

УДК 541.128.1:541.128.3

**МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА.
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В КАТАЛИЗЕ**

A. A. Баландин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные уравнения мультиплетной теории	549
2. Об энергиях связей	554
3. Влияние внутрииндексных атомов	560
4. Влияние внеиндексных заместителей	567
5. Влияние природы катализатора	571
6. Влияние окружения активного центра	573

Ранее был опубликован обзор¹ работ, касающихся принципа структурного соответствия мультиплетной теории катализа. Однако, согласно данной теории, одного этого принципа недостаточно. Так, ThO_2 и CaF_2 , хотя и имеют одинаковую структуру, по-разному проводят катализ спиртов². Из мультиплетной теории вытекает еще второй принцип — энергетического соответствия, который рассматривается ниже.

1. Основные уравнения мультиплетной теории

В катализе пространственные (структурные) и энергетические факторы связаны между собой через потенциальные кривые. Потенциальная кривая для хемосорбции атома А на поверхности катализатора К изображена на рис. 1. За ось x принят перпендикуляр к плоской поверхности катализатора KK' , проходящий через центр сорбированного атома А. Рельеф поверхности катализатора в атомном масштабе передается волнистой линией ZZ' . В более устойчивом положении адсорбированный атом А будет находиться в ямке K' между атомами поверхности (см.¹). Поэтому на рис. 1 ось абсцисс следует провести через точку K' . Если ось x переместить параллельно в положение $K''R$, то соответствующие потенциальные кривые, естественно, изменят свой вид. Однако решающую роль будет играть именно конфигурация рис. 1, и в рассматриваемом приближении мы будем понимать под энергией связи с поверхностью величину Q_{AK} , а под длиной связи величину r_0 , изображенные на рис. 1.

ИК-спектры показывают³, что при хемосорбции водорода на Pt есть слабо (H_w) и прочно (H_s) адсорбированные атомы. Плискин и Эйшенс передают это схемой:



Схема (1.1) согласуется с рис. 1: H_w адсорбированы на местах K' , а H_s — на местах K'' .

Сравним энергию связи А—В в молекуле АВ, когда последняя находится в газе и когда она химически адсорбирована на поверхности катализатора атомами А и В. Обозначим через Q_{AB} энергию связи А—В в газе и через Q_{AK} (см. выше) энергию связи А—К между атомом А и катализатором. (Дальше везде Q_{XY} будет обозначать энергию связи X—Y).

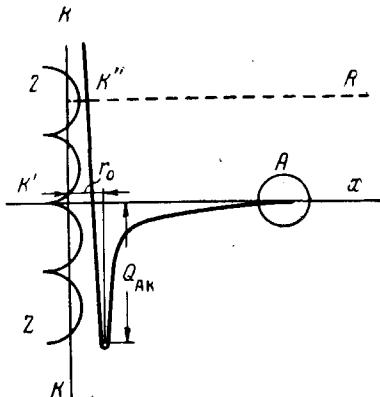
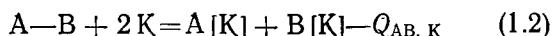
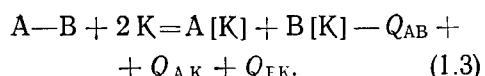


Рис. 1. Потенциальная кривая при хемисорбционном взаимодействии атома А с поверхностью катализатора (схема). Эту кривую следует представить себе расположенной в плоскости, перпендикулярной к плоскости чертежа

Согласно мультиплетной теории энергия $E_{AB, K}$, которую нужно затратить для того, чтобы разорвать связь А—В на атомы, адсорбированные катализатором, уже не будет равна Q_{AB} . По определению мы имеем термохимическое уравнение:



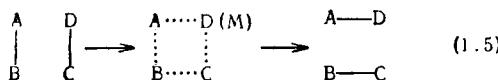
где $A[K]$ и $B[K]$ — атомы А и В, адсорбированные на катализаторе К. Мы также имеем очевидные термохимические равенства $A-B = A+B - Q_{AB}$; $A+K = A[K] + Q_{AK}$; $B+K = B[K] + Q_{BK}$, сумма которых дает



Из уравнений (1.2) и (1.3) находим

$$E_{AB, K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}. \quad (1.4)$$

Таким образом, по сравнению с газом, на катализаторе связь А—В будет ослаблена. $E_{AB, K}$ является теплотой хемисорбции молекулы А—В на катализаторе. Если $Q_{AB} > Q_{AK} + Q_{BK}$, то это будет случай отрицательной теплоты адсорбции, недавно рассмотренной де-Буром⁵. В дублетной реакции¹ (1.5) реагируют уже две связи:



Атомы поверхности катализатора и заместители при А, В и т. д. здесь не изображены. Физический смысл схемы см.¹

Как и выше, теплота образования мультиплетного комплекса М будет (1.6), а распада М в продукты реакции будет (1.7)^{6,7}

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \quad (1.6)$$

$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \quad (1.7)$$

Величина $-E'$ является высотой энергетического барьера реакции. То же относится к $-E''$. Если $-E'$ ниже, чем $-E''$, то мультиплетный комплекс будет чаще распадаться на исходные вещества, чем на продукты реакции, и реакция будет идти трудно или совсем не пойдет. Если же барьер $-E''$ будет ниже, чем $-E'$, то мультиплетный комплекс, распадаясь, образует продукты реакции, которые испаряются с поверхности. При этом атомы катализатора освобождаются и становятся снова готовыми производить каталитическое действие. Причиной катализа здесь является понижение энергетического барьера вследствие ослабления связей на катализаторе по сравнению с газовой фазой [см. уравнения (1.6) и (1.7)].

Скорость суммарной реакции лимитируется высотой энергетического барьера — E , причем E есть то E' или E'' , которое более отрицательно:

$$E = \min(E, E'', L). \quad (1.8)$$

Вообще говоря, $L=0$, но вследствие осложняющих обстоятельств L может равняться другой (небольшой) постоянной величине, сравни уравнение (1.9). Чем больше E , тем ниже энергетический барьер, тем больше скорость реакции (ниже точки инверсии Шваба).

Вскоре после появления статьи о мультиплетной теории⁷, Поляньи опубликовал⁸ очень похожую теорию катализа. Ее особенностью явилось квантово-механическое обоснование представлений, аналогичных лежащим в основе формул (1.6) — (1.7) мультиплетной теории. В согласии с Лондоном⁹, Поляньи указывает, что протекание газовой реакции $AB + CD = AD + BC$ затруднено вследствие существования отталкивания, основанного на самой природе валентно-химических сил: так, атом А, связанный с В, отталкивает любой другой атом, например, D. Чтобы произошла реакция, молекулы AB и CD должны сблизиться, причем A должно находиться рядом с D, а B — с C. Однако в таком положении, как показывает расчет, отталкивательные силы максимальны. Наоборот, энергия активации реакции молекулы со свободным атомом мала. Согласно Поляньи, от поверхности катализатора исходят свободные валентности, играющие роль свободных атомов, отчего реакция обмена между AB и CD сильно облегчается. Эту часть работы Поляньи⁸ можно рассматривать как квантово-механическое доказательство основных положений мультиплетной теории. Кроме того, соображения Поляньи показывают, почему в эндотермических реакциях энергетический барьер реакции мало превышает отрицательный тепловой эффект реакции; это происходит из-за сходства со свободно-радикальными реакциями.

Однако в отличие от⁷ в статье Поляньи⁸ не было дано никаких формул и никаких применений к конкретным реакциям. Поляньи это сделал лишь в 1935 г.¹⁰, где им была рассмотрена одна реакция — ρ -о-превращение H_2 . Данные для этого случая формулы оказались такими же, как (1.6) и (1.7). Темкин¹¹ развил теорию Поляньи; в 1957 г. им были получены¹¹ те же уравнения (1.6) и (1.7), что и у автора, очевидно вследствие основных предпосылок.

Однако, наряду с близостью взглядов, высказанных в работах^{8, 10, 11}, с взглядами мультиплетной теории, здесь имеются и серьезные отличия; в работах^{8, 10, 11} принимается полный разрыв связей A—B и C—D на радикалы. В отличие от этого, мультиплетная теория в развитие взглядов Менделеева, Зелинского и Боденштейна на деформацию молекул как на причину катализа (см.¹), уже с самого начала считала^{6, 7}, что при образовании промежуточной формы необязательно происходит полный разрыв химических связей. В работе¹² было специально подчеркнуто, что принимаемая в формулах (1.6) и (1.7) полная «диссоциация измеряет деформацию молекул».

Количественно зависимость между теплотой реакции образования (или разложения) промежуточного мультиплетного комплекса E и энергией активации ε передается формулой

$$\varepsilon = A - \gamma E \quad (1.9)$$

В 1946 г. автором была предложена¹³ формула (1.9) с значениями $\gamma = 3/4$ и $A = 0$ и применена к эндотермическим реакциям дегидрогенизации и дегидратации. В 1955 г. Семенов¹⁴ для реакции со свободными атомами и радикалами $AB + C = AC + B$ нашел на основании сопоставления большого экспериментального материала, что справедлива фор-

мула (1.9). Интересно, что для эндотермических реакций γ имеет у Семенова то же значение $\gamma = 3/4$, что и у нас; для экзотермических реакций $\gamma = 1/4$. Постоянная А невелика и равна 11,5 ккал. Уравнение (1.9) для других объектов и в другом написании известно как уравнение Бренстеда.

Уравнение (1.9) находит себе качественное обоснование при помощи теории абсолютных скоростей реакций¹⁵.

Электронные пары молекул АВ и CD, которые, сближаясь, дают активированный комплекс М, делокализуются в нем, а затем локализуются по-новому в продуктах реакции. Когда реакция лимитируется стадией адсорбции, энергия активации ε имеет более низкое значение, чем E — энергия полного разрыва связей А—В и С—D, оттого, что получается выигрыш энергии за счет начинающегося образования связей А—D и В—С; чем более прочны будут эти новые связи, тем ниже будет ε . В этот момент нарушения устойчивости и происходит химическая реакция. Когда реакцию лимитирует стадия десорбции, тогда повышение энергий связей А—D и В—С, наоборот, повышает ε .

К сказанному в¹ о близости между мультиплетной теорией и теорией абсолютных скоростей реакции¹⁵ в ее применении к катализу можно прибавить, что между обеими теориями общим является следующее. 1) При реакции новые связи начинают образовываться до полного разрыва старых на поверхности, т. е. обычно не происходит разрыва молекул на радикалы. В этом отношении теория абсолютных скоростей реакций отличается от позиций прежней теории Поляны^{8, 9}; в мультиплетной теории подобный взгляд был принят с самого начала (см. выше). 2) Рассматриваются потенциальные кривые; в теории абсолютных скоростей реакций это делается подробно (рельефы потенциальной энергии), в мультиплетной теории берутся точки этих кривых, отвечающие длинам и энергиям связей. 3) Теория абсолютных скоростей реакций доказывает, что хемисорбция, например, молекулы Н₂ на угле¹⁶ или на никеле¹⁷, происходит двумя атомами, т. е. так же, как это принимается в мультиплетной теории. 4) В ряде случаев структуры активного и мультиплетного комплексов совпадают, например, при дегидрогенизации спиртов¹⁸, и тогда теория абсолютных скоростей реакции позволяет рассчитывать скорость реакции из модели, даваемой мультиплетной теорией (см. предисловие к¹⁵). Обе теории базируются на теории строения вещества, но теория абсолютных скоростей реакций, имеющая более широкий охват, идет дедуктивным путем, отправляясь от квантовой механики, тогда как мультиплетная теория — индуктивным путем, путем обобщения опытного материала по катализу с учетом теории строения вещества.

