

05

548

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕС-
КОЙ ХИМИИ 1939г.

Т. XIII, В. 1-4

1939г.

05
548

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том XIII

Вып. 1-4

1939 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1939 ЛЕНИНГРАД

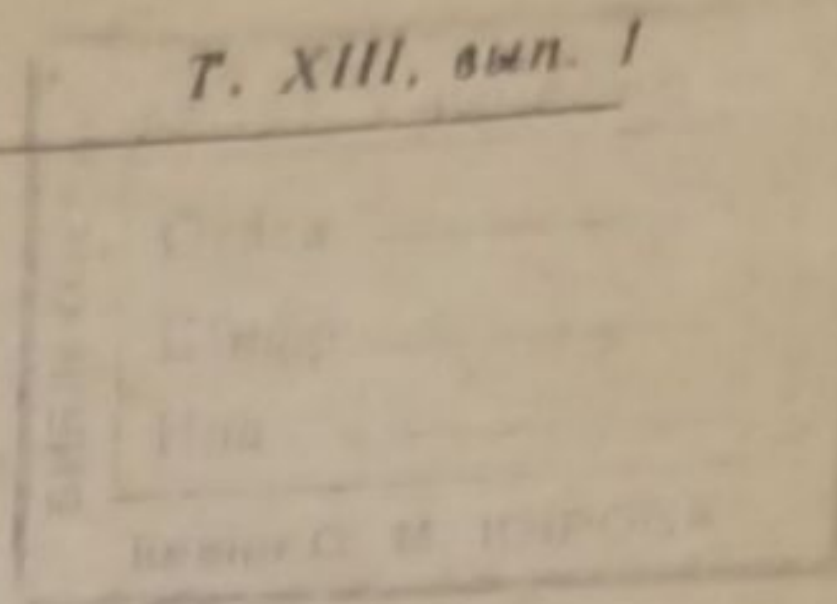
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. Н. БАХ, А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Н. С. КУР-
НАКОВ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, А. В. РАКОВСКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ,
Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН,
А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Ответственный редактор М. И. ТЕМКИН

Адрес редакции: Москва, 120, ул. Обуха, 10.

ос,
и).
да
г.
ия
го
и-на
ит
и-
о-
р-
о-н-
о-
л.
г-

а

о
г

ВОСЕМНАДЦАТЫЙ СЪЕЗД ВКП(б)

Восемнадцатый съезд большевистской партии является событием исключительной исторической важности. Съезд продемонстрировал перед трудящимися всего мира огромные победы, одержанные советским народом под руководством коммунистической партии, под руководством вождя трудящихся товарища Сталина. В своем историческом докладе на съезде партии товарищ Сталин заявил: «С точки зрения политической линии и повседневной практической работы отчетный период был периодом полной победы генеральной линии нашей партии».

Доклад товарища Сталина с гениальной ясностью подвел итоги пройденного нашей партией и всей страной великого пути за истекшее пятилетие.

Разрешена основная историческая задача: окончательно и навсегда выкорчеваны все формы эксплуатации, ликвидированы эксплуататорские классы. Решена труднейшая задача социалистической революции — коллективизация сельского хозяйства. В соответствии с изменившейся экономикой страны изменилась и классовая структура советского общества, которое состоит теперь из двух дружественных классов — рабочих и крестьян. Грани между этими классами, а также между ними и интеллигенцией постепенно исчезают. В нашей стране в основном осуществлен социализм.

Главная хозяйственная задача второй пятилетки — завершение технической реконструкции народного хозяйства — в основном выполнена. СССР по уровню техники производства в промышленности и сельском хозяйстве стоит впереди любой капиталистической страны Европы. План второй пятилетки выполнен промышленностью досрочно. Продукция промышленности в 1937 г. возросла по сравнению с 1932 г. на 120,6%. Производительность труда в крупной промышленности за вторую пятилетку увеличилась на 82% против 63% по плану.

На базе развития материальных производительных сил и техники в огромной степени увеличилась обороноспособность нашей страны.

Выполнена задача, поставленная вторым пятилетним планом, по поднятию материального и культурного уровня трудящихся. Производство предметов потребления увеличилось более чем вдвое. Фонд

зарплаты рабочих и служащих, вместо установленного по плану увеличения на 55%, вырос на 151%. Расходы на просвещение и здравоохранение выросли с 4,4 млрд. руб. в 1932 г. до 14 млрд. руб. в 1937 г. Количество учащихся в начальной и средней школе выросло с 21,3 млн. до 29,4 млн. Количество учащихся в вузах поднялось до 550 тыс.

Все это свидетельствует о том, что наша страна сделала гигантский шаг вперед по пути превращения всех трудящихся в счастливых, зажиточных и культурных граждан страны социализма.

Советский народ под руководством партии большевиков разгромил троцкистско-бухаринскую и буржуазно-националистическую агентуру фашизма. Успешное проведение борьбы с врагами народа явилось одним из важных условий, обеспечивших великие победы трудящихся нашей страны.

В результате беспощадной борьбы с остатками классово-враждебных элементов, борьбы за чистоту марксистско-ленинского учения наша партия пришла к XVIII съезду со стальным единством своих рядов. Авторитет партии среди широких слоев трудящихся необычайно возрос. Политика партии большевиков находит мощную поддержку в массах трудящихся нашей страны, сплоченных воедино вокруг партии, вокруг вождя народов товарища Сталина.

Успехи нашей страны укрепляют позиции трудящихся и угнетенных всего мира в их борьбе против буржуазии, против наиболее озверелой формы диктатуры буржуазии — фашизма.

Товарищ Сталин в своем докладе определил пути нашего дальнейшего движения к коммунизму.

Товарищ Сталин дал гениальную теорию развития социалистического государства в период построения высшей фазы коммунизма в одной стране, в условиях капиталистического окружения. Теория государства, развитая товарищем Сталиным, является блестящим образцом творческого марксизма.

Далее товарищ Сталин определил наши экономические задачи в период построения коммунизма. «Мы перегнали,— сказал товарищ Сталин,— главные капиталистические страны в смысле техники производства и темпов развития промышленности. Это очень хорошо. Но этого мало. Нужно перегнать их также в экономическом отношении. Мы это можем сделать, и мы это должны сделать. Только в том случае, если перегоним экономически главные капиталистические страны, мы можем рассчитывать, что наша страна будет полностью насыщена предметами потребления, у нас будет изобилие продуктов, и мы получим возможность сделать переход от первой фазы коммунизма ко второй его фазе».

Резолюция съезда по докладу тов. Молотова намечает дальнейший значительный рост технического вооружения всех отраслей народного хозяйства, решительное улучшение организации и технологии производства, широкое внедрение новейших достижений науки и техники, количественный и особенно качественный рост производственных кадров.

«Производительность труда, это, в последнем счете, самое важное, самое главное для победы нового общественного строя» (Ленин). Решениями съезда намечается повышение производительности труда в промышленности на 65%. Одно это даст в 1942 г. против 1937 г. прирост промышленной продукции на 62 млрд. руб. Для решения этой задачи необходимо широкое развертывание социалистического соревнования и стахановского движения, укрепление трудовой дисциплины и повышение качества хозяйственного руководства.

Рост промышленной продукции за третью пятилетку намечается на 88%. Среднегодовой темп роста промышленной продукции составит 13,5%, или 17 млрд. руб. против 5,5 млрд. руб. в годы первой пятилетки. Намечается быстрый рост важнейших отраслей промышленности: машиностроения, угля, нефти, электроэнергии, черной металлургии, качественных сталей. Особенно сильно возрастет химическая промышленность.

В резолюции съезда сказано: «Превратить химическую промышленность в одну из ведущих отраслей промышленности, полностью удовлетворяющих потребности народного хозяйства и обороны страны. Третья пятилетка — пятилетка химии. Съезд постановляет увеличить продукцию химической промышленности в 2,4 раза, то-есть значительно выше роста промышленности в целом. Значительно увеличить производство серной и азотной кислоты, синтетического аммиака, искусственного волокна и пластических масс. Создать новые отрасли органического синтеза (синтетический спирт, уксусная кислота и др.) на основе использования побочных продуктов нефтепереработки, производства каучука, кокса и природных газов. Обеспечить во всех отраслях химической промышленности твердый технологический режим и неуклонное внедрение новейших достижений: интенсификация химического производства, переход с периодического процесса на непрерывный, использование высоких давлений, развитие электрохимических методов. Механизировать трудоемкие работы в химической промышленности, развить автоматизацию производства».

Намеченная съездом грандиозная программа работ в области химической промышленности должна лечь в основу деятельности научно-исследовательских химических институтов, химических кафедр вузов и втузов, заводских лабораторий. Тематика научных работ должна быть выбрана так, чтобы обеспечить скорейшее и успешное выполнение задач, стоящих перед химической промышленностью. Центром внимания должны быть узловые проблемы промышленности, а не второстепенные, оторванные от жизни и запросов народного хозяйства вопросы.

Третья Сталинская пятилетка намечает дальнейшее значительное улучшение материального положения трудящихся нашей страны. Потребление товаров трудящимися увеличится более чем в 1½ раза, средняя заработная плата увеличится на 35%. Намечается значительное увеличение доходов колхозников. Возрастет культурный уровень всех трудящихся города и деревни. Будет серьезно продвинута вперед историческая задача поднятия культурно-технического уровня

рабочего класса СССР до уровня работников инженерно-технического труда.

В решении исторических задач, поставленных съездом, советской интеллигенции принадлежит ответственная и почетная роль, «новая, советская интеллигенция, тесно связанная с народом и готовая в своей массе служить ему верой и правдой» (Сталин), окажется на высоте задач, которые ставят перед ней страна и партия.

В связи с изменившейся классовой структурой советского общества, укреплением морально-политического единства нашего народа, XVIII съезд по докладу т. Жданова принял ряд изменений устава ВКП(б). Установлены единые условия приема для всех принимаемых в партию независимо от их принадлежности к рабочему классу, крестьянству или интеллигенции. Все изменения устава, внесенные съездом, направлены к еще большему укреплению мощи нашей партии; они отражают возросшую роль партии, роль каждого члена партии в борьбе за торжество коммунизма.

Народ нашей страны добился великих побед, благодаря неуклонной верности великому учению Маркса — Энгельса — Ленина — Сталина, делу пролетарского интернационализма. Наша партия, наш народ будут и дальше укреплять свое социалистическое государство, еще выше поднимут политическую бдительность. Мы всегда должны помнить о наличии враждебного капиталистического окружения, помнить о том, что иностранная разведка засылает в нашу страну свою агентуру — шпионов, убийц, вредителей. Трудящиеся советской страны сметут всех, кто осмелится изнутри или извне помешать советскому народу строить свою светлую, радостную и счастливую жизнь.

Под знаменем Маркса — Энгельса — Ленина — Сталина советский народ непобедим.

ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ. I

Н. И. Кобозев

ВВЕДЕНИЕ

Концепция, излагаемая в настоящей работе, возникла в связи с исследованием каталитической активности железа на угольном носителе, при аммиачном синтезе, выполненном в нашей лаборатории¹⁾ Клячко-Гурвичем и автором. Ряд новых фактов, найденных при этом исследовании, навел на определенные представления о строении поверхности носителя и о распределении на ней атомов железа. Характер этих представлений приводил к мысли, что создание на поверхности носителя активных атомных комбинаций, или «активных ансамблей» атомов, как мы будем называть это в дальнейшем, из отдельных атомов представляет частный случай проблемы распределения, решаемой в теории флюктуации Смолуховского.

Для того чтобы представления, положенные в основу излагаемой теории, не казались взятыми *ad hoc*, формулируем основные факты и выводы нашего экспериментального исследования.

В работе Клячко-Гурвича и Кобозева изучалась каталитическая активность разных концентраций железа, нанесенного на угольный носитель известной поверхности, путем разложения адсорбированного углем пентакарбонила железа. Образование атомов железа и их фиксация на поверхности происходили, таким образом, путем практически мгновенного распада молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при весьма низкой температуре (120—150°) без всяких промежуточных операций, вроде прокалки адсорбированной соли при высокой температуре, восстановления получающейся окиси и т. д.

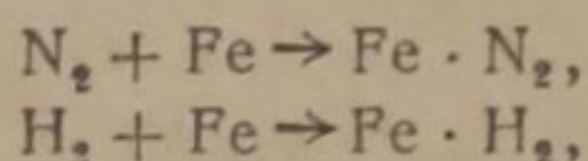
Этот весьма элементарный механизм нанесения атомов железа на поверхность хотя и не является обязательным для дальнейших рассуждений, но увеличивает достоверность некоторых простых допущений теории.

Была изучена каталитическая активность железа в зависимости от его концентрации на носителе в очень широком диапазоне заполнения поверхности железом — от 10^{-4} до 1. В этом отношении наша работа является пока единственной.

Было установлено, что удельная каталитическая активность железа, т. е. активность, отнесенная к 1 атому или к величине заполнения поверхности, имеет резкий максимум, лежащий при очень слабых заполнениях поверхности — 0,0006 моноатомарного слоя.

Это первый факт, имеющий основное значение для предлагаемой теории, который показывает, что отдельные изолированные атомы железа не обладают каталитической активностью и что активность нужно приписать некоторому минимальному ансамблю атомов.

Этот результат вполне разумен: очевидно, что один атом железа способен адсорбировать не более одной молекулы, т. е. либо молекулу N_2 , либо H_2 ; в случае же атомной адсорбции понадобятся минимум 2 атома железа на 1 молекулу N_2 или H_2 . Таким образом, если даже и происходит адсорбция молекул N_2 и H_2 единичными атомами железа по схеме



то реакция адсорбированных молекул N_2 и H_2 будет все же невозможна вследствие разобщенности атомов железа друг от друга. Так например, при заполнении поверхности, равном 10^{-4} , отдельные атомы при равномерном распределении по по-

¹⁾ Это исследование было выполнено при содействии Гос. института азота.

поверхности находятся на среднем расстоянии около 300 Å, т. е. примерно 100 атомных диаметров.

Далее, из существования максимума удельной активности следует, что активный ансамбль должен содержать не только не меньше, но и не больше определенного числа атомов железа. Этот вопрос будет уточнен дальше.

Формулированное нами положение стоит в согласии с высказывавшимися в литературе взглядами о некотором «структурном» соответствии между строением активного центра и расположением атомов в реагирующих молекулах.

Одна из задач предлагаемой теории состоит в том, чтобы дать способ индуктивного определения числа атомов в активном ансамбле и, таким образом, поставить под контроль опыта те общие соображения о симметрии, на основании которых до сих пор производились заключения о структуре активных центров.

Из факта каталитической неактивности железа при больших разведениях следует еще один важный и основной для теории вывод, а именно, что районы поверхностей миграции атомов ограничены. Действительно, если бы этого не было, то ничто не мешало бы атомам железа, рассаженным даже на значительном расстоянии, собираться в активные ансамбли.

Температура аммиачного синтеза (350—500°), достаточная для кристаллизации железа, несомненно, достаточна, чтобы обеспечить значительную подвижность атомов на поверхности. Если положить величину миграционного энергетического барьера около 15 ккал и частоту колебаний адсорбированного атома железа — около 10^{12} , то число перескоков через барьер в секунду составит около 10^8 . Отсюда можно вычислить, что для спаривания всех атомов при заполнении поверхности в 10^{-4} монослоя понадобится несколько сотых долей секунды. Таким образом разобщенность атомов железа может поддерживаться только существованием определенных замкнутых областей миграции, так сказать запертых «клеток», попав в которые атомы лишаются возможности образовывать активные ансамбли со своими также запертыми соседями. Иначе говоря, образование атомных ансамблей идет в каждой «клетке» отдельно, соответственно тому количеству молекул исходного вещества (в нашем случае пентакарбонила железа), которые по законам случая попадут в клетку.

Закон распределения молекул по отдельным областям миграции, очевидно, должен подчиниться законам флуктуации плотности вещества, что и является основой излагаемой ниже теории образования атомных ансамблей на поверхностях.

Принятие замкнутых областей миграции, т. е. «клетчатого» строения поверхности, является вполне физически ясным тезисом. Действительно, всякая реальная поверхность состоит из ряда однородных элементов, отграниченных друг от друга либо пространственными промежутками, вполне непроходимыми для двумерного газа, либо другими элементами, переход на которые (или с которых) будет огражден энергетическим барьером или подъемом. В кристаллических телах такими элементами могут быть грани, микротрещины Смекаля, ребра, углы. Переход в пределах одной грани через микротрещину или с одной грани на другую через ребро кристалла, или с одного ребра на другое через угол будет, очевидно, значительно затруднен, и миграция атомов будет совершаться практически только в пределах данного элемента. Еще более будет затруднен переход с кристалла на кристалл, даже при условии их соприкосновения.

Дальнейший, весьма существенный результат был получен при изучении спекания (термической инактивации) железа, нанесенного на уголь.

Оказалось, что термическая инактивация (которая происходит при 500°) является истинной мономолекулярной реакцией, т. е. процессом спонтанного исчезновения (или уменьшения активности) активного ансамбля атомов железа. Это доказывается тем, что мономолекулярная константа скорости инактивации оказывается практически одинаковой в очень широком диапазоне заполнений поверхности от 0,0006 до 2 (табл. 1). Это с несомненностью показывает, что процесс уничтожения активных центров не является результатом их взаимодействия друг с другом, но представляет акт спонтанного исчезновения путем некоторой внутренней перестройки атомов в активном ансамбле.

Весьма замечательно, что константа скорости этого процесса не зависит практически от носителя (уголь, асбест), а также то, что и само железо, полученное восстановлением окиси (непромотированное), спекается примерно с той же константной скоростью.

Таким образом активные центры во всех этих случаях являются одинаковыми, т. е. представляют одинаковый (по числу атомов, структуре и энергетическим свойствам) ансамбль атомов железа. Этот результат является кардинальным для теории каталитически активных мест на поверхности. Он показывает, что часто встречающееся в литературе отождествление активных мест с элементами нормального кристалла — ребрами, углами, гранями — является неверным.

Неверно также и отождествление их с локальными нарушениями нормальной решетки в духе идей Смекаля. Обе эти схемы неудовлетворительны, так как наши опыты показывают, что активные ансамбли атомов образуются при очень разведенных слоях, т. е. задолго до образования кристаллов, остаются теми же при кристал-

лизации пленки и дезактивируются также задолго до заметной рекристаллизации железа. Этот последний вывод вполне совпадает с данными Зеликова, Стефановского и Татарского², которые нашли, что термическая инактивация железных аммиачных катализаторов начинается раньше их видимой рекристаллизации. Рентгеновское исследование пленок железа на угле, выполненное в Рентгеновской лаборатории Государственного института азота Л. Н. Кацауровым, показало, что уже при степени заполнения 0,2 величина кристаллов α -Fe составляет всего около 10^{-7} см, а при более разведенных слоях уже не удастся достоверно обнаружить кристаллического железа.

