z. physik. Chem. 110, 705 (1924).*
45. *Coehn, A. u. Spitta, Th. Z. physik. Chem. (B) 9, 401 (1930).*
46. *Dixon, H. B. Phil. Trans. 175, 617 (1884).*
47. *Berthelot, M. u. Vieille, C. r. Acad. Sci. Paris 95, 151 (1882).*
48. *Bodenstein, M. u. Plaut, Z. physik. Chem. 110, 399 (1924).—Bodenstein, M. там же 130, 422 (1927).—Schumacher, H. J. там же 129, 241 (1927).—Bodenstein, M. u. Onoda там же 131, 153 (1928).—Bodenstein, M., Lenher u. Wagner, C. ebenda (B) 3, 459 (1929).*
49. *Daniels, F. Wulff u. Karrer, J. amer. chem. Soc. 44, 2402 (1922).*
50. *Sprenger, G. Z. physik. Chem. 136, 49 (1928).*
51. *Schumacher, H. J. u. Sprenger, G. Z. physik. Chem. (A) 140, 281 (1929).*
52. *Schumacher, H. J. u. Sprenger, G. Z. physik. Chem. 136, 77 (1928); (B) 2, 267 (1929).*
53. *Wieland, H. Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 679, 2606 (1912).*
54. *Bonhoeffer, K. F. u. Haber, F. Z. physik. Chem. (A) 137, 263 (1928).*
55. *Coehn, A. u. Jung, G. Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 696 (1923).*
56. *Franck, J. u. Rabinowitsch, E. Z. Elektrochem. 36, 798 (1930).*
57. *Riesenfeld, E. u. Schumacher, Z. physik. Chem. (A) 138, 268 (1928).*
58. *Kornfeld, G. Z. physik. Chem. 131, 97 (1927).—Réunion Intern. d. Chim. phys., S. 154. Paris. (1928).*
59. *Weigert, F. u. Kellermann, Z. physik. Chem. 107, 1 (1923).*
60. *Kornfeld, G. u. Müller, Z. physik. Chem. 117, 242 (1925).*
61. *Semenoff, N. S. 66.*

62. *Christiansen, J. Z. physik. Chem.* 103, 99 (1923).
63. *Bodenstein, M., Padelt E. u. Schumacher, H. J. Z. physik. Chem. (B)* 5, 209 (1929).
64. *Kornfeld, G. u. Steiner, W. Z. Physik* 45, 325 (1927).
65. *Kistiakowsky, G. J. amer. chem. Soc.* 49, 2194 (1927).
66. *Semenoff, N. Z. Physik* 48, 571 (1928); 46, 109 (1927). — *Z. physik. Chem. (B)* 2, 161 (1929).
67. *Crémer, E. Z. physik. Chem.* 128, 285 (1927).
68. *Gibson, C. H. u. Hinshelwood, C. N. Trans. Faraday Soc.* 24, 559 (1928).
69. *Kopp, Kowalsky, Sagulin, Semenoff, N. Z. physik. Chem. (B)* 6, 307 (1929).
70. *Hartack, P. u. Kopsch, Naturwiss.* 17, 727 (1929).
71. *Schumacher, H. J. Z. physik. Chem. (B)* 10, 7 (1930).
72. *Jost, W. u. Jung, G. Z. physik. Chem. (B)* 3, 83 (1929). — *Jost, W. там же* S. 95.
73. *Hinshelwood, C. N. u. Thompson. Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 118, 170 (1928).
74. *Gibson, C. H. u. Hinshelwood, C. N. Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 119, 591 (1928).
75. *Semenoff, N. Z. physik. Chem. (B)* 2, 169 (1929).
76. *Wood, R. W. Philosophic. Mag. (6)* 42, 729 (1921); 44, 538 (1922). — *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 97, 455 (1921); 102, 1 (1922). — *Bonhoeffer, K. F. Z. physik. Chem.* 113, 199 (1924).
77. *Norrish, R. G. J. chem. Soc. Lond.* 123, 1006 (1925).
78. *Hersfeld, K. F. Z. Physik* 8, 132 (1922).
79. *Born, M. u. Franck, J. Z. Physik* 31, 411 (1925).
80. *Bonhoeffer, K. F. u. Kaminsky, Z. physik. Chem.* 127, 385 (1927).
81. *Kneser, Erg. exakt. Naturwiss.* 8, 240 (1929).
82. *Bonhoeffer, K. F. Erg. exakt. Naturwiss.* 6, 215 (1927).
83. *Seufleben, u. Riechemeyer, Physik. Z.* 30, 745 (1929). — *Naturwiss.* 18, 645 (1930).
84. *Christiansen, J. A. Trans. Faraday Soc.* 24, 596 (1928).
85. *Chapman, u. Mac Mahon, J. chem. Soc. Lond.* 95, 959 (1909).
86. *Bodenstein, M. u. Dux, Z. physik. Chem.* 85, 297 (1913).
87. *Polanyi, M. Z. Elektrochem.* 33, 554 (1927).
88. *Polanyi, M., Bogdandy u. Hartel, Trans. Faraday Soc.* 24, 606 (1928).
89. *Egerton, A. Réunion Intern. de Chim. phys. S.* 489. Paris (1928).
90. *Berl, E., Heise K. u. Winnacker, K. Z. physik. Chem. (A)* 139, 453 (1928).
91. *Egerton, A. Trans. Faraday Soc.* 24, 697 (1928).
92. *Berl, E. u. Winnacker, K. Z. physik. Chem. (A)* 145, 161 (1929).
93. *Bodenstein, M. Sitzber. preuss. Akad. Wiss. Physik-math. Kl.* 29, 3 (1928). — *Z. Elektrochem.* 35, 535 (1929).
94. *Berl, E. u. Winnacker, K. Z. physik. Chem. (A)* 148, 261 (1930).
95. *Moureu, C. u. Dufraisse, C. r. Acad. Sci. Paris* 174, 258 (1922); 176, 624 (1923). — *Conseil de chimie. Institut Intern. de chimie Solvay, S.* 524. Paris (1925).
96. *Wieland, H. z. B. Ber. dtsch. chem. Ges.* 45, 484 (1912) и др.
97. *Lewis, G. N. J. chem. Soc. Lond.* 127, 1555 (1925).
98. *Lowry, T. M. u. Richards, J. chem. Soc. Lond.* 127, 1385 (1925). — *Lowry, T. M. u. Faulkner, J. chem. Soc. Lond.* 127, 1883 (1925).
99. *Lowry, T. M. Trans. Faraday Soc.* 24, 545 (1928).
100. *Böseken, J. Trans. Faraday Soc.* 24, 611 (1928).
101. *Böseken, J. Kon. Akad. Wetensch. Amsterd.* 31, 226 (1923).
102. *Kendall, J. u. Harrison, L. Trans. Faraday Soc.* 24, 588 (1928).
103. *Scheffer u. Kohnstamm. Proc. Amsterd.* 13, 789 (1911); 15, 1109 (1913).
104. *Thiel, E. van. Kon. Akad. Wetensch. Amsterd.* 31, 232 (1923).
105. *Ostwald, W. Physik. Z.* 3, 313 (1902).
106. *Skrabal, A. Trans. Faraday Soc.* 24, 687 (1928).
107. *Arrhenius, S. Z. physik. Chem.* 4, 226 (1889).
108. *Skrabal, A. Z. Elektrochem.* 33, 322 (1927).
109. *Bjerrum, N. Z. physik. Chem.* 108, 82 (1924).
110. *Rice, K. O. Trans. Faraday Soc.* 24, 678 (1928).
111. *Lowry, T. M. J. chem. Soc. Lond.* 129, 2554 (1927).
112. *Spitalsky, E. Z. physik. Chem.* 122, 267 (1926).
113. *Spitalsky, E. u. Koboseff, Z. physik. Chem.* 127, 129 (1927).
114. *Bredig, G. u. Walton, J. H. Z. Elektrochem.* 9, 114 (1903). — *Walton J. H. Z. physik. Chem.* 47, 185 (1904).
115. *Abel, E. Z. Elektrochem.* 14, 598 (1908).
116. *Noyes u. Scott. Z. physik. Chem.* 18, 118 (1895); 19, 601 (1896).
117. *Abel, E. Z. Elektrochem.* 18, 705 (1912). — *Abel, E. u. Braun, Mh. Chem.* 34, 425 (1912).
118. *Brode, J. Z. physik. Chem.* 37, 257 (1901).
119. *Abel, E. Mh. Chem.* 34, 821 (1912).
120. *Schilow, N. u. Buligin, N. Chem.-Ztg.* 37, 512 (1913).
121. *Bredig, G. u. Brown, J. W. Z. physik. Chem.* 46, 502 (1903).
122. *Riesenfeld, E. H. Z. anorg. u. allg. Chem.* 74, 48 (1912).
123. *Abel, E. Z. Elektrochem.* 9, 938 (1913).
124. *Ostwald, W. Z. physik. Chem.* 1, 78 (1887).
125. *Ostwald, W. J. prakt. Chem.* 29, 401 (1884).
126. *Arrhenius, S. Z. physik. Chem.* 28, 319 (1899).
127. См указатель к *Z. physik. Chem.* 1—50, „Zuckerinversion“, „Esterverselfung“.