Уравнения (1.6) — (1.9) являются основными энергетическими уравнениями мультиплетной теории. Они позволяют оценивать сравнительную легкость протекания реакций, если известны энергии связей Q . Последние зависят от природы связей и катализаторов. Действительно, на основании уравнений (1.6) — (1.9) можно из Q рассчитать ε . После подстановки ε в уравнение Аррениуса, с учетом компенсационного эффекта, получается:

$$k = \kappa e^{\varepsilon \left(h - \frac{1}{RT} \right)} \quad (1.10)$$

Тем самым находится константа скорости реакции k , так как параметры κ и h держатся достаточно постоянными для реакций и катализаторов одного и того же типа¹⁹. Нужно отдавать себе отчет в приближенном характере таких расчетов; в то же время они широко оправдываются.

Считая теперь переменными $Q_{\text{АК}}$, $Q_{\text{ВК}}$... в уравнениях (1.6) — (1.9), можно преобразовать последние к виду, удобному для рассмотрения вопросов подбора катализаторов — центральной проблемы катализа. Рассмотрим

дублетную реакцию (1.5) и обозначим ее тепловой эффект через $u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$, сумму энергий разрываемых и образующихся связей через $s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$, а адсорбированный потенциал через $q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$.

Тогда уравнения (1.6) и (1.7) превратятся в:

$$E' = q - \frac{s}{2} + \frac{u}{2} \quad (1.11)$$

$$E'' = -q + \frac{s}{2} + \frac{u}{2}, \quad (1.12)$$

где (1.11) относится к адсорбции, а (1.12) — к десорбции. Уравнения (1.11) и (1.12) графически изображены на рис. 2): I — для эндотермической, II — для экзотермической реакции). Точка максимума имеет координаты

$$E_0 = u/2, \quad q_0 = s/2. \quad (1.13)$$

Углы наклона прямых равны 45° , поскольку коэффициенты при q равны единице. На основании уравнения (1.8) отбираются нижние ветви этих прямых (жирные линии). Ломаные линии рис. 2 получили назва-

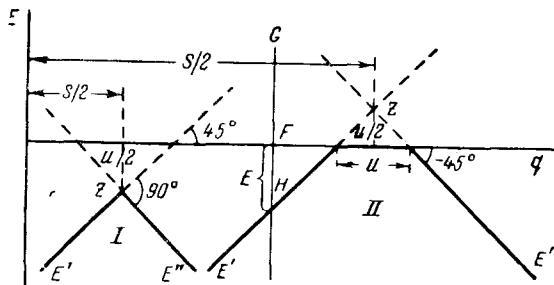


Рис. 2. Вулканообразные кривые (пояснения в тексте)

ние «вулканообразных кривых»; их можно выразить и в аналитической форме¹³, пользуясь разрывным множителем Дирихле. На рис. 2 FH — высота энергетического барьера — E , которая меньше всего в точке максимума, т. е. при $E' = E''$.

Как видно, условие для подбора оптимального катализатора (в случае I) состоит в равенстве адсорбционного потенциала q среднему из значений разрываемых и образующихся связей $s/2$. При этом оптимальная высота энергетического барьера равна половине теплового эффекта катализической реакции $u/2$. Итак, из мультиплетной теории следует, что в катализе, кроме структурного, должно существовать энергетическое соответствие. Математическим выражением принципа энергетического соответствия является равенство

$$q = s/2. \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) было впоследствии получено также Темкиным¹¹.

Данный метод позволяет сделать важное для практики заключение о том, является ли данный катализатор наиболее активным из возможных для данной реакции, или его следует еще улучшить. Для этого нужно опытным путем определить энергию активации ϵ и из ϵ найти E . Если E по своей величине находится далеко от $u/2$, то катализатор можно еще улучшать. Однако условие $E = u/2$ не означает предела активности, так как можно еще изменять механизм реакции.

Катализатор должен быть не только наиболее активным, но и наиболее избирательным. Поэтому рассмотрим условие преимущественного протекания одной реакции в модельном случае двух реакций (I) и (II). Теперь вместо одной вулканообразной кривой рис. 2 мы будем иметь две таких кривых и две секущих (рис. 3). Для конкретности пусть реакция I будет дегидрогенизация и II — дегидратация спирта на Ni. Здесь все величины известны (в том числе и E из табл. 4, см. дальше), и рис. 3 можно вычертить в масштабе. Поскольку точка пересечения H лежит значительно выше, чем H' , то решительно преследует дегидрогенизацию, в согласии с опытом. Нижней границей AB зоны реакции $ABqO$ служит предел чувствительности примененной аналитической методики.

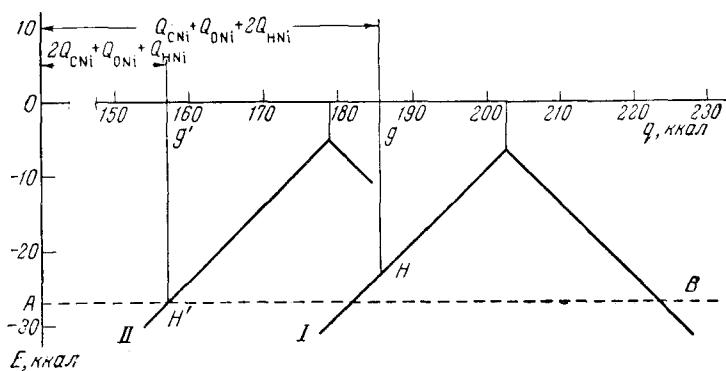


Рис. 3. Вулканообразные кривые для дегидрогенизации (I) и дегидратации (II) спиртов (в масштабе)

Можно повысить активность (и избирательность) катализатора с данным $q = q_1$, изменяя слагаемые Q_{AK} , Q_{BK} , Q_{CK} , Q_{DK} (отрезки по оси абсцисс рис. 2) таким образом, чтобы q_1 ближе подходило к условию оптимума $q = s/2$. Поэтому, если $q_1 < s/2$, то скорость реакции возрастает, когда

$$0 < \Delta q_1 < s - 2q_1. \quad (1.15)$$

Первым способом для этого является замена одного из атомов мультиплета другим. Сюда относится применение смешанных катализаторов, где реакция часто происходит на границе раздела двух фаз. Условие (1.15) есть количественная формулировка вывода о повышенной активности линий раздела.

Другим способом увеличения активности и избирательности катализаторов является изменение природы, числа и расположения атомов катализатора, соседних с активным центром (см. гл. 6).

2. Об энергиях связей

Чтобы применять уравнения мультиплетной теории, нужно знать энергии связей с катализатором Q_{AK} . Последние можно найти из опыта термохимическим, компартивным и кинетическим методами. Кроме того, были предложены адсорбционные (см. ^{20, 21}) и расчетные (например, ²²) методы; они пока мало разработаны и еще не нашли себе практического применения.

Термохимический метод. Здесь Q_{AK} находится из теплот образования U соединений в объеме. Мы будем считать, что такая замена поверхностных свойств объемными правомерна, если учитывается сублимационный член (см. гл. 6). Термин «термохимический» следует понимать в более

широком смысле; U могут быть получены не только калориметрическим, но и, например, спектроскопическим методом. Однако расчеты производят аддитивным путем, пользуясь термохимическим законом Гесса.

Компаративный метод. В этом методе^{4, 6, 7, 23} подвергаются сравнению относительные скорости однотипных реакций разных связей в одной и той же молекуле на данном катализаторе. Имея набор таких молекул и связей и пользуясь для них уравнениями мультиплетной теории (1.6) и (1.7), можно составить ряд неравенств, решая которые оказывается возможным установить с точностью до 1 ккал относительные уровни величины Q_{AK} . Если одну из полученных энергий связи этой системы, например Q_{HNi} , совместить с соответствующей величиной, найденной термохимическим методом, то будет определен нулевой отсчет.

Принятая система Q. Сочетанием двух изложенных выше методов получается система важных для органического катализа энергий связи (табл. 1). В табл. 1 полученные ранее^{6, 4, 23} величины Q пересчитаны по новым энергиям атомизации углерода и азота. Для энергий атомизации A , т. е. теплот образование газообразных атомов из элементов в их стандартном состоянии (см. верхнюю часть табл. 1) и для термохимических энергий связи в молекулах Q_{AB} взяты как более новые и более подробные данные Коттрелла (1958 г.)²⁴. Они почти совпадают (кроме немногих) с данными Кондратьева (1957 г.)²⁵ и с рассчитанными в²⁶.

ТАБЛИЦА 1

Энергии атомизации (при 25°) A и энергии связи Q_{AB} и Q_{AK} ккал

A	C	N	O	H	Cl	Br	
	170,9	112,9	59,5	52,1	28,9	26,7	
Q	C	N	O	H	Cl	Br	$C = \pi$ связь
C	82,6						63,2
N	72,8	75,3*					74,2
O	85,5	53	35				92,0
H	98,7	93,4	110,6	104,2			
Cl	81	46	52	103,1	57,9		
Br	68	—	48	87,4	—	46,4	
Ni	14	27	48,5	55	67	54	=C—Ni 27

* По²⁵.

В последнем столбце табл. 1 помещены энергии разрыва первой реагирующей связи $C=C$, $C=N$, $C=O$. То новое, что внесено автором^{6, 23}, относится к энергии связи реагирующих атомов с наиболее изученным катализатором — никелем Q_{ANi} (см. нижнюю строку табл. 1) (для твердого состояния, исходя из твердого Ni). Величины Q_{ANi} определены следующим образом. Для связей Ni с Cl и Br они рассчитаны из последних термохимических данных о теплотах образования $NiCl_2$ и $NiBr_2$ и из энергий атомизации табл. 1. Энергия связи Ni—H была определена также из NiH_2 и NiH ²⁷ и найдена равной 55 ккал. Для связей Ni с C, N, O энергии Q_{ANi} получены компаративным методом (см. выше). При фиксированных значениях Q_{HNi} , Q_{CNi} и Q_{BrNi} такое сравнение фиксирует значения Q_{CNi} , Q_{NNi} и Q_{ONi} с точностью до 1 ккал. При этом найденное значение $Q_{ONi} = 48,5$ оказывается ниже термохимического значения $Q_{ONi} = 59$ ккал (из NiO) по-видимому, за счет сублимационного члена, см. гл. 6. Для Q_{CNi} и Q_{NNi} термохимических данных пока нет, но найденные величины (табл. 1) располагаются в порядке $C < N < O$ в согласии с данными неорганической химии.

Как и во всякой аддитивной схеме (например, в случае молекулярной рефракции) необходимо учитывать конститутивные поправки. Значение Q_{Cn} = 14 ккал применимо для реакций, в которых не образуется и не разрушается двойная связь, например, при гидрогенолизе этана. Значение $Q_{=\text{Cn}}$ = 27 ккал относится к C, связанному двойной связью с соседним атомом C, N и O в молекуле как внутри, так и вне индекса; этим значением следует пользоваться при реакции гидрогенизации двойной связи, а также и для дегидрогенизации ввиду того, что обратная реакция проходит через то же промежуточное состояние, что и прямая. При дальнейшем уточнении, возможно, придется ввести подобные поправки на двойную связь и для атомов N, O и S.

Заместители довольно сильно влияют на энергию связей Q . Так, для двойной связи C=O $Q=166$, 176 и 179 ккал соответственно в HCHO, RCHO и R_2CO . Материал работ^{23, 24} показывает, что сильное влияние заместителей является правилом, а не исключением. Для катализа, однако, это обстоятельство не играет большой роли, так как заместители оказывают аналогичное влияние как на Q_{AB} , так и на Q_{AK} , а эти величины входят как в уравнение (1.6), так и в уравнение (1.7) с разными знаками. Поэтому в катализе влияния заместителей часто взаимно компенсируются (ср. гл. 4).