Таким образом не может быть и речи об образовании кристаллов при заполнении поверхности порядка 10^{-4} моноатомарного слоя. Отсюда приходится сделать вывод, что закристиаллизованное железо не является само по себе каталитически активным, а лишь выполняет роль носителя для тех же активных атомных ансамблей, которые образуются и на других подстилках. Структура этого железа (величина кристаллов и пр.) играет поэтому роль только постольку, поскольку ею определяется общая поверхность, на которой располагаются эти ансамбли, и поскольку величина и детальная структура кристаллов (границы, ребра, микротрещины) определяют величину областей миграции, в которых происходит формирование активных ансамблей.

Определяя ближе природу этих активных ансамблей, мы должны прийти к выводу, что основным носителем каталитической активности вещества является аморфная фаза, адсорбированная на поверхности кристаллических тел, и что каталитически-активные ансамбли являются элементами этой фазы.

Этот тезис может быть иллюстрирован рядом экспериментальных примеров: так например, Шваб и Цори³ при рентгеновском исследовании структуры никелевых «скелет-катализаторов» нашли, что активность контакта изменяется параллельно не с уменьшением микрокристаллов, а с ростом аморфной фазы.

Мы кратко изложили основные результаты нашей работы с Клячко-Гурвичем, имеющие значение основных опытных пунктов для излагаемой далее флюктуационной теории образования активных ансамблей. За подробностями опытов и более детальным их обсуждением мы отсылаем к экспериментальной работе.

Эти выводы могут быть сформулированы в следующих положениях:

1. Носителем каталитической активности являются атомные ансамбли, состоящие из некоторого определенного числа атомов (от n до m). Атомные группы, содержащие большее или меньшее число атомов, не активны.

2. Природа этих активных ансамблей не зависит (в первом приближении) от носителя, и они не являются элементами нормального кристалла. Закристиаллизованная фаза выполняет относительно их только роль носителя.

3. Носитель представляет собой собрание отдельных замкнутых областей «свободной миграции», в каждой из которых формирование атомных ансамблей идет независимо.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

А. Образование активных ансамблей на носителях

Пусть общая поверхность носителя (рассчитанная на ту единицу, к которой относится каталитическая активность на 1 г или 1 см³) будет S . Пусть площадь каждой «миграционной области» при дан-

¹) Рассчитано из данных Митташа и Кейнеке¹ для VI и VII катализатора.

Таблица 1
Мономолекулярная константа скорости спекания активных ансамблей
(в сек. при 500°)

Степень заполнения	Носитель	$K \cdot 10^5$
0,0006	Уголь	4,5
0,0012	»	4,5
0,06	»	2,7
0,14	»	3,0
0,8	»	3,7
1,6	»	1,75
2,0	»	1,43
Около 2,0	Асбест	2,8
Чистое железо ¹)		1,27

ной температуре t будет Δ (мы будем считать, что носитель разбит на области миграции одинаковой величины; можно было бы еще учесть распределение величины Δ по закону случая, но это не вносит существенных изменений в результат).

Тогда число «областей миграции» на 1 см^2 носителя будет

$$g = \frac{1}{\Delta}, \quad (1)$$

а полное их число на всей поверхности будет

$$Sg = \frac{S}{\Delta}. \quad (2)$$

Обозначим среднюю концентрацию наносимых на носитель атомов катализатора через C атомов/см². Тогда степень заполнения поверхности атомами будет

$$\alpha = C\sigma, \quad (3)$$

где σ — площадь одного атома.

Общая картина образования атомных ансамблей на поверхности в соответствии с формулированными выше положениями будет следующая: адсорбированные атомы катализатора (или молекулы, из которых впоследствии получают эти атомы) распределяются между миграционными клетками по закону случая; атомы, попавшие в одну

клетку, быстро ассоциируют, образуя один ансамбль, фиксирующийся на поверхности и не взаимодействующий с другими ансамблями; активными являются только ансамбли, состоящие из числа атомов от n до m .

На рис. 1 схематически изображено строение поверхности носителя, разбитого на отдельные районы «свободной миграции» атомов катализатора. Волнистой кривой вверху показано распределение потенциала на поверхности; эта кривая показывает, что границами районов миграции являются высокие энергетические барьеры, сосредоточенные на каких-то пограничных элементах поверхности.

Рис. 2 детализирует эту картину, приближая ее к действительной структуре поверхности: в него введено множество сортов оградительных

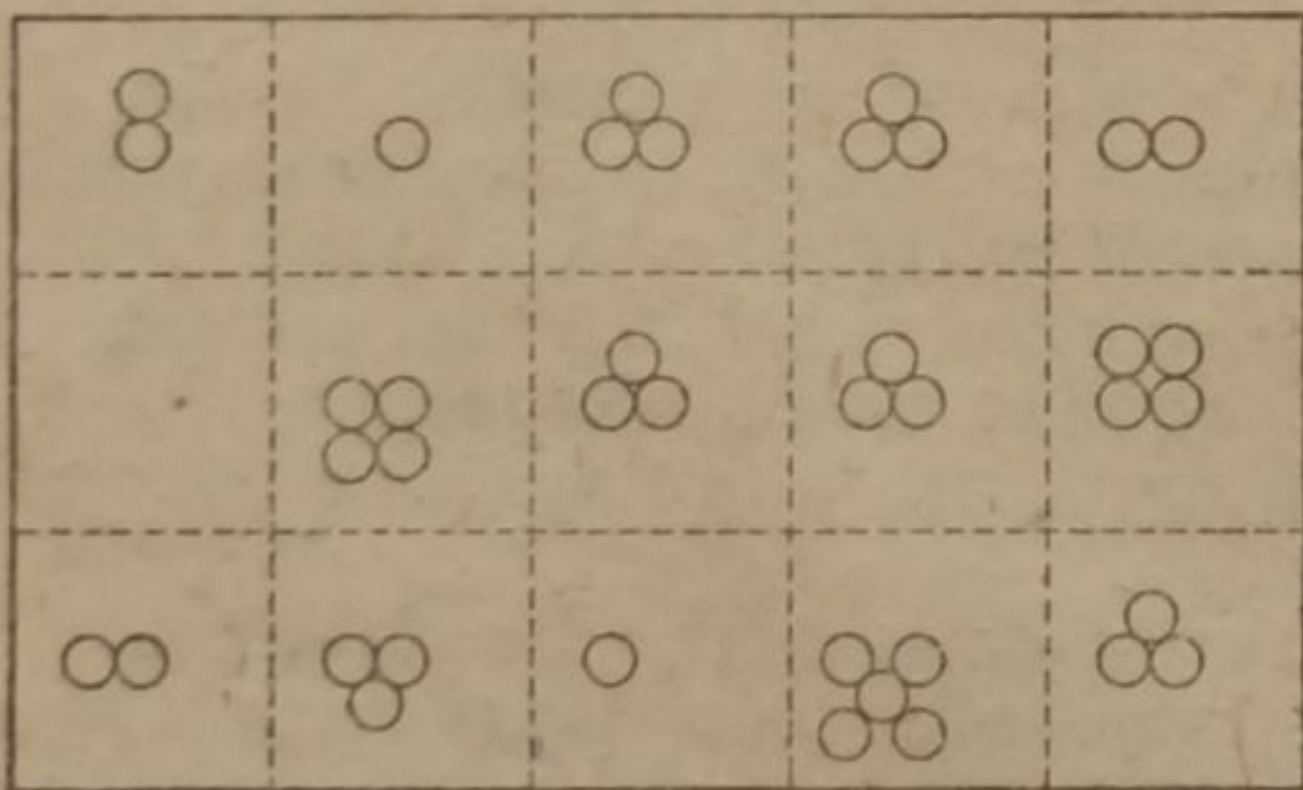
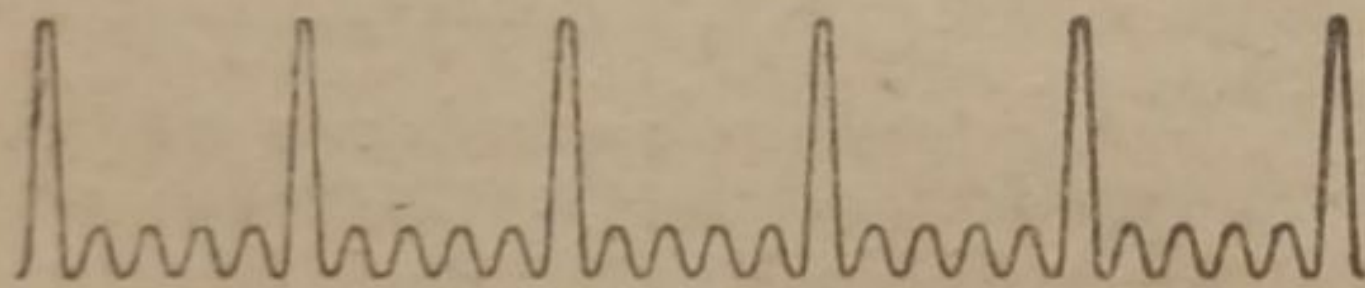


Рис. 1

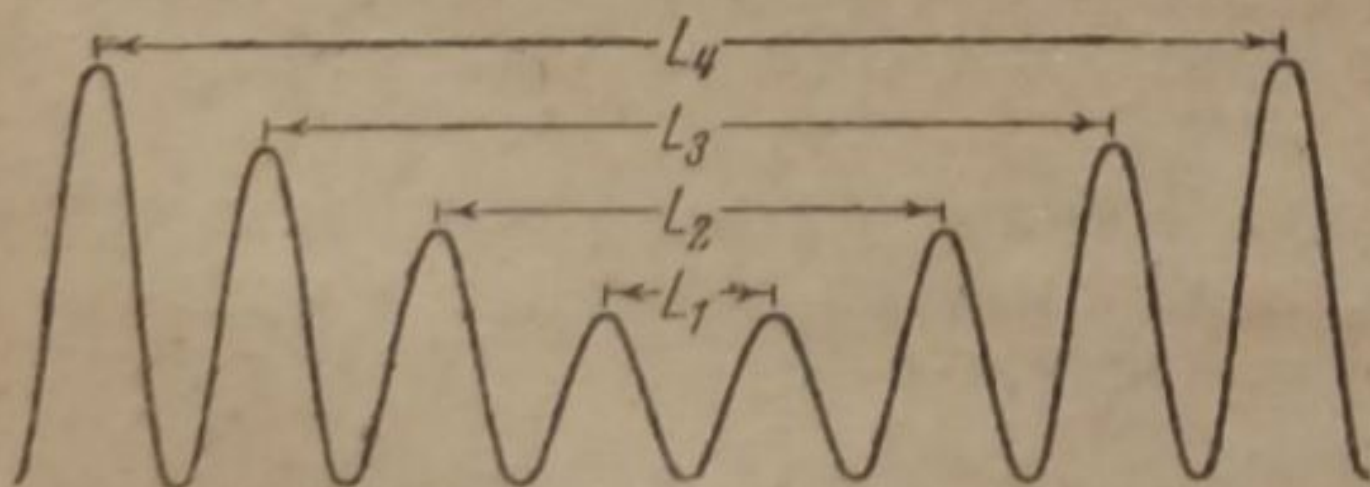


Рис. 2

барьеров разной высоты, соответствующих множеству возможных границ между миграционными клетками.

Прямые L_1 , L_2 , L_3 и т. д. соединяют между собой вершины одинаковых барьеров и показывают линейный размер различных возможных районов миграции; очевидная действительная величина района миграции будет определяться расстоянием между такими

барьерами, высота которых при данной температуре является для двухмерного газа уже практически непроходимой. Таким образом детальная картина допускает зависимость районов миграции от температуры.

Итак, пусть схема, изображенная на рис. 1, относится к некоторой температуре, которой отвечает величина площади миграционных клеток, равная Δ , и, следовательно, их линейный размер равен

$$L = \sqrt{\Delta}. \quad (4)$$

Пусть мы каким-либо способом, например путем мгновенного разложения какого-либо соединения, адсорбирующегося на поверхности носителя, или путем восстановления адсорбированной соли наносим атомы катализатора какого-нибудь металла на такую клетчатую поверхность.

Примем — и это является первым и важнейшим тезисом теории, — что все n атомов катализатора, попавших в одну клетку, ассоциируются в один ансамбль из n атомов. Этот тезис, очевидно, эквивалентен принятию областей свободной миграции атомов.

Таким образом задача определения числа ансамблей, состоящих из различного числа (n) атомов, сводится к нахождению распределения атомов катализатора по областям миграции на поверхности носителя, т. е. к определению вероятности данной флюктуации плотности адсорбированных атомов в области миграции с площадью Δ .

Эта последняя задача была решена Смолуховским⁴, который получил следующее выражение для вероятности события, что в некоторой области сосредоточится n молекул при их среднем содержании (отвечающем равномерному распределению по поверхности) ν :

$$W_n = \frac{\nu^n \cdot e^{-\nu}}{n!}. \quad (5)$$

Это выражение пригодно для сколь-угодно малых значений n и, следовательно, вполне применимо к решению нашей задачи.

Так как n — число атомов, попавших на площадь Δ , то среднее число атомов на этой площади будет

$$\nu = C \Delta = \frac{\Delta}{\sigma} \alpha = p \alpha. \quad (6)$$

Отсюда

$$W_n = \frac{p^n \alpha^n e^{-p\alpha}}{n!}. \quad (7)$$

Величина p выражает число атомных площадей в одном районе миграции.

Для того чтобы найти число Z_n клеток, содержащих n атомов, т. е. число образовавшихся n -атомных ансамблей, нужно вероятность W_n помножить на полное число клеток $\frac{S}{\Delta}$. Имеем

$$Z_n = \frac{S}{\Delta} \cdot \frac{p^n \alpha^n e^{-p\alpha}}{n!}. \quad (8)$$

Если обозначить каталитическую активность одного ансамбля, содержащего n атомов, через r_n , то получим следующее выражение

для каталитической активности A_n , обусловленной существованием Z_n -ансамблей из n атомов:

$$A_n = r_n \frac{S}{\Delta} \cdot \frac{p^n \alpha^n e^{-p\alpha}}{n!}. \quad (9)$$

Теперь мы стоим перед двумя возможными допущениями, выбор между которыми можно сделать только на основании опыта.

I. Можно допустить, что существует только нижняя граница для числа атомов в активном ансамбле, т. е. что все ансамбли с числом атомов, меньшим n , не активны; ансамбли же с числом атомов, большим n , — активны, причем увеличение числа атомов в ансамбле в q раз есть лишь q -кратное повторение элементарного ансамбля из n атомов. Таким образом ансамбль, состоящий из m атомов, обладает активностью $r_m = \frac{m}{n} r_n$ (r_n — активность элементарного ансамбля из n атомов).

Однако это допущение приходится отбросить, как неудовлетворяющее опыту: можно показать, что подобная схема из двух основных опытных фактов — нулевой активности сильно разведенных адсорбционных слоев и максимума удельной активности при некотором заполнении поверхности — дает только первый эффект; максимум же активности не может быть получен при подобной модели.

Действительно, полное число атомов, составляющих ансамбли, состоящие больше чем из $(n-1)$ атомов, будет

$$\frac{S\alpha}{\sigma} = \frac{S}{\Delta} \sum_1^{n-1} \frac{p^x \alpha^x e^{-p\alpha}}{(x-1)!}. \quad (10)$$

Отсюда удельная активность будет

$$a_n = \frac{A_n}{\alpha} = \frac{r_n}{n} \left[\frac{S}{\sigma} - \frac{S}{\Delta} \sum_1^{n-1} \frac{p^x \alpha^x e^{-p\alpha}}{(x-1)!} \right]. \quad (11)$$

Беря производную $\frac{da_n}{d\alpha}$, находим, что она принимает значение, равное нулю только при $\alpha = 0$, т. е.

$$a_{n\alpha=0} = \frac{da_n}{d\alpha_{\alpha=0}} = 0. \quad (12)$$

II. Второе допущение состоит в том, что активными являются ансамбли, состоящие не менее чем из n и не более чем из m атомов, все прочие не активны.

Крайней формой подобной модели является случай, когда активным является только один вид ансамбля, состоящий из n атомов. Мы рассмотрим именно этот случай, понимая под n среднее число атомов в активном ансамбле, т. е. значение, лежащее между наименьшим и наибольшим числом атомов в активном ансамбле.

Выше уже было выведено уравнение для каталитической активности, обусловленной существованием на поверхности Z_n -ансамблей из n атомов. Если эти ансамбли являются единственно активными, то это уравнение будет выражать активность всего слоя атомов, т. е. всего катализатора; таким образом

$$A = r \frac{S}{\Delta} \cdot \frac{p^n \alpha^n e^{-p\alpha}}{n!}. \quad (13)$$

Отсюда удельная каталитическая активность, рассчитанная на 1 мономолекулярный слой, будет

$$a = \frac{A}{\alpha} = r \frac{S}{\Delta} \cdot \frac{p^n \alpha^{n-1} e^{-p\alpha}}{n!} \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) и есть основные выражения, которыми мы будем пользоваться в дальнейшем.

Анализ уравнения (14) показывает, что оно дает максимум удельной активности по заполнению.

Найдем производную

$$\frac{da}{d\alpha} = r \frac{S}{\Delta} \cdot \frac{p^n}{n!} \alpha^{n-2} e^{-p\alpha} [(n-1) - \alpha_{\max} p] \quad (15)$$

Отсюда условия максимума

$$\alpha_{\max} p = n - 1 \quad (16)$$

и

$$n = 1 + \alpha_{\max} p. \quad (17)$$

Это второе основное уравнение, очень просто позволяющее находить число атомов в активном ансамбле из положения максимума

Величина p может быть найдена из двух значений активности a_1 и a_2 при двух степенях заполнения α_1 и α_2 . Имеем

$$p = \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\alpha_{\max} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2,3}} \quad (18)$$

Отсюда

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_{\max} \cdot 2,3}} \quad (19)$$

Это уравнение показывает, что для нахождения n не требуется знать ни абсолютных значений активности, ни абсолютных степеней заполнения, а только пропорциональные им величины. Это свойство очень важно для практического использования нашей теории для определения n .

Подставляя α_{\max} из уравнения (16) в уравнение (14), найдем a_{\max} :

$$a_{\max} = r \frac{S}{\sigma} \cdot \frac{(n-1)^{n-1} e^{-(n-1)}}{n!} \quad (20)$$

Это интересное уравнение показывает:

1) что максимальные удельные активности одного и того же катализатора при одной и той же реакции, но на разных носителях должны относиться как общие поверхности:

$$\frac{a_{I \max}}{a_{II \max}} = \frac{S_I}{S_{II}} \quad (21)$$

2) что максимальные удельные активности разных катализаторов на одном и том же носителе при одной и той же реакции должны относиться как активности единичного ансамбля (считая, что $n_1 = n_2$):

$$\frac{a_{I \max}}{a_{II \max}} = \frac{r_1}{r_2} \quad (22)$$

Таким образом, если известна общая поверхность носителя S' , то, найдя из опыта α_{\max} и, далее, p и n , мы получаем возможность вычислить все величины:

- 1) число атомов в активном ансамбле n ,
- 2) площадь свободной миграции Δ и ее линейный размер L ,
- 3) число активных ансамблей Z_n
- 4) каталитическую активность отдельного ансамбля r .

