

## КАТАЛИЗ <sup>1)</sup>.

*Эрик Райдил, Кэمبرидж.*

Обширная литература и частые дискуссии о катализе свидетельствуют об огромном научном и техническом значении каталитических процессов. Наука о катализе настолько разрослась, что уже более не является обособленной. Даже химические реакции и процессы в живых тканях в известном смысле могут быть названы каталитическими. Было бы совершенно невозможно дать в течение короткого доклада даже простой набросок различных ответвлений, в которые вторгаются представления о каталитических процессах, и поэтому будет гораздо лучше остановиться на различных воззрениях, которые высказывались относительно механизма простейших реакций. Правда, и в этой ограниченной области имеется множество поводов к дискуссии, но я думаю, что вступительная речь на расширенном собрании подобном нашему как раз и должна дать толчок к этой дискуссии.

### КОНТАКТНЫЙ КАТАЛИЗ.

Если мы обратим свое внимание даже на самый простой случай, то окажется, что мы находимся только в начальной стадии настоящего понимания молекулярных реакций. Рассматривая процессы гидрогенизации и дегидрогенизации

---

<sup>1)</sup> Речь, произнесенная на открытии сессии по катализу при I Институте химии Американского химического общества в Пенсильвании. Напечатана в *Chemical Reviews*, 5,67 (1928). Eric K. Rideal. Cambridge.

таких веществ, как этилен или уксусный альдегид и их производные, мы видим, что в широких пределах давлений процесс дегидрогенизации является реакцией нулевого порядка <sup>1)</sup>, между тем как в случае гидрогенизации для парциальных давлений реагирующих веществ существует известный оптимум. Для множества реакций дегидрогенизации критическая энергия активации оказывается постоянной, если только поверхность остается неизменной. Приведу в пример величину  $\epsilon = 22\,000$  кал/г-моль для дегидрогенизации ряда спиртов на меди или величины:  $\epsilon = 9\,800$ —на никеле,  $\epsilon = 15\,700$  на палладии,  $\epsilon = 19\,000$  на платинированном угле и  $\epsilon = 18\,500$  для платины на угле для множества процессов дегидрогенизации вроде разложения гексагидробензола, декагидронафталина и пиперидина. Если мы возьмем еще разложение муравьиной кислоты, то мы находим  $\epsilon = 22\,000$  для платиновой черни,  $\epsilon = 31\,000$  для серебра,  $\epsilon = 25\,000$  для золота и исключительную величину  $\epsilon = 39\,000$  для палладия. Для процессов дегидрогенизации пригодно большее число металлов, причем пределы определяются, по видимому, только величиной атомного радиуса, которая должна лежать между  $1,23$  и  $1,39 \text{ \AA}$  <sup>2)</sup>. Мы можем добавить к этому, что гидриды этих металлов являются неустойчивыми и более сходными с LiH, чем с HCl. Далее мы знаем, что химические изменения, происходящие у поверхности катализатора, при температурах не слишком высоких, в общем являются ограниченными некоторыми обособленными площадками, но что при высоких температурах активной является вся поверхность или большая ее часть. Эти активные при низких температурах участки связаны с неустойчивым состоянием поверхности, большими изменениями энергии и большой длительностью существования адсорбированных веществ. Все это

<sup>1)</sup> Реакция нулевого порядка — реакция, скорость которой не зависит от концентрации реагирующего вещества.

<sup>2)</sup> Интересно отметить следующий порядок в ланных Реми и Шефера (Remy und Schäfer), ZS. f. anorg. allgem. Chem. 136, 1924 [для ускорения соединения водорода с кислородом в случае металлов: а) обработанных водородом: Os > Pt > Pd > Rh (возрастающая величина  $\sigma$  и в) обработанных кислородом: Ir > Pd > Pt (убывающая величина  $\sigma$ )].



подтверждается экспериментальными фактами, и то или иное теоретическое истолкование должно охватить их.

Мне представляется не безынтересным дать краткий очерк тех воззрений, которые были выдвинуты для объяснения каталитических реакций, и задаться вопросом, в какой мере те или иные из этих представлений находятся в согласии с установленными опытом данными. В первоначальных воззрениях Фарадея заключалось два допущения: 1) о полимолекулярной адсорбированной пленке и 2) об ослаблении связей, которые в нормальном состоянии препятствуют химическому действию. Существование полимолекулярных пленок, — если не говорить о веществах, имеющих строение геля, где едва ли может быть речь об образовании пленки, — как теперь известно, наблюдается лишь в очень редких случаях, и мы можем быть уверены, что реакции, исключая разве реакции горения и цепные процессы, имеют место на самой поверхности катализатора. Связь адсорбируемого вещества с адсорбентом благодаря тому, что молекулы делаются более сложными, должна автоматически вести к увеличению числа столкновений, вызывающих активацию, как это недавно было показано Христиансеном (Christiansen), Гиншельвудом (Hinshelwood), Фоулером (Fowler) и мною. Эта связь, согласно прежним представлениям Де-ла-Рива (De la Rive) и более современным взглядам Сабатье (Sabatier), является тождественной с той связью, которая получается при образовании определенных химических соединений. Этот взгляд был высказан и в несколько иной форме, а именно, утверждалось, что мы имеем дело с образованием большого числа соединений, гидридов различного типа, каждый из которых является способным к гидрогенизации различных веществ, напр. бензольного ядра, веществ с двойными связями или нитробензола. Некоторые из предложенных формул, основанных на определении среднего состава, являются несколько необычными. Я не думаю, чтобы такое толкование активации как следствие столкновений второго рода между сложными молекулами, образованными соединением вещества адсорбента с молекулами адсорбируемого вещества или какого-нибудь другого из реагирующих веществ могло

рассматриваться как соответствующее действительности; ибо оно не дает само по себе объяснения ни для существования активных и неактивных частей поверхностей, ни для изменения в критической энергии активации при переходе от одного вещества к другому.