Значения A — энергий диссоциации D элементов (например, N_2) или, соответственно, энергии сублимации (твердого углерода) время от времени, с развитием точности эксперимента, подвергались пересмотру, поэтому менялась и принятая система Q (см. ^{6, 4, 23} и здесь). Между тем, это не должно влиять на E . Действительно,

$$Q_{\text{AB}} = D_{\text{A}_2}/m + U_{\text{AB}} + D_{\text{B}_2}/n, \quad (2.1)$$

$$Q_{\text{AK}} = D_{\text{A}_2}/m + U_{\text{AK}}, \quad (2.2)$$

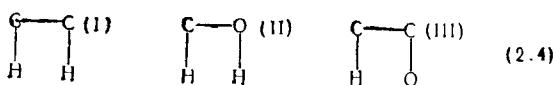
$$Q_{\text{BK}} = D_{\text{B}_2}/n + U_{\text{BK}}, \quad (2.3)$$

где U — (тоже аддитивные) энергии образования связей, но не из атомов, как Q , а из молекул или твердых веществ, а m и n — валентности. Как видно, при подстановке (2.1) — (2.3) в (1.4) D сокращаются. То же относится и к энергии сублимации. Термохимические же величины U остаются неизменными. Приводимые ниже данные соответствуют Q табл. 1.

Тепловые эффекты должны быть отнесены к абсолютному нулю, поскольку рассматриваются элементарные процессы; однако то, что они на самом деле найдены для 298° K, не вносит существенных поправок, так как мультиплетные комплексы на поверхности образуют конденсированную систему.

Кинетический метод. Первый вариант. Метод¹³ состоит в измерении на данном катализаторе энергий активации E такого числа реакций, сколько имеется различных сортов атомов в данных дублетных индексах. Это дает столько уравнений (1.6), сколько есть неизвестных $Q_{\text{ак}}$.

Первый вариант метода более подходит для окисных катализаторов. Здесь мы имеем квадратную матрицу коэффициентов системы линейных уравнений. Удобным сочетанием реакций (хотя исследованы были также и другие) являются дегидрогенизация углеводородов (I), дегидрогенизация спиртов (II) и дегидратация спиртов (III). Реакции (II) и (III) на окислах протекают обычно одновременно. Индексы здесь таковы:



Вулканообразные кривые (в масштабе) для этих реакций изображены на рис. 4 (по ⁴¹). Отрезки вертикальных секущих от вулканообразной кривой до оси абсцисс представляют собой величины E . Эти секущие проведены слева, а не справа от максимумов, т. е. так же, как в случае Ni (см. рис. 3), где теоретическим расчетом доказано, что $E =$

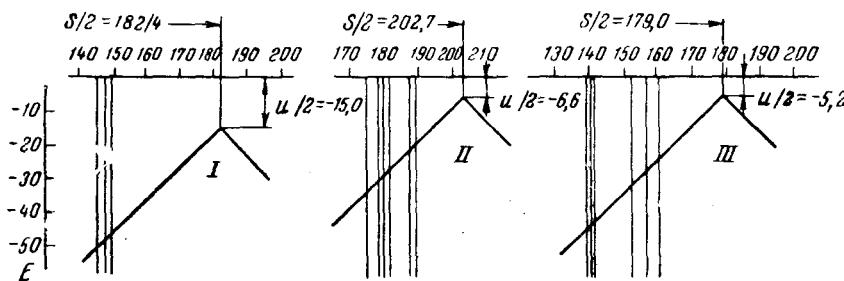


Рис. 4. Отрезки вертикальных секущих от оси абсцисс до вулканообразных кривых — высоты энергетических барьеров — E , найденные из опыта (в масштабе); I — дегидрогенизация углеводородов, II — дегидрогенизация спиртов, III — дегидратация спиртов

$=E'$, а не E'' , ибо $E' > E''$ (табл. 4). Из системы уравнений, составленных по типу уравнения (1.6), для реакций (I), (II) и (III) и из уравнения

$$\epsilon = -0,75 E' \quad (2.5)$$

[сравн. уравнение (1.9)] находится:

$$Q_{\text{НК}} = \frac{1}{3}(-\epsilon_1 - 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3) + \frac{1}{2}(Q_{\text{CH}} - Q_{\text{CO}} + Q_{\text{ОН}}) \quad (2.6)$$

$$Q_{\text{СК}} = \frac{1}{3}(-\epsilon_1 + 2\epsilon_2 - 2\epsilon_3) + \frac{1}{2}(Q_{\text{CH}} + Q_{\text{CO}} - Q_{\text{ОН}}) \quad (2.7)$$

$$Q_{\text{ОК}} = \frac{1}{3}(3\epsilon_1 - 2\epsilon_2 - 2\epsilon_3) + \frac{1}{2}(Q_{\text{CH}} - Q_{\text{CO}} - Q_{\text{ОН}}) \quad (2.8)$$

Подставляя известные значения Q_{CH} , Q_{CO} и $Q_{\text{ОН}}$ из табл. 1 (совпадающие с ²⁴), получаем для вторых скобочных слагаемых (с Q) в правых частях уравнений (2.6), (2.7) и (2.8) значения 62,0; 36,8 и 48,6 соответственно. Эти уравнения позволяют находить энергии связей атомов Н, С и О с катализатором из энергий активации.

ТАБЛИЦА 2

Энергии связей $Q_{\text{АК}}$ с окисными катализаторами, ккал

Атомный номер	Оксись	$Q_{\text{НК}}$	$Q_{\text{СК}}$	$Q_{\text{ОК}}$	Ссылки на литературу	Атомный номер	Оксись	$Q_{\text{НК}}$	$Q_{\text{СК}}$	$Q_{\text{ОК}}$	Ссылки на литературу
4	BeO	49,8	19,6	66,8	32	42	MoO_{3-x}	61,3	27,7	42,9	42
22	TiO_2	60,5	28,6	46,3	38	57	La_2O_3	47,5	17,2	64,9	36
23	V_2O_3	56,4	26,7	42,5	46	58	CeO_2	57,6	19,8	49,9	36
24	Cr_2O_3	60,9	22,7	51,8	33	59	Pr_2O_3	52,9	11,4	72,0	36
25	MnO	50,7	26,7	38,8	34	60	Nd_2O_3	52,8	16,0	64,7	36
30	ZnO^*	48,6	23,1	61,7	45	64	Gd_2O_3	54,8	15,0	65,2	36
31	Ga_2O_3	62,8	24,9	50,6	44	74	WO_{3-x}	52,6	27,6	43,5	35
39	Y_2O_3	53,6	22,1	58,8	39	90	ThO_2	52,3	21,6	61,3	40
40	ZrO_2	61,3	11,8	29,8	29	92	U_3O_8	48,9	25,6	40,3	41

* По второму варианту кинетического метода.

Примеры результатов²⁸⁻⁵⁸ даны в табл. 2, где приведены найденные значения Q_{AK} для катализаторов одинакового способа приготовления (осаждение аммиаком из раствора нитрата) при проведении над ними (обычно) тетралина и изопропилового спирта*. О примененной методике кинетических измерений см.⁴⁷.

Опыты показали, что ε для одинаковых индексных групп с разными заместителями на одном и том же катализаторе оказываются практически одинаковыми. Тем самым подтверждается, что молекулы ориентируются при реакциях именно этими индексными группами к катализатору, в согласии с мультиплетной теорией. Полученные значения энергий связи с катализатором имеют вероятный порядок величины. Не получается никаких несообразностей, вроде отрицательных, слишком больших или, наоборот, близких к нулю значений.

Очень существенно, что в среднем значении энергий связи с разными окислами (табл. 2) оказываются сравнимыми с соответствующими энергиями связи для Ni, полученными комбинированным — компартивным и термохимическим методами (сравн. табл. 2 с последней строкой табл. 1).

Полученные значения Q_{OK} показывают, что активный центр в окислах состоит (по крайней мере, преимущественно) из атомов металла, а не кислорода. Действительно, 1) иначе мы имели бы перекисную связь, которая, однако, является более слабой ($Q_{O-O} = 35$ ккал); 2) Q_{AK} близки для MoO_{3-x} и для MoS_2 ($Q_{HK} = 61,0$ и $60,3$; $Q_{CK} = 27,7$ и $26,8$; $Q_{OK} = 42,9$ и $52,5$ ккал соответственно).

Аналогичными методами находится энергия связи азота с катализатором ThO_2 ($Q_{NTbO_2} = 31,8$ ккал). Таким образом $Q_{CK} < Q_{HK} < Q_{OK}$ в согласии с другими химическими данными.

Можно найти также адсорбционные потенциалы q . Так, для циклогексана и Cr_2O_3 $q = 167,2$ ккал. Это еще довольно далеко от максимума вулканообразной кривой, для которого по уравнению (1.13) $q_0 = 182,4$ ккал. Следовательно, согласно теории, катализатор еще можно улучшать. Детальное табл. 2 будет рассмотрена в гл. 5.

Если считать, что в катализической кинетике закон действующих масс является первой ступенью обобщения, учет адсорбционной изотермы — второй ступенью, применение уравнений Аррениуса и Френкеля к температурной зависимости константы скорости реакции и адсорбционных коэффициентов — третьей ступенью, учет неоднородности поверхности и в частности компенсационный эффект — четвертой ступенью, то разложение энергии активации на ее компоненты — энергии связей по уравнениям (1.6) и (1.9) справедливо может считаться более высокой, пятой ступенью обобщения в кинетике гетерогенно-катализических реакций.

Кинетический метод. Второй вариант. Был разработан⁴⁸⁻⁵² еще второй вариант кинетического метода. Этот вариант тоже основан на применении уравнений (1.6) и (2.5) мультиплетной теории и наиболее применим к металлическим катализаторам. Здесь матрица коэффициентов уже не квадратная, а треугольная. Способ состоит в том, что сначала определяется Q_{HK} для реакции p -о-превращения H_2 , в индекс которой входят атомы только одного сорта:



* Там, где прежние Q_{AK} основывались на Q_{AB} из²³, для перехода к новой системе Q_{AB} (табл. 1) к Q_{CK} прибавлено 8,3 ккал; Q_{HK} и Q_{OK} изменять не требуется.

Поэтому одной реакции достаточно для определения энергии связи водорода с катализатором, если найдены из опыта энергии активации ε . Последние можно взять из литературных данных. Поставим в уравнение (1.6) Н вместо А, В, С, Д и Ni вместо К. Тогда из известных $\varepsilon_1 = 5,9$ и $Q_{\text{H}-\text{H}} = 104,2 \text{ ккал}$ и из уравнения (2.5) находим, что

$$Q_{\text{H}-\text{Ni}} = \frac{1}{2} Q_{\text{H}-\text{H}} - \frac{1}{3} \varepsilon_1 \approx 50,1 \text{ ккал} \quad (2.10)$$

(Аналогично, из реакции *o-p*-превращения дейтерия, где $Q_{\text{D}-\text{D}} = 106,0 \text{ ккал}$, находим $Q_{\text{D}-\text{Ni}} = 50,1 \text{ ккал}$).