128. *Lapworth, A. J.* chem. Soc. Lond. 93, 2163 (1908); 93, 2187 (1908); 107, 857 (1915).
129. *Rice, K. O.* J. amer. chem. Soc. 45, 2808 (1923).
130. *Brønsted, J.* Trans. Faraday Soc. 24, 630 (1928).
131. *Goldschmidt, H.* Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3218 (1895).
132. *Goldschmidt, H.* Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2208 (1896).
133. *Goldschmidt, H. u. Sunde, E.* Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 711 (1906).
134. *Goldschmidt, H.* Z. Elektrochem. 15, 4 (1909).
135. *Goldschmidt, H. u. Uddy, O. Z.* physik. Chem. 60, 728 (1907).
136. *Goldschmidt, H. u. Uddy, O. Z.* physik. Chem. 70, 627 (1910).
137. *Goldschmidt, H., Haaland H. u. Sommerschild Melbye, R.* Z. physik. Chem. (A) 143, 278 (1929).
138. *Fränkel, H. W.* Z. physik. Chem. 60, 202 (1907).
139. *Bredig, G. u. Fränkel, H.* Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1755 (1906).
140. *Millar, W. S.* Z. physik. Chem. 85, 129 (1913).
141. *Bredig, G.* Z. Elektrochem. 18, 535 (1912).
142. *Abel, E.* Z. Elektrochem. 18, 545 (1912).
143. *Goldschmidt, H.* Z. Elektrochem. 17, 684 (1911).
144. *Braune, H.* Z. physik. Chem. 85, 170 (1913).
145. *Hantzsch, A.* Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 612 (1925).
146. *Snethlage, H. S.* Z. physik. Chem. 85, 211 (1913). — Z. Elektrochem. 18, 539 (1912).
147. *Spohr, Z.* physik. Chem. 2, 194 (1888).
148. *Dawson, H. M. u. Powis, F. J.* chem. Soc. Lond. 103, 2135 (1913).
149. *Taylor, H. S. J.* amer. chem. Soc. 37, 551 (1915).
150. *Taylor, H. S.* Z. Elektrochem. 20, 201 (1914).
151. *Taylor, H. S.* Medd. Nobel-Inst. 2, 34—37 (1913).
152. *Blanksma, J.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 21, 366 (1902).
153. *Blanksma, J.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 22, 290 (1903).
154. *Acree, S. F. u. Johnson, J. M.* Amer. chem. J. 87, 410 (1907).
155. *Acree, S. F.* Amer. chem. J. 49, 345 (1913).
156. *Bredig, G. u. Fajans, K.* Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 752 (1908). — *Fajans, K.* Z. physik. Chem. 73, 25 (1910).
157. *Dawson, H. M. u. Reimann, C. K. J.* chem. Soc. Lond. 107, 1426 (1915).
158. *Dawson, H. M.* Trans. Faraday Soc. 24, 641 (1928).
159. *Lowry, T. M. u. Smith, G. F. J.* chem. Soc. Lond. 129, 2539 (1927).
160. *Euler, H. Z.* physik. Chem. 32, 348 (1900).
161. *Euler, H. Z.* physik. Chem. 36, 641 (1901). — Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3202 (1900).
162. *Wegscheider, R.* Z. physik. Chem. 89, 257 (1902); 41, 62 (1902).
163. *Euler, H. Z.* physik. Chem. 40, 498 (1902).
164. *Euler, H. u. Ölander, A.* Z. physik. Chem. 131, 107 (1927).
165. *Ölander, A.* Z. physik. Chem. 129, 3 (1927).
166. *Kuhn, R. u. Jakob, Z.* physik. Chem. 113, 389 (1924).
167. *Euler, H. v.* Trans. Faraday Soc. 24, 651 (1928).
168. *Lowry, T. M.* Trans. chem. Soc. Lond. 123, 828 (1923).
169. *Lowry, T. M. u. Magson, J.* chem. Soc. Lond. 93, 119 (1908).
170. *Lowry, T. M. u. Owen.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 118, 505 (1928).
171. *Lowry, T. M.* Réunion Intern. de Chim. phys., S. 219. Paris (1928).
172. *Brønsted, J.* Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 4, 718 (1923).
173. *Brønsted, J. J.* phys. Chem. 30, 777 (1926).
174. *Lowry, T. M. u. Wilson, G. L.* Trans. Faraday Soc. 24, 683 (1928).
175. *Brønsted, J. u. Pedersen.* Z. physik. Chem. 108, 158 (1924).
176. *Brønsted, J. u. Guggenheim, J.* amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).
177. *Price, Th. S.* Z. physik. Chem. 27, 474 (1898).
178. *Harned, H. S. u. Seltz, H. J.* amer. chem. Soc. 44, 1475 (1922).
179. *Harned, H. S. u. Pfannstiel, R. J.* amer. chem. Soc. 44, 2193 (1922).
180. *Åkerlöf, G.* Z. physik. Chem. 98, 260 (1921).
181. *Åkerlöf, G. J.* amer. chem. Soc. 48, 3046 (1926).
182. *Grube, G. u. Schmidt, G.* Z. physik. Chem. 119, 19 (1926).
183. *Jones, G. M. u. Lewis, W. C. J.* chem. Soc. Lond. 117, 1120 (1920).
184. *Harned, H. S. u. Åkerlöf, G.* Trans. Faraday Soc. 24, 666 (1928).
185. *Brønsted, J.* Z. physik. Chem. 102, 169 (1922).
186. *Klss, A. u. Bruckner.* Z. physik. Chem. 128, 71 (1927).
187. *Brønsted, J.* Z. physik. Chem. 115, 337 (1925).
188. *Hückel, E.* Erg. exakt. Naturwiss. 3, 243 (1924).
189. *Brønsted, L. u. La Mer, K.* Journ. amer. chem. Soc. 46, 555 (1924).
190. *Brønsted, J. J.* amer. chem. Soc. 44, 938 (1922).
191. *Christiansen, J. Z.* physik. Chem. 113, 35 (1924).
192. *Senter, G. u. Bulle, J.* chem. Soc. Lond. 101, 2528 (1912).
193. *Senter, G. u. Ward, J.* chem. Soc. Lond. 101, 2534 (1912).
194. *Senter, G.* Z. physik. Chem. 70, 518 (1910).
195. *Dawson, H. M. u. Key.* J. chem. Soc. Lond. 1239 (1928).
196. *Dawson, H. M.* in General Discussion Trans. Faraday Soc. 24, 721 u. ca. (1928)