Результат расчета всех этих величин из опыта данных приводится во второй части нашей статьи.

Согласно уравнению (13) существование максимума возможно не только для удельной активности a , но и для общей активности A слоя: действительно, находя производную $\frac{\partial A}{\partial \alpha}$ и приравнявая ее нулю, получим

$$\alpha'_{\max} p = n. \quad (23)$$

Таким образом $\alpha'_{\max} > \alpha_{\max}$, т. е. максимум A лежит в области более концентрированных слоев, где уже обычно начинаются заметные отступления от принятой нами простой картины (см. ниже). Поэтому эта особая точка активности часто не наблюдается вовсе и обычно бывает менее надежна для расчетов.

Подставляя α'_{\max} в уравнение (13), получаем следующее выражение для максимума общей активности A_{\max} слоя:

$$A_{\max} = \frac{rS}{\sigma p} \cdot \frac{n^n e^{-n}}{n!} = r \frac{S}{\Delta} \cdot \frac{n^n e^{-n}}{n!}. \quad (24)$$

Это весьма существенное уравнение показывает, что максимальное значение общей активности в противоположность удельной определяется не только общей поверхностью S , но и ее структурой (p, Δ), т. е. ее разбивкой на области миграции; иначе говоря, максимальная общая активность определяется общим числом областей миграции, а так как величина и число областей миграции определяются структурой кристаллической фазы, служащей носителем активных ансамблей, то выведенное соотношение дает способ учета роли микроструктуры кристаллической фазы при катализе.

Становится, например, понятным резкое влияние степени дисперсности носителя на активность контактов, так как величина $\frac{S}{\Delta}$ растет пропорционально кубу уменьшения линейного размера кристалла (см. дальше):

$$\frac{S}{\Delta} = HL^{-3}.$$

Становится ясной также положительная роль всяких локальных нарушений решетки (микротрещин и пр.), так как всякое такое нарушение кристалла уменьшает величину площади миграции Δ , т. е. увеличивает их общее число (см. дальше).

Эти отношения хорошо иллюстрируются рис. 3, на котором пунктирными кривыми показаны общие активности при разных значениях p (а следовательно и Δ), но при неизменной поверхности.

Представим уравнение для удельной активности в следующем виде (имея в виду, что $\frac{\Delta}{\sigma} = p$):

$$a = \frac{r}{n!} \frac{S}{\sigma} p^{n-1} \alpha^{n-1} e^{-p\alpha}. \quad (25)$$

Как видно, оно вполне симметрично относительно p и α .

Отсюда следует, что если при данной величине миграционной области наблюдается максимум по заполнению, то и, наоборот, при данной величине заполнения должен наблюдаться максимум по величине миграционной области носителя, причем $n = 1 + p_{\max} \alpha$.

Этот вывод очень важен. Он еще раз иллюстрирует, что сама величина поверхности носителя S еще далеко не определяет активности контакта и что не менее существенным является определенная структура носителя, т. е. определенная величина областей миграции.

Так как эта последняя, несомненно, связана с микроструктурной структурой, то мы здесь подходим к весьма существенному вопросу о влиянии степени дисперсности на каталитическую активность (см. дальше).

Для иллюстрации влияния структуры носителя (величины p) на активность контакта на рис. 3 изображена зависимость удельной и общей активности от α при разных p для трехатомного ансамбля

($\frac{rS}{n! \sigma}$ принято условно за 1).

Из этих диаграмм ясно видна зависимость величины удельной и общей активности и положения их максимумов от структуры носителя.

В том случае, когда нанесение катализатора на носитель само будет менять структуру носителя, т. е. величину миграционной области, возможно существование двух максимумов активности: первый из них будет соответствовать распределению активных ансамблей по миграционным областям «первичного» носителя и лежать в области слабых заполнений поверхности; второй будет отвечать «смешанному» носителю, получившемуся в результате кристаллизации слоя, и лежать в области более концентрированных слоев.

Изложенные соображения делают наглядным влияние температуры приготовления катализатора (например температуры прокалики адсорбированной соли и ее восстановления) на его активность. Это влияние должно существовать даже в тех случаях, когда не имеет места кристаллизация каталитического материала, например при нанесении разбавленных слоев на носитель.

Согласно схеме, приведенной на стр. 4, повышение температуры должно увеличить область миграции (p и Δ), т. е. способствовать образованию более сложных ансамблей. Поэтому при не слишком слабых заполнениях поверхности перегрев катализатора должен приводить к уменьшению его общей активности.

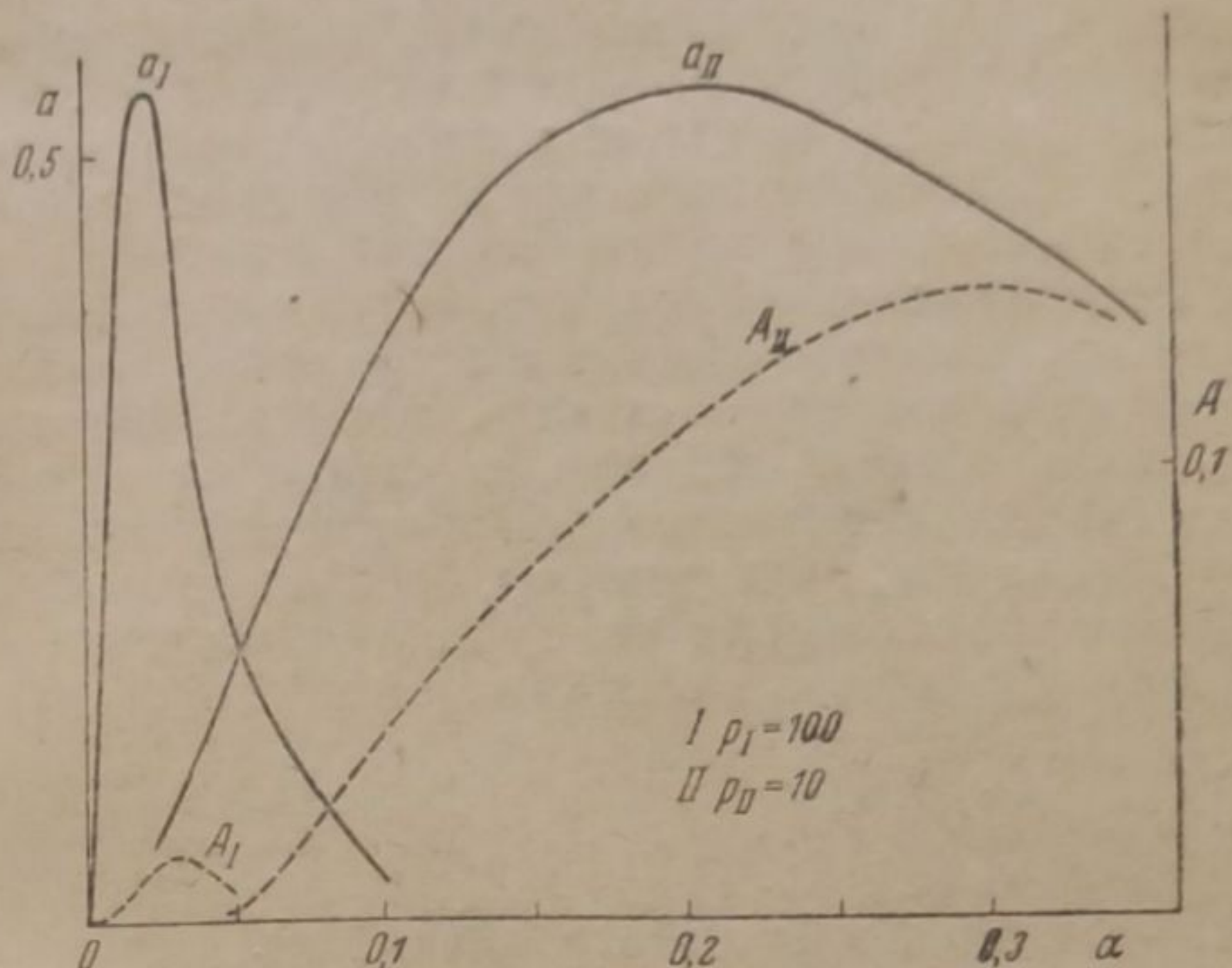


Рис. 3

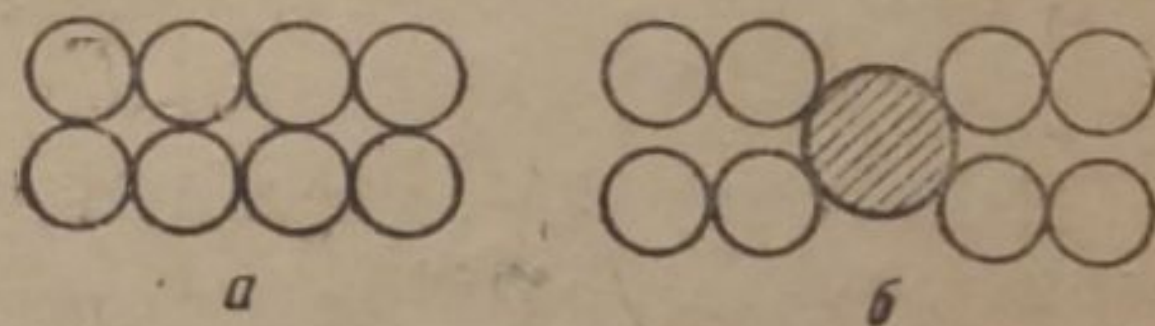


Рис. 4

В. Влияние исходной формы катализатора на каталитическую активность

Наша теория позволяет понять весьма сильное влияние на каталитическую активность получающегося слоя той химической формы, в которой наносятся на поверхность атомы катализатора. Представим попрежнему, что активным является ансамбль из n атомов. Выведенные нами уравнения (8) и (14) выражают общее число и удельную активность n -атомных ансамблей, полученных нанесением на поверхность отдельных атомов катализатора или молекул, образующих при своем восстановлении (или какой-нибудь другой обработке) единичные атомы катализатора.

Исследуем теперь случай, когда катализатор наносится на поверхность не в виде отдельных атомов или молекул, содержащих один атом катализатора, а в виде молекул, содержащих m атомов катализатора. Таким образом в самой молекуле исходного вещества предсуществует некоторый m -атомный ансамбль.

Обозначим, попрежнему, область свободной миграции такого m -атомного ансамбля через Δ , а отношение величин этой области к площади одного ансамбля Ω через

$$\frac{p_m}{m} = \frac{\Delta}{\Omega} = \frac{\Delta}{m\sigma}$$

(Ω — площадь m -атомного ансамбля).

Величину Ω можно положить равной $m\sigma$, где σ — площадь одного атома. Тогда удельная активность n -кратных ансамблей, т. е. состоящих из mn атомов, выразится тем же уравнением (14) с заменой

σ на $\Omega = m\sigma$ и p — на $\frac{p_m}{m}$.

Таким образом, если активными являются ансамбли из $mn = N$ атомов, то удельная активность катализатора при заполнении α будет

$$a_m = \frac{rS}{\sigma} \cdot \frac{p_m^{n-1} \alpha^{n-1} e^{-\frac{p_m}{m} \alpha}}{m^n \cdot n!} \quad (26)$$

Если же исходить не из m -атомных ансамблей, а из отдельных атомов, то

$$a_1 = \frac{rS}{\sigma} \cdot \frac{p^{mn-1} \alpha^{mn-1} e^{-p\alpha}}{(mn)!} \quad (27)$$

Напомним: a_m — удельная активность слоя с заполнением α , обусловленная образованием $mn = N$ -атомных ансамблей, полученных комбинацией m -атомных ансамблей; a_1 — удельная активность слоя с тем же заполнением α , обусловленным образованием тех же $mn = N$ -атомных ансамблей, но полученных из отдельных атомов.

Как видно, удельная активность двух таких слоев одинакового заполнения, но полученных из разных исходных веществ, будет различна.

Сравним подробнее эти два случая.

1. Величина области миграции. Это различие должно прежде всего сказаться в величине миграционной области p_1 и p_m . Так как скорость поверхностной диффузии должна очень быстро падать с усложнением молекулы, то $p_m \ll p_1$.

2. Положение максимума. В случае m -атомных ансамблей для удельной активности

$$\alpha_{m \max} = \frac{m}{p_m} (n-1) = \frac{N-m}{p_m}, \quad (28a)$$

для общей активности

$$\alpha'_{m \max} = \frac{N}{p_m} = \frac{mn}{p_m}. \quad (28b)$$

В случае единичных атомов:
для удельной активности

$$\alpha_{I \max} = \frac{mn-1}{p_I} = \frac{N-1}{p_I}, \quad (29a)$$

для общей активности

$$\alpha'_{I \max} = \frac{mn}{p_I} = \frac{N}{p_I}. \quad (29b)$$

Так как область миграции сужается, безусловно, быстрее роста числа атомов в молекуле, то

$$\alpha_{m \max} \gg \alpha_{I \max} \text{ и } \alpha'_{m \max} \gg \alpha'_{I \max}. \quad (30)$$

Таким образом, если $n > 1$, то максимум активности при употреблении в качестве исходного вещества молекул, содержащих m атомов, будет значительно сдвинут в область больших степеней заполнения. Если $n = 1$, т. е. если в молекуле уже содержится активный ансамбль из m атомов, то наоборот

$$\alpha_{m \max} = 0 < \alpha_{I \max},$$

т. е. в этом случае максимум вообще не должен наблюдаться.

Если $n < 1$, то $\alpha_{m \max} < 0$, т. е. такой слой вообще каталитически неактивен.

3. Сравнительные величины активности при одинаковых заполнениях α . Имеем

$$\frac{\alpha_m}{\alpha_I} = \frac{p_m^{\frac{N}{m}-1}}{p_I^{N-1}} \cdot \frac{N!}{m^{\frac{N}{m}} \cdot \left(\frac{N}{m}\right)!} \alpha^{-\frac{N}{m}(m-1)} \cdot e^{\alpha \left(p_I - \frac{p_m}{m}\right)}. \quad (31)$$

Как видно, величина этого отношения выражается весьма сложной функцией от m , n , p_m и p_I .

Так как $p_m \ll p_I$, то

$$\frac{p_m^{\frac{N}{m}-1}}{p_I^{(N-1)}} \ll 1.$$

С другой стороны

$$e^{\alpha \left(p_I - \frac{p_m}{m}\right)} \sim e^{\alpha p_I} > 1, \quad (32)$$

и также

$$\alpha^{-\frac{N}{m}(m-1)} > 1.$$

Таким образом величина отношения $\frac{\alpha_m}{\alpha_I}$ может быть больше или меньше единицы в зависимости от вида реакции и природы исходного каталитического вещества. Это уравнение ясно демонстрирует, что зависимость активности от природы исходного каталитического вещества может быть выражена весьма резко и разнообразно.

Разберем наиболее простой и важный случай, когда каталитически активный ансамбль уже предсуществует в исходной молекуле. Тогда $N = m$, т. е. $n = 1$

$$\frac{a_m}{a_I} = \frac{m! e^{\alpha (p_I - \frac{p_m}{m})}}{m p_I^{m-1} \alpha^{m-1}} \approx \frac{(m-1)! e^{p \alpha}}{p^{m-1} \alpha^{m-1}} \quad (33)$$

(так как $p_I \gg p_m$).

Легко показать, что это выражение проходит через минимум, лежащий при

$$\alpha_{\min} = \frac{m-1}{p_I}. \quad (34)$$

Абсолютная величина этого отношения зависит от p , α и m . Поэтому проще определить его крайние значения при

$$\alpha = 0 \quad \frac{a_m}{a_I} = \infty; \quad (35)$$

при

$$\alpha = \alpha_{\min} : \frac{a_m}{a_I} = \frac{(m-1)! e^{m-1}}{(m-1)^{m-1}} > 1. \quad (36)$$

Таким образом при всех заполнениях в этом случае $a_m > a_I$, т. е. предсуществование активных ансамблей в исходной молекуле является всегда положительным фактором, повышающим активность катализатора. Этот вывод имеет большую принципиальную важность: он делает понятной зависимость активности катализатора от физико-химической формы исходного вещества. Так например, становится понятным преимущество магнетита Fe_3O_4 перед закисью железа FeO , пентакарбонилем железа $Fe(CO)_5$ и окисью железа Fe_2O_3 при получении аммиачных катализаторов.

В следующем сообщении (статья II¹⁰) показывается, что это должно объясняться тем, что активный ансамбль при аммиачном катализе состоит из трех атомов железа, которые из всех перечисленных соединений железа предсуществуют именно в магнетите.

Интересные указания на подобное же влияние исходной формы мы находим в работе Шустера⁵, который отмечает, что железо, естественно содержащееся в угле (вероятно, биологического происхождения), активней для реакции гидрирования этилена, чем железо, специально нанесенное на уголь восстановлением.

4. Сравнение максимальных значений удельной и общей активности. Это сравнение наиболее показательно. Подставим вместо α_{\max} найденные выражения, получим уравнение (пригодно для $N > m$)

$$\frac{\max a_m}{\max a_I} = \frac{\left(\frac{N}{m} - 1\right)^{\left(\frac{N}{m} - 1\right)} N! e^{\frac{N}{m}(m-1)}}{m \left(\frac{N}{m}\right)! (N-1)^{(N-1)}} \quad (37)$$

и для $N = m$

$$\frac{\max a_{m=N}}{\max a_I} = \frac{(N-1)! e^{N-1}}{(N-1)^{(N-1)}}. \quad (38)$$

В табл. 2 представлены величины отношения $\frac{a_{m\max}}{a_{I\max}}$ для различных значений m при $N=6$. (Так как мы не предполагаем делимости первичных ансамблей, то для всех отношений $\frac{N}{m}$, не равных целым числам, мы

должны принять активность, равную нулю. В действительности такая диссоциация возможна, и поэтому здесь следует говорить не о нулевой, а скорее о минимальной активности.) Как видно, в зависимости от числа атомов катализатора в исходном материале можно ожидать значительных изменений в удельной активности контакта и даже периодической зависимости активности от числа атомов.

Еще более резкую картину должно показывать отношение максимальных общих активностей, так как оно будет зависеть от площадей миграции одноатомного и m -атомного ансамблей.

Имеем после подстановки α'_{\max}

$$\frac{\max A_m}{\max A_I} = \frac{p_I}{p_m} \cdot \frac{\left(\frac{N}{m}\right)^{\frac{N}{m}} N! e^{\frac{N}{m}(m-1)}}{N^N \left(\frac{N}{m}\right)!} \quad (39)$$

Так как согласно сказанному выше $p_I \gg p_m$, то максимальная общая активность катализатора, приготовленного из молекул, содержащих элементы активного ансамбля (m -атомные «подансамбли»), в виде правила должна очень значительно (вплоть до сотен раз) превышать активность катализатора, полученного из единичных атомов.