Следующим шагом является расчет для реакции, дублетный индекс которой содержит два сорта атомов, и в том числе водород, для которого Q_{HNi} уже найдено. Такой реакцией может служить гидрирование этилена с индексом



Действуя аналогично предыдущему, находим

$$Q_{\text{C}=\text{Ni}} = \frac{1}{2} (Q_{\text{C}=\text{C}} + Q_{\text{H}-\text{H}}) - Q_{\text{H}-\text{Ni}} - \frac{2}{3} \varepsilon_3 \quad (2.12)$$

где $\varepsilon_3 = 8,2$ и $Q_{\text{C}=\text{C}} = 63,2 \text{ ккал}$ (энергия разрыва π -связи). Подставляя уже известные значения $Q_{\text{H}\text{K}}$ и $Q_{\text{H}\text{Ni}}$, находим $Q_{\text{C}\text{Ni}} = 28,1 \text{ ккал}$; исходя из других данных, получаем $Q_{\text{C}\text{Ni}} = 26,8 \text{ ккал}$.

Из изотопного обмена этилена с дейтерием получается не сильно отличающаяся величина $Q_{\text{C}\text{Ni}} = 31,5 \text{ ккал}$.

Продолжая действовать так же далее, а именно рассматривая реакции, в индексе которых постепенно появляются все новые атомы, можно найти энергии связей с Ni различных элементов органических соединений. Кроме указанных выше реакций, такие расчеты произведены для гидрирования пропилена, ацетилена и метилацетилена, гидрогенолиза этана и метилциклогексана, дейтерообмена метана, воды, изопропилового спирта, аммиака и др. Полученные результаты⁵² представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Энергии связей Q_{AK} с металлическими катализаторами, ккал⁵²

	H	D	-C	=C	$\equiv\text{C}$	ΔC	O	N
Ni	50,1	50,1	16,0	28,1	42,7	31,8	57,7	29,3
Fe	49,4	50,2	15,0	27,5	—	30,4	58,9	32,1
Pt	54,2	55,2	13,5	22,3	36,6	28,8	34,3	27,4
Pd	53,3	54,3	13,8	23,5	38,0	31,3	44,1	25,1

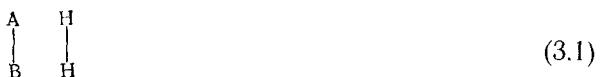
Найденные по этому варианту кинетического метода энергии связи оказываются поразительно близкими к энергиям связи, найденным другим, независимым методом (табл. 1) задолго до этого, когда еще не были определены ε . Так, по двум методам энергия связи Ni (в ккал) найдена равной соответственно: 50,1 и 55 с H; 16,0 и 14 с C; 28,1 и 27 с C; 57,5 и 48,5 с O; 29,3 и 27 с N (ср. табл. 3 и 1). То, что мы приходим к одинаковым результатам, пользуясь двумя различными методами, убеждает в правильности теории.

Адсорбционные потенциалы q , рассчитанные из энергий активации, почти во всех случаях с Ni оказываются близкими к максимальным значениям $s/2$; следовательно, активность никелевых катализаторов близка к максимальной.

Величины $Q_{\text{ак}}$ для Pt, Pd и Fe, рассчитанные аналогичным способом, приведены в табл. 3.

3. Влияние внутрииндексных атомов

Гидрогенолиз над никелем. Величины $Q_{\text{ак}}$, найденные в табл. 1, можно применить к предвычислению продуктов реакции. Рассмотрим сначала гидрогенолиз^{6, 4, 22, 53}, который задается индексом



Здесь меняется только левая часть — атомы А и В. Мы будем говорить, что реакция идет легче другой, если она протекает при более низкой температуре. В табл. 4 (вверху) приведены индексы (3.1) реакций на Ni, расположенные в наблюдаемой последовательности по возрастающей легкости протекания реакции. Можно видеть, что последовательность по $Q_{\text{ак}}$ (см. первую строку чисел табл. 4) — совсем другая, числа колеблются без всякой закономерности.

ТАБЛИЦА 4

$E_{\text{выч}}$ для реакций на катализаторе Ni, ккал

C H	C H	C H	N H	C H	C H	O H	N H
C H	N H	O H	N H	Cl H	Br H	O H	O H
Q _{AB} = 82,6	72,8	85,5	75,3	81	68	35	53
$E' = -48,8$	-26,0	-47,2	-45,5	5,8	5,8	$E'' = 14$	$E''' = 18,5$
C—C	N C	C—N	C—C	C C	C—C	C—O	C H
H H	H N	H H	H O	H C	H C	H H	N H
$E' = -33,4$	-30,2	-28,1	-26,4	-25,9	-25,9	-23,8	-14,4

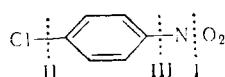
Наоборот, оказывается, что требуемая последовательность в легкости реакции на Ni строго соблюдается для величины E , рассчитанной по уравнению (1.6). Мы видим, что в табл. 4 действительно все E для гидрогенолиза возрастают слева направо в согласии с опытом.

Расчет E по уравнению (1.6) показывает также, что кратные связи A=B и A≡B должны прогидрироваться сначала до простой связи A—B, после чего начинаются реакции гидрогенолиза, приведенные в табл. 4. Поэтому табл. 4 пригодна и для соединений, содержащих кратные связи.

Рассмотрим теперь случай гидрогенолиза полифункциональной молекулы, т. е. содержащей различные связи C—N, C—O, C—Cl и т. д.; такая молекула способна реагировать в разных направлениях. Можно задаться вопросом, связь между атомами каких элементов будет разрываться в первую очередь, каких во вторую и т. д. Чем менее прочна связь, тем при более низкой температуре она разрывается. К освобождающимся при разрыве валентностям присоединяется водород. Какие же вещества могут образоваться при расщеплении? И от каких свойств данных молекул и катализатора зависит эта последовательность?

Опыт показывает, что табл. 4, а именно ее верхняя строка однозначно передает последовательность легкости гидрогенолиза. Это является важным свидетельством в пользу правильности мультиплетной теории. Так как разрывающимися связями молекула ориентирована по направлению к катализатору, то табл. 4 передает также и ориентацию молекул при разных температурах.

В качестве примера можно остановиться на исследованном гидрогенолизе *p*-хлорнитробензола над Ni⁵⁴:



Согласно теории, сначала должна разрываться связь N—O ($E = 18,5$), затем связь Cl—C, потому что у нее E меньше ($E=5,8$), затем C—N ($E=-26,0$), и лишь после того C—C ($E=-48,8$ ккал/моль). Анализ продуктов реакции, проведенной при разных все более высоких температурах, показал, что опыт целиком подтверждает предсказания теории: сначала получается *p*-хлоранилин и вода, затем анилин и HCl, затем бензол и NH₃ и, наконец, CH₄.

Мультиплетная теория, обосновывающая последовательность реакций гидрогенолиза табл. 4, оправдывается на обширном экспериментальном материале, как это видно из табл. 5, где даны результаты

ТАБЛИЦА 5
Последовательность реакций гидрогенолиза над Ni

Класс соединений	Вещество	A — ожидаемые; B — наблюденные продукты
Амиды кислот	CH ₃ ·CO·NH ₂	A. 1) CH ₃ CH ₂ NH ₂ ; H ₂ O; 2) CH ₃ CH ₃ ; NH ₃ ; 3) CH ₄ B. 1) CH ₃ CH ₂ NH ₂ ; H ₂ O; 2) CH ₃ CH ₃ ; NH ₃ ; 3) CH ₄
Нитропарафины	CH ₃ ·CH ₂ ·NO ₂	A. 1) CH ₃ CH ₂ NH ₂ ; H ₂ O; 2) CH ₃ CH ₃ ; NH ₃ ; 3) CH ₄ B. 1) CH ₃ CH ₂ NH ₂ ; H ₂ O; 2) CH ₃ CH ₃ ; NH ₃ ; 3) CH ₄
Нитриты	CH ₃ ·O·NO	A. 1,2) CH ₃ OH; NH ₃ ; H ₂ O; 3) CH ₄ ; H ₂ O B. 1,2) CH ₃ OH; NH ₃ ; H ₂ O; 3) CH ₄ ; H ₂ O
Кетоксимы	(CH ₃) ₂ C=N·OH	A. 1) (CH ₃) ₂ C=N→(CH ₃) ₂ CHNH ₂ ; H ₂ O; 2) (CH ₃) ₂ CH ₂ ; NH ₃ B. 1) (CH ₃) ₂ C=N→(CH ₃) ₂ CHNH ₂ ; H ₂ O; 2) (CH ₃) ₂ CH ₂ ; NH ₃
Амины	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·NH ₂	A. 1) C ₆ H ₅ CH ₃ ; NH ₃ B. 1) C ₆ H ₅ CH ₃ ; NH ₃
Ароматические спирты	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·OH	A. 1) C ₆ H ₅ CH ₃ ; H ₂ O B. 1) C ₆ H ₅ CH ₃ ; H ₂ O
Арилхлориды	C ₆ H ₅ ·Cl	A. 1) C ₆ H ₆ ; HCl; 2) CH ₄ B. 1) C ₆ H ₆ ; HCl; 2) CH ₄
Эфиры хлорированных кислот	CH ₂ ·Cl·COOR	A. 1) CH ₃ COOR; HCl B. 1) CH ₃ COOR; HCl
Бромпроизводные ариламинов	BrC ₆ H ₅ ·NH ₂	A. 1) C ₆ H ₅ NH ₂ ; HBr; 2) C ₆ H ₆ ·NH ₃ ; 3) CH ₄ B. 1) C ₆ H ₅ NH ₂ ; HBr; 2) C ₆ H ₆ ·NH ₃ ; 3) CH ₄

расчетов, проведенных аналогично примеру с хлорнитробензолом (см. выше). В табл. 5 перечислены классы соединений, подвергавшихся гидрогенолизу (данные по книге Сабатье⁵⁵) и в качестве примеров — по одному соединению из каждого класса; А — теоретически ожидаемые, В — наблюдаемые продукты реакции. Можно видеть, что совпадение с теорией — превосходное. Такое подчинение найденной закономерности наблюдалось для всех исследованных веществ, за крайне редкими исключениями. В качестве исходных веществ были взяты: нитрометан, нитроэтан, нитробензол, *o*- и *m*-нитротолуолы, *a*-нитроанфталин, *m*-динитробензол, 1,5-динитротолуол, нитрофенолы, метилнитрит, этилнитрит, пропилнитрит, изобутилнитрит, изоамилнитрит, ацетальдоксим, ацетоксим, метилэтилкетоксим, метилпропилкетоксим, дизопропилкетоксим, диэтилкетоксим, ацетофеноноксим, этилфенилкетоксим, бензофеноноксим, пропилфенилкетоксим, циклогексаноно克斯им, этилциклогексаноно克斯им, 3-метилциклогептаноно克斯им, ментаноно克斯им, камфороксим, ацетамид, пропионамид, этилизоцианат, этилмочевина, фенилизоцианат, анилин, толуидины, N-метиланилин, N-метилтолуидин, N-диметилтолуидин, N-этиланилин, дифениламин, бензиламин, этиламин, амиламин, синильная кислота, ацетонитрил, пропионитрил, изокапронитрил, этилidenциан, бензонитрил, *p*-толуилнитрил, фенилгидразин, азобензол, бензиловый спирт, фенилэтиловый спирт, бензидрол, фенил-*p*-крезилкарбинол, трифенилкарбинол, *p*-метилфенилдиметилкарбинол, *a*-оксиметилфуран, *a*-метилфуран, бензальдегид, метилцикlopентанон, дигидрокамфорон, ангидриды янтарной, фталевой, камфорной кислот, фенол, крезолы, ксиленолы, гидрохинон, резорцин, пирокатехин, хинолы, ацетофенон, *p*-крезилметилкетон, *p*-бутилацетоферон, бензилацетон, бензоферон, дезоксибензоил, дibenзилкетон, симм. дифенилацетон, *a*- и *β*-ацетилнафталины, *a*-бутирилнафталин, гексагидрантрон, бензил, бензоин, фенил-1,3-бутандион-1,3, анизол, метиловые эфиры крезолов и *a*-нафтоля, окись фенила, этиловый эфир, окись циклогексена, циклогексанон, метилциклогексанон, циклопентанон, ацетон, хлор, бензол, дихлорбензол, перхлорбензол, хлортолуол, трихлорфенол, хлоранилин, хлорнитробензол, эфиры моно-, ди- и триуксусных кислот, бромбензол, *p*-бромтолуол, броманилин, бромнитробензол, 2,4,6-трибромфенол, эфиры монобромуксусной кислоты.