197. *Smith*, J. amer. chem. Soc. 49, 43 (1927).
198. *Lueck*, D., J. amer. chem. Soc. 44, 757 (1922).
199. *Dimroth*, O. Liebigs Ann. 377, 127 (1910).
200. *Trautz*, M. Z. physik. Chem. 67, 93 (1909).
201. *Halban*, H. Z. physik. Chem. 67, 129 (1909).
202. *Halban*, H. u. *Kirsch*, A. Z. physik. Chem. 82, 325 (1913).
203. *Halban*, H. Z. physik. Chem. 84, 129 (1913).
204. *Eyring*, H. u. *Daniels*, F. J. amer. chem. Soc. 52, 1472 (1930).
205. *Menschutkin*, N. Z. physik. Chem. 6, 41 (1890).
206. *Menschutkin*, N. Z. physik. Chem. 34, 157 (1900).
207. *Eyring*, H. u. *Daniels*, F. J. amer. chem. Soc. 52, 1486 (1930).
208. *Scheibe*, G., *Felger* u. *Rössler*, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1406 (1927).
209. *Scheibe*, G. там же, стр. 1418.
210. *Norrish*, R. G. W. u. *Smith*, F. F. J. chem. Soc. Lond. 129 (1928).
211. *Walden*, P. Chem.-Ztg 31, 904 (1907).
212. *Nernst*, W. Theoretische Chemie, S. 661. 11.— 12. изд. Stuttgart (1926).
213. *Raschig*, F. Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4587 (1907).
214. *Bodenstein*, M. Z. physik. Chem. (A) 139, 397 (1928).
215. *Grimm*, H. G. u. *Ruf*, H. Réunion Intern. de Chim. phys. S. 205. Paris (1926).
216. *Bigeloff*, S. L. Z. physik. Chem. 26, 493 (1898).
217. *Titoff*, A. Z. physik. Chem. 45, 641 (1903).
218. *Luther*, R. Z. angew. Chem. 19, 2049 (1906).
219. *Bäckström*, H. Trans. Faraday Soc. 24, 706 (1928).
220. *Slator*, A. J. chem. Soc. Lond. 85, 1697 (1904).
221. *Bredig*, G. u. *Lichty*, D. Z. Elektrochem. 12, 460 (1906).
222. *Christiansen*, J. J. physik. Chem. 28, 145 (1924).
223. *Moureu*, H. Trans. Faraday Soc. 24, 708 (1928).
224. *Taylor*, H. S. J. physik. Chem. 27, 322 (1923).
225. *Bäckström*, H. L. J. amer. chem. Soc. 49, 1460 (1927).
226. *Bäckström*, H. L. J. Trans. Faraday Soc. 24, 601 (1928). — Medd. Nobel-Inst. 6, Nr 15 u. 16 (1927).
227. *Bredig*, G. Habilit.-Schr. Leipzig 92 (1901), cp. *Wl. Ostwald*, Ann. 7.
228. *Hughes*, R. E. Philosophic. Mag. 35, 531 (1893).
229. *Sauter*, E. Kolloid-Z. 46, 148 (1928); 49, 450 (1929). — Z. Elektrochem. 36, 874 (1930) — Heterogene Katalyse. Dresden u. Leipzig (1930).
230. *Bodenstein*, M. Z. Elektrochem. 35, 535 (1929).
231. *Mc Bain*, Nature 117, 550 (1926).
232. *Polanyi*, M. u. *Welke*, Z. physik. Chem. 132, 371 (1928).
233. *Götmann*, F. u. *Polanyi*, Z. physik. Chem. 132, 321 (1928).
234. *Hückel*, E. Adsorption und Capillarkondensation. Leipzig (1928).
235. *Cassel*, H. Erg. exakt. Naturwiss. 6, 104 (1927).
236. *Jaquet*, E. Theorie der Adsorption von Gasen, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. 18, H. 7 (1925).
237. *Langmuir*, I. J. amer. chem. Soc. 40, 1361 (1918).
238. *Paneth*, F. u. *Vorwerk*, Z. physik. Chem. 101, 445, 480 (1922).
239. *Rowe*, R. Philosophic. Mag. (7) 1, 1042 (1926).
240. *Benton*, A. F. J. amer. chem. Soc. 48, 1850 (1926).
241. *Bray*, W. C. u. *Draper*, H. D. Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 12, 295 (1926).
242. *Lenher*, S. J. chem. Soc. Lond. 1785 (1926).
243. *Hoover*, G. u. *Rideal*, E. R. J. amer. chem. Soc. 49, 104, 116 (1927).
244. *Magnus*, A. Z. physik. Chem. (A) 142, 401 (1929).
245. *Semenoff*, N. Z. physik. Chem. (B) 7, 471 (1930).
246. *Estermann*, J. Z. Elektrochem. 31, 441 (1925).
247. *Langmuir*, J. J. amer. chem. Soc. 38, 2221 (1916).
248. *Herzfeld*, K. F. Kinetische Theorie der Wärme, S. 29. Braunschweig (1925).
249. *Volmer*, M. Z. physik. Chem. 115, 253 (1925).
250. *Volmer*, M. u. *Adhikari*, Z. physik. Chem. 119, 46 (1926).
251. *Adhikari*, G. u. *I. Felman*, Z. physik. Chem. 131, 347 (1928).
252. *Schwab*, G.-M. u. *E. Pletsch*, Z. phys. Chem. (B) 1, 385 (1929); Z. Elektr. 35, 573 (1929).
253. *Reichstein*, D. Z. Elektrochem. 21, 359 (1915); 31, 593 (1925).
254. *Palmer*, W. G. Proc. Roy. Soc. Lond. (A) 110, 133 (1926).
255. *Cassel*, H. Physik. Z. 26, 862 (1925).
256. *Glaser*, A. Handb. d. Exp.-Phys. Bd. 8, Teil 2 Leipzig (1929).
257. *Schwab*, G.-M. Erg. exakt. Naturwiss. 7, 276 (1928).
258. *Germer*, L. H. Z. Physik 54, 408 (1929).
259. *Rupp*, E. Z. Elektrochem. 35, 586 (1929).
260. *Polanyi*, M. Z. Elektrochem. 35, 584 (1929).
261. *Hurst*, W. u. *Rideal*, E. K. J. Chem. Soc. Lond. 125, 694 (1924).
262. *Schwab*, G.-M. Z. Elektrochem. 35, 585 (1929) (Diskussion).
263. *Taylor*, H. S., *Kistiakowsky*, G. u. *Flosdorf*, J. amer. chem. Soc. 49, 2200 (1927).
264. *Magnus*, A. u. *Giebenhain*, Z. physik. Chem. (A) 143, 265 (1929).

265. Magnus, A. u. Kiefer, Z. anorg. u. allg. Chem. 179, 216 (1929).
266. Taylor, H. S. u. Kistiakowsky, G. Z. physik. Chem. 125, 341 (1927).
267. Kälberer, H. u. Mark, H. Z. phys. Chem. 189, 151 (1928). — Kälberer, H. u. C. Schuster, там же 141, 270 (1929). — Dunkel, M. u. Mark, H. Mh. Chem. 53/54 (Wegscheider-Band), 764 (1929). — Kälberer, H., Mark, H. u. Schuster, C. Z. Elektrochem. 35, 600 (1929).
268. Fryling, C. F. J. physik. Chem. 30, 818 (1927).
269. Foresti, B. Gazz. chim. ital. 54, 132 (1924); 55, 185 (1925).
270. Garner, W. E. Trans. Faraday Soc. 22, Nr. 71 (1926). — Nature 124, 409 (1929).
271. Flosdorf, W. u. Kistiakowsky, G. J. physik. Chem. 34, 1907 (1930).
272. Herzfeld, K. F. J. amer. chem. Soc. 51, 2608 (1929).
273. Beebe, R. A. u. Taylor, H. S. J. amer. chem. Soc. 46, 43, (1924).
274. Taylor, H. S. Z. Elektrochem. 35, 545 (1929).
275. Beebe, R. A. J. physik. Chem. 30, 1538 (1926).
276. Dew, W. A. u. Taylor, H. S. J. physik. Chem. 31, 277 (1927).
277. Garner, W. E. u. Mc Kie, J. chem. Soc. Lond. 2451 (1927).
279. Ward, A. u. Rideal, E. K. J. chem. Soc. Lond. 3117 (1927).
279. Neumann, B. Z. Elektrochem. 35, 42 (1929).
280. Taylor, N. S. J. physik. Chem. 30, 145 (1926).
281. Taylor, H. S. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 108, 105 (1925).
282. Magnus, A., Sauter E. u. Kratz, H. Z. anorg. u. allg. Chem. 174, 142 (1928).
283. Frankenburger, W. Z. Elektrochem. 35, 278 (1929).
284. Bredig, G. u. Teletow, Z. Elektrochem. 12, 582 (1906).
285. Bodenstein, M. u. Fink, Z. physik. Chem. 60, 1 (1907).
286. Bodenstein, M. Z. physik. Chem. (B) 2, 345 (1929).
287. Stock, A. u. Bodenstein, M. Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 570 (1907).
288. Hinshelwood, C. N. u. Prichard, J. chem. Soc. Lond. 127, 1552 (1925).
289. Hinshelwood, C. N. u. Burk, R. J. chem. Soc. Lond. 127, 1105 (1925).
290. Hinshelwood, C. N. Prichard, J. chem. Soc. Lond. 127, 327 (1925).
291. Cassel, H. u. Glüchtauf, Z. physik. Chem. (B) 9, 427 (1930).
292. Green, T. E. u. Hinshelwood, C. N. J. chem. Soc. Lond. (1909 1926).
293. Bachmann, P. W. u. Taylor, G. B. J. physik. Chem. 33, 447 (1929).
294. Schwab, G. M. u. Schmidt, H. Z. phys. Chem. (B) 3, 337 (1929); Z. Elektr. 35, 605 (1929).
295. Constable, F. H., Nature 117, 230 (1926).
296. Constable, F. H. Proc. Cambridge philos. Soc. 23, 172 (1926).
297. Schwab, G. M. Z. physik. Chem. 128, 161 (1927).
298. Prichard, C. R. u. Hinshelwood, C. N. J. chem. Soc. Lond. 127, 806 (1925).
299. Norrish, R. G. W. u. Rideal, E. K. J. chem. Soc. Lond. 123, 1689 (1921).
300. Langmuir, I. Trans. Faraday Soc. 17, 621 (1922).
301. Eucken, A. Lehrb. d. chem. Phys., S. 628 и сл. 3. изд. Leipzig (1930).
302. Constable, F. H. Proc. Cambridge philos. Soc. 23, 593, 176 (1926).
303. Dohse, H. u. Kälberer, H. Z. physik. Chem. (B) 5, 131 (1929). — Dohse, H., там же (B), 6, 343 (1929); (B) 8, 159 (1930). — Z. Elektrochem. 36, 677 (1930).
304. Hutchinson, W. K. u. Hinshelwood, C. N. J. chem. Soc. Lond. 1556 (1926).
305. Hinshelwood, C. N. u. Prichard, J. chem. Soc. Lond. 127, 1546 (1925).
306. Hinshelwood, C. N. u. Burk, R. J. chem. Soc. Lond. 127, 2896 (1925).
307. Hinshelwood, C. N. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 106, 242 (1924).
308. Benton, A. F. u. Emmet, J. amer. chem. Soc. 46, 2728 (1924).
309. Larson, A. T. u. Smith, F. J. amer. chem. Soc. 47, 346 (1925).
310. Bredig, G. u. Stark, A. Z. physik. Chem. (B) 2, 282 (1929) — Antropoff, A., там же 62, 513 (1908); там же следующая цитата.
311. Polanyi, M. Z. Elektrochem. 27, 143 (1921).
312. Pease, J. u. Harris, J. amer. chem. Soc. 49, 2503 (1927).
313. Bodenstein, M. Z. physik. Chem. 29, 665 (1899).
314. Palmer, W. G. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 115, 227 (1927).
315. Coehn, A. Z. Elektrochem. 35, 676 (1929).
316. Schmitt, O. Z. physik. Chem. 118, 193 (1925).
317. Bennewitz, K. u. Günther, P. Z. physik. Chem. 111, 257 (1924).
318. Schwab, G. M. u. Pietsch, E. Z. physik. Chem. 121, 189 (1926); 126, 473 (1927). — Z. Elektrochem. 32, 430 (1926).
319. Kistiakowsky, G. J. physik. Chem. 30, 1356 (1926).
320. London, F. Z. Elektrochem. 35, 552 (1929).
321. Polanyi, M. Z. Elektrochem. 35, 561 (1929).
322. Raschig, F. Z. angew. Chem. 19, 1748 (1906).
323. Böseken, J. Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 45, 458 (1926).
324. Bodenstein, M. Liebigs Ann. 440, 177 (1924).
325. Balandín, A. A. Z. physik. Chem. (B) 2, 289 (1929).
326. Balandín, A. A. Z. physik. Chem. (B) 3, 167 (1929).
327. Burk, R. J. physik. Chem. 30, 1134 (1926).
328. Zelinsky, N. D. u. Balandín, A. Z. physik. Chem. 126, 267 (1927).
329. Sabatier, P. Katalyse in der organischen Chemie. Перевод Finkelstein u. Hauber. Leipzig (1927).