С. Действие промоторов и смешанных катализаторов

Наша теория может значительно уточнить механизм действия посторонних добавок к исходному каталитическому материалу. Действительно, если помимо атомов катализатора в области миграции будут вноситься атомы другого сорта (в случае промотора мы будем считать их каталитически неактивными), то их присутствие может оказать очень значительное влияние на образование активных ансамблей. Это влияние в основном может сказываться на следующих двух факторах:

1. На величине области миграции p, Δ . Атомы или молекулы добавки (промотора) могут при адсорбции на носителе изменить величину областей миграции главным образом в смысле ее уменьшения и способствовать этим путем созданию более мелких ансамблей.

Существенно отметить, что подобное действие промоторов, сводящееся к простому дроблению областей миграции, может не показывать особой специфичности. Это позволяет понять, например, опыты Гриффитса⁶, который нашел, что при деструктивной гидрогенизации наибольшее промотирующее действие, независимо от природы промотора, обычно наблюдается при четырех молекулах промотора на 100 металлических атомов катализатора.

Описанное влияние промоторов должно быть особенно заметно в случае нанесения атомов катализатора на гладкие поверхности, например стекло, кварц, при высаживании металлов электролизом

Таблица 2

m	1	2	3	4	5	6
$\frac{\max a_m}{\max a_I} =$	1	1,55	2,11	(0)	(0)	5,73

и т. п. В этом случае адсорбция на такой поверхности посторонних примесей значительно нарушает ее структурную однородность и уменьшает величину ρ .

Это хорошо объясняет, например, влияние газовой зарядки на каталитическую активность тонких металлических пленок, наносимых на гладкие поверхности.

Так как удельная активность при данном заполнении проходит через максимум при некоторой величине миграционной области

$\rho_{\max} = \frac{n-1}{\alpha}$, то влияние промотирующих добавок может быть и положительным и отрицательным, т. е. оно должно проходить через максимум, как это всегда и наблюдается на опыте.

2. На активности многоатомных ансамблей. Действительно, если, например, $2n$ атомов, попавшие в одну клетку (без молекулы промотора), дают один неактивный $2n$ -атомный ансамбль (пусть $n=4$), то в присутствии молекулы промотора они могут разбиться на два n -атомных, т. е. каталитически деятельных, ансамбли (рис. 4а, б). Таким образом промотор способен фиксировать активные ансамбли, не давая им укрупняться. Это влияние, принципиально эквивалентное уменьшению ρ , может, однако, показывать значительную специфичность вследствие специальных взаимодействий промотора с атомами катализатора. Очевидно, что если добавка будет фиксировать неактивные ансамбли (с числом атомов $\neq n$), то она будет действовать отрицательно.

В случае, когда атомы добавки сами способны давать каталитически деятельные ансамбли, мы будем иметь случай смешанного катализатора, который может быть математически обработан изложенным выше методом.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ

Изложенные представления способны объяснить также влияние степени дисперсности катализатора на его активность и, в частности, существование максимума активности при определенной степени дисперсности кристаллического порошка.

Хотя этот случай значительно сложнее рассмотренного выше и является несравненно менее продуктивным для анализа детальной структуры активных центров, но при некоторых добавочных предположениях, не выходящих за рамки изложенных представлений, он также может быть подвергнут расчету.

Пусть мы имеем порошок со средней величиной ребра кристалла L см. Все кристаллы кубической формы.

Будем считать, что областью свободной миграции является грань кристалла. Тогда

$$\Delta = L^2, \quad (40)$$

число миграционных областей на 1 см^2

$$g = \frac{1}{\Delta} = \frac{1}{L^2}, \quad (41)$$

и общее число областей

$$gS = \frac{S}{L^2}. \quad (42)$$

Общая величина поверхности может быть найдена из величины кристаллов

$$S = \frac{6}{L\rho}, \quad (43)$$

где ρ — истинная плотность вещества катализатора, S — поверхность $1z$. Отсюда

$$gS = \frac{6}{\rho L^3}. \quad (44)$$

Обозначим, попрежнему, среднюю поверхностную концентрацию свободных атомов на поверхности катализатора через C .

Тогда, рассматривая кристаллы катализатора как носитель этих свободных атомов, мы, попрежнему, можем определить число областей миграции (граней), занятых активными ансамблями, из n атомов:

$$Z_n = gSW_n = gS \frac{v^n e^{-v}}{n!}, \quad (45)$$

причем

$$v = C \Delta = CL^2. \quad (46)$$

Отсюда

$$\alpha = r \frac{6}{\rho L^3} \frac{C^n L^{2n} e^{-CL^2}}{n!} = r \frac{6}{\rho} \frac{C^n}{n!} \cdot L^{2n-3} \cdot e^{-CL^2}. \quad (47)$$

Это выражение сразу дает удельную активность, так как поверхность S отнесена к $1z$ катализатора. Таким образом мы здесь повторили прежнее рассуждение с той разницей, что раньше мы рассматривали распределение переменного числа атомов между постоянным числом областей миграции, а теперь — распределение постоянного числа атомов между переменным числом областей.

Это рассуждение менее точно, так как содержит допущение, что средняя концентрация атомов на поверхности C не зависит от степени дисперсности, т. е. что каждый квадратный сантиметр поверхности при своем образовании отщепляет некоторое определенное число свободных атомов, не успевших войти в кристаллическую решетку и служащих материалом для формирования активных ансамблей.

Хотя это допущение довольно правдоподобно, особенно для узкого интервала величин дисперсности, но оно все же способно лишить получаемые результаты числовой (не функциональной) достоверности.

Находя производную, получим

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dL} &= r \frac{6}{\rho} \frac{C^n}{n!} [(2n-3)L^{2n-4} - 2L^{2n-2} \cdot C] e^{-CL^2} = \\ &= \frac{r \cdot 6}{\rho} \frac{C^n}{n!} [(2n-3) - 2CL^2] e^{-CL^2} \cdot L^{2n-4}. \end{aligned}$$

Отсюда условие максимума

$$\left. \begin{aligned} 2CL^2_{\max} &= 2n-3, \\ n &= 1^{1/2} + CL^2_{\max}, \\ C &= \frac{2n-3}{2L^2_{\max}}. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Если детализировать картину и считать, что в общем случае грань кристалла делится микротрещинами на более ограниченные области миграции, причем на одно ребро приходится f трещин, то

$$L^2_{\max} = \frac{2n-3}{2Cf^2}. \quad (49)$$

Подставим C из уравнения (46) в уравнение для a

$$\alpha = \frac{r}{n!} \frac{6}{\rho} \left(\frac{2n-3}{2L_{\max}^2} \right)^n \cdot L^{2n-3} \cdot e^{-\frac{2n-3}{2}} \cdot \frac{L^2}{L_{\max}^2}. \quad (50)$$

Логарифмируя и решая уравнение относительно n , получаем

$$2n-3 = \frac{\lg \frac{a_1}{a_{II}}}{\lg \frac{L_I}{L_{II}} - \frac{L_I^2 - L_{II}^2}{4,6L_m^2}}. \quad (51)$$

Таким образом наше уравнение объясняет существование оптимальной дисперсности катализаторов и дает возможность из зависимости активности от дисперсности найти: 1) число атомов в активном ансамбле n , 2) среднюю концентрацию аморфной фазы C , 3) общее число активных ансамблей Z , 4) активность отдельного ансамбля r .

Из этого уравнения видно, что в определение величины n не входит абсолютный линейный размер кристалла, а только отношения

$$\frac{L_I}{L_{II}} \quad \text{и} \quad \frac{L_I^2 - L_{II}^2}{L_m^2}$$

Поэтому все наши рассуждения останутся в силе, если «область миграции» принять не равной грани кристалла, а только пропорциональной ей.

Проведем теперь рассуждение, аналогичное предыдущему, но примем, что областями миграции являются не поверхностные грани, а линейные элементы кристалла — его канты, т. е. что активные ансамбли находятся в адсорбированном состоянии на кантах кристаллов. Тогда

$$\Delta = L. \quad (52)$$

На 1 см кантов находится

$$g = \frac{1}{L} \quad (53)$$

областей миграции.

Так как общее число кристаллов с размером $L \text{ см}$ в 1 г будет

$$\frac{1}{L^3 \rho}, \quad (54)$$

то общая длина кантов Σ будет

$$\Sigma = \frac{12}{L^2 \rho} \quad (55)$$

и общее число областей миграции

$$g \Sigma = \frac{12}{L^3 \rho}. \quad (56)$$

Пусть средняя концентрация атомной (аморфной) фазы на 1 см длины канта будет C . Тогда среднее число атомов, приходящееся на одну линейную область миграции, будет

$$v = CL; \quad (57)$$

отсюда (по уравнению)

$$a = r \frac{12}{\rho L^3} \cdot \frac{C^n L^n e^{-CL}}{n!} = \frac{12r C^n}{\rho n!} \cdot L^{n-3} \cdot e^{-CL}. \quad (58)$$

Найдем производную и условие максимума

$$\frac{\partial a}{\partial L} = \frac{12r C^n}{\rho n!} [(n-3)L^{n-4} - CL^{n-3}] e^{-CL}. \quad (59)$$

Условие максимума

$$(n-3) = CL_{\max}; \quad (60)$$

отсюда попережнему:

$$(n-3) = \frac{\lg \frac{a_1}{a_{II}}}{\lg \frac{L_I}{L_{II}} - \frac{L_I - L_{II}}{2,3 L_m}}. \quad (61)$$

Как видно, два сделанных предположения о характере областей миграции (границы и канты) дают разные выражения для n .

Определение величины n из опытных данных по этим двум вариантам может позволить решить вопрос о характере областей миграции. Этот расчет, производимый в статье II¹⁰, заставляет отбросить вариант с ребрами как носителями активных ансамблей.

На рис. 5 приведена примерная кривая зависимости активности катализатора от величины кристалла (степени дисперсности), вычисленная по уравнению (47)¹⁾.

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ И НЕОБХОДИМЫЕ КОРРЕКТИВЫ В ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СЛОВ

Рассмотренный случай образования активных атомных ансамблей на носителе относится к области слабых заполнений поверхности, где сделанные допущения могут считаться достаточно строгими и достоверными.

При переходе к величинам заполнения, при которых уже начинается процесс кристаллизации адсорбированной аморфной фазы, должны наблюдаться закономерные отступления от принятой нами схемы. В основном эти отступления будут выражаться в том, что при больших α уже не все наносимые атомы будут оставаться в состоянии аморфной фазы, способной давать активные ансамбли, а только некоторая их часть, остающаяся после кристаллизации слоя. Таким образом действительная степень заполнения $\bar{\alpha}$ будет меньше рассчитанной α .

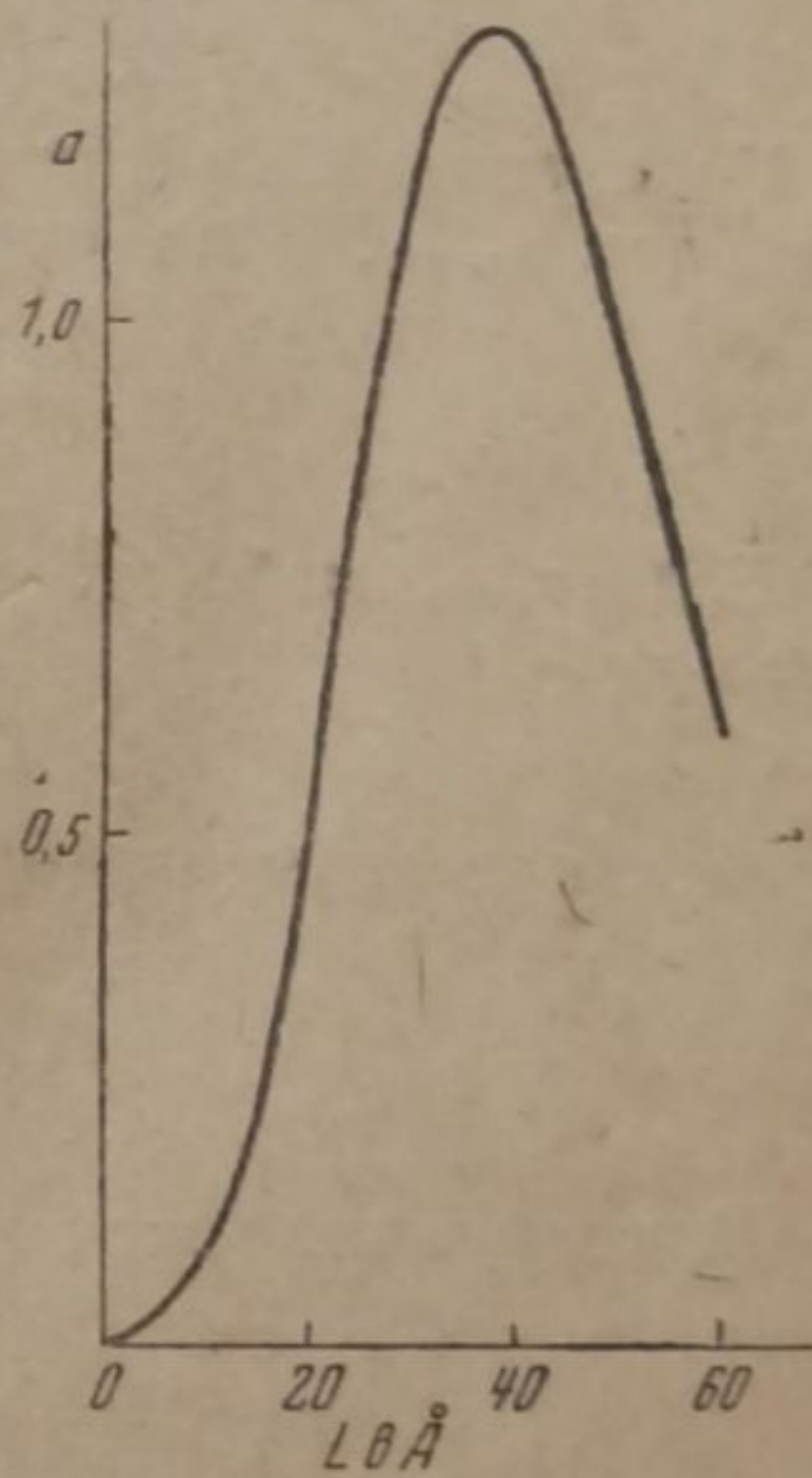


Рис. 5

¹⁾ Укажем на одно интересное явление, которое согласно теории флуктуации должно наблюдаться в области малых давлений реагирующих газов или в области очень высоких степеней дисперсности катализатора. Именно, при достаточно слабой адсорбции реагирующих молекул сортов I и II может оказаться, что в среднем на каждый активный ансамбль будет приходиться не более чем по одной молекуле адсорбированного газа, т. е. либо молекулы сорта I, либо II. В этом случае реакция очевидно станет невозможной, так как молекулы реагентов будут рассажены по разным активным ансамблям. Таким образом должен наблюдаться нижний предел

В пределе, при достаточном количестве наносимых атомов, будет достигнуто насыщение, и только некоторое определенное количество атомов будет участвовать в создании ансамблей; остальные же будут тратиться на увеличение количества кристаллической фазы, которая, в конце концов, заменит собою первичный носитель.

Зависимость истинной степени заполнения $\bar{\alpha}$ от видимой α может быть выражена уравнением типа Лэнгмюра

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha}{1 + \theta\alpha}, \quad (62)$$

откуда при малых α (~ 0)

$$\bar{\alpha} = \alpha \quad (63)$$

и при больших α ($\sim \infty$):

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\theta}. \quad (64)$$

Таким образом это уравнение дает нужные предельные случаи. Подставляя $\bar{\alpha}$ в уравнение (9), получим

$$A = r \frac{S}{\sigma n!} p^{n-1} \left(\frac{\alpha}{1 + \theta\alpha} \right)^n e^{-p \frac{\alpha}{1 + \theta\alpha}}, \quad (65)$$

$$a = r \frac{S}{\sigma n!} p^{n-1} \frac{\alpha^{n-1}}{(1 + \theta\alpha)^n} e^{-p \frac{\alpha}{1 + \theta\alpha}}. \quad (66)$$

Уравнение (66) дает максимум для удельной активности, лежащей при α_{\max} , определяемом уравнением

$$n \frac{p \alpha_{\max}}{1 + \theta \alpha_{\max}} + (1 + \theta \alpha_{\max}) = 0. \quad (67)$$

Если α_{\max} мало, т. е. $1 \gg \theta \alpha_{\max}$, то получаем [прежнее уравнение

$$n = p \alpha_{\max} + 1.$$

Предельное значение общей активности A_{∞} равняется

$$A_{\infty} = \frac{rS}{\sigma n!} \cdot \frac{p^{n-1}}{\theta^n} e^{-\frac{p}{\theta}}. \quad (68)$$

Максимальное же значение общей активности A_{\max} будет лежать при

$$\alpha'_{\max} = \frac{n}{p - n\theta}. \quad (69)$$

Если p близко к $n\theta$, то максимум будет лежать в области очень концентрированных слоев; если же $p \ll n\theta$, то A вообще не будет проходить через максимум.

давления каталитического процесса, вроде нижнего предела взрывных реакций. Если бы это интересное явление было найдено, то из величины минимальной адсорбции можно было бы определить число активных ансамблей.

Заметим, что этими соображениями принципиально возможно объяснить оптимальную дисперсность катализатора, не прибегая к теории активных центров. Однако это толкование совершенно не выдерживает количественной проверки, так как разделение молекул ребрами кристаллов должно стать заметным при размерах кристаллов порядка одной и менее элементарной ячейки, т. е. при практическом исчезновении кристаллической фазы.

По смыслу уравнений (62) — (64) $\frac{1}{\theta}$ показывает, какая доля наносимого вещества идет при большом заполнении поверхности на образование аморфной фазы, из которой образуются активные ансамбли.

Таким образом величину $\frac{1}{\theta} = \epsilon$ можно назвать «коэффициентом аморфности», а θ — «коэффициентом кристаллизации». Эта величина является одной из фундаментальных характеристик веществ как катализатора и представляет большой принципиальный и практический интерес.

На рис. 6 и 7 изображены кривые общей и удельной активности при разных значениях «коэффициента кристаллизации», вычисленные по уравнениям (65) и (66) ($n = 3$; $p = 100$; $\frac{rS}{\sigma n l}$ принято равным 1).

Из этих кривых ясно видно, как при увеличении θ максимум общей активности сдвигается в область больших заполнений, становится менее острым и меньшим по абсолютной величине: при $\theta = 40$ максимум уже отсутствует, и кривая стремится к пределу.

В противоположность общей активности максимум удельной активности заметно не смещается при изменении θ , а лишь понижается и становится менее острым. Отметим, что изображенные кривые весьма напоминают находимые на опыте.