Мы видим, какие разнообразные вещества подчиняются энергетическим требованиям мультиплетной теории. Фактически этот перечень нужно увеличить до нескольких сотен превращений, так как продукты гидрогенолиза исходных веществ, в свою очередь, подвергаются дальнейшему гидрогенолизу, причем найденная закономерность и здесь соблюдается⁶.

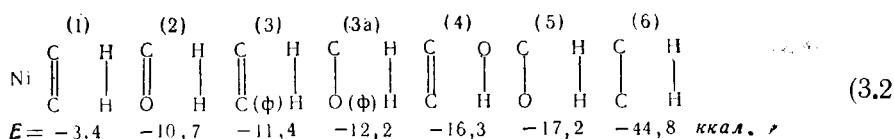
Требования мультиплетной теории соблюдаются далеко не только в реакциях гидрогенолиза, но и в других исследованных реакциях. Для никеля из табл. 1 были рассчитаны энергетические барьеры типов реакций, индексы которых указаны в нижней половине табл. 4. Рассчитанная последовательность реакций находится в согласии с опытом. Нижний ряд табл. 4 дает в порядке возрастания *E* реакции: дегидрогенации углеводородов, образования вторичных аминов из первичных (например, дифениламина и NH₃ из анилина, где связь C—Ni близка к =C=—Ni) дегидрогенации аминов, дегидратации спиртов, димеризации этилена в бутилен, миграции связи C=C в цепи, дегидрогенации спиртов, гидрогенации связи C=N. В таком возрастающем порядке по своей легкости действительно протекают реакции на Ni. В согласии с термодинамикой расчет дает, что разность между *E* реакции гидрогенации олефина и *E* дегидрирования парафина равна теплоте гидрогенации $\Delta H = -30 \text{ ккал/моль}$.

Следует особо подчеркнуть, что в табл. 4 величины E для всех 14 индексов, не содержащих галоидов, были рассчитаны в согласии с опытом всего из 5 значений $Q_{\text{АК}}$, а именно $Q_{-\text{СNi}}, Q_{=\text{СNi}}, Q_{\text{NNi}}, Q_{\text{ONi}}$. Это говорит о далеко идущей аддитивности и подтверждает уравнения (1.6) и (1.7).

Некоторые из реакций табл. 4 были предсказаны заранее и затем осуществлены на опыте в нашей лаборатории. К их числу относятся гидрогенолиз связей N—Br, O—Cl и O—O (осуществленный на примере образования ацетамида из N-бромацетамида, trimетилкарбинола из трет.-бутилхлорита, образования спиртов из перекисей и гидроперекисей), дегидрогенизация аминов в кетимины жирного ряда и др. (см.¹).

Гидрогенолиз над углем. Было интересно применить тот же метод к другому катализатору, для которого $Q_{\text{АК}}$ известны,— к углю. С этой целью нами были исследованы на нем реакции с H_2 некоторых хлор- и бромпроизводных углеводородов⁵⁶ и, более подробно,— циклогексанола⁵⁷. Расчет и опыт показали, что в отличие от Ni реакцию лимитирует стадия десорбции. Рассчитанная и наблюденная последовательности реакций в общем хорошо совпадают. Коэффициент γ в уравнении (1.9) в случае угля должен быть принят ниже, чем в случае Ni. Другое отличие от Ni состоит в том, что при образовании дублетного комплекса на угле приходится вводить в E поправку на образование трехчленного углеродного цикла, в согласии с тем, что у углерода валентности— направляемые, а у металлов— нет (сравн. Полинг⁵⁸).

Производные фурана^{59, 60}. Предсказываемая из расчета E по табл. 1 последовательность реакций гидрогенизации, циклизации и гидрогенолиза производных фурана на Ni дана ниже:



Здесь (1)—индекс гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$, (2)—связи $\text{C}=\text{O}$ в боковой цепи, (3)—связи $\text{C}=\text{C}$ в фурановом цикле, (3a)—эфирной связи в фурановом цикле, (4)—образование спирна, (5)—гидрогенолиз

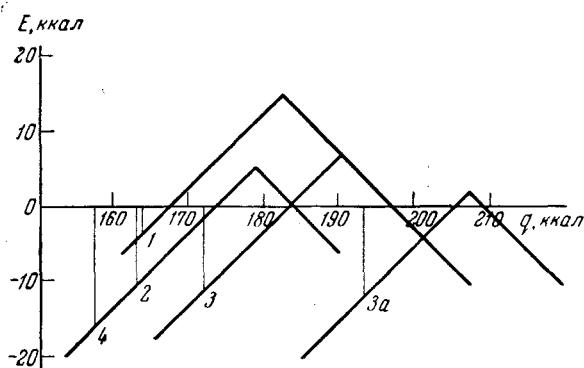
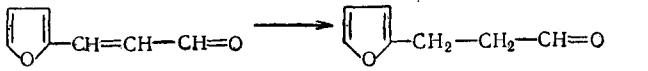
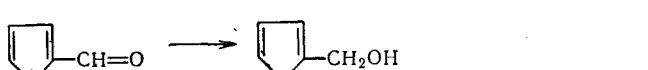
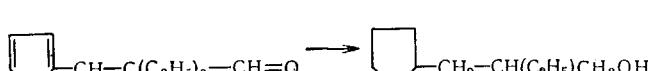
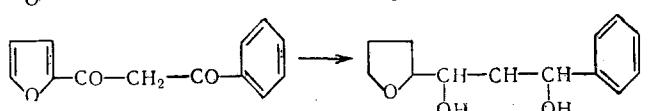
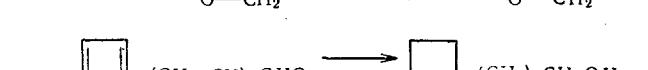
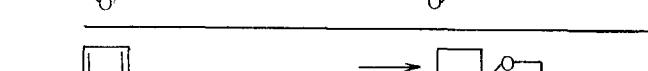
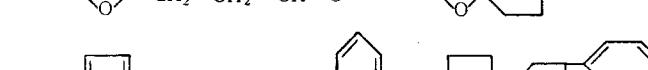
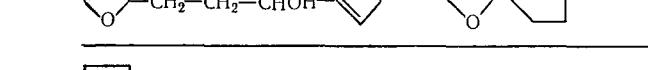


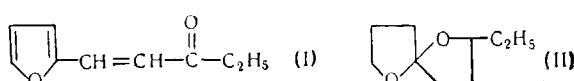
Рис. 5. Вулканообразные кривые и высоты энергетических барьеров при гидрировании фурановых производных. Нумерация реакций (1), (2), (3) и (3a) такая же, как в формулах (3.2)

связи $\text{C}=\text{O}$, (6)—то же связи $\text{C}=\text{C}$. При гидрировании фуранового кольца принято, что мультиплетный комплекс содержит половину энергии сопряжения фурана ($\sigma/2=8$ ккал). Вулканообразные кривые см. рис. 5.

ТАБЛИЦА 6

	A	t°
	1,236	25
	1,236	
	2,356	90
	23,456	135
	123,456	
	13,56	130
	123,56	
	134,56	140
	134,56	
	12345,6	>300

Как пример, рассмотрим реакции 1-(α -фурил)пентен-1-она-3 (I).



Согласно расчету, (I) при гидрировании над Ni должен последовательно дать: 1) 1-(α -фурил)-пентанон-3; 2) 1-(α -фурил)пентанол-3; 3) 1-(α -тетрагидрофурил)-пентанол-3; 4) 2-этил-1,6-диокса-(4,4)-спиронан (II); затем через ряд однородных стадий с расщеплением эфирных связей 4) *n*-нанан и, наконец, 6) метан.

В табл. 6 приведено несколько дальнейших примеров. Положение запятой в величине A табл. 6 показывает, между какими двумя последовательными превращениями из табл. 5 остановилась данная реакция в данных условиях. Величину A находят из опыта. Если цифры в A идут в возрастающем порядке, это означает согласие теории с опы-

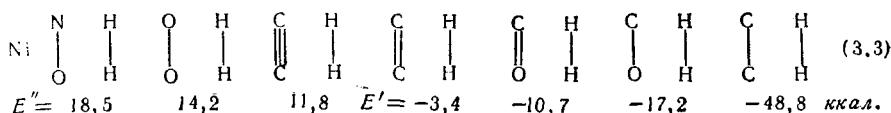
том, что и имеет место. Чем выше температура, тем правее передвигается запятая, что также находится в согласии с теорией.

Для проверки и подтверждения теории были использованы следующие вещества: β -фурилакролеин, фурфурилidenацетон, 1-фурил-8-метилоктен-1-он-3, фурфуральцафуран, дифурфуральцафуран, винилфуран; фурфурол, β -фурилакролеин, 1-фурилгексадиен-1,3-он-5; 1-фурил-5-метилгексен-1-он-3, фурфуралькамфора; 3-фурилпропанол-1; 3-(2'-метил-5'-фурил)пропанол-1; 1-фурилбутанол-3; 4-(2'-метил-5'-фурил)бутанол-2; 1-фурилпентанол-3; 1-фурилгексанол-3; 1-фурилгептанол-3; 1-фурилоктанол-3; 1-фурил-7-метилоктанол-3; 1-фурил-3-фенилпропанол-3; 1-фурил-5-фенилпентанол-3; 1-фурил-2-метил-3-фенилпропанол-3; 3-фурилпропаналь, 1,5-дифурил-3-фенилпропандион-1,3; 1-фурилбутандион-1,3; β -фурилакролеин, фурфурилidenбутаналь, фурфурилidenацетон, фурфуральцафуран, дифурфурилidenциклогексанон, 1-фурилгексен-1-он-3; фуран, α -метилфуран, α -этилфуран, α -*n*-пропилфуран, α -*n*-амилфуран, 1-фурилбутен-1, α -бензилфуран, α , α' -диметилфуран, фурфуриловый спирт, 2-фурилэтанол-2; 3-фурилпропанол-3; 4-фурилбутанол-4, 1-фурил-1-фенилметанол, 1-фурилгексанол-5, диэтилацеталь фурфурова, фурфуролгликольцацеталь, α , α -фуроин, 5-(оксиметил) фурфурол, фурфурол, 5-фурилпентадиен-2,4-аль, 1-фурилгексадиен-1,3-он-5, 1-фурилгептадиен-1,3-он-5; 1,9-дифурилнонатетраен-1,3,6,8-он-5; 3-фурилпропаналь-1; 1-фурилбутанол-3; 3-(2'-метил-5'-фурил)-пропаналь-1, 4-(2'-метил-5'-фурил) бутанол-2, 1-фурилпентанол-3, 1-фурилгексанол-3, 1-фурилгептанол-3, 1-фурилоктанол-3, 1-фурил-7-метилоктанол-3, 1-фурил-3-фенилпропанол-3, 1,5-дифурилпентанол-3, 3-фурилпропаналь, β -фурилакролеин, фурфурилidenбутаналь, фурфурилidenацетон; тетрагидрофуран, α -метилфуран, фурфурилidenацетофенон, α -метилтетрагидрофуран, диоксанспирон; 1-фурилэтанол-1, фуран, тетрагидрофуран. Опыт подтвердил теорию. Когда в молекуле имеется как фурановое, так и бензольное кольцо, первое из них гидрируется легче в согласии с требованиями теории, так как в нем требуется преодолеть меньшую энергию сопряжения (см. гл. 4). В последнее время этот список еще пополнился благодаря работам Пономарева и Тиль⁶¹. Производные фурана могут быть получены из отходов сельского хозяйства, и найденный результат имеет значение для использования последних.