330. *Mereschkowsky, B. K.* Bull. Soc. Chim. biol. Paris 39, 41 (1926).
331. *Roginsky, S. u. Schultz, E.* Z. physik. Chem. (A) 138, 21 (1928).
332. *Schwab, G.-M. u. Schultes, H.* Z. physik. Chem. (B) 9, 265 (1930).
333. *Goldschmidt, V. M.* Z. techn. Physik. 8, 251 (1927).
334. *Russel, A. S.* Nature 117, 47 (1926).
335. *Frankenburger, W. u. Mayrhofer, K.* Z. Elektrochem. 35, 580 (1929).
336. *Mittasch, A. u. Frankenburger, W.* Z. physik. Chem. (A) 139 (Haber-Band), 386 (1928).
337. *Mittasch, A., Kuss u. Emmert.* Z. Elektrochem. 34, 829 (1928).
338. *Wiegel, E.* Z. physik. Chem. 143, 881 (1929).
339. *Palmer, W. G. u. Constable, F. H.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 107, 255 (1925). — *Constable, F. H.* там же (A) 118, 254 (1927).
340. *Krutz, H. R.* Z. Elektrochem. 35, 539 (1929).
341. *Okayama, J.* Z. Elektrochem. 34, 294 (1928).
342. *Haber, F.* Z. Elektrochem. 35, 533 (1929).
343. *Born, M. u. Franck, J.* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., Abt. II 77 (1930).
344. *Roginsky, S. u. Rosenkiewitsch, E.* Z. physik. Chem. (B) 10, 47 (1930).
345. *Swietoslawsky, W. J.* Chim. physique 22, 73 (1925).
346. *Mittasch, A.* Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 13 (1926).
347. *Mittasch, A. Z.* Elektrochem. 36, 569 (1930).
348. *Alvarado, A. M.* J. amer. chem. Soc. 50, 790 (1928).
349. *Dorrell, G. W.* J. chem. Soc. Lond. 127, 2399 (1925).
350. *Andrussow, L.* Ber. dtsch. Ges. 59, 458 (1926); 60, 536, 2005 (1927). — *Z. angew. Chem.* 39, 321 (1926); 40, 166 (1927). — *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166, 60 (1927). — См. также *Malliarowsky u. Malliarowskaya, Z.* angew. Chem. 38, 1113 (1925).
351. *Bodenstein, M.* Z. angew. Chem. 40, 174 (1927).
352. *Pargington, J. R.* Nature 117, 590 (1926).
353. *Raschig, F.* Z. angew. Chem. 40, 1183 (1927).
354. *Nagel, A.* Z. Elektrochem. 36, 754 (1930).
355. *Hinschelwood, C. N., Hartley u. Topley.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 100, 575 (1922).
356. *Constable, F. H.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 118, 254 (1927).
357. *Adkins, H. u. Lazier, J.* amer. chem. Soc. 48, 1671 (1926).
358. *Bischoff, F. u. Adkins, J.* amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).
359. *Adkins, H. u. Millington, P. E.* J. amer. chem. Soc. 51, 2449 (1929).
360. *Cremer, E. Z.* physik. Chem. (A) 144, 231 (1929).
361. *Armstrong, E. F. u. Hilditsh.* Proc. roy. Soc. Lond. 97, 262 (1920).
362. *Sabatier, P.* J. ind. a. engin. Chem. 18, 1005 (1926).
363. *Hara, T.* Mem. Coll. Sc. Engin. Imp. Univ. Kyoto (A) 9, 405 (1926).
364. *Taylor, H. S. u. Rideal, E. K.* Catalysis in Theory and Practice, London (1926).
365. *Chapman, D. L., Ramsbottom u. Trotman.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 107, 92 (1925).
366. *Shmidt, A. Z.* angew. Chem. 38, 1146 (1925).
367. *Almquist, J. A. u. Black, J.* amer. chem. Soc. 48, 2814, 2820 (1926).
368. *Remy, H. u. Gönningen.* Z. anorg. u. allg. Chem. 148, 279 (1925); 149, 283 (1925). — *Remy u. Schafer, там же* 136, 149 (1925).
369. *Bone, W. A.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 112, 474 (1927).
370. *Maxted, E. B., J.* chem. Soc. Lond. 115, 1050 (1919); 117, 1280 u. 1501 (1920); 119, 225 u. 1280 (1921); 121, 1760 (1922); 127, 73 (1925).
371. *Pease, J. u. Stewart, J.* amer. chem. Soc. 47, 1235 (1925).
372. *Evans, R. M. u. Newton, J.* ind. a. engin. Chem. 18, 513 (1926).
373. *Constable, F. H.* Proc. Cambridge philos. Soc. 22, 738 (1925).
374. *Ghosh, J. C. u. Bakshi, J. B.* J. ind. chem. Soc. 6, 749 (1929). — *Zbl.* 1, 1265 (1930).
375. *Pease, J. J.* chem. amer. Soc. 45, 2235 (1923).
376. *Griffin, C. W.* J. amer. chem. Soc. 49, 2136 (1927).
377. *Constable, F. H.* Proc. Cambridge philos. Soc. 23, 832 (1927).
378. *Kab, G. Z.* physik. Chem. 115, 224 (1925).
379. *Willstätter, R., u. Hatt, D.* Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1471 (1912).
380. *Kubota, B. u. Yoshikawa, K.* Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 3, 223 (1925).
381. *Vavon, G. u. A. Huson.* C. r. Acad. Sci. Paris 175, 277 (1922).
382. *Rideal, E. K. u. Wright, J.* chem. Soc. Lond. 127, 1347 (1925).
383. *Lottermoser, A. u. W. Eichler.* Z. Elektrochem. 35, 610 (1929).
384. *Wyckhoff, R. W. G. u. Crittenden.* J. amer. chem. Soc. 47, 2866 (1925).
385. *Brill, R. u. Pelzer.* Z. Kristallogr. 68, 387 (1928); 72, 398 (1930).
386. *Levy, G. R. u. Haardt.* Atti Accad. Nat. Linc. (6) 2, 419 (1925); (6) 3, 91, 215 (1926). — *Gazz. chim. Ital.* 56, 424 (1926).
387. *Rudtsill, W. A. u. Engelder, C. J.* physik. Chem. 30, 106 (1926).
388. *Constable, F. H.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 108, 355 (1925).
389. *Cremer, E. u. Schwab, G. M.* Z. physik. Chem. (A) 144, 243 (1929). — *Schwab, G.-M.* там же (B) 5, 406 (1929).
390. *Grimm, H. G. u. Schwamberger, E.* Réunion Intern. de Chim. phys. S. 214. Paris (1926).
391. *Polanyi, M. u. Wigner, E.* Z. physik. Chem. (A) 139 (Haber-Band), 439 (1928).
392. *Smekal, A. Z.* Elektrochem. 35, 567 (1929).