В табл. 3 приведен результат вычисления n из кривых удельной активности для $\theta = 10$ и 20, произведенного по формуле (19), выведенной для случая некристаллизующегося слоя. Этот расчет интересен тем, что он показывает, в какую сторону может давать ошибку расчет экспериментальных случаев, сомнительных в отношении кристаллизации слоя.

Из табл. 3 видно, что подобный расчет дает в общем преуменьшенные значения для n (и, следовательно, для p). Однако точки, лежащие до максимума, т. е. в области слабых заполнений поверхности, являются надежными для расчета. Отсюда следует, что опыты для определения числа атомов в активном ансамбле должны производиться с возможно более разведенными слоями и что при вычислении n из опытных кривых не следует заходить далеко за область максимума удельной активности.

Признаком надежности расчета может считаться близость значений n , вычисленных из точек, лежащих до и после максимума.

Если известно положение максимума общей активности α_{\max} , то θ (или ϵ) может быть просто найдена из уравнения (69).

Если A не проходит через максимум, то можно определить нижнюю границу θ и ϵ

$$\theta \geq \frac{p}{n}; \epsilon \geq \frac{n}{p}. \quad (70)$$

При постоянной общей поверхности катализатора S максимум предельной общей активности по величине миграционной области p будет лежать при

$$p_{\max} = (n - 1); \theta = \frac{n - 1}{\epsilon}. \quad (71)$$

Величина предельной активности A_{∞} , т. е. активности закристаллизованного вещества, имеет также максимум и по коэффициенту кристаллизации θ , именно:

$$\left. \begin{aligned} \theta^2_{\max} &= \frac{n}{p}, \\ \epsilon^2_{\max} &= \frac{n}{p}. \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

Сопоставление уравнений (64) и (3) дает, что

$$C = \frac{1}{\theta\sigma} = \frac{\epsilon}{\sigma}, \quad (73)$$

т. е. концентрация аморфной фазы на поверхности кристалла обратно пропорциональна коэффициенту кристаллизации.

Подставляя $C = \frac{1}{\theta\sigma}$ в уравнение (47), найдем для активности 1 г кристаллического порошка с линейным размером кристаллов L см и коэффициентом кристаллизации θ следующее выражение:

$$A = a = r \frac{6}{\rho \sigma^n n!} \cdot \frac{L^{2n-3}}{\theta^n} e^{-\frac{L^2}{\sigma\theta}}. \quad (74)$$

Отсюда максимальная активность катализатора, т. е. активность при размерах кристаллов L_{\max} , будет

$$A_{\max} = \frac{r}{\rho \theta^{\frac{3}{2}}} F(n) = \frac{r}{\rho} \epsilon^{\frac{3}{4}} F(n), \quad (75)$$

где

$$F(n) = \left(\frac{2n-3}{2} \right)^{\frac{2n-3}{2}} \cdot \frac{e^{-\frac{2n-3}{2}}}{\sigma^{\frac{3}{2}} n!}.$$

Таким образом мы приходим к важному выводу, что максимальная активность катализатора, при прочих равных условиях, обратно пропорциональна степени $3/2$ от коэффициента кристаллизации, т. е. растет с трудностью кристаллизации вещества. Поэтому все факторы, способствующие кристаллизации аморфной фазы — повышение температуры, добавление веществ, дающих легко кристаллизующиеся (легкоплавкие) сплавы и пр., — должны приводить к уменьшению активности катализатора, даже без видимого уменьшения степени его дисперсности. Наоборот, вещества, способствующие стабилизации аморфной фазы (промоторы), должны, даже без видимого уменьшения величины кристаллов, повышать активность катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы пришли к выводу, что носителем каталитической активности вещества является аморфная фаза, по отношению к которой закристаллизованный материал выполняет роль подкладки. Микроструктура этого кристаллического материала определяет распределение атомов аморфной фазы между отдельными миграционными областями и, тем самым, количество активных ансамблей, представляющих собой определенную флюктуацию аморфного материала в пределах миграционной области. Таким образом кристаллическая структура катализатора определяет его активность главным образом косвенным путем — через организацию аморфной фазы.

Однако не следует считать полностью исключенным и более непосредственное влияние кристаллической фазы на каталитический процесс.

Нужно иметь в виду, что если активные ансамбли, являющиеся местами химического превращения или активированной адсорбции молекул, относятся к аморфной фазе, то местом нормальной адсорбции может явиться и закристаллизованная фаза.

Тот факт, что обычно адсорбционная поверхность больше реакционной, может считаться опытным указанием на эту возможность.

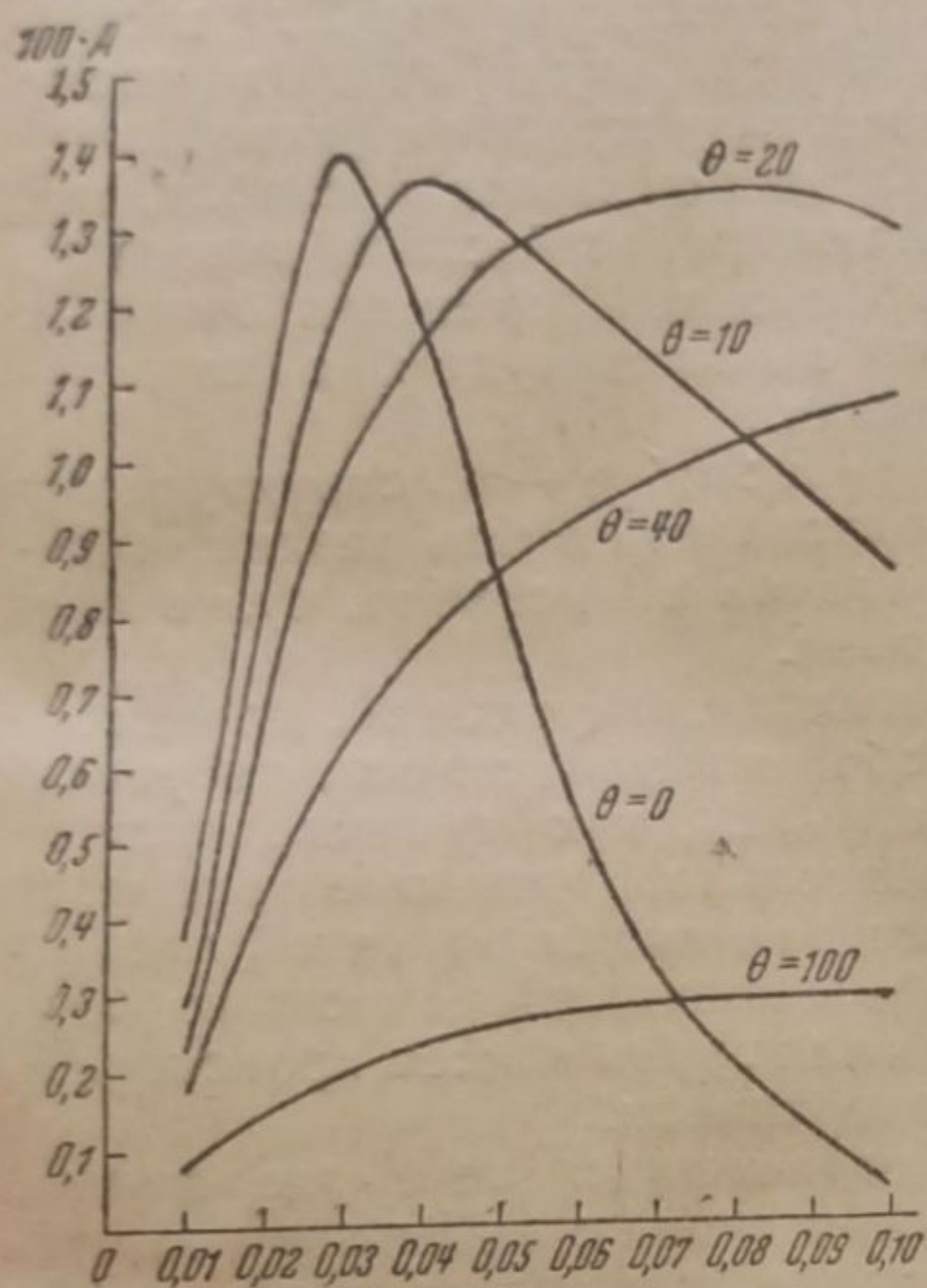


Рис. 6. Кривые общей активности A в зависимости от θ

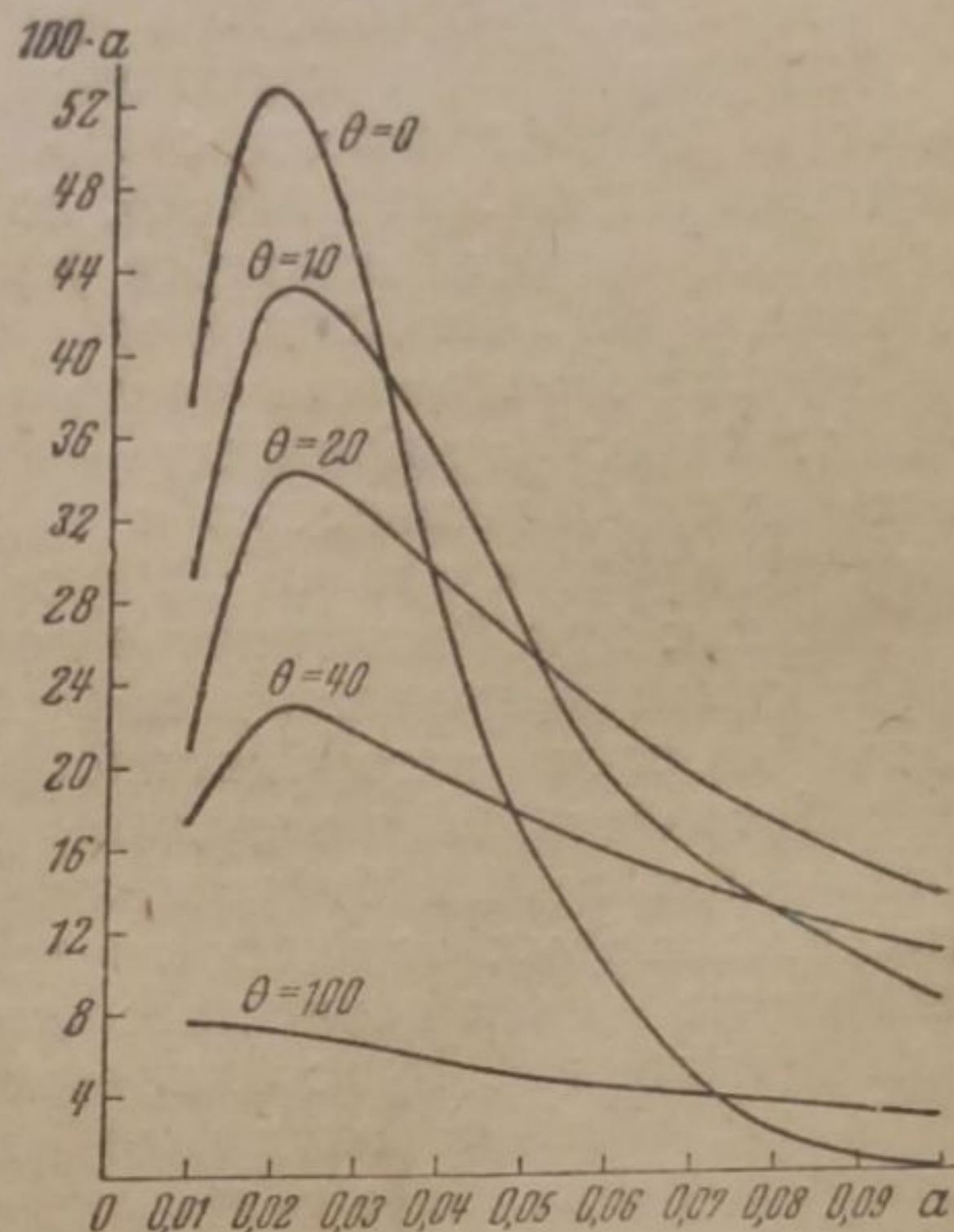
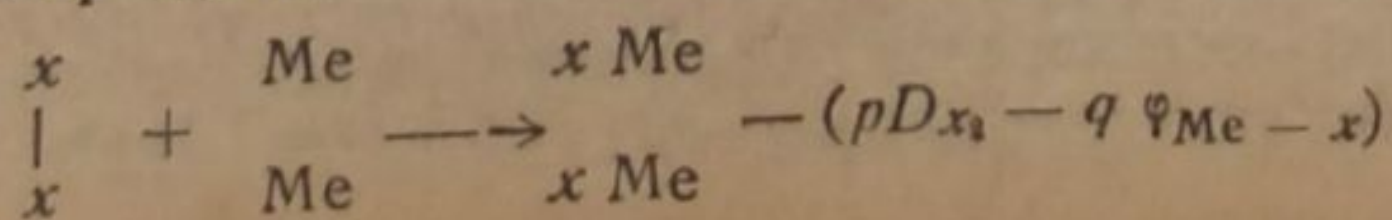


Рис. 7. Кривые удельной активности α в зависимости от θ

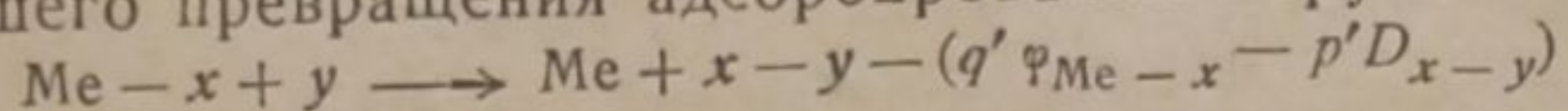
Поэтому в катализе может весьма существенную роль играть поверхностная диффузия молекул по кристаллической решетке к активным ансамблям.

Вопрос о том, чем именно являются активные ансамбли, — центрами химического превращения легко адсорбирующихся, но трудно реагирующих молекул или, наоборот, центрами активированной адсорбции трудно адсорбирующихся, но легко реагирующих молекул, — не может быть решен в вполне общем виде. В соответствии со взглядами, развиваемыми в наших работах, энергетическое торможение каталитического процесса может быть сосредоточено либо в адсорбционной, либо в реакционной стадии катализа, причем с увеличением энергии превращаемой связи (например связей $C \equiv C$ и $N - N$ при реакции гидрирования, связи $N \equiv N$ при синтезе аммиака и т. п.) это торможение передвигается в сторону адсорбционного звена, а при увеличении энергии адсорбционной связи — в сторону реакционного звена.

Поэтому каждой химической реакции должна отвечать некоторая оптимальная величина адсорбционного потенциала катализатора, которая обеспечивает достаточную легкость разрыва превращаемой связи путем адсорбции:



[здесь D_{x_1} — энергия диссоциации (разрыва химической связи) в молекуле x_2 , φ_{Me-x} — энергия адсорбционной связи $Me-x$, p и q — некоторые коэффициенты, определяемые видом потенциальных кривых молекул x_2 и Me_x]; в то же время эта величина адсорбционного потенциала не создает значительных энергетических затруднений для дальнейшего превращения адсорбированных групп Me_x



(изложение этих взглядов подробнее см. в работах Н. Кобозева и В. В. Монблановой⁷).

Явление оптимума адсорбционного потенциала может весьма резко усиливать избирательную активность ансамблей по числу атомов, т. е. действовать в направлении структурного фактора.

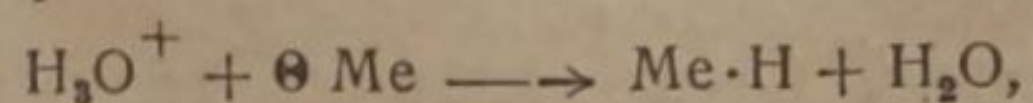
Действительно, так как адсорбционный потенциал ансамбля, как правило, должен падать с его усложнением (вследствие взаимного насыщения сродства атомов), то адсорбционный потенциал больших ансамблей может оказаться лежащим за максимумом, а малых — до максимума адсорбционного потенциала.

Двойное ограничение числа атомов в ансамбле — по структурному и энергетическому признаку — может обусловить очень резкий «резонанс» между активностью и числом атомов в ансамбле, сузив пределы активности вплоть до одного атома.

Так как при большинстве нормальных каталитических процессов торможение заключено в первой адсорбционной стадии, то увеличение энергии адсорбционной связи φ_{Me-x} , как правило, должно способствовать катализу, и, следовательно, активные ансамбли в типичном случае будут являться местами активированной адсорбции, на которых осуществляется разрыв превращаемой связи; дальнейшее же превращение диссоциированных групп может происходить и на неактивной кристаллической поверхности.

Таким образом активные ансамбли являются теми жерновами, которые «размалывают» молекулы, притекающие с неактивной поверхности и из газовой фазы, и либо здесь же осуществляют их превращение, либо выбрасывают вновь на неактивную поверхность в виде диссоциированных групп, где они легко вступают в химическую реакцию.

При так называемом «принудительном» катализе, основным видом которого является электродный катализ, при котором атомы (например водорода) высаживаются током в готовом виде, минуя стадию активированной адсорбции



все энергетическое торможение переносится на реакционную стадию катализа, которая подавляется увеличением энергии адсорбционной связи (см. схему на стр. 21). Поэтому в этом случае активными ансамблями будут являться места с пониженным адсорбционным потенциалом, например, отравленные каким-нибудь ядом атомы нормальной решетки.

Эта антибатность естественной и принудительной форм катализа (а также диффузии) была доказана Кобозевым и Монблановой, установившими активирующее действие ядов на электродиффузию и электрокатализ (см. об этом в статьях Кобозева и Монблановой, а также в статье II¹⁰).

В случае очень сложных молекул возможно и даже весьма вероятно сотрудничество кристаллической и аморфной фаз: в то время как поверхность кристалла удерживает сложную молекулу в адсорбированном состоянии большим числом атомов решетки, активный ансамбль, представляющий собрание малого числа энерге-

тически-активных атомов, осуществляет химическую реакцию, т. е. разрыв или насыщение превращаемой связи.

Однако указанная возможная роль кристаллической фазы все же является вторичной и подчиненной; хотя и кажется вероятным, что кристаллическая решетка способна уменьшить стерические препятствия для процесса и позволить реакции обойтись более простыми, менее организованными ансамблями, т. е. способна, так сказать, отчасти «взять на себя» структурную сторону процесса, но несомненно, что эта роль кристаллической структуры может быть всегда компенсирована более сложной организацией активного ансамбля.

Поэтому кристаллическая фаза все же остается только носителем, который, быть может, с некоторым проигрышем в активности катализатора, всегда может быть заменен другим; весь, или почти весь, избыток свободной энергии (энергии адсорбционной связи), который обратимо компенсирует активационный барьер химического превращения, заключен в аморфной фазе.

Таким образом главная специфичность катализатора заключается не в кристаллической структуре. Она заключается в двух основных параметрах — в энергетическом отношении активного ансамбля к превращаемым молекулам (величина r и φ_{Me-x}) и в способности давать устойчивую аморфную фазу (величина θ или ϵ).