Гидрирование производных триптицина. Автор и Клабуновский^{1, 62} исследовали кинетику гидрогенизации производных триптицина на Ni при 45° и 1 атм, экспериментальные результаты оказались в согласии с расчетом E .

Гидрирование перекисей и гидроперекисей. Интересные результаты получены^{63–67} при изучении кинетики гидрирования органических перекисей и гидроперекисей над Ni, Pd и Pt. До того времени об этом классе реакций почти ничего не было известно, а об их кинетике—тем более.

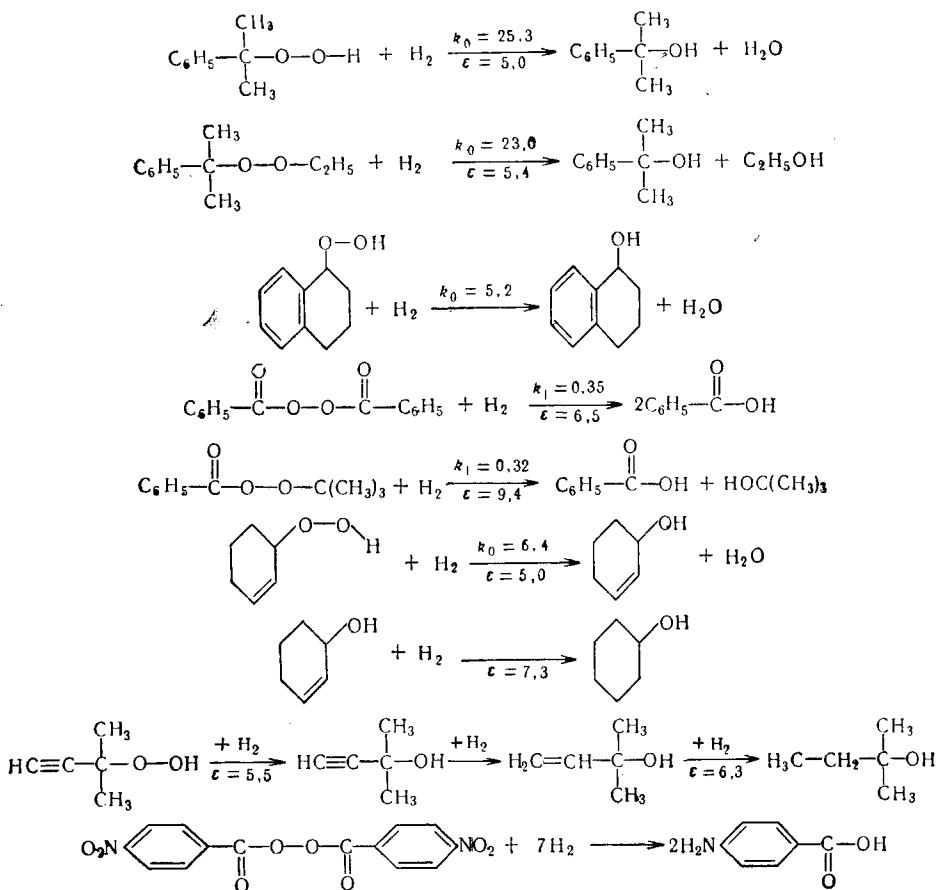
Мультиплетная теория на основании табл. 1 предсказывает следующее: 1) перекисные соединения должны легко гидрироваться на Ni, так как согласно расчету высота энергетического барьера равна $-E = -14,3$ ккал; 2) энергия активации таких реакций должна лежать вблизи 7 ккал (по уравнению (1.9)); 3) строение молекул должно влиять на скорость гидрирования; 4) полифункциональные перекиси при гидрировании над Ni должны, согласно табл. 1, претерпевать консективные реакции в последовательности:



(значение 11,8 рассчитано из данных табл. 3); 5) с другими катализаторами этот порядок может быть нарушен, как это следует из уравнений (1.6) и (1.7).

Опыт подтвердил эти ожидания. Реакции идут уже при 5—30°; они оказались нулевого и первого порядка. Некоторые результаты с Ni см. в табл. 7. С Pd последовательность действительно оказалась другой, чем с Pt.

ТАБЛИЦА 7



Изучалось также⁶⁸ восстановление 2-изопропилантрахинона водородом над Ni и получение H₂O₂ при окислении продуктов реакции воздухом. В согласии с расчетом связь C=O восстанавливается раньше, чем ароматическое ядро.

*Влияние замещения внутри индекса. Общий случай*⁶⁹. Пусть в дублетной индексной группе (1.5) один из атомов, например A, будет замещен на другой атом. Чтобы узнать, как это скажется на энергетическом барьере реакции —E', нужно в уравнении (1.6) взять вариацию E' по A. Поскольку остальные величины практически не зависят от A, такое варьирование дает:

$$\delta E' = -\delta Q_{AB} + \delta Q_{AK} \quad (3.4)$$

отсюда

$$\delta E' < 0, \quad \text{при} \quad \delta Q_{AB} > \delta Q_{AK} \quad (3.5)$$

Словами это важное соотношение можно выразить так: в случае замещения атома А, т. е. $A_1 \rightarrow A_2$, в дублетной индексной группе первая из двух сравниваемых реакций идет быстрее второй ($E_1 > E_2$), когда энергия связи атома А с атомом В возрастает больше или убывает меньше, чем энергия связи А с катализатором К ($Q_{A_2-B} - Q_{A_1-B} > Q_{A_2-K} - Q_{A_1-K}$). Так, на Ni гидрогенолиз связи Cl—C, где $A_1 = \text{Cl}$, идет быстрее, чем гидрогенолиз связи N—C, где $A_2 = \text{N}$, и действительно, $\delta Q_{AB} = Q_{N-C} - Q_{Cl-C} = 72,8 - 81,0 = -8,2$ больше (как менее отрицательная величина), чем $\delta Q_{AK} = Q_{NNi} - Q_{Cl-N} = 27 - 67 = -40$ ккал (сравн. табл. 4).

4. Влияние внеиндексных заместителей

Часть мультиплетной теории, рассматривающая влияние заместителей, не соприкасающихся с катализатором, напоминает теорию цветности⁷⁰. Индексная группа отвечает хромофорной группе. Положение максимума вулканообразной кривой по оси q отвечает положению центра полосы поглощения в спектре, а влияние внеиндексных заместителей на E — смещению полосы поглощения под влиянием ауксохромных групп. Подобные взгляды высказал также Лангенбек⁷¹.

Вследствие изменения электронной плотности заместитель, например, при А, влияет на энергию связи Q_{AB} и Q_{AK} , а отсюда и на E' . Для количественного учета этого влияния, возьмем опять вариацию по А уравнения (1.6). Однако теперь через A_1 и A_2 обозначим не разные атомы, как выше, а один и тот же атом A_1 , но с разными внеиндексными заместителями. Очевидно результат варирирования передается опять формулами (3.4) и (3.5) и прежней словесной формулировкой, в которой, однако, слова «В случае замещения атома А» следует, согласно новому определению, заменить словами: «В случае изменения заместителя при атоме А». О степени влияния заместителя на Q_{AB} см. гл. 2.

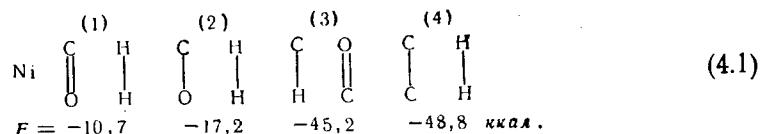
Формула (3.4) содержит принципиально важный результат: в катализических реакциях, в отличие от некатализических, влияние заместителей на скорость реакции и на E следует учитывать дважды — влияние на Q_{AB} и на Q_{AK} , причем оба эти влияния противоположны. Этим объясняются, в частности, казавшиеся противоречивыми результаты, что в гомологическом ряду скорость в некоторых случаях убывает (это происходит, когда $\delta Q_{AB} > \delta Q_{AK}$), в других случаях возрастает (когда $\delta Q_{AB} < \delta Q_{AK}$) и в третьих случаях не изменяется (когда $\delta Q_{AB} = \delta Q_{AK}$). Последний случай реализуется при дегидрогенизации первичных спиртов [(в работах Пальмера и Констебла, Борка и автора, Лютича и Брихта (на Cu) и особенно Богдановой, автора и Щегловой (литературу см. в¹), где ε для нормальных первичных спиртов от C_2 до C_9 оказалась постоянной (на окисном катализаторе)]. В случае дегидратации спиртов такой компенсации δQ_{AB} и δQ_{AK} уже не происходит и α -, β - и γ -замещение вносит каждое свой инкремент в ε (по работам Дозе и Кельберера на боксите, Борка и Толстопятовой на Al_2O_3 , автора, Толстопятовой и Стшижевского на W_2O_5), см.¹.

Скорость гидрирования олефинов на Pt падает по мере увеличения степени замещения водородов при двойной связи алкильными группами (правило Лебедева⁷²). С увеличением числа фенильных радикалов, замещающих алкильные радикалы при двойной связи в олефинах, скорость гидрирования над Pt понижается (Казанский и Татевосян⁷³).

Скорость гидрирования под давлением понижается в ряду бензол, моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексаметилбензолы над Ni на Al_2O_3 , но повышается над WS_2 (Лозовой^{74,75}). При гидрировании кетонов над Pt ветвление

цепи замедляет реакцию (Бавон⁷⁶). Когда в реакциях скорость при замещении понижается, это значит, что $\delta Q_{AB} > \delta Q_{AK}$.

Гидрирование моносахаридов. Мультиплетная теория оказалась полезной также при исследовании гидрирования моносахаридов⁷⁷. Из расчета E по табл. 1 здесь ожидается последовательность реакции, указанная ниже:



(1) — это гидрогенизация моносахарида в многоатомный спирт; (2) — восстановление гидроксильной группы; (3) — реакция Канниццаро — Тищенко — образование глюконовых кислот; (4) — гидрогенолиз связи $C-C$, например, образование глицерина из сорбита. Указанная последовательность действительно наблюдается⁷⁷ при повышении температуры (от 120 до 230°, 150—300 атм). Реакция (4) была исследована нами специально^{78, 79}.