393. *Pietsch, E., Kotowsky A. u. Berend, G. Z. Elektrochem.* 35, 582 (1929). — *Z. physik. Chem. (B)* 5, 1 (1929).
394. *Kossel, W. Leipziger Vorträge, 1 и сл. (1928). (Quantentheorie und Chemie). — Naturwiss.* 18, 901 (1930).
395. *Stransky, I. N. Z. Elektrochem.* 36, 25 (1930).
396. *Herzfeld, K. F. Colloid Sympos. Annual, 51 (1930).*
397. *De la Rive, Ann. Physique* 46, 189 (1834).
398. *Kuhn, R. Naturwiss.* 13, 169 (1925).
399. *Bredig, G. u. Allolio. Z. physik. Chem.* 126, 41 (1927).
400. *Pease, J. u. Taylor. H. S. J. physik. Chem.* 24, 241 (1920).
401. *Mittasch, A. Z. Elektrochem.* 35, 96, 920 (1929).
402. *Pietsch, E. Z. Elektrochem.* 35, 366 (1929).
403. *Mittasch, A. u. Frankenburg, W. Z. Elektrochem.* 35, 920 (1929).
404. *Baxter, G. P. Amer. chem. J.* 22, 351 (1899).
405. *Armstrong, F. F. u. Hilditch. Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 103, 586 (1923).
406. *Bray, W. C. u. Doss, G. J. J. amer. chem. Soc.* 48, 2060 (1926).
407. *Russell, W. W. u. Taylor, H. S. J. physik. Chem.* 29, 1325 (1925).
408. *Schenk, R. u. Wesselkock H. Z. anorg. u. allg. Chem.* 184, 39 (1929).
409. *Cassel, H. Naturwiss.* 14, 103 (1926).
410. *Hofmann, K. A. Ber. dtsch. chem. Ges.* 49, 2369 (1915).
411. *Hoskins, W. M. u. Bray, W. C. J. chem. Soc. Lond.* 48, 1454 (1926).
412. *Burk, R. Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* 13, 67 (1927).
413. *Kunsman, C. J. amer. chem. Soc.* 50, 2100 (1927).
414. *Kuss, A. u. Kettnicke, Z. Elektrochem.* 36, 690 (1930).
415. *Frumkin, A. Z. physik. Chem (A)* 141, 158 (1929).
416. *Medsforth, S. J. chem. Soc. Lond.* 113, 1452 (1923).
417. *Rosenmund, K. W. Ber. dtsch. chem. Ges.* 56, 2262 (1923). — *Z. angew. Chem.* 38, 145 (1925).
418. *Haber, F. u. Just, Z. Elektrochem.* 20, 483 (1914). — *Ann. Physik* 36, 308 (1911). — *Physik. Z.* 12, 1035 (1911).
419. *Polanyi, M. u. St. v. Bogdandy, Naturwiss.* 14, 1205 (1926).
420. *Frommer, L. u. Polanyi, M. Z. physik. Chem.* 6, 371 (1929).
421. *Frankenburg, W. u. Zimmermann. Z. physik. Chem. (B)* 10, 238 (1930).
422. *Alyea, H. u. Haber, F. Naturwiss.* 18, 441 (1930). — *Z. physik. Chem. (B)* 10, 193 (1930).
423. *Thompson, H. W. Z. physik. Chem. (B)* 10, 273 (1930).
424. *Bennewitz, K. u. Neumann. W. Z. physik. Chem. (B)* 7, 247 (1930).
425. *Christiansen, J. u. Hufmann. Z. physik. Chem. (A)* 151, 269 (1930). — *Christiansen. J. 7. Phys.-chem. Konf. Leningrad (1930).*
426. *Bodenstein, M. u. Unger, Z. physik. Chem. (B)* 11, 253 (1931).
427. *Sprenger, G. Z. physik. Chem.* 136, 49 (1928).
428. *Wartenberg, H. u. Schulze, G. Z. physik. Chem. (B)* 6, 261 (1929).
429. *Jander, W. u. Stamm. Z. anorg. u. allg. Chem.* 190, 65 (1930).
430. *Spencer, W. D. u. Topley, B. J. chem. Soc. Lond.* 2633 (1929).
431. *Volmer, M. Z. Elektrochem.* 35, 555 (1929).
432. *Lewis, G. M. Z. physik. Chem.* 52, 310 (1905).
433. *Topley, B. u. Hume. Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 120, 211 (1928).
434. *Benton, A. F. u. Emmet, P. H. J. amer. chem. Soc.* 48, 632 (1926).
435. *Palmer, W. G. Trans. amer. elektrochem. Soc.* 51, 445 (1927).
436. *Finkel, W. u. Gütz. W. Z. anorg. u. allg. Chem.* 144, 45 (1925).
437. *Langmuir, J. J. amer. chem. Soc.* 38, 2265 (1916).
438. *Pease, J. u. Taylor, H. S. J. amer. chem. Soc.* 43, 2179 (1921); 44, 1635 (1922).
439. *Estermann, J. Z. Elektrochem.* 31, 441 (1925).
440. *Steuerts, A. u. Teberath. Z. physik. Chem.* 100, 463 (1922).
441. *Antropoff, A. u. German. Z. physik. Chem. (A)* 137, 209 (1928).
442. *Roginsky, S., Sapogentkoff, L. u. Kutscherenko, N. Zbl. 11, 2747 (1929). — Ukrain. chem. J.* 4, 99 (1929).
443. *Willstätter, R. Untersuchungen über Enzyme. Berlin (1928).*
444. *Oppenheimer, J. u. Kuhn, R. Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig (1925).*
445. *Waldschmidt-Letz, E. Die Enzyme. Braunschweig (1926).*
446. *Grassmann, W. Neue Methoden und Ergebnisse der Enzymforschung. München (1928).*
447. *Euler, H. v. Biokatalysatoren (Sig Ahrens). Stuttgart (1930).*
448. *Warburg, O. Katalytische Wirkungen der lebenden Substanz. Berlin (1928).*
449. *Hüchel. W. Katalyse mit kolloiden Metallen. Leipzig (1927). Печать неев. 1933 г. ОНТБВ.*
450. *Bredig, G. Colloid Chemistry* 2, 329 u. сл. (1928). Изд. J. Alexander.
451. *The Svedberg. Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen. Dresden u. Leipzig (1923).*
452. *Buchner, H. Ber. dtsch. chem. Ges.* 30, 117 (1897).
453. *Bredig, G. u. Teletow. Z. Elektrochem.* 12, 581 (1906).
454. *Henri, V. Helvet. chim. Acta* 39, 194 (1902).
455. *Michaelis, L. u. Menten. Biochem. Z.* 49, 333 (1913).
456. *Fitchcock, D. J. J. amer. chem. Soc.* 48, 2870 (1926).
457. *Weidenhagen, R. u. Landt. Z. Ver. dtsch. Zuckerind.* 80, 25 (1930). — *Tödt. F. u. Weidenhagen, R. там же* 80, 81 (1930).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abel 7, 12, 13, 55, 56, 57, 62, 70, 104.
 Acree 77, 106.
 Аладуров 163, 185.
 Adhikari 127, 145.
 Adkins 164, 170, 180.
 Åkerlöf 95, 96, 101, 106.
 Allolio 180.
 Almquist 166, 183.
 Alvarado 161, 162.
 Alyea 189.
 Андрусов 162.
 Антропов 199.
 Armsrong 164, 182.
 Arrhenius 50, 51, 52, 57, 62, 63, 65, 67, 70,
 74—78, 88, 89, 93, 94, 99, 103, 117, 138,
 143, 145, 146, 149, 174.
 Askey 23, 24, 33.
 Bachmann 141.
 Bäckström 115, 117, 118, 119.
 Baker 28, 29.
 Bakshi 168, 169.
 Баладин 153, 154, 155, 170, 177, 185.
 Baur 14.
 Baxter 182.
 Beebe 136.
 Bennet 151, 156, 188, 189.
 Benton 125, 145, 165, 196.
 Berend 178.
 Berl 45, 46.
 Berthelot 29.
 Berzelius 6, 200.
 Bigelow 114, 118.
 Bischoff 164, 170, 171.
 Bjerrum 51, 85, 94, 102, 103, 107, 112, 121.
 Black 166, 183.
 Blanksma 77.
 Bodenstein 29, 35, 41, 43, 46, 113, 115, 122,
 139, 140, 142, 143, 150, 154.
 Bogdandy 44, 188, 191.
 Boltzmann 99, 126, 133, 174.
 Bond 5.
 Bone 166.
 Bonhoeffer 31, 41, 42, 46, 159, 192.
 Бопеков 185.
 Born 44, 159, 160, 192.
 Bornstein 165.
 Bosch 181.
 Böseken 48, 49, 154.
 Braune 73, 75, 79, 94, 104.
 Bray 124, 182, 185.
 Bredig 7, 12, 54—56, 61, 62, 67—70, 73, 74,
 76, 81, 115, 120, 138, 145, 168, 200, 203,
 204.
 Brill 170.
 Briner 28.
 Brode 58, 60, 81, 181.
 Broensted 51, 63, 85, 87, 89—92, 96, 98, 103,
 111.

Brown 61, 62.
 Bruckner 99, 103.
 Brunner 139, 169.
 Bucher 200.
 Budde 36.
 Бульгин 61.
 Bulle 104.
 Burk 144, 148, 154, 171, 185.
 Carler 78.
 Cassel 123, 129, 139, 140, 149, 178, 184.
 Chapman 43, 165.
 Christiansen 35, 43, 102, 103, 112, 116, 117,
 191.
 Clapeyron 131, 132.
 Clausius 131, 132.
 Clusius 20.
 Coehn 28, 29, 31, 34, 36, 151, 156;
 Constable 141, 143, 147, 158, 164, 167, 168,
 173—175.
 Coulomb 152.
 Cremer 37, 43, 164, 173, 174, 176, 191, 192.
 Crittenden 170, 182.
 Dalal 19.
 Daniels 30, 110—112.
 Davy 5.
 Dawson 75, 76, 78, 80, 82, 90, 104—106.
 Dean 78.
 Debye 100, 102, 169.
 Deimann 5.
 Dew 136, 172.
 Dittmuth 108—110, 113.
 Dixon 29, 30, 148.
 Döbereiner 5, 149.
 Dohse 139, 143, 146, 148, 159, 164, 172, 173,
 177, 187, 190.
 Dorrell 162.
 Doss 182.
 Draper 124.
 Dschabir 4.
 Dufraysse 107, 116, 119.
 Dunkel 133—135, 190.
 Dux 46.
 Eberle 140.
 Egerlon 45, 46.
 Eggert 9.
 Einstein 44.
 Emert 157.
 Emmet 145, 165, 196.
 Engelder 170.
 Энрике 46.
 Estermann 125, 198.
 Eucken 143.
 Euler 51, 81—85, 88, 94, 199, 203.
 Evans 167.
 Eyber 26.
 Eyring 110, 111, 112.