Согласно сказанному выше величина активности отдельного ансамбля может быть выражена таким образом:

$$r = r_0 e^{-\frac{pD_{x_1} - q\varphi_{Me-x}}{RT}} \quad (76)$$

«Коэффициент кристаллизации» представляет, вероятно, довольно сложную функцию свойств вещества. Не ставя целью определить математическую природу этой зависимости, можно указать на некоторые свойства материи, которые должны определять величину θ (или ϵ).

Первым и основным таким свойством является температура плавления вещества T_0 . В виде общего правила можно принять, что устойчивость аморфной фазы должна уменьшаться с понижением температуры плавления, т. е. с уменьшением прочности решетки катализатора.

Таким образом критическая температура устойчивости аморфной фазы — температура спекания T_s — должна уменьшаться вместе с температурой плавления вещества. Действительно, активные ансамбли можно представить как «субкристаллы» или «микрокапли», а температуру спекания — как температуру плавления этих субкристаллов или критическую температуру перехода микрокапель в двухмерный газ.

Следует указать, что межатомные силы в активных ансамблях, очевидно, настолько преобладают над адсорбционным потенциалом поверхности носителя, что строение и свойства ансамбля практически целиком определяются этими силами, т. е. свойствами самого вещества катализатора. Ими же определяется и термическая устойчивость отдельных ансамблей, которая, как видно из табл. I, практически не зависит от носителя. Если продолжить аналогию ансамбля с каплей, то можно сказать, что это капля жидкости на несмачиваемой поверхности.

Поскольку в этих субкристаллах или микрокаплях несомненно должны сохраниться, по некоторому принципу подобия, свойства кристаллического материала, то их переход в двухмерную жидкость или газ (это более вопрос терминологии) должен происходить при некоторой «соответственной» температуре

$$\frac{T_s}{T_0} = B. \quad (77)$$

Таким образом хорошие катализаторы, в виде правила, должны принадлежать к тугоплавким металлам. Это правило может быть хорошо иллюстрировано на примере гидрогенизационного катализа (табл. 4).

Таблица 4

Металл	Температура плавления в °C	Активность
Hg	39	Практически неактивны
K	62,5	
Na	97,6	
Sn	232	
Pb	327	
Zn	419	Мало активны
Al	657	
Ca	803	
Ag	961	Активны
Cu	1083	
Ni	1452	
Fe	1520	
Pd	1549	
Pt	1755	

Как видно из табл. 4, в группу хороших катализаторов попадают действительно тугоплавкие металлы.

Максимальная активность катализатора будет соответствовать его температуре спекания T_s , так как дальнейшее повышение температуры будет приводить к уничтожению активных ансамблей.

Тогда

$$A_{\max} = \frac{r_0 e^{-\frac{pD_{x_1} - q\varphi_{\text{Me-x}}}{RT_s}}}{\rho\theta_0} F(n). \quad (78)$$

Поэтому, если мы приготовим одинаково мелкокристаллические порошки разных металлов, со всеми предосторожностями, обеспечивающими достаточное и примерно одинаковое количество аморфной фазы θ_0 , то их максимальные активности будут относиться, как

$$\frac{A^I_{\max}}{A^{II}_{\max}} = \frac{e^{-\frac{pD_{x_1} - q\varphi^I_{\text{Me-x}}}{RT_s^I}}}{e^{-\frac{pD_{x_1} - q\varphi^{II}_{\text{Me-x}}}{RT_s^{II}}}}. \quad (79)$$

Так как у легкоплавких металлов (II) температура спекания ниже $T_s^{II} < T_s^I$, то для поддержания активности потребуется большая энергия адсорбционной связи $\varphi_{\text{Me-x}}$. Поэтому принципиально мыслим легкоплавкий и все же активный катализатор, если $\varphi^{II}_{\text{Me-x}} \gg \varphi^I_{\text{Me-x}}$.

Однако контраст между группой легко- и тугоплавких металлов, наоборот, еще более усиливается, так как, в виде общей тенденции, энергия связи металла к H-атому также падает с температурой плавления, т. е. в ряду

Pt, Ni, Cu, Ag, Sn, Zn, Pb, Hg.

Это следует из теории перенапряжения Кобозева и Некрасова⁸, согласно которой величина водородного перенапряжения (которая растет по этому ряду) возрастает с уменьшением энергии адсорбционной связи металла к атому водорода.

Это правило превосходно иллюстрируется тем, что при электродном катализе каталитический ряд перевертывается

Hg, Pb, Zn, Sn, Ag, Cu, Ni, Pt

благодаря тому, что торможение переносится на реакционную стадию, которая энергетически облегчается уменьшением энергии связи Me-H ($\varphi_{\text{Me-x}}$) (об этом подробнее см. в статьях Кобозева и Монблановой).

Развитые в настоящей работе представления должны найти непосредственное приложение к объяснению не только каталитических, но и автокаталитических явлений при превращении твердых тел; автокаталитический характер этих процессов должен объясняться

сильнейшей декристаллизацией твердого вещества и благодаря этому — интенсивным образованием активных ансамблей *in statu nascendi*, т. е. в сверхстационарном количестве и с неустойчивой (неравновесной) особенно-активной структурой.

Эти опыты, между прочим, могут дать некоторые указания относительно численного значения θ . Так, в работе Ерофеева, Кобозева, Богоявленской и Проскурниной⁹ по гидрированию нитридов железа было найдено, что заранее нанесенная на кристаллы Fe_2N пленка металлического железа (из $Fe(CO)_5$) в 700 раз менее активна, чем железо, образующееся при самой реакции, т. е. θ для железа составляет не менее 700. Эта величина согласуется с данными, полученными другим способом (см. статью II).

Концепцию, изложенную в настоящей статье, можно рассматривать как некоторую общую теорию максимального действия химических веществ. В этом отношении наша теория является некоторым обобщением закона действия масс на случай ненасыщаемого (неспецифического) сродства. Поэтому эта концепция может найти непосредственное применение к таким явлениям, как коагуляции коллоидов при адсорбции посторонних веществ, конденсация и полимеризация сложных молекул и пр.

Явления оптимумов химического действия, нередкие и в чисто химической практике, особенно типичны для биологических процессов, в основном разыгрывающихся на гистологических элементах организма (тканях, клетках и пр.) как на носителях. Поэтому развитая теория образования активных ансамблей может оказаться полезной для понимания подобных явлений оптимального физиологического и биохимического действия веществ.

Весьма перспективным представляется распространение нашей концепции на ферментативный катализ.

Опыты по пересадке ферментов с носителя на носитель, а также классическая неудача попыток Вильштетера выделить «чистый» фермент, — все это говорит о том, что фермент не есть обычное соединение, способное к устойчивому трехмерному существованию, а представляет активный молекулярный ансамбль на носителе, принципиально аналогичный атомным ансамблям в неорганических катализаторах.

Таким образом фермент, аналогично активному центру, может рассматриваться как определенная двумерная флюктуация материи, фиксированная поверхность носителя, к которой должны быть применимы принципы, установленные нами для обычного катализа.

В следующем сообщении (во второй части статьи) дается приложение теории к аммиачному катализу и к насыщению этиленовой связи, при каталитическом гидрировании и при электровосстановлении.

ВЫВОДЫ

1. Носителем каталитической активности вещества является аморфная фаза, адсорбированная на поверхности кристаллического материала, который выполняет относительно ее только роль подстилки.
2. Организация этой аморфной фазы в активные ансамбли атомов подчиняется законам флюктуации плотности.
3. На основании законов флюктуации построена математическая теория образования активных ансамблей на поверхностях, которая объясняет: 1) оптимум активности катализатора на носителе по концентрации, 2) оптимум активности катализатора по дисперсности, 3) влияние исходного материала на активность катализатора, 4) влияние температуры приготовления, 5) влияние промоторов и 6) позволяет из данных опыта вычислять число атомов в активном ансамбле.

4. Структура носителя (кристаллической фазы) определяет только число активных ансамблей — через величину общей поверхности и ее разбивку на области миграции; свойства же активного ансамбля определяются взаимодействием атомов аморфной фазы и не зависят от носителя.

5. Характеристическими свойствами вещества как катализатора являются его энергетическое отношение к превращаемым связям и температура плавления как мера устойчивости его аморфной фазы («коэффициент кристаллизации»).

6. Указана возможность приложения теории к автокаталитическому распаду твердых тел, к коллоидным процессам и к ферментам, которые могут толковаться как активные молекулярные ансамбли, фиксированные на носителях.

Москва
Государственный университет
Лаборатория неорганического катализа

Поступило в редакцию
29 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mittasch u. Keineske, Z. Elektrochem., 38, 666, 1932.
2. Зеликов, Стефановский и Татарский, ДАН, 3, 2, 1935.
3. Schwab u. Zorn, Z. physik. Chem., B. 32, 167, 1936.
4. Smoluchowski, Physik. Z., 13, 1069, 1912.
5. Schuster, Z. Elektrochem., 38, 614, 1932.
6. Griffith, The Mechanism of Contact Catalysis, Oxford, 1936.
7. Кобозев и Монбланова, журнал физич. химии, 7, 645, 1936; 6, 308, 1935; Acta Physicochimica URSS, 4, 395, 1936; 1, 611, 1934.
8. Kobosev u. Nekrasov, Z. Elektrochem., 36, 529, 1930.
9. Ерофеев, Кобозев, Богоявленская и Проскурнина, Журнал физич. химии, 12, 206, 1938.
10. Н. Кобозев и Л. Клячко-Гурвич, Журнал физич. химии, 13, 1, 1939.

ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ

II. ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ К СИНТЕЗУ АММИАКА И КАТАЛИТИЧЕСКОМУ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМУ ГИДРИРОВАНИЮ ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ

Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич

КАТАЛИЗАТОРЫ НА НОСИТЕЛЯХ

Следует указать, что, несмотря на сравнительно многочисленные исследования катализаторов на носителях, этот материал только в малой степени может быть использован для расчетов, так как большинство исследователей ограничивалось концентрированными слоями и не доходило до максимума удельной активности. Такой максимум был, помимо изученного нами случая железа на угле и асбесте (при аммиачном синтезе), наблюден Монблановой, Кобозевым и Филипповичем при электровосстановлении коричной кислоты на «отравленных» платиновом и железном катодах, Сабаличко и Циммерманом — при гидрировании фумаровой кислоты на Pd, нанесенном на кровяной уголь и на сульфат бария, и Данковым — при гидрировании этилена на тонких слоях никеля.

Так как катализаторы, употребляемые Сабаличко и Циммерманом и Данковым, были все же слишком концентрированными, то поэтому нет уверенности, что в их опытах не имел места процесс заметной кристаллизации слоя. Таким образом пока пригодными для надежного количественного расчета являются только наши данные по синтезу аммиака и электрогидрированию коричной кислоты.

Синтез NH_3 на железе, нанесенном на уголь

(Анализ данных Клячко-Гурвича и Кобозева)

Зависимость удельной активности a от степени заполнения поверхности железа представлена в табл. 1.

Активность катализатора выражалась в виде константы

$$K = v [\% \text{NH}_3] \sqrt{v} = \frac{\text{количество г NH}_3}{\text{час. м}^3 \text{ катализатора}} \sqrt{v}$$

(v — объемная скорость), которая показывала весьма хорошее постоянство для всех катализаторов в ши-

Таблица 1

№ катализатора	α	450°		400°		350°
		$a \cdot 10^5$	γ в %	$a \cdot 10^5$	γ в %	$a \cdot 10^5$
1	0,000100	21,7	3,8	—	—	—
2	0,000114	61,0	10,7	—	—	—
3	0,00020	195,0	34,3	—	—	—
4	0,00060	201,5	35,3	—	—	—
5	0,0012	86,0	15,1	5,8	4,0	—
6	0,0020	54,5	9,5	17,5	12,2	—
7	0,0060	75,5	13,2	31,5	22,0	—
8	0,0200	21,0	3,9	11,3	7,9	3,05
9	0,0600	21,7	3,9	10,7	7,6	3,40
10	0,200	10,3	1,8	5,2	3,6	1,50
11	0,40	6,9	1,2	4,3	3,0	0,95
12	0,80	4,0	0,7	2,9	2,0	0,95
13	1,4	2,6	0,5	1,5	1,0	0,48
14	2,0	1,9	0,35	1,3	0,9	0,38
15	4,0	0,92	0,17	0,7	0,5	0,27

роком диапазоне объемных скоростей (процент получающегося аммиака был всегда значительно меньше равновесного):

$$a = \frac{K}{\alpha}$$

В 1 см³ катализатора содержался 1 г угля с поверхностью 8 · 10⁵ см².
 Для 450°: α_{max} = 0,0006 и a_{max} = 201,5 · 10⁻⁵ 1); для 400°: α_{max} = 0,006 и a_{max} = 31,5 · 10⁻⁵.

Расчет величины *p* производился по уравнению

$$p = \frac{\lg \frac{a_{\max}}{a}}{a_{\max} \lg \frac{a_{\max}}{a} - \frac{a_{\max} - a}{2,3}}$$

n находилось по уравнению

$$n = 1 + p a_{\max}$$

Активность одного атомного ансамбля *r* определялась из уравнения (14) (статья 1²) на основании величин *S*, *n*, *p* и Δ = *pσ* (σ = 8 · 10⁻¹⁶ см²). Умножением на число Авогадро находилась активность 1 моля активных ансамблей.

Результаты расчетов величин *n*, *p* и *r* приведены в табл. 2.

Таблица 2

α	450°			400°		
	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>r</i>
0,0001	3,3	3800	7,0	—	—	—
0,000114	2,4	2400	15,20	—	—	—
0,00060	—	—	8,4	—	—	—
0,0012	3,8	600	5,80	3,1	350	2,4
0,0020	2,1	1800	16	2,4	230	3,3
0,0060	(1)	(40)	—	—	—	2,1
0,020	—	—	—	(1,9)	(150)	(4,0)
В средн.	2,90	3100	10,5	2,75	290	2,6

Основной интерес представляет величина *n*, т. е. число атомов железа в одном каталитически активном ансамбле.

Мы видим, что значение *n* (в области не слишком значительных заполнений) держится достаточно устойчиво на довольно широком диапазоне α — от 1 · 10⁻⁴ до 2 · 10⁻³, т. е. при изменении концентрации железа в 20 раз. Его среднее значение при температуре 450° составляет 2,9 ~ 3 и очень хорошо совпадает со средней величиной для температуры 400° 2,75 ~ 3.

Таким образом можно считать, что активный ансамбль в случае аммиачного синтеза состоит из трех атомов железа.

Расчет наших предварительных данных для железа на асбесте при 450° дает также совпадающее значение для *n*, именно 2,95 ~ 3.

Положив *n* = 3, получим следующее уравнение для *a* (в случае угля):

$$a = r \frac{8 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^{-16} \cdot 6} p^2 a^2 e^{-p a}$$

Отсюда, подставив в это уравнение среднее значение *p* (для 450° — 3,1 · 10³, для 400 — 2,9 · 10²),

Таблица 3
Асбест—железо

450°	
α (вс. % Fe)	<i>n</i>
0,03	2,9
0,185	3,0
Среднее	2,95 ~ 3

¹) В этом случае и во всех дальнейших за *a*_{max} принимается степень заполнения (или пропорциональная ей величина), отвечающая наибольшему экспериментальному значению удельной активности.

можно вычислить величину активности отдельного 3-атомного ансамбля. Эта величина, умноженная на $6,1 \cdot 10^{23}$, приведена в табл. 2.

Взяв, далее, среднее значение r , можно из активности катализатора найти концентрацию активных ансамблей для различных заполнений C_a :

$$C_a = \frac{a a}{r S}.$$

Отсюда процент активных атомов от общего числа нанесенных на поверхность атомов будет:

для 450°

$$100 \frac{n C_a}{C} = 100 \gamma = 100 \frac{n a \sigma}{r S} 6,1 \cdot 10^{23} = 1,76 \cdot 10^4 a,$$

для 400°

$$100 \gamma = 7 \cdot 10^4 a.$$

Эти данные приведены в табл. 1. Так как из опытов Алмквиста и Блака³ известно относительное число активных центров в обычных аммиачных катализаторах, то мы имеем возможность произвести весьма важный расчет, определив активность этих катализаторов из найденной нами величины активности единичного ансамбля.

Если природа активных ансамблей на угольном носителе и на кристаллическом железе, которое по нашей концепции является тоже носителем, одинакова, то мы должны получить совпадение вычисленной и опытной активности железного катализатора.

Расчет дает убедительное подтверждение этой мысли.

По данным Алмквиста и Блака для непротированного катализатора доля активных центров в железном катализаторе составляет приблизительно 1 центр на 2000 атомов железа. Так как в 1 см^3 видимого объема катализатора содержится около 2,5 г железа, т. е. 0,446 г атома, то число активных ансамблей в 1 см^3 катализатора будет

$$\frac{0,446}{2,000} = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ граммолекул.}$$

Так как граммолекулярная активность ансамбля при 450° равна по нашим данным 10,5, то активность непротированного железного катализатора при 450° должна равняться $K_{450^\circ} = 23 \cdot 10^{-5}$, а при 400° $K_{400^\circ} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ (активность выражена через константу $K = v (\% \text{ NH}_3) \sqrt{v}$).

Таблица 4

Расчет имеющихся данных для активности непротированных железных катализаторов при атмосферном давлении дает следующее (табл. 4).

Как видно, константы, исчисленные нами из активностей единичного ансамбля, превосходно ложатся в пределы экспериментальных значений.

Заметим, что расчет

Катализатор	t°	v	$\% \text{ NH}_3$	$K \cdot 10^5$
Непротир. ¹⁾ из Fe_3O_4	444	10 000	0,195	14,8 ³
Непротир. из окисленного карбонила железа	400	20 000	0,09	9,7 ⁴
Непротир. железо из карбонила железа	400	20 000	0,04	4,3 ⁴
Непротир. осаждением из нитрата железа	400	20 000	0,11	11,8 ⁴

¹⁾ Здесь расчет дает нижнюю границу активности, так как система находится недостаточно далеко от равновесия.

энергии активации для отдельного активного ансамбля, произведенный на основании величины τ для 400 и 450°, дает значение около 27 ккал, т. е. величину, также близкую к энергии активации для обычных железных катализаторов.

Этот расчет доказывает основные тезисы нашей теории:

1. Что природа активного ансамбля (его строение и активность) одинакова при различных способах получения катализатора.

2. Что активный ансамбль не является каким-нибудь элементом нормальной решетки кристалла (поскольку в наших катализаторах активные ансамбли образуются задолго до кристаллизации железа).

3. Что закристаллизованный материал катализатора является лишь носителем активных ансамблей, составляющих аморфную фазу, адсорбированную на кристаллической фазе.