Простейшей приемлемой гипотезой, если не задумываться над определением типа соединения адсорбента с адсорбируемым веществом, будет допущение существования адсорбции молекулы и того, что на соответствующей части катализатора, молекула растягивается и в результате такого растяжения претерпевает активацию. К этому взгляду мы вернемся позже. Если такое растяжение достигает предела, то мы имеем дело с диссоциацией молекулы на радикалы или атомы. Некоторые исследователи придерживаются крайнего взгляда, именно, что активация происходит только тогда, когда бывает достигнут этот предел. Однако в пользу такой гипотезы можно привести мало доказательств. Несмотря на многочисленные попытки, атомный водород не был обнаружен в водородистом палладии, имея же в виду ту легкость, с которой холодный металл адсорбирует водородные атомы, и благоприятные условия для их образования у поверхностей при высокой температуре, я думаю, что обнаружение водородных атомов у электродов термических трубок, не может служить окончательным доказательством наличия диссоциации холодной металлической пластинкой. Правда, водородные атомы могут быть обнаружены при многих поверхностных процессах, но трудно доказать, что они не являются вторичными продуктами химического действия, имевшего место между возбужденными молекулами.

Адсорбция под действием электрических сил.

Было высказано много ценных предположений, согласно которым образующиеся адсорбционные соединения обладают определенной электрической структурой. Оказывается нетрудным вычислить теплоту адсорбции для газа, когда он состоит из дипольных или линейных квадрупольных молекул. Это можно сделать, допуская, что адсорбция имеет место



благодаря притяжению к поверхности, вызванному отображением молекулярного электрического момента в среде с определенной диэлектрической постоянной. Однако мы должны заметить, что это представление не дает хороших величин для отношений между теплотами адсорбции на веществах с различными диэлектрическими постоянными <sup>1)</sup> и что абсолютные величины, вычисляемые таким образом являются малыми и постоянными, не давая тем самым объяснения для наблюдаемых изменений в теплоте адсорбции в зависимости от формы поверхности.

Дальше мы находим в литературе указания, что адсорбция представляет собой поверхностное явление, которое происходит благодаря существованию положительных и отрицательных ионов, уже присутствующих на поверхности адсорбента. Для простоты можно предположить, что какой-либо атом поверхности металла теряет электрон и при

<sup>1)</sup> Например теплоты адсорбции аргона, азота и метана на слюде и однородном угле в эргах на молекулу будут

	Слюда.	Уголь.
	Эрг. 10 <sup>13</sup> .	
Ar	2,48	0,48
N <sub>2</sub>	2,23	1,03
CH <sub>4</sub>	3,36	1,11

Если теплоты адсорбции целиком обусловлены потерей потенциальной энергии, связанной с переходом диполя в положение равновесия по отношению к его зеркальному изображению, то отношения теплот адсорбции на угле и на слюде должны находиться в таком отношении:

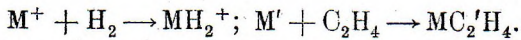
$$\frac{Q_m}{Q_c} = \frac{K_m - 1}{K_m + 1} \cdot \frac{K_c - 1}{K_c + 1}$$

где знак *m* относится к слюде, а *c* — к углю. Если  $K_c$  взять достаточно большим и для  $K_m$  взять обычную величину 6, то мы получаем для отношения

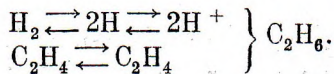
$$\frac{Q_m}{Q_c} = \frac{5}{7},$$

что противоречит опыту.

адсорбции водородной молекулы образуется молекулярный водородный ион. Эту мысль можно выразить в следующей форме:



Множество аргументов может быть выдвинуто в пользу того взгляда, что ионы образуются при адсорбции на активных частях или, при высоких температурах, и на инактивных. Мы можем указать на огромную химическую активность заряженных ионов в газообразной фазе. Так  $N^+$  и  $N_2^+$  легко реагируют с водородом, образуя аммиак.  $CO^+$  разлагается на  $CO_2$  и углерод. Многие такие реакции были исследованы при помощи столкновений с электронами и  $\alpha$ -частицами (Линд). Далее мы можем наблюдать при многих реакциях на поверхности, особенно при реакциях окисления накаливаемых нитей, обильную эмиссию положительных и отрицательных ионов, которые можно представлять себе как продукты, оторвавшиеся от адсорбционного слоя, не вступив в соединение, конечно, — в предположении, что ионная форма является нормальным состоянием в слое. Наконец, было установлено, что возможно сконструировать этиленоводородный элемент с палладиевыми электродами и что этим методом с допустимой точностью можно измерить свободную энергию гидрогенизации, причем реакции можно написать так:



Тесный параллелизм между термионной эмиссией и химической реакцией на поверхности впервые был отмечен Томпсоном (Thompson) и часто потом комментировался Лэнгмюром (Langmuir). Существуют также и опыты, указывающие на неоднородный характер термионной эмиссии поверхностями, равно как и на пониженную величину работы отрыва, связанную с аморфными поверхностями или наличием слоя аморфного материала на кристаллической поверхности. Электронная эмиссия Шоттки (Shottky) также представляется ограниченной пятнами на поверхности; эти



участки с малой величиной работы отрыва можно представлять себе тождественными с активными участками при низкой температуре в случае катализа. Несмотря на эти аргументы, я не думаю, что такое ионное представление может удержаться в этой простой форме. Это можно показать, изучая реакции между раскаленными нитями и кислородом или галоидами с образованием летучих соединений. Лэнгмюр нашел, что скорость окисления вольфрама следует простому мономолекулярному закону. Он допускает возможность существования большого количества свободных электронов в металле, некоторые из которых соединяются с молекулами кислорода на поверхности. Если мы изменим этот взгляд таким образом, что не будем допускать существования множества свободных электронов в металле, то мы увидим, что критическая энергия активации должна близко подходить к разности между работой отрывания электрона от металла и средством реагирующего газа к электрону.

Лэнгмюр показал, что критическая энергия активации для поверхностного окисления вольфрама равна 0,6 вольты; в нашей лаборатории величина для аналогичного процесса на платине была найдена равной 2,3 вольты.

Работа отрывания электронов от этих двух металлов равна:

	Платина	Вольфрам
Ричардсон . . . . .	5,65 вольты	Лэнгмюр . . . . . 4,25 вольты
Дейнинггер . . . . .	5,02 " "	Смит . . . . . 4,46 " "
Вильсон . . . . .	6,0 " "	Лучшая величина . . . 4,25 " "
Лучшая величина . . . . .	5,5 " "	

Если критическая энергия активации  $\epsilon$  будет разностью между работой отрывания электрона от металла и средством к электрону молекулярного кислорода  $\epsilon_r$ , то мы имеем:  $\epsilon = \varphi - \epsilon_r$ ,  
причем

для платины . . . . .  $2,3 = 5,5 - \epsilon_r$ , т. е.  $\epsilon_r = 3,2$  вольты  
 для вольфрама . . . . .  $0,6 = 4,25 - \epsilon_r$ , т. е.  $\epsilon_r = 3,65$  "

Для кислорода имеется ряд доказательств в пользу существования  $O_2^-$  и представляется весьма вероятным, что, согласно данным Маккэя (Маскау), нормальная молекула имеет средство к электрону около 3,5 вольты, эта величина находится в хорошем согласии с вышеприведенной-

Очевидно, что весь реагирующий газ не присутствует на поверхности в виде ионов, но что молекулы превращаются в ионы только после сообщения им известного количества энергии, измеряемой критической энергией активации. Далее, хотя Томпсон уже давно показал, что реакция между водородом и кислородом на платиновой нити делается интенсивной при температурах, при которых становится заметной термионная эмиссия в вакууме, быстрое соединение может происходить на поверхности многих металлов и при очень низких температурах. Наконец, скорость соединения водорода с кислородом значительно превосходит скорость образования окиси металла, что указывает на то, что кислород не нуждается в прохождении через форму окиси для того, чтобы вступить в реакцию с водородом.

Мы остановимся, наконец, еще на одном воззрении, которое заслуживает известного внимания и которое также допускает существование или появление индуцированных положительных и отрицательных зарядов на поверхности адсорбируемого вещества, точнее поляризацию молекул при адсорбции и вхождение адсорбируемых молекул внутрь двойного слоя и на поверхности адсорбента. Эти поляризованные молекулы и принимаются за химически активные.

Представляется весьма вероятным, что та легкость, с которой газ адсорбируется, зависит от величины электрического момента, но что механизм притяжения на металле не

Что касается галоидов, то, как это видно из работы Лэнгмюра, они сначала термически диссоциируют, после чего атомы реагируют с металлом. Полные энергии, требуемые для диссоциации:  $\text{Cl}_2$ —5,2 вольты при  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}_2$ —2,47 вольты;  $\text{I}_2$ —1,51 в. Средства же к электрону: 4,1, 3,8 и 3,5. Это дает величины  $E$  на платине для реакции  $\text{X}_2 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Pt X}$ :  $\text{Cl}_2$ —6,6,  $\text{Br}_2$ —3,72 и  $\text{I}_2$ —3,51, а на вольфраме:  $\text{Cl}_2$ —5,35 и  $\text{I}_2$ —2,26 вольты. Величины же  $\epsilon$  для галоидов много меньше, а именно:

	Cl	Br	I
Pt . . . . .	1,4	1,7	2,0 вольты
W <sub>0</sub> . . . . .	0,15	0,435	0,7 „

так что реакция идет даже при низких температурах.