- Fajans 63, 78, 199.
 Faraday 5, 165.
 Faulkner 85.
 Felger 112.
 Felman 126, 145.
 Fink 139, 142.
 Flosdorf 132, 134.
 Foresti 134.
 Franck 32, 34, 37, 42, 159, 160, 192.
 Francke 13.
 Fränkel 68, 94, 196.
 Frankenburg 138, 139, 157, 165, 172, 176,
 181, 183, 189.
 Freundlich 130, 140.
 Friedel-Kraffts 48.
 Frommer 188.
 Frumkin 187.
 Fryling 134, 183.
 Garner 134, 136.
 Gauss 174.
 Geber 4.
 German 199.
 Germer 130, 156.
 Ghosh 168, 169.
 Gibson 38, 40, 199.
 Giebenhain 132.
 Glaser 129.
 Glass 20, 23.
 Glückauf 137, 140, 149.
 Goldschmidt H. 64—71, 73, 74, 75, 78, 79, 94,
 104, 115.
 Goldschmidt V. M. 156.
 Gönning 166.
 Götz 196.
 Grassmann 199.
 Green 149.
 Griffin 168.
 Grimm 63, 113, 176.
 Grube 95.
 Guggenheim 87, 89, 106.
 Gulberg 95, 127.
 Günther 151, 156.
 Haardt 170.
 Haber 31, 40, 46, 159, 181, 186, 188, 189.
 Halban 109, 111, 113.
 Halland 67.
 Hantzsch 73, 96, 106.
 Hara 165.
 Harned 95, 96, 101, 106.
 Harris 148.
 Harrison 49.
 Hartack 39.
 Hartel 199.
 Hartley 163.
 Hatt 168.
 Heise 45.
 Henri 108, 200.
 Herz 125.
 Herzfeld 16—19, 29, 41, 50, 125, 135, 137, 179.
 Hildith 164, 182.
 Hinschelwood 9, 14, 18, 20, 23, 24, 27, 28,
 33, 38, 40, 131, 139—142, 144, 147, 148,
 163, 164, 185, 191.
 Hitchcock 202.
 v. Hoff 51, 52, 88, 89, 94, 95, 108—110, 117,
 127, 128.
 Hofmann 184.
 Holmerg 103.
 Hoover 124, 130, 136, 164.
 Hoskins 78, 185.
 Hüchel E. 99, 100, 123.
 Huckel W. 200, 201.
 Hughes 120.
 Hume 196.
 Huson 168.
 Hutchinson 144.
 Jakob 83, 84, 89, 96.
 Jander 193, 194.
 Jaquet 123.
 Jones 96.
 Jost 40, 42, 191, 193.
 Jung 28, 31, 34, 36, 40, 42, 191, 193.
 Just 187.
 Kaeb 168.
 Kalberer 133, 143.
 Kallmann 26, 33.
 Каминский 42.
 Karrer 30.
 Kellermann 34.
 Kendall 49.
 Keunnecke 186.
 Key 78, 105.
 Kieffer 131.
 Kirchhoff 5.
 Kiss 19, 29, 99, 103.
 Кистляковский 25, 26, 37, 132—134, 136, 150,
 151, 156.
 Kjeldahl 61.
 Kneser 42.
 Knorr 151.
 Knudsen 125.
 Кобозев 54.
 Kohnstamm 49.
 Köfichen 78.
 Kopp 38.
 Kornfeld 34, 37.
 Kossel 178.
 Котовский 178.
 Ковальский 38.
 Kratz 137.
 Kruyt 159.
 Kubota 168.
 Kuhn 83, 84, 89, 96, 180, 199.
 Kunsman 148, 185.
 Kuss 13, 14, 157, 186.
 Кучеренко 199.
 Landolt 165.
 Langmuir 125, 128, 130, 132, 139, 140, 142,
 145, 149, 151, 190, 197.
 Lapworth 63.
 Larson 145, 165, 186, 196.
 Lawwrenberg 5.
 Lawson 78.
 Lazier 164.
 Lenher 124, 191, 193.
 Levi 170.
 Lewis G. 46, 94, 151, 196, 197.
 Lewis W. C. 96.
 Либенсон 163.
 Lichty 115.
 Liebig 6.
 Lindemann 20.
 London 26, 152, 174, 185.
 Lottermoser 169.
 Lowry 47—49, 51, 59, 80, 84, 85, 87, 89, 112,
 115.
 Lueck 118.
 Luther 114, 115, 119.

- Magnus 123, 125, 132, 137.
 Magson 85.
 Mark 133, 134, 135, 174.
 van Marum 5.
 Maxted 167, 171.
 Maxwell 116.
 Mayrhofer 157, 172, 183.
 Mc Bain 123.
 Mc Kie 136.
 Mc Mahon 43.
 Medsforth 187.
 Меньшуткин 111, 112.
 Menten 201, 202.
 la Mer 100.
 Мережковский 155.
 Michaelis 201, 202.
 Millar 68, 69, 70.
 Millington 164, 180.
 Milner 94.
 Mittasch 13, 14, 157, 161, 172, 180—182, 186, 188.
 Mitscherlich 6.
 Mourou 46, 116, 117, 119.
 Müller 34.
 Müller v. Berneck 201.
 Myamoto 22.

 Nagel 163.
 Nerst 37, 103, 112, 139.
 Neumann B. 137, 158, 184.
 Neumann W. 189.
 Newton 167.
 Norrish 41, 112, 113, 116, 142.
 Noyes 55, 56, 60, 139.

 Okayma 159, 185, 198.
 Olander 82.
 Oldenberg 26.
 Oppenheimer 199.
 Ostwald 6, 8, 50, 54, 62, 63, 78, 137, 181, 197.
 Owen 85.

 Paal 200.
 Paldelt 35.
 Palmaer 76.
 Palmer 129, 131, 150, 158, 196.
 Paneth 124, 170.
 Paracelsus 5.
 Parmentier 5.
 Partington 162.
 Pauli 152.
 Pease 148, 167, 168, 173, 182, 185, 198.
 Pedersen 89.
 Pelzer 170.
 Pfautstiel 95.
 Pietsch 128, 134, 143, 145, 151, 177, 178, 181, 194, 195, 198, 199.
 Plaut 35.
 Polanyi 17, 44, 123, 125, 130, 134, 148—151, 153, 156, 174, 176, 188, 191, 192.
 Powis 75, 76.
 Price 59, 94, 99.
 Prichard 140, 141, 144.

 Rabinowitsch 32, 34, 37.
 Ramsbottom 165.
 Raschig 113, 115, 154, 162.
 Reichstein 128.
 Reimann 78.
 Remy 167.
 Rice 63, 107.
 Richards 85.

 Rideal 25, 124, 131, 136, 142, 164, 165, 167, 169, 176.
 Riechemeyer 42, 192.
 Riesenfeld 25, 33, 44, 62.
 de la Rive 180.
 Рогинский 156, 160, 176, 196, 199.
 Rosen 83.
 Розенкевич 160, 176.
 Rosenmund 188.
 Rössler 112.
 Rowe 124.
 Rudisill 170.
 Rudolph 178.
 Ruf 113.
 Rupp 129, 130, 157.
 Russel W. 183.
 Russel A. 156.

 Sabatier 13, 155, 163, 165, 170.
 Сапожников 199.
 de Saussure 5.
 Sauter 121, 137, 138, 145, 169, 172.
 Schardinger 203.
 Scheffer 49.
 Schelbe 112.
 Schenck 183, 184.
 Scherrer 169.
 Шилов 61.
 Schmidt A. 166.
 Schmidt G. 95.
 Schmidt H. 141, 148, 190.
 Schmidt O. 151, 156, 169, 178.
 Schwab 14, 128—131, 133, 134, 139—145, 147, 151, 156, 173, 174, 176—178, 180—182, 186, 190, 194, 195, 196.
 Schwarzenberger 176.
 Schultes 156, 170, 181, 182, 186.
 Schulz 156, 195, 196, 199.
 Schulze 192.
 Schumacher 24, 25, 30, 32, 33, 35, 39, 44.
 Schuster 133.
 Scott 55, 56.
 Seitz 95.
 Семенов 37, 40, 125, 129.
 Senftleben 42, 192.
 Senter 104, 201.
 Sieverts 199.
 Skita 200.
 Skrabal 51, 52, 83, 84, 88, 89, 102.
 Slator 115.
 Smith 80, 84, 86, 107, 112, 113, 116, 145, 165, 196.
 Smits 13.
 Sommerchild-Melbye 74.
 Smekal 177, 178, 194.
 Смолюховский 192.
 Sneath 74, 75, 76, 90, 104.
 Spencer 194, 196.
 Шпитальский 52—54, 59, 60, 62, 202.
 Spitta 29.
 Spohr 75.
 Sprenger 24, 25, 30, 33, 34, 44, 191.
 Stamm 193, 194.
 Stauffer 178.
 Steiner 37.
 Stewart 167, 168, 173.
 Stock 140.
 Stransky 178, 179.
 Sullivan 107.
 Sunde 65, 71, 94.
 Svedberg 200.
 Светославский 161.