Особенно интересно, что оказалось возможным⁷⁷ также передать влияние внеиндексных заместителей. Пусть, как и выше, в формуле (1.5) при атоме А имеется внеиндексный заместитель. Варьируя по А выражения для E' [уравнение (1.6)] и для u (см. гл. 1), а также известное уравнение $\Delta F = -u - T\Delta S$, где F — свободная энергия и S — энтропия, получаем

$$\left. \begin{array}{l} \delta E' = \delta Q_{AK} - \delta Q_{AB} \\ \delta u = \delta Q_{AD} - \delta Q_{AB} \\ \delta \Delta F = -\delta u - T\delta \Delta S \end{array} \right\} \quad (4.2)$$

Из системы уравнений (4.2) следует, что

$$\delta E' = -\delta \Delta F - (T\delta \Delta S - \delta Q_{AD} + \delta Q_{AK}) \quad (4.3)$$

Для конденсированных (т. е. твердых и жидких) систем $\delta \Delta S$ мало, и разность $\delta Q_{AD} - \delta Q_{AK}$ тоже мала по сравнению с $\delta \Delta F$. Таким образом, из мультиплетной теории в данном случае получается, что

$$\varepsilon E' \approx -\delta \Delta F, \quad (4.4)$$

ТАБЛИЦА 8

Гидрогенолиз многоатомных спиртов по связи С — О

Реакция	$\delta E = -\delta \Delta F$, ккал
Гексит = метилпентит + H ₂ O	2,6
Пентит = метилэрритрит + H ₂ O	2,6
Эритрит = метилглицерин + H ₂ O	2,7
Эритрит = бутентриол-(1, 2, 4) + H ₂ O	-0,3
Глицерин = пропиленгликоль-(1, 2) + H ₂ O	2,1
Глицерин = пропиленгликоль-(1, 3) + H ₂ O	-1,3
Пропиленгликоль = <i>n</i> -пропиоловый спирт + H ₂ O	-1,6
Пропиленгликоль = изопропиоловый спирт + H ₂ O	2,5
Этиленгликоль = этиловый спирт + H ₂ O	-2,7

ТАБЛИЦА 9

Гидрогенолиз многоатомных спиртов по связи С—С

Реакция	$\delta E = -\Delta F$, ккал	Реакция	$\delta E = -\Delta F$, ккал
Гексит = 2 мол. глицерина	1,2	Метилэритрит = этиленгликоль + пропиленгликоль	0,6
Гексит = эритрит + этиленгликоль	0,4	Метилэритрит = этанол + глицерин	-0,6
Гексит = метанол + пентит	0,16	Метилэритрит = метанол + метилглицерин	-0,04
Метилпентит = глицерин + пропиленгликоль	0,7	Эритрит = 2 мол. этиленгликоля	1,2
Метилпентит = метилглицерин + этиленгликоль	0,5	Эритрит = глицерин + метанол	0,2
Метилпентит = метилэритрит + метанол	-1,06	Метилглицерин = этанол + этиленгликоль	-1,2
Пентит = этиленгликоль + глицерин	1,10	Метилглицерин = метанол + пропиленгликоль	0,2
Пентит = эритрит + метанол	-0,04	Глицерин = этиленгликоль + метанол	-0,04

т. е., что когда нет выделения газов (например, метана), то изменение энергетического барьера, вызванное замещением, $-\delta E'$, должно быть приблизительно равно ΔF . Величины ΔF можно оценить; на этом основании получены табл. 8 и 9. Величины δE этих таблиц нужно прибавить к E в (4.1). Сами E не симметричны с ΔF . В согласии с опытом табл. 8 и 9 показывают, в частности, что 1) связи С—С и С—О ведут себя различно в зависимости от их положения в молекуле; 2) легче всего разрывается связь С—С, находящаяся в середине молекулы многоатомного спирта; 3) легче разрывается связь С—О при первичных атомах углерода, чем при вторичных. Некоторые из этих закономерностей были известны ранее⁷⁷, но мультиплетная теория дала им объяснение.

Напряжение циклов. В различных циклопарафинах, согласно термохимическим расчетам²⁶, Q_{C-C} имеют следующие значения: в циклопропане 73,8; в циклобутане 76,4; в цикlopентане 81,7; в циклогексане 82,9 ккал. Величина $Q_{C_{Ar}-C_{Ar}} = 112,0$, а $Q_{C_{Ar}-C_{Alk}} = 95,2$ ккал. Леви и автор⁸⁰ рассчитали сравнительную легкость замыкания и размыкания углеродных циклов на Pt и на Pd, причем все результаты оказались в согласии с опытными данными Казанского и его сотрудников.

Недавно Лукина⁸¹ нашла очень интересный параллелизм между легкостью гидрирования циклопропановых углеводородов и их электронным строением. С точки зрения мультиплетной теории это означает, что электронное строение влияет на Q_{AB} разных связей в этих углеводородах, и притом сильнее на Q_{AB} , чем на Q_{AK} в уравнениях типа уравнения (1.6). Циклопропановое кольцо образует сопряженную систему с двойной связью, и мы, таким образом, подходим к вопросу о влиянии энергии сопряжения на скорость каталитических реакций.

Влияние энергии сопряжения. Исследование влияния энергии сопряжения σ на скорость каталитического гидрирования с позиций мультиплетной теории было произведено в работах⁸²⁻⁸⁵. С учетом энергии сопряжения σ уравнение (1.6) для гидрирования олефиновой связи будет:

$$E' = -Q_{C=C} - Q_{H-H} + Q_{C-K} + Q_{C-K} + 2Q_{H-K} - r\sigma. \quad (4.5)$$

Энергия сопряжения появляется из-за делокализации электронов вследствие взаимодействия облаков двух π-электронов; r — доля σ , остающаяся в

активном комплексе, $r \approx 1/2$, C_1 — атом углерода, при котором меняется заместитель. Варьируя уравнение (4.5), находим влияние на E природы заместителя:

$$\delta E = -\delta Q_{C_1=C} + \delta Q_{C-K} - r\delta\sigma. \quad (4.6)$$

Здесь $\delta Q_{C_1=C}$ и δQ_{C-K} — изменения индукционного и гиперконъюгационного эффектов, а $\delta\sigma$ — изменение энергии сопряжения при замещении.

Зависимость (4.6) имеет довольно сложный вид; чтобы найти влияние σ , нужно, очевидно, сравнивать соединения такой структуры, где бы $\delta Q_{C_1=C}$ и δQ_{C-K} , по возможности, не менялись. Из сказанного следует, что при прочих равных условиях исчезновение σ при реакции затрудняет гидрогенизацию. Аналогично, появление σ при дегидрогенизации должно ускорять последнюю.

Опыты показали⁸², что при гидрировании разных соединений в сравнимых условиях над Rh ($0,1$ — $2,5\%$ Rh на Al_2O_3) в растворе при 5 — 60° и 1 атм: 1) повышение σ реагирующего вещества снижает константу скорости реакции гидрирования k ; 2) при малых различиях σ сильнее проявляются индукционный (и гиперконъюгационный) эффекты и 3) природа растворителя не имеет решающего значения.

Найдено⁸² новое соотношение (напоминающее уравнение Гамметта):

$$\lg(k_2/k_1) = a(\sigma_1 - \sigma_2) + b, \quad (4.7)$$

где значки 1 и 2 относятся к двум разным веществам, обладающим разной σ ; a и b — константы. Графически результаты представлены на рис. 6. Было найдено⁸⁵, что свободный радикал a , α -дифенил- β -пикрил-гидразил гидрируется в этих условиях с трудом; это следует объяснить необходимостью преодолеть энергию сопряжения, придающую ему устойчивость. Нами была исследована кинетика дегидрогенизации ряда алкилароматических углеводородов (сводка, см.⁸⁶) и найдено, что в условиях,

Рис. 6. Связь энергии сопряжения с константой скорости гидрогенизации. 1 — цикlopентадиен и бензол; 2 — эйгенол и *cis*-изоэйгенол; 3 — дигидрофуран и фуран; 4 — цикlopентадиен; 5 — фуран и бензол; 6 — циклогексадиен-1,4 и бензол; 7 — циклогексадиен-1,3 и бензол; 8 — циклогексадиен-1,4 и циклогексадиен-1,3; 9 — дифенилметан и дифенил

когда этилбензол легко дает стирол, этилциклогексан почти не изменяется⁸⁷. Это находится в согласии со сказанным выше. С точки зрения появления σ понятно, почему для дегидрогенизации бутана и этилбензола требуются разные катализаторы⁸⁸.

Следует думать, что электронные представления современной органической химии, примеры применения которых рассмотрены выше, будут очень полезны для развития мультиплетной теории: они смогут объяснить, как меняются энергии связи, а последние может использовать мультиплетная теория.

5. Влияние природы катализатора

Выше было рассмотрено влияние изменения природы и строения молекул на катализ; в этой главе мы переходим к рассмотрению аналогичного влияния изменения природы активного центра катализатора, а

в следующей главе — его окружения, в соответствии со схемой послойного строения мультиплетного комплекса (см. рис. 3 в работе¹).

Автором была высказана мысль⁸⁹ о зависимости каталитических свойств элементов от их положения в системе Менделеева. Можно думать, что знание зависимости энергий связей элементов-органогенов Q_{AK} с разными элементами от их положения в периодической системе значительно продвинет нас в решении проблемы сознательного подбора катализаторов. Можно надеяться найти закономерности, облегчающие задачу подбора и снимающие осложнения, связанные с влияниями способа приготовления и т. п. Тогда, зная немногие Q_{AK} можно рассчитывать найти E для большего числа реакций по методу вулканообразных кривых.

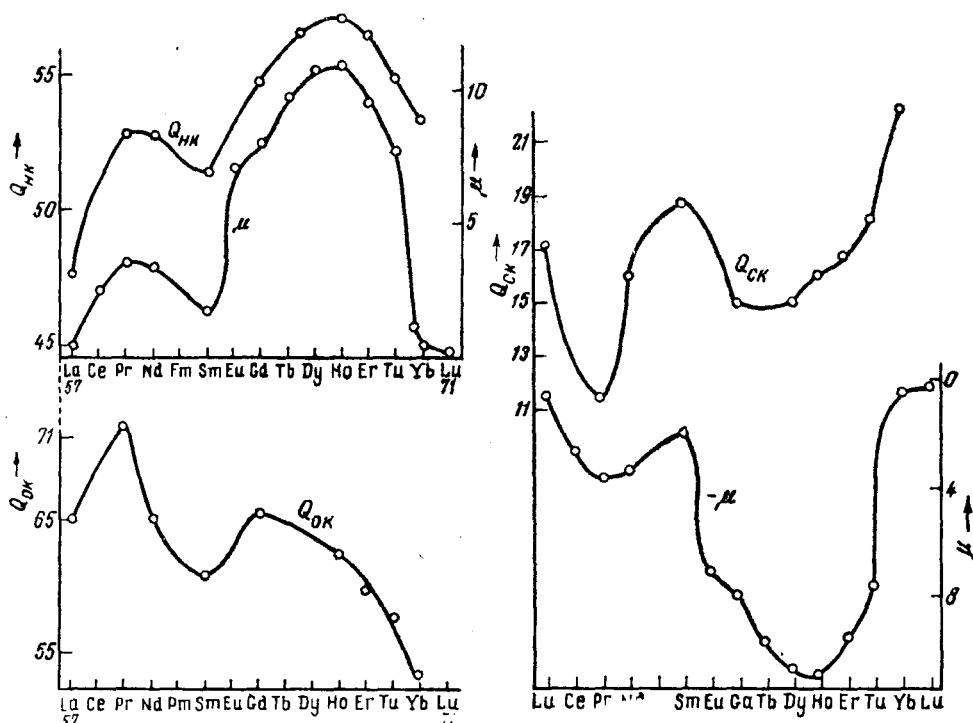


Рис. 7. Зависимость от атомного номера: энергии связи Q_{HK} , Q_{OK} и Q_{SK} в ккал и магнитного момента μ в магнетонах Бора редкоземельных элементов

Приведем здесь уже найденные нами закономерности в этой области.