Интересно в связи с этим отметить, что Дэви (Phil. Trans. 1807) показал, что отрицательно заряженный цинк не может окисляться и что серебро становится окисляемым, когда получает положительный заряд.



может быть объяснен простым представлением о зеркальном изображении. Могло бы казаться, что на каталитических поверхностях адсорбируемое вещество должно вступать в поле, имеющееся у поверхности <sup>1)</sup> и мы должны иметь присутствие натуральных или индуцированных диполей, которые являются характерными для металла или другого катализатора и которые зависят от структуры, равно как и от природы материала. Некоторые доводы в пользу этого взгляда могут быть получены из других источников, например — из исследованных Вудом, Лэнгмюром и Френкелем свойств молекулярных пучков металлов, падающих на холодную поверхность. Имеются досточно убедительные доказательства того, что двойники или малые агрегаты атомов на плоской поверхности не только испаряются не так легко, как свободные атомы, но также вызывают и заметное местное поле. Если правильно представление Френкеля о твердом металле как системе, в которой валентные электроны никогда не бывают свободными и находятся в постоянном движении от атома к атому, то мы получаем простой механизм для образования диполей, обладающих и электростатическим и электромагнитным моментами в виде двойных атомов, находящихся на поверхности.

Таким образом поверхность, катализатора, где имеет место адсорбция, по этому воззрению должна состоять из флюктуирующей системы электрических моментов различной величины, которая зависит от тесноты группировки атомов и степени удаления их от средней поверхности катализатора, и, наконец, от присутствия настоящих атомов — промоторов <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Если свободная поверхностная энергия вещества  $\sigma$  является проявлением электростатической энергии, энергии поверхностных диполей, то можно показать, что

$$\sigma = \frac{9V^2}{80\pi r},$$

где  $V$  — потенциал для фотоэлектронной эмиссии. Для ртути  $V = 4,2$  вольты,  $r = 1,4 \text{ \AA}$ , так что  $\sigma = 472 \text{ дин/см}$  (наблюд.  $\sigma = 465$ ).

<sup>2)</sup> Промоторами называют вещества, присутствие которых усиливает действие катализатора.

## ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ.

При адсорбции имеет место деформация адсорбируемой молекулы. Это может быть и настоящим растяжением, но деформация, приводящая к возрастанию электрического момента  $P$ , может и не приводить к возрастанию величины механического момента  $I$ , так как нет никакой необходимости считать, что при возбуждении дипольной молекулы с малыми значениями  $P$  имеет место какое-нибудь изменение в пространственном расположении центров атомов. Из приводимых ниже примеров видно, что в некоторых случаях  $I$  убывает при возрастании  $P$ .

	Моменты		
	$N_2$ $10^{-49}$	CO $10^{-40}$	$S_2'$ $10^{-40}$
Невозбужденная молекула (из тонкой структуры полос) . . . . .	3,59	17,83	12,6
Возбужденная молекула . . . . .	3,33	14,23	13,8
Из упругости пара . . . . .	2,82 $S'$	3,06 $S'$	

Здесь  $S$  означает число симметрии в выражении для химической константы,  $m$  — масса молекулы,  $I$  — ее средний момент инерции,  $R$  — газовая постоянная Больцмана<sup>1)</sup>.

Далее в случае хлористого натрия Рейс (Reis) заметил, что при допущении, что условие равновесия молекулы соли как в газообразной фазе, так и в решетке можно выразить так

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{e^2}{r} - \frac{B}{r^9} \right) = 0,$$

величина  $r$  в случае газообразного NaCl будет меньше, чем в случае решетки, где деформация больше.

Условия активации при адсорбции требуют, таким образом, существования диполя с достаточным электростатическим или электромагнитным моментом на поверхности,

<sup>1)</sup> О значении термина „число симметрии“ см. Ehrenfest und Tkal Ann. d. Phys. 65, 609 (1921).



наличия электростатического момента в адсорбируемом веществе <sup>1)</sup> и способности претерпевать деформацию у его молекулы. Мы можем указать, что деформируемость молекулы была определена Борном выражением  $a = \frac{P}{E}$ , где  $P$  — есть электрический момент диполя индуцированного в электрическом поле с напряжением  $E$ . Величина  $a$  для реагирующего вещества должна явиться фактором, от которого зависит легкость активации. Классический метод ее вычисления заключается в определении преломляющей способности

$$a = \frac{3}{4} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\pi N d},$$

и величины, полученные таким образом, во многих случаях могут быть сравниваемы с величинами, определенными из условий равновесия кристаллов, из электрострикции или из температурных коэффициентов диэлектрической постоянной.

Например, мы находим следующие величины  $a$  для двух окислов углерода:

		$a$	$P$
CO	{ из структуры . . . . .	1,10 · 10 <sup>-21</sup>	} 1,18 · 10 <sup>-20</sup>
	{ из преломляемости . . . . .	1,73 · 10 <sup>-21</sup>	
CO <sub>2</sub>	{ из структуры . . . . .	0,46 · 10 <sup>-21</sup>	} 1,42 · 10 <sup>-19</sup>
	{ из преломляемости . . . . .	1,43 · 10 <sup>-21</sup>	

<sup>1)</sup> С очень большими трудностями приходится иметь дело в случае водорода. Обычно этот газ рассматривался как простой диполь, и многие исследователи, например Рейхе, Планк Эренфест, Шрёдингер и Кембль, получили кривые удельной теплоты на основе различных а priori вероятностей и исключения некоторых квантовых состояний. Из этих кривых и были вычислены  $I$ , учитывая, что теплоемкость, обусловленная вращательным движением, есть функция от температуры.