Таким образом мы находим, что данная реакция требует определенного (трехатомного) ансамбля атомов, причем реагирующие молекулы находят этот ансамбль не в элементах

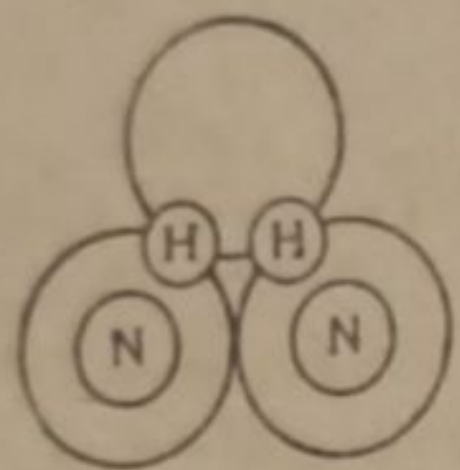


Рис. 1

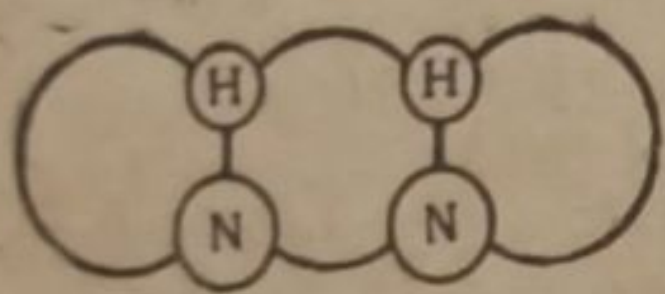


Рис. 2

закристаллизованной структуры, а в адсорбированной аморфной фазе, предоставляющей в их распоряжение всевозможные сочетания атомов. Способность или неспособность вещества катализировать данную реакцию, как уже указывалось в статье I, есть в основном вопрос энергетических свойств катализатора и способности образовывать устойчивую аморфную фазу.

Наша теория, как это следует из ее логической сущности, способна дать только число атомов в активном ансамбле, но не расположение этих атомов: уточняя это расположение, мы неизбежно входим в область гипотез.

Трехатомный ансамбль можно представить существующим в виде двух структур, различных по строению и по запасу свободной энергии:

1. Плотная структура с меньшим запасом свободной энергии. Подобный треугольник не является частью нормальной кубической объемно-центрированной решетки железа. На рис. 1 и 2 показано возможное размещение молекул азота и водорода на таких трех атомах железа.

2. Цепочечная структура с большим запасом свободной энергии. Не приходится говорить, что выбор между этими двумя структурами трудно аргументировать достаточно веско.

За вторую, цепочечную, структуру может говорить больший запас свободной энергии сравнительно с плотной упаковкой.

Весьма естественной представляется следующая схема гидрирования азота до аммиака (рис. 3):

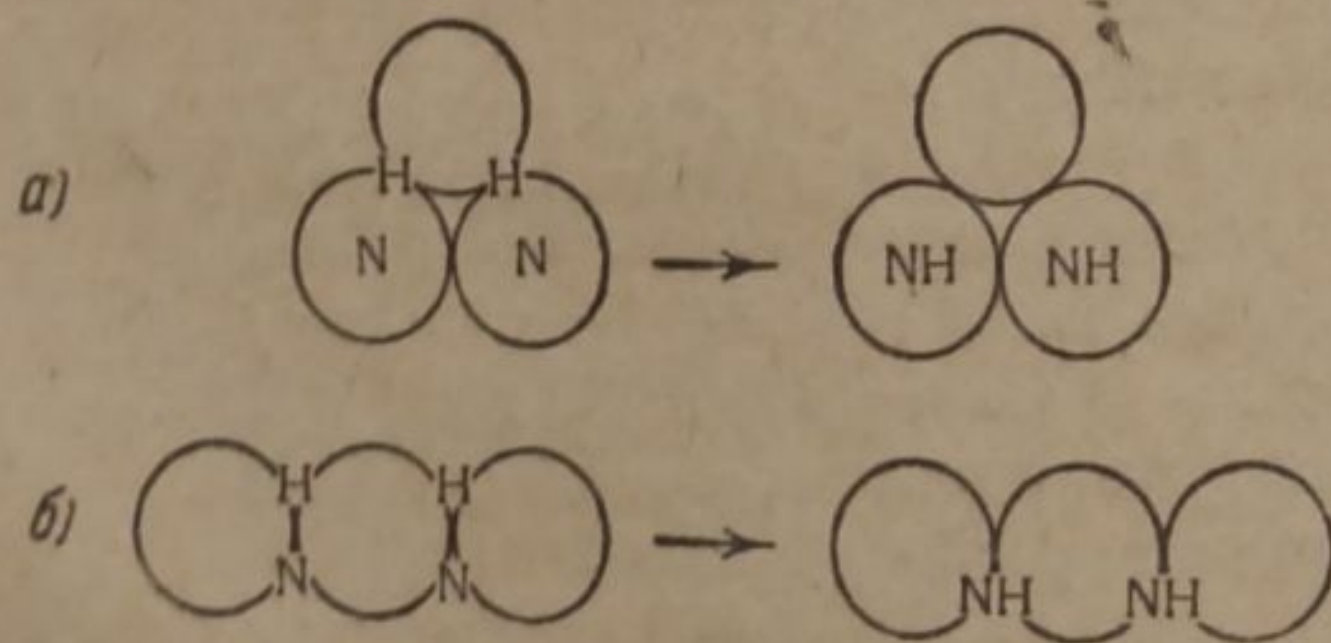


Рис. 3

и далее — с образованием NH_2 и NH_3 — путем аналогичного присоединения еще двух молекул H_2 .

Отнятие одного атома от такого треугольника или цепочки делает уже невозможным или затруднительным эти реакции, т. е. инактивирует ансамбль; присоединение четвертого атома не нарушит структурных свойств ансамбля только в том случае, если произойдет по длине цепи или даст ромбоэдрическую структуру (рис. 4).

Однако подобная структура вряд ли может быть устойчивой вследствие значительного избытка потенциальной энергии над квадратной группировкой атомов (рис. 5).

Поэтому присоединение 4-го атома к ансамблю, вероятно, также должно вести к его инаktivации.

Таким образом активность именно трехатомного ансамбля может быть разумно объяснена, хотя нужно еще раз подчеркнуть неизбежную гипотетичность всяких уточнений микроструктур атомных ансамблей.

Трехатомность активного ансамбля при аммиачном синтезе на железе позволяет понять одну весьма интересную, но совершенно неясную особенность этого катализа, а именно, преимущественность получения аммиачных катализаторов из магнитной окись-закиси Fe_3O_4 сравнительно с окисью Fe_2O_3 и особенно с закисью FeO железа и пентакарбонилем железа, который по данным Митташа и Кейнеке⁴ дает при разложении малоактивный катализатор.

С точки зрения нашей теории эта любопытная особенность аммиачного катализа находит естественное объяснение в том, что именно в магнетите Fe_3O_4 уже предсуществует трехатомный ансамбль железа, что согласно нашей теории (см. статью I) должно значительно облегчать образование активных ансамблей, которые в этом случае могут получаться сразу при восстановлении молекул Fe_3O_4 .

В нашей теоретической статье (статья I) указывалось, что активный ансамбль можно толковать как «субкристалл» или «микрокаплю». Подобный субкристалл или микрокапля должны обладать повышенным химическим потенциалом, т. е. повышенной упругостью пара. В данном случае следует говорить об испарении такой капли или плавлении субкристалла в смысле их перехода в двухмерный газ (или жидкость) (рис. 6), т. е. о диссоциации на атомы.

Подобная капля естественно не находится в термодинамическом равновесии с существующей в той же системе твердой фазой или с более крупными каплями. Поэтому должна наблюдаться «перегонка» атомов от более мелких капель к более крупным и, вообще, к местам с большим адсорбционным потенциалом, например к каким-нибудь пограничным элементам твердой фазы. В связи с этим должна существовать некоторая «критическая температура», выше которой существование такой капли становится невозможным, и она спонтанно переходит в двухмерный газ или жидкость, который быстро конденсируется в более крупные образования.

Очевидно, что наблюдаемый нами процесс спонтанного исчезновения активных ансамблей при 500° (см. статью I) и есть их плоскостное «испарение» (или «плавление»).

Таким образом критическая температура трехатомных ансамблей железа лежит около 500° . Как отмечалось выше, эта температура одинакова для чистого железа, железа на угле и железа на асбесте, т. е. активные ансамбли действительно могут рассматриваться как капли на несмачиваемой или плохо смачиваемой поверхности.

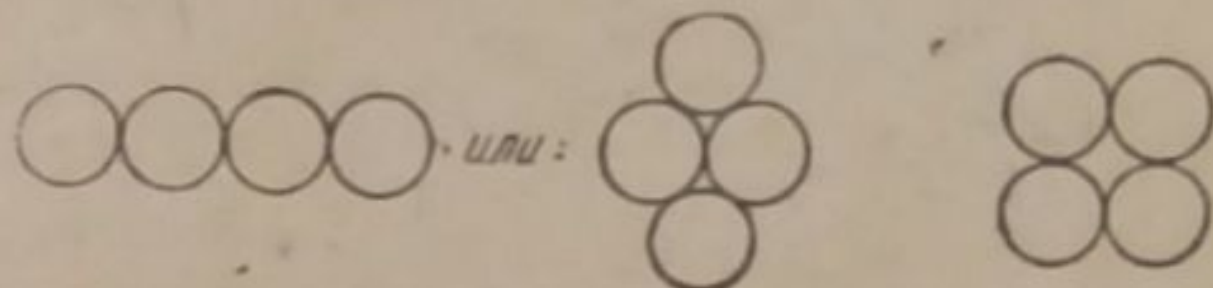


Рис. 4

Рис. 5

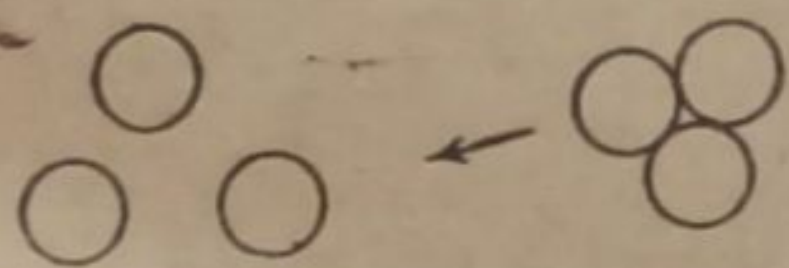


Рис. 6

Отсюда вытекает наглядное представление о действии промотора (Al_2O_3) при аммиачном катализе: можно представить, что каждый ансамбль заключен в ограду из молекул промотора (на пример, как это показано на рис. 7), которые мешают испарению такой капли (конечно, помимо этого, промотор вообще предохраняет кристаллическое железо от рекристаллизации и тем препятствует уменьшению поверхности и тем которой адсорбированы активные ансамбли).

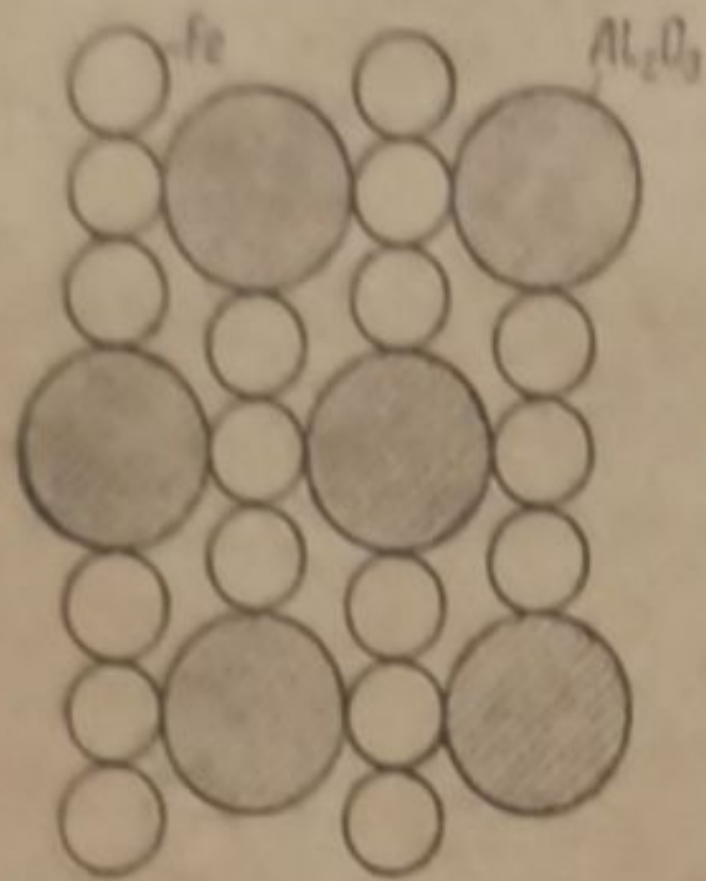


Рис. 7

Считая, что на каждый ансамбль достаточно по 1 молекуле Al_2O_3 , чтобы удерживать атомы железа от разбегания по поверхности, получим, что число молекул Al_2O_3 должно примерно равняться числу активных ансамблей.

По данным Алмквиста и Блака в 1 г промотированного железа содержится около 10^{-4} моль активных ансамблей. Это соответствует около 0,5% общего числа атомов железа: для непромотированных катализаторов эта величина раз в 5 меньше, т. е. составляет около 0,1%.

По данным Кобозева, Ерофеева и Слуховского⁵ поверхность 1 г промотированного железа равна около $30 м^2$, или $3 \cdot 10^4 см^2$. Таким образом на $1 см^2$ находится около $0,33 \cdot 10^{-9}$ моль активных ансамблей. Полное же число граммов железа на $1 см^2$ $2 \cdot 10^{-9}$, т. е. один активный атом приходится на $\frac{2 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 0,33 \cdot 10^{-9}} \approx 2$ атомам решетки, или по-

ловиной поверхности промотированного железа занята аморфной фазой в виде активных ансамблей. Если на один ансамбль приходится одна молекула Al_2O_3 , то их число на $1 см^2$ составит около $0,33 \cdot 10^{-9}$ молей, т. е. около 1 вес. % от веса катализатора, что весьма близко к обычному содержанию промотора в аммиачных катализаторах (1—3%).

Таким образом поверхность промотированного железа почти сплошь покрыта аморфной фазой, цементированной промотором (рис. 7). Присутствие на поверхности промотированного железа достаточно концентрированной пленки Al_2O_3 было экспериментально доказано Ерофеевым и Мочаловым⁶.

Создание такой концентрированной пленки промотора на металлическом железе несомненно было бы невозможно, если бы окись алюминия, как это было доказано работами Кобозева с сотрудниками⁷, не обладала поверхностной активностью по отношению к Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , образуя на его поверхности концентрированную пленку, содержащую около 50—60% молекул Al_2O_3 при среднем содержании Al_2O_3 в твердом растворе около 1—2%. Таким образом каждый образующийся кристалл железа как бы «обмазывается» готовой концентрированной смесью Al_2O_3 и Fe_3O_4 , из которой потом, при восстановлении, получают каталитически активные трехатомные ансамбли.

Интересно сопоставить процент активных атомов в обычных катализаторах с величинами γ , полученными из наших опытов (табл. 1). Рассмотрение этой таблицы показывает, что наибольший процент активных атомов (атомов, составляющих активные ансамбли) отвечает максимуму удельной активности и составляет (при 450°) 35%, т. е. лежит близко к проценту активных атомов на поверхности промотированных катализаторов (около 50%).

По мере концентрирования слоя этот процент падает и прибли-

жается к содержанию активных атомов в обычных железных катализаторах, т. е. составляет 0,3—0,2%.

Таким образом пленка железа на угле весьма точно имитирует компактный катализатор, отражая в области очень разбавленных слоев его поверхностные свойства, а в области концентрированных — его среднюю массовую характеристику.

Из табл. 2 следует, что область свободной миграции p зависит от температуры, увеличиваясь при повышении температуры с 400° до 450° приблизительно в 10 раз, т. е. ее линейный размер возрастает в 3 с лишним раза. Мы не будем останавливаться здесь на анализе этого интересного явления и обратим внимание лишь на абсолютный размер области миграции. Ее линейный размер для 450° составляет $L = \sqrt{p\lambda} = \sqrt{25 \cdot 10^{-13}} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ см; для 400° $L = 4,8 \cdot 10^{-7}$ см.

Нужно заметить, что дебаеграммы, снятые с угля, показывают дифракционную картину в виде диффузного кольца на довольно сильном фоне. Таким образом наш уголь представлял собрание очень мелких кристаллов различных размеров. Повидимому, будет правдоподобно считать, что предельные величины этих кристаллов примерно располагаются в границах линейных размеров областей миграции.

В наших опытах мы не наблюдали максимума общей активности. Как можно видеть из табл. 1, общая активность A (т. е. произведение $a\alpha$) стремится к пределу, достигаемому примерно при 1,5—2 моноатомарных слоях железа, причем $A_{\infty} = 3,7 \cdot 10^{-5}$.

Согласно нашей теории условие отсутствия максимума общей активности выражается $\theta \gg \frac{n}{p}$. Отсюда можно найти нижний предел «коэффициента кристаллизации» железа. Беря для p значение при 400 и 450°, получаем ($n = 3$): $\theta \gg 100-1000$, т. е. из 1000 атомов железа, кристаллизующегося в решетку, не более 1—10 образуют аморфную фазу, т. е. 0,1—1%. По порядку эти величины вполне совпадают с долей активных атомов железа, определенных Алмквистом и Блеком, и с нашей величиной γ для концентрированных слоев (табл. 1).

Гидрирование фумаровой кислоты на палладии, нанесенном на кровяной уголь и на сульфат бария

(Анализ данных Сабаличко и Циммермана⁸⁾)

Как уже говорилось выше, пленки палладия в опытах Сабаличко и Циммермана слишком концентрированы, чтобы этот случай можно было считать удовлетворяющим условиям, необходимым для строгого расчета. Действительно, количество палладия в этих опытах составляло 0,02 г на 0,4—0,025 г угля или BaSO_4 . Считая поверхность угля $8 \cdot 10^5$ см²/1 г, получим, что степень заполнения поверхности в опытах Сабаличко и Циммермана составляла от $\sim 0,35$ до 5,6 моноатомарных слоев. Таким образом здесь несомненно имела место кристаллизация слоя, т. е. случай «носителя на носителе», отмеченный в статье I.

Поэтому здесь расчет носит главным образом иллюстративный характер.

Впрочем, если принять, что распределение палладия между кристаллической и аморфной фазой, т. е. коэффициент кристаллизации, остается достаточно постоянным для не очень широких пределов заполнения, то вычисленные значения n могут достаточно близко отвечать действительности.

Гидрирование этилена на никеле

(Анализ данных Данкова⁹ по каталитической активности тонких слоев никеля на стекле)

Заметная каталитическая активность в этих опытах достигалась при полнотомных слоях (в расчете на равномерное покрытие видимой поверхности стекла); поэтому эти данные относятся к области концентрированных пленок, т. е. к случаю смешанного носителя.

В табл. 6 приведены результаты вычисления.