- Tamman 194.
 Taylor H. 76, 90—92, 117, 126, 132—137, 150,
 151, 164, 165, 167, 169—172, 176, 179, 180,
 182, 183, 185, 198.
 Taylor G. 141.
 Teberath 199.
 Tetetow 139, 200.
 Thénard 5.
 von Thiel 49.
 Thompson 40, 189, 191.
 Титов 114, 117, 119.
 Topley 163, 194, 196.
 Tramm 27, 31, 37.
 Trautz 19, 109.
 Трифонов 191, 193.
 von Troostwijk 5.
 Trotman 165.
 Udby 65, 67.
 Unger 191.
 Vavon 168.
 Vielle 29.
 Volmer 127, 128, 143, 177, 195—198.
 Vorwerk 124, 170.
 Waage 95, 127.
 van der Waals 122, 127, 129.
 Wagner 191, 193.
 Walden 112.
 Waldschmidt-Leitz 199.
 Walton 54, 55, 115.
 Warburg 199, 204.
 Ward 104, 136.
 Wartenberg 192.
 Wasmuth 25, 33, 44.
 Wegscheider 82.
 Weidenhagen 202.
 Welthert 34.
 Welke 125.
 Wesselkock 183.
 Wiesel 157.
 Wieland 13, 30, 46, 204.
 Wigner 17, 176.
 Willstätter 168, 180, 185, 186, 199, 200, 203.
 Wilson 86.
 Winnacker 45, 46.
 Винтrep 148.
 Wood 41.
 Wright 169, 175.
 Wulff 30.
 Wyckhoff 170, 182.
 Wynne-Jones 89.
 Yoshikawa 168.
 Zimmermann 189.
 Зарулин 38.
 Зелинский 13.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатализ 195.
 Автоксидация 114, 116 и сл.
 — альдегидов 116, 117.
 Аддитивность 181.
 Адлнеация 145.
 Адсорбат 122.
 Адсорбата на активных местах время пре-
 бывания 143.
 Адсорбтив 122.
 Адсорбции изотермы 125 и сл., 167.
 — коэффициент 126.
 — насыщение 124, 127, 130.
 — теплота 131, 135.
 — теплоты максимум 134.
 — теплоты числовые значения 136.
 Адсорбция 136.
 — из газовых смесей 128.
 — энзимов 200.
 Азота закиси гидрирование 144.
 — закиси распад 140, 149, 186.
 — окиси распад 141.
 — пятиокись 30, 107, 110, 112.
 Аккомодации коэффициент 125.
 Активатор 180, 203.
 Активации теплота 146, 149, 152.
 — „суммарные теплоты“ 149.
 Активация 135, 145, 150, 198.
 Активирование местное 20.
 Активирования теплота 10.
 Активности кинетический фактор 97 и сл.,
 100.
 Активный закон действующих масс 106,
 108.
 Активности коэффициент 94, 97, 99, 108, 111.
 Активность 93, 107.
 Активные линии 177.
 Активные центры 137, 168, 171, 176 и сл.
 Аллиловый спирт 164.
 Алхимия 4.
 Альдегидов автокислация 116, 117.
 Аминоацетиллазы 203.
 Аммиака разложение 140, 141, 144, 157, 166,
 183, 190.
 — сжигание 160, 162, 181, 188.
 — синтез 181.
 Аммониевых солей образование 109, 111, 113.
 Аммония кислоты каталитическая активность
 78, 89, и сл.
 Антидетонаторы 44 и сл.
 Антиоксигены 116.
 Априорная вероятность 133, 135.
 Ассимиляция 204.
 Био-катализ 199.
 Бромистого водорода образование 40, 42
 191.
 Бромуксусной кислоты гидролиз 104.
 Взаимное усиление см. коактивация.
 Взрыва условия 37 и сл.
 Водорода адсорбирование 156.
 Водородных ионов концентрация 202.
 Водяной пар 27, 31, 32, 34, 36, 37.
 Волновая механика 151, 152, 159, 160, 176.
 Воспламенения катализ 189.
 — температура 45.

Вызывание новых реакций 8.
Вытеснения принцип 129.
Вязкость 113.

Газовый катализ 16.
— кристалл 130.
Gauss'овская функция ошибок 174.
Гетерогенный катализ 120.
Гидридов распад 140.
Гидрирование 168, 180, 181, 189, 200, 201.
Гидрогеназы 204.
Гидрогенизация см. гидрирование.
Глутатион 205.
Гомеоплярная связь 151.
Гомеоплярные силы валентности 124.
Гомогенный катализ 16.
Гопкалит 181, 185.
Граница слияния 36, 37.
Гремучий газ 31, 37, 38, 39, 141, 144, 165, 166, 185, 189, 191.

Двуокиси углерода гидрирование 141, 144.
Двухмерная жидкость 129.
Двухмерное давление 127.
Двухмерный газ 127.
Двухмерный кристалл 129 и сл.
Debye-Scherrer'овские интерференционные полосы 169.
Дегидраты 204.
Дегидратация спиртов 161, 163, 170, 172, 176, 179.
Дегидрирование 154.
— спиртов 141, 143, 148, 163, 164, 167, 170.
Дезактивация 102, 117.
Десорбция 139.
Деформационный катализ 112, 121.
Деформация 153.
Диэтоксисоединения 67, 73, 92.
Диэтилового спирта разложение 96.
Дислокация 49.
Диффузия 40.
— исходных веществ 143, 192.
Диэлектрическая постоянная 113.
„Дуалистическая“ теория катализа 70, 106.
Дыхание 204.

Жидкие катализаторы 194.
Жизненные процессы 204.

Замедление 140, 147, 166.
Замедления отсутствие 139.
Закон действующих масс (разложение) 14, 95, 96, 109 и сл.
Зародышевой реакции образование 195, 198.
— реакции действие 159.
— реакции рост 196.
Защитные коллоиды 200.
Зерен величина 169, 178.
— границы 177 и сл.

Идеальный катализ 12, 13.
Избирательный катализ 57, 160, 203.
Избыточная энергия 174, 183.
Изотерма Freundlich'a 130.
Импульс механический 189.
Инверсия сахара, 73, 76, 82, 93, 96.
Индуктируемая реакция между водородом и хлором 44, 191.
Индуктируемые реакции 12.
Иодистого этилена разложение 115.
Ионная крепость 93.
Ионный катализ 62.
Ионы, обуславливающие реакцию 81.

Карбоната серебра диссоциация 196.
Калориметр 132.
Катализа 201, 204.
Катализ определен 67.
Катализ гетерогенный 120.
— гомогенный 16.
— деформационный 112, 121.
— идеальный 12, 13.
— избирательный 57, 160, 203.
— кислотами 89.
— микрогетерогенный 199.
— молекулами 71, 106, 107.
— молибденовой кислотой 57.
— основаниями 78, 85, 90.
— отрицательный 8, 25, 41, 114, 191.
— в растворах 47.
— положительный 8.
— с помощью иода и ионов иода 55.
— с помощью следов вещества 27.
— тройным ударом 41, 159, 188, 192.
— цепной, гетерогенный 188.
Катализатора состояние 169.
Катализаторы жидкие 194.
— смешанные 179 и сл.
— состоящие из нескольких веществ 180.
— твердые 195.
Катализаторов условия получения 164.
Квантовая механика см. волновая механика.
Кинетика гетерогенного катализа 138.
Кислоты определение 86, 90.
Кислот сила, связь с каталитической активностью 75, 76, 90, 91.
Коактивация 182.
Коллоидные металлы 199.
Коллоидных металлов приготовление 200.
Конденсация 123, 125.
— капиллярная 123, 125.
Концентрационная гипотеза 102, 107.
Контактов модели 183.
Контактный процесс производства серной кислоты 142, 158, 184.
Коэнзимы 203.
Критический комплекс 96 и сл., 102, 111.
Ксантогеновая кислота 109, 111.

Линии активные 177.

М-дефект 156.
Метана образование 164.
Метана разложение 151.
Метанола синтез 161, 181, 187.
Метилового спирта разложение 190.
Микрогетерогенный катализ 199.
Модели контактов 183.
Молекулами катализ 71, 106, 107.
Молибденовой кислотой катализ 57.
Мультиплетов гипотеза 177.
Муравьиной кислоты распад 163, 179.
Мускулы 204.
Мутаротация 80, 82, 84, 85, 89, 92, 96, 115.

Нарушения места 178.
Нерста-Бруннера закон 169.
Нитрамида разложение 89, 91.
Нитрилхлорида распад 24.
Нитрозилхлорида образование 19, 29.
Новых реакций вызывание 8.
„Носителя“ действие 182.
Озона распад 25, 26, 30, 33, 35, 44.
Окиси серебра разложение 198.
Окиси углерода горение 29, 30, 143.
Оксидазы 203.

„Ослабленные“ места 177.
 Основание, его определение 86, 89.
 Оснований сила, связь с каталитической активностью 75, 76, 90, 91.
 Отравление 165, 181, 183, 203.
 — временное 166.
 — защитное 164.
 — постоянное 165.
 Ориентировка 158.
 Отрицательный катализ 8, 25, 41, 114, 191.