Наилучше согласующейся с наблюдаемыми данными величиной является  $I = 2,095 \cdot 10^{-41}$  г/см<sup>2</sup> (Рейхе); однако она не согласуется с данными, например из измерений давлений,  $I = 0,1 \cdot 10^{-40}$  S, где S означает число симметрии, — или величиной, полученной из линейных спектров,  $I = 4,5 \cdot 10^{-41}$ . Произвольное отбрасывание специально выбранных состояний (Шрёдингер) улучшает дело, но процесс представляется искусственным. Недавно высказанная Денинсоном гипотеза о водороде как о смеси двух газов с различными свойствами, хотя и кажется мало правдоподобной, как физическое представление, дает на деле превосходные величины для  $I$ .

Очевидно, что двуокись углерода обладает большим электрическим моментом и является, следовательно, более легко адсорбируемой, но ее деформируемость и, следовательно, легкость ее возбуждения будут в общем несколько меньше, чем у окиси углерода.

Различные математические задачи, связанные с вопросом о диэлектрической постоянной и температуре, подобные формулированному впервые Ланжевенном (Langevin) и Дебаем (Debye) выражению для связи магнитной восприимчивости с температурой, повидимому, более легко могут быть разработаны при помощи методов волновой механики де-Бройля Шрёдингера.

Окончательный разрыв диполя естественно ведет к образованию ионов, а не атомов, так что наблюдаемые в поверхностных реакциях ионы, особенно при высоких температурах, могут быть не только побочными продуктами химической реакции, как полагает Габер (Haber), и не только, как считает Брюэр (Brewer), теми ионами, которым в небольшом числе удалось вырваться из кругового процесса, в силу которого происходит действие поверхностей. Они могут образоваться и из некоторых немногочисленных молекул, которые вылетают благодаря тепловому движению после адсорбции на соответствующих частях поверхности, где выигрыш энергии при адсорбции превышает нижний предел величины энергии, при котором уже может происходить поверхностный процесс диссоциации. Возможно, что в связи с этим характер поверхностного действия изменяется, когда температура является достаточно повышенной для того, чтобы имело место вылетание этих ионов, и мы получаем переход от поверхностной реакции к цепной,—явление, которое легко наблюдать, например, в случае гидрогенизации кислорода и, еще лучше, брома на платиновой поверхности<sup>1)</sup>.

В связи со сказанным здесь об электрических моментах, я хочу указать еще и на другой пункт. Рассматривая

<sup>1)</sup> Т. е. начиная с этой температуры, вылетающие из поверхности ионы или атомы делаютя точками отправления для пространственной цепной реакции.



изменения скачка потенциала на границе вода — воздух, при образовании на этой границе мономолекулярной пленки данного вещества, Гюйо (Guyot) и потом Фрумкин, воспользовавшийся методом Гюйо, а также и Смайс (Smythe), из определения показателя преломления, пришли к заключению, что электрические моменты должны быть приписаны некоторому числу так называемых полярных групп —  $\text{OH}$  —  $\text{COOH}$  и т. п. Теперь оказывается, что интересное явление остаточного заряда, равно как и потеря энергии в диэлектриках под влиянием переменного поля, являются связанными с веществами, обладающими электрическими моментами или способными приобретать таковые, когда малые смещения имеют место. Энергия эта освобождается не сразу, но только постепенно.

Наблюдения говорят за то, что процесс адсорбции происходит сначала изотермически и что адсорбированная молекула обладает еще некоторое время потенциальной энергией, теряемой при падении на поверхность. Такие адсорбированные молекулы являются таким образом потенциально активными до тех пор, пока они не потеряют своей потенциальной энергии с выделением тепла, т. е. теплоты адсорбции. Когда поверхность является редко покрытой, это выделение тепла происходит только медленно. Отсюда можно заключить, что пути превращения потенциальной энергии в кинетическую идут либо через столкновение с адсорбированными соседними молекулами, как это [представляет себе Гарнер (Garner), либо через изохронную индукцию в соседних молекулах, на что указывает работа Перрена по флюоресценции. Можно заметить, однако, что при адсорбции газов веществами вроде угля, молекулы подвергаются растяжению, так что необходимо было бы исследовать происходящие при этом изменения энергии, прежде чем делать какие-либо заключения из измерений выделенного тепла.

#### РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ.

Одною из наиболее интересных черт реакций в гомогенных системах являлась та правильность, с которой реакции

представляются подчиняющимися идеям Бьеррума и Бренштеда (Bjerrum, Brønsted), касающимся механизма таких действий. Вы знаете, что с крушением простой формулировки скорости реакции в растворе как функции концентрации реагирующих веществ, т. е.

$$\frac{dx}{dt} = K(A)(B)^1,$$

Мак-Льюисом и Скатчардом (Mc. C. Lewis, Scatchard) было введено льюисовское (G. N. Lewis) понятие об активности в следующей форме:

$$\frac{dx}{dt} = Kf_A(A)f_B(B)$$

где  $f_A$  и  $f_B$  — коэффициенты активности реагирующих веществ. Более тщательное исследование показало, что в то время, как эта формулировка является правильной для некоторых реакций, например для разложения перекиси водорода при помощи хлористоводородной кислоты, она, вообще говоря, не верна. Бренштед и Бьеррум предположили, что механизм реакции включает в себя образование „ассоциированных комплексов“ или „квази-соединений“. Такой комплекс или может распасться на первоначальные реагирующие вещества, с которыми он находится в равновесии по закону действия масс, или же может реагировать дальше со скоростью пропорциональной его концентрации. Мы можем таким образом формулировать наш механизм реакции в виде

$$\frac{dx}{dt} = K(AB).$$

Так как по закону действия масс константа равновесия выражается формулой

$$\frac{f_A(A)f_B(B)}{f_{AB}(AB)} = K,$$

<sup>1)</sup> (A) и (B) означают концентрации веществ A и B.



ТО МЫ ИМЕЕМ

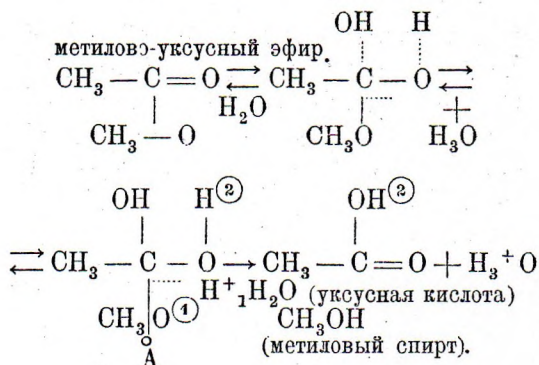
$$\frac{dx}{dt} = K \frac{f_A(A) f_B(B)}{K f_{AB}},$$

выражение, отличное от того, которое было предложено Мак-Льюисом (W. C. Mc. C. Lewis), но вплотную приближающееся к нему, если коэффициент активности комплекса  $f_{AB}$  является коэффициентом активности незаряженного комплекса, ибо, как это экспериментально показал Бренштед и как указывают работы Мильнера, Дебая и Гюккеля, величины коэффициента активности являются зависящими главным образом от заряда каждого из видов частиц.

Можно показать, что недавние исследования Даусона (Dowson) соответствуют этим представлениям, но надо добавить, что по этим исследованиям в реакциях, катализируемых оксониевыми и гидроксильными ионами, специфические каталитические активности могут быть приписаны всем „донаторам“ и „акцепторам“ оксониевых ионов если принять номенклатуру Виланда (Wieland).<sup>1)</sup> Таким образом в случае катализа при помощи разведенного водного раствора уксусной кислоты, специфические каталитические активности могут быть приписаны „донаторам“ оксониевых ионов:  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_3O^+$  и „акцепторам“ оксониевых ионов:  $OH^-$ ,  $CH_3COO^-$ .

Я не думаю, чтобы было необходимо предполагать, что в процессе гидролиза сложного эфира разбавленной кислотой оксониевый ион „отдается“ в тот же момент, в который другой такой же и он „присоединяется“, но в такой реакции имеются интересные особенности, как это видно из следующего ряда переходов, изображающих процесс гидролиза метилово-уксусного эфира на кислоту и спирт под действием водородных ионов.

<sup>1)</sup> Ион оксония или гидроксония  $H_3O^+$ , ион  $H^+$ , соединенный с  $H_2O$ . Донатор — вещество, которое может отцнить ион водорода, „акцептор“ — вещество, которое может присоединить его.



Надобен заметить, что одна из стадий реакции заключается в присоединении одного водородного иона (1) и отщеплении другого (2), что происходит благодаря переходу одного электрона от (2) к (1). Мы должны помнить, что комплекс (А) и есть не что иное как критический комплекс или квази-соединение и может, следовательно, также распасться обратно на сложный эфир и оксониевый ион. В то время как мы можем рассматривать таким образом действие гидролиза как реакцию, вызванную перемещением электрона, или даже как вид электролиза, что впрочем уже будет, быть может, несколько слишком распространительным толкованием взглядов проф. Армстронга, мы все же не знаем, каковы условия прямого или обратного процесса и происходит ли гидролиз в момент некоторого кризиса в молекулярных движениях и не влияет ли сообщение энергии активации не на концентрацию квази-соединения, а на его устойчивость. Ясно, однако, что если какой-либо из этих взглядов правилен, то квази-соединение (А) должно иметь объективное существование, даже если оно присутствует в количествах, не обнаруживаемых анализом, и обе стадии процесса, присоединение оксониевого иона к (1) и отщепление его от (2) не могут быть одновременными.