Таким образом число атомов никеля в активном ансамбле составляет в среднем 4, т. е. на каждую CH_2 группу приходится по два атома катализатора.

Таблица 6

Толщина слоя · 10 ⁸	Удельная активность · 10 ⁸ (активность / толщина слоя)	n
20	0	—
32,5	0,00246	5,0
92,5	0,0162	4,0
150	0,0573	3,0
377	0,1061	(1,7)
В среднем		4

Электрокаталитическое гидрирование коричной кислоты

(Анализ данных Монблановой, Кобозева и Филипповича¹⁰ по изучению электрокатализа на отравленных катодах и на тонких электролитических слоях)

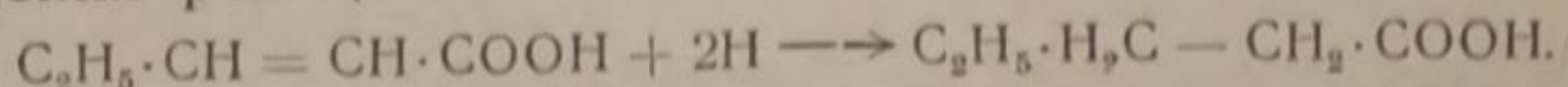
Эти данные подробно сообщаются в отдельной статье. Здесь мы приведем только окончательный результат расчета. Опыты ставились двойным образом:

а) К раствору коричной кислоты прибавлялись различные небольшие количества раствора ртути (в виде HgCl_2) или мышьяка (в виде K_3AsO_4), и наблюдалось ускорение гидрирования коричной кислоты.

Катодом служили платина и железо, на которых в отсутствие «яда» реакция не шла вовсе.

б) На платиновый катод электролизом высаживались небольшие количества ртути и наблюдалась зависимость гидрирования от количества высаженной ртути.

При обоих способах нанесения Hg (и As) на поверхность их удельное активирующее действие показывает максимум при определенном содержании молекул активатора (яда) в растворе или на поверхности. Отсюда можно вычислить число атомов платины или железа, которые должны быть активированы адсорбцией Hg или As, чтобы составить необходимый каталитически деятельный ансамбль для проведения реакции



В табл. 7 приведены окончательные результаты этого расчета.

Напомним (см. об этом в статье I, а также в работах Кобозева и Монблановой¹¹), что при электрокатализе («принудительном» виде катализа) энергетические отношения обратны нормальному катализу: здесь активными ансамблями являются не группы ненасыщенных, богатых энергией атомов аморфной фазы, а наоборот, места с пониженным адсорбционным потенциалом, т. е. сочетания атомов нормальной решетки, пассивированных адсорбцией яда. Таким образом в данном случае активный ансамбль создается определенным сочетанием отравленных атомов носителя, т. е. ансамблем атомов яда.

Формально этот случай ничем не отличается от разобранных случаев обычного катализа и может быть рассчитан по тем же уравнениям.

Таблица 7
Катод — Fe, Активатор — As (в растворе)

Концентрация $C_{As_2O_3} \cdot 10^4$ мол/л	Общая актив- ность = % выхода по току	Удельная ак- тивность = % выхода по току $C_{As_2O_3} \cdot 10^{-4}$	n из удельной активности	n из общей активности
0	0	0	—	—
0,67	3,1	4,5	—	5,2
1,00	15,0	15,0	—	2,54
2,00	24,3	12,1	1,7	—
2,7	21,1	8,0	1,9	3
4,0	18,0	4,5	—	1,0
5,4	14,2	2,6	1,6	0,74
6,7	10,4	1,55	1,7	0,84
В среднем			1,72 (около 2)	2,2 (около 2)

Катод — Pt, Активатор — Hg (в растворе H_2SO_4)

Концентрация $C_{Hg} \cdot 10^4$ мол/л	% выхода по току = общая активность	n
4	19,6	1,4
6	21,8	—
8	19,0	3,0
10	16,0	1,9
В среднем		2,1 (около 2)

Катод — Pt (гладкая). Активатор — Hg
(высажена электролизом)

Число моно- атом. слоев α	Удельная актив- ность равная % выхода по току		n
	число слоев		
0	0	—	—
1,5	7,6	1,5	—
3,0	8,4 (max)	—	—
4,5	6,7	3,8	—
6,0	5,0	2,6	—
12,0	2,4	1,8	—
В среднем		2,4 (около 2—3)	—

Катод — Pt (платинирован). Активатор — Hg (высажена электролизом)

Число моно- атомарных слоев α	Общая активность	Удельная активность	n из удельной активности	n из общей активности
2,0	4	2,0	(6,0)	4,0
3,0	17	5,6	(6,7)	3,0
4,5	37,5	8,33 (max)	—	1,1
6,0	40	6,7	1,8	2,1
7,5	42 (max)	5,6	3,6	—
9,0	—	—	—	—
10,5	33,0	3,1	3,1	3,4
12,0	26,1	2,4	2,8	3,4
В среднем			2,4 (около 2—3)	2,8

В тех опытах, где имелся максимум и удельной a и общей A активности, даны два ряда значений n , вычисленных по σ_{\max} и A_{\max} ; вычисление производилось по обычным уравнениям, выведенным в статье I. Сравнение этих двух рядов значений показывает, что вычисление по удельной активности, в общем, дает более устойчивые результаты; но в среднем оба способа приводят к вполне согласным данным.

Суммирование полученных значений n дает следующее:

$$\begin{array}{l} \text{по удельной } n = 1,7; 2,4; 2,4, \text{ в среднем } = 2,1, \\ \text{по общей } n = 2,0; 2,1; 2,8, \text{ в среднем } = 2,3. \end{array}$$

Таким образом в среднем число активированных атомов Pt или Fe в активном ансамбле, при электрогидрировании коричневой кислоты, составляет около 2, т. е. совпадает с результатами для каталитического гидрирования фумаровой кислоты.

Влияние степени дисперсности платины на гидрирование этилена

(Анализ данных Данкова и Кочетова¹²)

Напомним еще раз, что влияние степени дисперсности катализатора представляет явление, значительно менее пригодное для количественного расчета, чем влияние степени заполнения.

В отношении данных Данкова и Кочетова следует специально оговориться, что они носят более качественный характер вследствие непрямого способа определения величин кристаллитов (по температурам рекристаллизации). Поэтому и расчет этих данных носит также более функциональный, чем количественный характер.

Расчет величины n производился по двум уравнениям, отвечающим двум возможным предположениям: что миграционные области являются гранями и кантами кристалла.

Тогда
(грани)

$$2n - 3 = \frac{\lg \frac{a_{\max}}{a}}{\lg \frac{L_{\max}}{L} - \frac{L_{\max}^2 - L^2}{4,6 L_{\max}^2}}$$

(канты)

$$n - 3 = \frac{\lg \frac{a_{\max}}{a}}{\lg \frac{L_{\max}}{L} - \frac{L_{\max} - L}{2,3 L_{\max}}}$$

Линейный размер кристалла, отвечающий максимуму активности, принят $L_{\max} = 45 \text{ \AA}$. Рассчитаны две точки по бокам от максимума (табл. 8).

Этот расчет показывает, что вариант с ребрами должен быть отброшен, как дающий несообразно большие значения n ; для граней: $n \sim 8$ атомов. Это число следует признать также преувеличенным за счет приближенности расчета, хотя оно (вероятно случайно) совпадает с полным числом атомов, участвующих в реакции гидрирования этилена

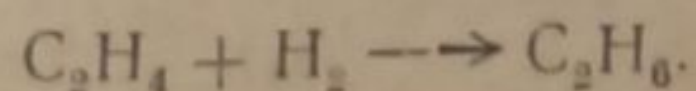


Таблица 8

Линейный размер кристалла $L \text{ \AA}$	Активность a	n	
		для грани	для ребер
38	8,6	8,7	32
45	12,0	—	—
53	8,6	7,1	27
В среднем		7,9 (около 8)	30

Хотя этому числу и нельзя придавать абсолютного значения, однако оно может иметь значение при сравнении различных реакций на одном и том же катализаторе: отношения n , вычисленные для различных реакций, позволят определить относительную сложность активных ансамблей для процессов различного характера.

Представляется интересным оценить концентрацию аморфной фазы на поверхности кристаллов платины C и величину коэффициента кристаллизации θ .

Это можно сделать с помощью выведенных в статье I уравнений

$$C = \frac{2n - 3}{2L_{\max}^2}$$

и

$$\theta = \frac{1}{C\sigma}$$

Подставив вместо n и L_{\max} найденные значения, получаем

$$C = 3,2 \cdot 10^{13} \text{ атомов/см}^2;$$

$$\theta = 43 \text{ и } \xi = \frac{1}{\theta} = 0,022.$$

Полное же число атомов на 1 см^2 нормальной решетки платины составит около $1,4 \cdot 10^{15}$ атомов. Таким образом концентрация аморфной фазы составляет около 2,5% полного числа поверхностных атомов.

Этот расчет носит иллюстрированный характер, так как размер миграционной области может быть несколько меньше площади грани L_{\max}^2 . Таким образом он дает скорее нижнюю границу для C , которую можно оценить в несколько процентов от числа поверхностных атомов.

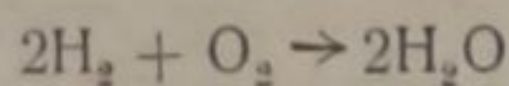
Коэффициент кристаллизации θ составляет около 40—50, т. е. значительно ниже, чем для железа; содержание аморфной фазы составляет около 2% кристаллической. Как видно из этого расчета, платина заметно легче образует аморфную фазу, чем железо.

Этот результат хорошо согласуется с ее более высокой температурой плавления и соответствует общему эмпирическому выводу из каталитической практики, что приготовить каталитически активную платину значительно легче, чем активное железо.

Катализ гремучего газа

(Анализ данных тех же авторов¹²)

Аналогично могут быть рассчитаны данные этих авторов для реакции образования воды



(размеры кристаллов принимались по данным предыдущей таблицы). Для n получаются значения: 5,2; 5,5; 7,2, в среднем 6.

Как уже указывалось, значения n , полученные расчетом этих опытов, имеют главным образом относительный характер. Можно констатировать, что числа атомов в активном ансамбле при гидрировании этилена, и при окислении водорода относятся как $\frac{8}{6} = \frac{4}{3}$, т. е. равны отношению числа атомов, участвующих в этих реакциях.

Если, согласно нашему расчету, для никеля положить число атомов в активном ансамбле при гидрировании этилена равным 4, то для катализа гремучего газа это число будет равно 3.

Таким образом для окисления водорода требуется более простой ансамбль атомов платины, чем для гидрирования этилена. Этот результат вполне разумен.

Заключение

Резюмируя результаты нашего анализа опытного материала, можно составить следующую сводку для числа атомов в активных ансамблях при различных реакциях (табл. 9).

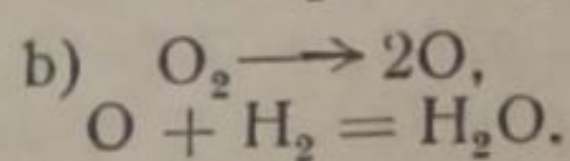
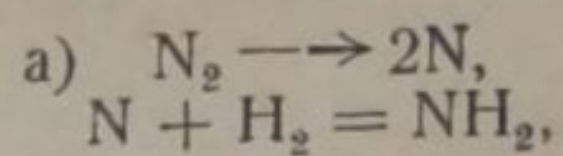
Таблица 9
(В круглых цифрах)

Реакция	Катализатор	n_{\min}	n_{\max}	$n_{\text{средн.}}$
1 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. . .	Железо	2	(4)	3
2 $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \parallel \\ \text{OH} \cdot \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2 \rightarrow$. . .	Палладий	2	2	2
3 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2 \rightarrow$	Никель	3	5	4
4 $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \\ \cdot \text{COOH} + \text{H}_2 \rightarrow$	Платина, железо	2	—(4)	2
5 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2 \rightarrow$	Платина	Пропорц. 8	Пропорц. 8	4
6 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$	Платина	Пропорц. 6	Пропорц. 6	3

Таким образом нами рассчитано 6 реакций, которые можно разбить на два типа:

1. Синтез аммиака и катализ гремучего газа — реакции между двуатомными молекулами, сопровождающиеся разрывом связей ($\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$; $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}_2$).

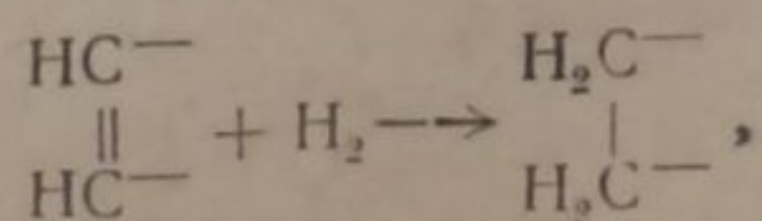
В обоих этих случаях активный ансамбль состоит из трех атомов: механизм этого типа превращений действительно сходен по своим структурным элементам — в обоих случаях это есть реакция присоединения молекулы водорода к диссоциированной на атомы двуатомной молекуле



Это сходство выражается и в том, что аммиачные катализаторы являются также хорошими контактами и для окисления водорода. Обратное отношение не имеет места, так как металлы типа Pt, Pd не способны к активации молекул азота из-за малой энергии адсорбционной связи Pt—N и Pd—N.

Из трех атомов активного ансамбля два служат для активации молекул N_2 и O_2 и один — для присоединения молекулы водорода.

2. Ко второму типу реакций относятся остальные четыре, которые все представляют процесс насыщения водородом этиленовой связи:



число атомов в активном ансамбле для этого типа реакции составляет от 2 до 4.

Уточнить это число на основании имеющегося материала трудно, все же следует заметить, что значение 4 получено из менее надежных опытов, чем 2. Поэтому пока следует принять, что для гидрирования этиленовой связи необходим минимум 2-атомный ансамбль, т. е. на каждый присоединяемый атом водорода требуется один атом металла.

Этот результат вполне разумен.

Дальнейшую детализацию картины в смысле уточнения конфигураций атомов в ансамбле, их расстояния и пр. мы откладываем до получения более точного количественного материала.

Наша теория образования ансамблей намечает ясные экспериментальные пути к чисто опытному определению числа атомов в активных ансамблях и отсюда к точному выяснению структурных соответствий между строением молекулы и строением активного центра. С этой стороны представляло бы большой интерес определение n для превращения различных молекул путем нанесения одного и того же металла на один и тот же носитель, с соблюдением всех мер предосторожности против искажения картины кристаллизацией слоя. Для этой цели весьма удобным может оказаться нанесение на чистый уголь никеля путем разложения $Ni(CO)_4$, т. е. способ, аналогичный использованному нами при изучении синтеза NH_3 на железе из $Fe(CO)_5$.

Подобное сопоставление по нашему методу, например, таких реакций, как гидрогенизация алифатических и различных кольчатых углеводородов, могло бы принести ясное решение вопроса о структурной специфичности при гетерогенном катализе. Пока же мы должны констатировать, что рассчитанные нами активные ансамбли довольно элементарны и в типичных случаях состоят из 2—3, максимум 4 атомов.

Таким образом ни в одном случае число этих атомов не достигает числа атомов в грани элементарной ячейки металла, т. е. ни одна из рассчитанных реакций, повидимому, не предъявляет к активному ансамблю требований симметрии, свойственной нормальной решетке катализатора.

Сохранится ли такая элементарность ансамблей при более сложных молекулах, должен показать опыт.

ВЫВОДЫ

1. Подвергнуты расчетам по принципам, изложенным в теоретической статье Н. И. Кобозева, 6 реакций: синтез аммиака, 4 реакции гидрирования этиленовой связи и реакция гремучего газа. Наиболее подробно рассчитан синтез аммиака на железо по данным Клячко-Гурвича и Кобозева и электрогидрирование коричной кислоты по данным Монблановой, Кобозева и Филипповича.

2. Для числа атомов в активных ансамблях при этих реакциях получены следующие средние значения:

Реакция	Число атомов в ансамбле	Катализатор
$N_2 + 3H_2 \rightarrow NH_3$	3	Железо
$2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	3	Платина
$\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HO} \text{CO} \text{CH} \end{array} + H_2 \rightarrow$	2	Палладий

Реакция	Число атомов в ансамбле	Катализатор
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CN} \\ \parallel \\ \text{CN} \cdot \text{COOH} + 2\text{H} \longrightarrow \end{array}$	2	Железо Платина
$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \parallel \\ \text{CN}_2 \end{array} + \text{H}_2 \longrightarrow$	4	Платина Никель

Для числа атомов в активном ансамбле среднее значение не превышает 4, т. е. n не достигает числа атомов в элементарной грани.

3. Для аммиачного катализа рассчитана активность единичного ансамбля, показывающая хорошее согласие с активностью обычных аммиачных катализаторов.

4. Объяснено преимущество магнетита Fe_3O_4 для получения активных аммиачных катализаторов, обусловленное тем, что в молекуле Fe_3O_4 уже предсуществуют активные трехатомные ансамбли железа.

5. Объяснено действие промотора Al_2O_3 , которое сводится к предохранению активных ансамблей от их двухмерного «испарения» или «плавления».

6. Указано, что исследование зависимости удельной активности от заполнения поверхности для превращения различных молекул и анализ этих данных по принципам развиваемой теории могут точно решить вопрос о роли структурных элементов (элементов симметрии) при гетерогенном катализе.

Москва
Государственный университет
Лаборатория неорганического катализа

Поступило в редакцию
29 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко-Гурвич и Кобозев (подг. к печати).
2. Кобозев, Журнал физич. химии, 13, 1, 1939.
3. Almgvist a. Black, J. Am. Chem. Soc., 48, 2814, 2820, 1926.
4. Mittasch u. Keinecke, Z. Elektrochem., 38, 666, 1932.
5. Kobosev, Jerofejef u. Sluchovsky, Z. Elektrochem., 41, 274, 1935.
6. Jerofejef u. Moshalov, Acta Physicochimica URSS, 4, 859, 1936.
7. Kobosev, Jerofejef, Kaverin a. Bogoiawlenskaia, Acta physicochimica URSS 1 483, 1934; Журнал физич. химии, 6, 263, 1935; Кобозев, Журнал физич. химии, 8, 226, 1936; Acta Physicochimica URSS, 4, 84, 829, 1936; Дубровская и Кобозев, Журнал физич. химии, 8, 236, 1936; Блохи и Кобозев, Журнал физич. химии, 8, 492, 1936; Acta Physicochimica URSS, 5, 417, 1936.
8. Sabalitschka u. Zimmermann, Ber., 63, 375, 1930.
9. Данков, Журнал физич. химии, 4, 326, 1933.
10. Монбланова, Кобозев и Филиппович (в печати).
11. Кобозев и Монбланова, Журнал физич. химии, 7, 645, 1936; 6, 308, 1935; Acta Physicochimica URSS, 4, 395, 1936; 1, 611, 1934.
12. Данков и Кочетов, ДАН СССР, 2, 359, 1934.