Пайка 195.
 Парализ 114.
 Параллельные реакции 9.
 Перекисы водорода распад 52, 54, 115, 157, 203.
 Перманганата калия разложение 195, 199.
 Пинен 107.
 Поверхностное натяжение 122, 127.
 — соединение 136, 165.
 Пограничные линии 144, 145, 185, 197.
 Положительный катализ 8.
 Полосы поглощения 112.
 Последовательные реакции 9.
 Предвычисление скоростей реакции 54.
 Промежуточное вещество Арреншуса 50.
 — вещество van't Hoff'a 51.
 Промежуточные реакции 16, 29, 50.
 — соединения 156, 202.
 Промотор 180.
 Протеазы 203.
 Протоны в металлах 156.
 Протонный механизм катализа 85—87, 89, 90.
 Прототрония 85.

Равновесие 14.
 Равновесия „абсолютная“ константа 108.
 Распределения функция 172, 174.
 Растворитель 107.
 Рацемизация 102.
 Реакция (индуцируемая) между водородом и хлором 44, 191.
 — между тиосульфатом и перекисью водорода 56 и сл.
 Ребра кристаллов 177, 178.
 Редкие земли 176.
 Резонанс 24, 27, 33, 152, 159, 176.

Селективное наблюдение 164.
 Силы связи 122.
 Синергия 186, 187, 203.
 Скорости уравнение 9.
 Скорость реакций 9.
 — тока 138.
 Солевой эффект вторичный 103.
 — эффект линейный 101, 105.
 — эффект первичный 93.
 — эффект экспоненциальный 100.
 Сопряженные реакции см. индуцированные реакции.
 Спекание 170.
 — предохранение от него 184, 186.
 Спиртов дегидратация 161, 163, 170, 172, 176, 179.
 Спиртов дегидрирование 141, 143, 148, 163, 164, 167, 170.

Среды влияние 107, 111.
 Стенка (обрыв реакции) 191 и сл.
 Стимулирование 180.
 Субстраты 8.
 Сульфита окисление 114.
 Сульфонных солей разложение 109.

Твердые вещества 193.
 — катализаторы 195.
 Теплота активированная 10.
 Теплот химических реакций порядок 136.
 Термодинамическое затруднение 135.
 Топохимия 120.
 Торможение катализа водой 115.
 Тройным ударом катализ 41, 159, 188, 192

Углы 179.
 Уравнение состояния 127.
 Усиление 203.
 — химическое 185.
 — физическое 184.
 — структурное 184, 186, 200.
 — синергетическое 186, 187.
 Усиления отсутствие 181.
 Усилитель 181.

Фенилокситриазолакарбоновой кислоты сложный эфир 109.
 Ферменты 199.
 — неорганические 204.
 Фосгена образование 29, 35, 191.

Химилюминесценция 188, 189.
 Хемосорбция 121.
 Хлорамина распад 113, 115.
 Хлора с водородом смесь 28, 31, 43, 44, 191.
 Хлорофил 204.

Цели длина 11, 38.
 Цепная линия, каталитическая 79, 82 и сл.
 Цепной катализ гетерогенный 188.
 Цепные реакции 9, 24, 27, 38, 117, 118.
 Цепь материальная 27.
 — энергетическая 27.
 Цианамида превращение в мочевины 95.

Schardinger'a реакция 203.

Щавелевой кислоты распад 115.

Электронная интерференция 129, 257.
 Электронный пучок 129.
 Элементарные, или первичные, реакции 9.
 Энергетический барьер 12.
 Энергии перенос на субстрат 22.
 Энергия присоединения 178.
 Энзимы 200.
 — брожения 204.
 Энолизация 75, 76, 92.
 Эстеразы 201, 203.
 Этерификация 64, 71, 92.
 Этиламина синтез 162.
 Этилена гидрирование 141.
 Этилоксиацетат 86, 91.
 Эфира разложение 20, 23.
 Эфиров гидролиз 49, 92, 95.
 Эффективное сечение 34.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ
в книге Г. М. Шваб. Катализ
ОНТИ — Госхимтехиздат. Ленинградское отделение. 1934.

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
26	9 сверху	$O_3 + E \rightarrow O_3$	$O_3 + E \rightarrow O'_3$
38	8 .	φ_1	φ
39	1 .	стр. 39	стр. 40
53	Подпись к рис. 5	от субстрата	от концентрации суб- страта
63	24 сверху	108	107
66	11 сверху	$a - x - \xi$	$a - x - \xi$
70	5 снизу	стр. 103	стр. 93
71	5 .	$\xi + \eta - \zeta$	$\xi + \eta + \zeta$
76	Подпись к рис. 14	от крепости	от силы
79	1 сверху	k_0	k_d
87	20 снизу	$:\ddot{O}:\ddot{C}:\dots\ddot{C}-$	$:\ddot{O}:\ddot{C}:\dots\ddot{C}-$
87	16 .	$O::C:\ddot{C}:$	$O::C:\ddot{C}:$
88	14 .	странице 56	странице 51
91	5 сверху	что	что константа скорости каталитической реакции
95	25 .	$f_H \cdot f_{Cl'}$	$f_H \cdot f_{Cl'}$
95	26 .	$0,5^a$	$0,5n$
103	24 снизу	a	α
120	5 сверху	типами являются	типам, а являются
123	14 снизу	Polanyi	Polanyi
128	3 сверху	$(\alpha - \beta^2)$	$(\alpha - \beta)^2$
142	16 снизу	$\frac{k \cdot p_{SO_2}}{\sqrt{SO_3}}$	$\frac{k \cdot p_{O_2}}{\sqrt{SO_3}}$
147	14 снизу	$q_s = q - \lambda$	$q_s = q - \lambda$
155	{ 15 снизу 16 .	{ $\equiv C -$ $- O -$	$\equiv C - O -$
157	6 снизу	$(Ag) \cdot (OOH')$	$(Ag') \cdot (OOH')$
183	9 снизу	$\frac{K[CO_2]^2}{[CO_2]}$	$\frac{K[CO_2]^2}{[CO]^2}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От редакции	1
Предисловие автора	2
Историческое введение	4
Общие замечания	8
I. Гомогенный газовый катализ	16
Предварительные замечания	16
А. Простые газовые реакции	16
Катализ с помощью промежуточных реакций	16
Катализ с помощью местного активирования	20
Катализ с помощью переноса энергии	22
Условия возникновения цепных реакций	24
Отрицательный катализ	25
Б. Цепные реакции	27
1. Положительный цепной катализ	27
Катализ с помощью следов вещества	27
Промежуточные реакции	29
Катализ в цепных реакциях посредством резонанса	32
Катализ в начале цепи	35
Катализ вследствие удлинения цепей	39
2. Отрицательный цепной катализ	41
Отрицательный цепной катализ посредством положительного катализа тройным ударом	41
Отрицательный катализ посредством разрыва цепи	43
Антидетонаторы	44
Гомогенный катализ в растворах	47
Предварительные замечания	47
Кинетика промежуточных реакций	50
Предвычисление скоростей каталитических реакций на основании промежуточных стадий	54
1. Катализ разложения перекиси водорода посредством ионов мода	54
2. Каталитическое действие ионов мода на реакцию между тиосульфатом и перекисью водорода	56
Избирательный катализ	57
Взаимное усиление двух катализаторов	58
Ионный катализ	62
Пропорциональность между скоростью реакций и концентрацией ионов	62
Об активной форме катализатора	63
Дуалистическая теория катализа	70
Каталитическая "цепная линия"	79
Теория обуславливающих реакцию ионов	81
Протонный механизм катализа кислотами и основаниями	85
Каталитическое действие солей. Солевой эффект	92
Первичный солевой эффект	93
Вторичный солевой эффект	103
Влияние растворителя	107
Отрицательный катализ в растворах	114
II. Гетерогенный катализ	120
Предварительные замечания	120
Адсорбция	122
Теплота адсорбции	131
Кинетика гетерогенного катализа	138
I. Реакции с одним исходным веществом	139
II. Реакция двух исходных веществ	141
III. Реакция между двумя газами, которые оба адсорбируются без взаимного вытеснения	144
Активация субстрата	145
Температурный коэффициент и теплота активации	146

Понижение теплоты активации	149
Промежуточные соединения	156
Другие механизмы катализа	158
Избирательный катализ	160
Последовательные реакции	161
Побочные реакции	163
Отравление	165
Состояние катализатора	169
Активные центры	171
Смешанные катализаторы	179
Гетерогенный цепной катализ	188
Отрицательный гетерогенный катализ	191
Катализ твердых веществ	193
Газы как катализаторы	193
Жидкие катализаторы	194
Твердые катализаторы	195
Микрогетерогенный катализ и биокатализ	199
Литература	206
Именной указатель	213
Предметный указатель	216

Редактор П. И. Сторичин.

Техн. редактор Е. А. Хвелевицкая.

Сдано в набор 17/XII 1932 г.

Подписано в печать 3/VII 1934 г.

Формат бумаги 72 × 105.

Кол. бум. листов 6¹/₈.

Кол. авт. листов 21,5.

Кол. печ. листов 13³/₄.

Кол. знаков в 1 бум. листе 140.000.

Ленгорлит № 2510.

Тираж 4000 экз.

Заказ № 819.

Типография им. Володарского, Ленинград, Фонтанка, 57.