#### Молекулярная индукция.

В первоначальной стадии своей „радиационной“ теории химических процессов. Перрэн считал, что возбужденные молекулы должны терять свою энергию возбуждения не только



при ударах второго рода, как это предполагают Клейн и Росселанд, но также и при „резонансном возбуждении“. Недавно были сделаны попытки вычислить различными путями энергию, получаемую при вступлении молекулы либо в поле другой молекулы с определенным электрическим моментом, либо в поле иона. Эти исследования были произведены, главным образом, Дж. Дж. Томсоном, Мерриттом (Merritt) и Тэйлором с целью выяснения — какое влияние могут иметь ионы и полярные молекулы на скорость химического действия. Дж. Дж. Томсон показал, что скорость столкновения между реагирующими молекулами может значительно возрасти, когда какое-либо из этих веществ замещено ионом, например  $A^+$ , или соединением вроде  $bA$ , где  $bA$  представляет собой первичный комплекс между полярной молекулой  $b$  и реагирующим веществом  $A$ . Не все такие столкновения, как мы знаем, действительно вызывают химическое взаимодействие, так что очень важно задаться вопросом — может ли критическая энергия активации этих реакций, равно как и частота столкновений быть изменена, при изменении поля, вызываемом молекулой с определенным электрическим моментом или ионом. При этом предполагается, что когда дипольная молекула  $B$  входит в электрическое поле полярной молекулы  $b$  или иона  $A^+$ , она приобретает потенциальную энергию, обусловленную ориентацией ее оси по отношению к линиям сил, причем момент инерции  $I$ , равно как и электрический момент молекулы  $B$ , меняется, и некоторое количество энергии  $E$  может либо освободиться, либо поглотиться при этом процессе. Мерритт допускает, что эта энергия дает часть энергии активации. Следующее простое вычисление показывает относительные величины изменений энергии, получаемых в этих двух случаях.

Предполагая, что молекула входит в поле на расстоянии около 4 молекулярных радиусов, мы можем приравнять напряжение поля величине  $\frac{\mu}{(4\sigma)^3}$ , так что, в случае воды, где  $\mu = 1,10^{-18}$  эл.-ст. ед.,  $\sigma = 2,3 \text{ \AA}$  напряжение поля будет  $1,3 \cdot 10^3$  эл.-ст. ед. или  $3,85 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ . Максимум потенциаль-

ной энергии молекулы, имеющей момент  $\mu$ , в этом поле будет  $\mu \times 1,3 \cdot 10^3$  эл.-ст. ед. Для молекулы, подобной хлористому водороду, где  $\mu_1 = 3 \cdot 10^{-18}$ , мы получим  $= 3,84 \cdot 10^{-15}$  эрг или только около 55 кал/г-мол. Незначительность этой величины ясно опровергает взгляд Катала (Cathala) на каталитическое влияние воды в реакции соединения хлористого водорода, но в то же время видно, что интенсивные поля могут быть получены, если молекула воды является более близко соединенной с реагирующим веществом, чем на расстоянии 4 $\epsilon$ , как предположено в этом вычислении. При расстоянии в один радиус  $\epsilon$  уже будет увеличено до 3000 кал/г-мол.

Если полярная молекула воды будет замещена ионом, мы будем иметь вокруг иона скопление молекул, как это предполагалось Ланжевэном, Дж. Дж. Томсоном, Эриксоном и Лебом (Loeb), и средняя потенциальная энергия молекулы в первом слое на расстоянии 2,3  $\text{Å}$  будет около 12000 кал/г-мол.

Отсюда следует, что возможный выигрыш в потенциальной энергии молекулы, вступающей в поле иона, весьма значителен и, следовательно, в случае реакции, где играют роль ионы, можно ожидать заметных каталитических действий.

### ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

В настоящее время большое внимание уделяют механизму медленного и быстрого горения. Ввиду технического значения взрывных реакций, с одной стороны, и процессов самоокисления и медленного горения — с другой, следует приветствовать вновь усилившийся в последние годы интерес к этой области.

Представляется весьма вероятным, что многие процессы окисления в растворе совершаются на поверхностях, мы можем упомянуть окисление щавелевой и других кислот на угле и бензальдегида и скипидара на стекле, пемзе и подобных поверхностях. При помощи метода избирательного отравления можно показать, что только малая часть общей поверхности, например в случае стекла в порошке, является

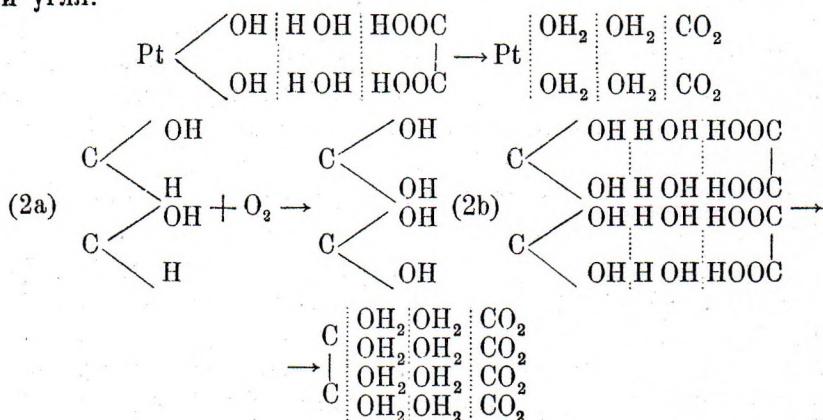


каталитически активной. Многие вещества обнаруживают то, что Муре (Moure) называет антиокислительным действием благодаря избирательной адсорбции на этих поверхностях; это относится к иоду, дифениламину и даже к органическим кислотам. Эти реакции окисления включают в себе во многих случаях образование определенной и сравнительно стойкой перекиси, которая в случае перекиси альдегида реагирует дальше в гомогенной жидкой фазе, переходя в кислоту. Мне представляется почти достоверным, что до образования стойкой перекиси должна существовать другая более активная форма перекиси, которая может служить точкой отправления для образования цепей в том смысле, как это предполагают Христиансен и Крамерс (Christiansen, Kramers)<sup>1)</sup>. Во всяком случае весьма вероятно, что на поверхностях происходят типичные реакции такого рода: так, сгорание молекулы альдегида на поверхности стекла обуславливается исчезновением многих молекул на поверхности благодаря распространению процесса сгорания. На углях можно установить, по крайней мере, пять различных типов поверхностей. Существует некоторая малая поверхность, которая является аутоокисляющейся. Недавно Уорд (Ward) показал, что эти аутоокисляющиеся части поверхности являются тождественными с теми поверхностями, на которых Бленч и Гарнер (Blench, Garner) наблюдали особенно большие величины для теплот адсорбции кислорода. Далее существуют каталитически-активные части поверхности, на которых, как показали Варбург и мисс Райт (Wright), могут идти различные окислительные процессы. Весьма интересно, что скорости окисления на этой поверхности для различных веществ при соответствующих им оптимумах концентраций идут параллельно с их способностью понижать перенапряжение кислорода на платиновом аноде.

---

<sup>1)</sup> Образование цепей по этой теории происходит благодаря тому, что продукт реакции сообщает заключающуюся в нем избыточную энергию молекуле одного из реагирующих веществ и этим активирует ее, делая ее способной в свою очередь вступить в реакцию.

Существует, наконец, еще два „рода участков“ поверхности, содержащие промоторы, из коих одни связаны с комплексами, содержащими углерод и железо, а другие — крайне активные — связаны с комплексами, содержащими железо углерод и азот. Эти любопытные реакции заставляют обратить внимание на возможную связь с представлениями проф. Армстронга о реакциях как об особом виде электролиза. Они могут быть наглядно изображены следующими уравнениями, иллюстрирующими процесс окисления щавелевой кислоты в угольную на поверхности платины и угля:

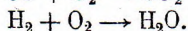
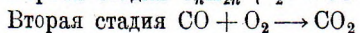
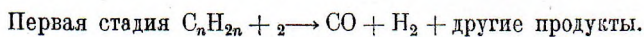


Однако не надо забывать, что существование „пергидроля“ углерода  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , подобного тому, который предполагается для платины, не является достаточно экспериментально обоснованным.

Во взрывных окислениях дело обстоит, конечно, гораздо сложнее. Дальнейшие работы, я думаю, необходимы, чтобы доказать существование цепей, образующихся благодаря столкновениям второго рода между возбужденными молекулами продуктов реакции и реагирующими веществами, как это постулируется Христиансенем и Крамерсом. Несомненно, как особенно было подчеркнуто Эгертоном, что перекиси играют значительную роль во взрывных реакциях; тот же взгляд, что они образуются после первичной диссоциации насыщенных углеводородов на нена-



сыщенные и на водород, не покоится на таком прочном основании и также вероятно, что образование перекиси может происходить и при реакции между возбужденными молекулами насыщенных углеводородов и кислородом. Эгертон считает, что условия, определяющие образование перекисей окисляющихся веществ, определяют также условия детонации. Этот взгляд не согласуется с тем, который выведен из рассмотрения спектров испускания при взрывах газовых смесей. В то время, как с давних пор высказывалось предположение, что зона электронов или излучения распространяется впереди взрывной волны и действует как возбуждающий агент для остального газа, Гарнер теперь заключает, что ионизация, производимая во время газовой реакции, является не большей, чем та нормальная термическая ионизация, которая должна происходить при высоких температурах, имеющихя во время взрыва. Повидимому иначе обстоит дело по отношению к количеству и природе испускаемого инфракрасного излучения. В сухих газовых смесях, например в случае окиси углерода, излучение такой радиации является гораздо большим, чем во влажных смесях или в смесях, где при горении образуется вода. Тонкая структура полосатого спектра указывает, что возбужденные молекулы воды, содержащие энергию как вращательного, так и колебательного движения, являются источниками излучения. Гарнер рассматривает воду как „энерготермический“ катализатор: она поглощает излучение, которое иначе было бы испущено, и тем самым облегчает распределение энергии в системе. Мы можем представить себе последовательность происходящих реакций таким образом:



Предполагается, что антидетонаторы <sup>1)</sup> понижают скорость образования воды и благодаря этому происходит увеличение рассеяния энергии в виде излучения.

<sup>1)</sup> Вещества, которые прибавляются к горючему в двигателях внутреннего сгорания для того, чтобы повысить температуру вспышки.