1. Интересные результаты получились с редкими землями⁸. Для них Q_{AK} оказалась периодической функцией, связанной с магнитным моментом μ ионов окисей РЗЭ. Величины Q_{HK} и Q_{OK} изменяются симбатно μ , а Q_{OK} — антибатно (см. рис. 7). Величины ϵ для дегидрогенизации тетралина и спиртов, служащие для определения Q_{AK} по уравнениям (2.6) — (2.8), изменяются не периодически, а монотонно, лишь с колебаниями. Следовательно, Q_{AK} являются первичными величинами, а ϵ — вторичными, в которых периодические влияния взаимно компенсируются. Результат важен также для электронной теории, так как показывает, что внутренние 4f-электроны играют роль в катализе (так же, как они влияют и на другие химические свойства).

2. Энергия связи Q_{OK}^k кислорода реагирующей молекулы с окислом, определенная кинетическим методом, как функция атомного номера n , изменяется параллельно Q_{OMe}^T — энергии связи металла с кислородом в окисле,

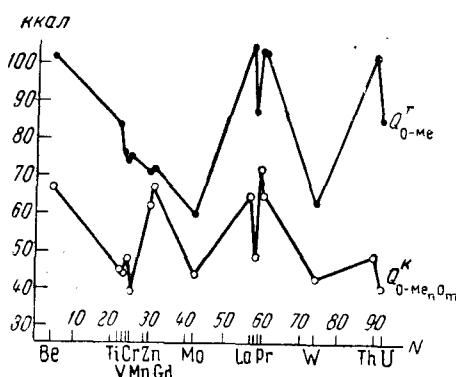


Рис. 8. Параллелизм между энергией связи кислорода с поверхностью окисного катализатора, $Q_{O-Me_n O_m}^k$ в ккал., найденной кинетическим методом, и энергией связи металла с кислородом в твердом окисле Q_{O-Me}^T , в ккал, определенной термохимически из теплоты образования этого окисла из элементов, как функция атомного номера

ензи и Трепнел⁹⁰. Найдены⁴⁴ Q_{NK} , Q_{CK} , Q_K (см. табл. 2) и $Q_{NK}=30,8$ ккал. Расчет, основанный на этих данных, показывает, что в отличие от Ni связь C=O должна гидрироваться на Zn раньше, чем связь C=C, и действительно Фрейдлин и Горшков⁹¹ подтвердили это на опыте в ряде случаев.

С помощью уравнений (2.6) — (2.8) удалось рассчитать⁹² заранее последовательность ε_1 для дегидрогенизации углеводородов на окислах металлов второй группы системы Менделеева из бывших известными энергиями активации дегидрогенизации спиртов ε_2 и дегидратации последних ε_3 . Из уравнений (2.6) — (2.8) следует, что

$$\varepsilon = \frac{2}{3}(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + Q_{OK} - 48,6. \quad (5.1)$$

При подстановке термохимических значений Q_{OK} расчет показал, что дублетная дегидрогенизация углеводородов невозможна на BeO или MgO, может идти с трудом на ZnO и вполне возможна на CdO. Опыты с циклогексаном, циклогексеном, бутиленом и этилбензолом подтвердили это ожидание теории^{92,93}.

С целью определения Q_{AK} изучались реакции на окислах V, Nb и Ta⁹⁴⁻⁹⁶ см. также⁹⁷ и на окислах и сульфидах Mo и W^{37,98}.

Уравнение (3.4), вытекающее из мультиплетной теории, объясняет обращение рядов в катализе при замене одного катализатора K_1 другим K_2 , — если с K_1 превалировал член δQ_{AK} , то с K_2 может превалировать δQ_{AB} , отчего $\delta E'$ в (3.4) изменит знак; этот вопрос рассмотрен в⁶⁹.

Там же⁶⁹ теоретически разобран вопрос об изменении активности в том случае, когда один из атомов активного центра будет замещен другим. Попытка определить величины Q_{AK} для смешанных катализаторов Cr_2O_3 — Fe_2O_3 была сделана в⁹⁹.

связи металла с кислородом в окисле, определенной термохимическим методом⁴² (см. рис. 8). Q_{OK}^k расположены ниже и немного иначе, чем Q_{OMe}^T из-за наличия сублимационного члена λ (ср. гл. 6). На рис. 8 по оси абсцисс отложен порядковый номер n элемента в таблице Менделеева. Отложенные по оси ординат Q_{OK}^k представляют собой соответствующие величины из табл. 2. Параллелизм между Q_{OK}^k и Q_{OMe}^T , во-первых, указывает на то, что Q_{OK}^k являются периодической функцией от атомного номера, так как Q_{OMe}^T — периодическая функция от n , а, во-вторых, подтверждает то, что при катализе на окислах молекулы адсорбируются преимущественно на атомах металла, а не кислорода (ср. гл. 1).

Было определено⁴⁴ ε для ряда реакций над ZnO, на возможность объединенного подхода к катализическим свойствам которой с точки зрения мультиплетной и электронных теорий указали Доуден, Мак-

ензи и Трепнел⁹⁰. Найдены⁴⁴ Q_{NK} , Q_{CK} , Q_K (см. табл. 2) и $Q_{NK}=30,8$ ккал.

расчет, основанный на этих данных, показывает, что в отличие от Ni связь C=O должна гидрироваться на Zn раньше, чем связь C=C, и действительно Фрейдлин и Горшков⁹¹ подтвердили это на опыте в ряде случаев.

С помощью уравнений (2.6) — (2.8) удалось рассчитать⁹² заранее последовательность ε_1 для дегидрогенизации углеводородов на окислах металлов второй группы системы Менделеева из бывших известными энергиями активации дегидрогенизации спиртов ε_2 и дегидратации последних ε_3 . Из уравнений (2.6) — (2.8) следует, что

$$\varepsilon = \frac{2}{3}(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + Q_{OK} - 48,6. \quad (5.1)$$

При подстановке термохимических значений Q_{OK} расчет показал, что дублетная дегидрогенизация углеводородов невозможна на BeO или MgO, может идти с трудом на ZnO и вполне возможна на CdO. Опыты с циклогексаном, циклогексеном, бутиленом и этилбензолом подтвердили это ожидание теории^{92,93}.

С целью определения Q_{AK} изучались реакции на окислах V, Nb и Ta⁹⁴⁻⁹⁶ см. также⁹⁷ и на окислах и сульфидах Mo и W^{37,98}.

Уравнение (3.4), вытекающее из мультиплетной теории, объясняет обращение рядов в катализе при замене одного катализатора K_1 другим K_2 , — если с K_1 превалировал член δQ_{AK} , то с K_2 может превалировать δQ_{AB} , отчего $\delta E'$ в (3.4) изменит знак; этот вопрос рассмотрен в⁶⁹.

Там же⁶⁹ теоретически разобран вопрос об изменении активности в том случае, когда один из атомов активного центра будет замещен другим. Попытка определить величины Q_{AK} для смешанных катализаторов Cr_2O_3 — Fe_2O_3 была сделана в⁹⁹.

Идеино близка к мультиплетной теории работа Жуи и Баласеаню¹⁰⁰; эти авторы, применив смешанные катализаторы, компоненты которых активировали как связи O—O и H—H (окисление), так и связи C—H и H—H (дегидрогенизация), смогли облегчить дегидрирование циклогексана и ароматизацию гептена-2 и гептана прибавлением к ним O₂.

6. Влияние окружения активного центра

Природа, число и расположение атомов катализатора, окружающих активный центр, влияют на его активность и избирательность. Внешне это проявляется во влиянии способа приготовления, старения, носителей и т. д., а также, в известных случаях — добавок.

Рассмотрим это влияние^{18,101}. Энергия связи Q_{A—K} атома A с атомом активного центра K₁ состоит из двух частей: из Q_{A—K}⁰ — энергии связи внутри решетки катализатора и из сублимационного члена λ_A — передающего все влияния соседних с активным центром атомов:

$$Q_{A—K} = Q_{A—K}^0 + \lambda_A. \quad (6.1)$$

Величина λ_A сама является сложной. В мультиплетной теории доказывается, что

$$\lambda_A = \alpha \lambda_K - \lambda_{A—K_1} + \lambda_{A—K_1, K} \quad (6.2)$$

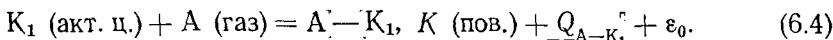
где λ_K — теплота сублимации, т. е. энергии удаления атома K (см. рис. 9) изнутри катализатора в газовую фазу, αλ_K — теплота сублимации атома

K₁ с поверхности (для гладкой поверхности по теореме Лапласа α = 1/2); λ_{A—K₁} — энергия связи атома A с атомом поверхности K₁, а λ_{A—K₁, K} — энергия связи активного комплекса A—K₁ с поверхностным атомом K.

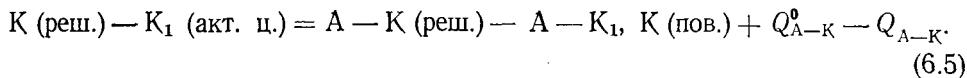
Приведем вкратце это доказательство¹⁰¹. Когда, пользуясь термохимическим методом, мы из стандартной теплоты образования соединения A—K рассчитываем энергию связи Q_{A—K}⁰, то это относится к процессу:



где ε₀ — энергия электронного возбуждения. Для расчета энергии притяжения атома A активным центром катализатора K₁, которую обозначим как энергию связи Q_{A—K}, мы должны рассматривать процесс, передаваемый термохимическим уравнением:



Рассмотрим, как перейти от уравнения (6.3) к уравнению (6.4). Вычитая из первого второе, получаем



Далее, по определению, имеем следующие термохимические уравнения:

$$K \text{ (реш.)} = K_1 \text{ (акт. ц.)} — \alpha \lambda_K, \quad (6.6)$$

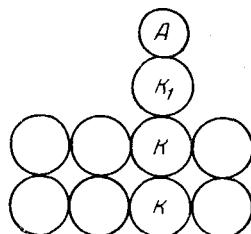
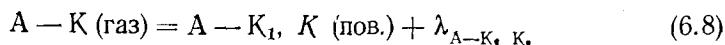
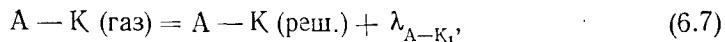


Рис. 9. Рисунок, поясняющий физический смысл отдельных членов в уравнении (6.2); подробнее — см. текст



Из уравнения (6.6) легко найти, что левая часть уравнения (6.5) равна $-\alpha\lambda_K$. Вычитая из уравнения (6.7) уравнение (6.8), получаем, что $A - K \text{ (реш.)} - A - K_1, K \text{ (пов.)} = -\lambda_{A-K_1} + \lambda_{A-K_1, K}$; результат подставляем в правую часть уравнения (6.5). Таким образом находим:

$$Q_{A-K} = Q_{A-K}^0 + \alpha\lambda_K - \lambda_{A-K_1} + \lambda_{A-K_1, K}. \quad (6.9)$$

Сравнивая между собой уравнения (6.1) и (6.9), мы приходим к уравнению (6.2).

Уравнение (6.2) показывает, что λ_K может быть как положительным (при $\alpha\lambda_K + \lambda_{A-K_1, K} > \lambda_{A-K_1}$), так и отрицательным (при $\alpha\lambda_K + \lambda_{A-K_1, K} < \lambda_{A-K_1}$). У Ленгмюра адсорбированная пленка кислорода испарялась с W в виде WO_3 до испарения O и тем более W, откуда $\lambda_W > \lambda_{O-W} > \lambda_{O-W, W}$. Это дает понятие о последовательности величин λ .

Когда $\lambda_{A-K_1, K}$ мало, может происходить движение мультиплетного комплекса по поверхности (сравн. 1).

Уравнения, аналогичные (6.2), находим и для связей B-K, C-K и D-K. Поэтому

$$\begin{aligned} Q_{AK} &= Q_{AK}^0 + \lambda_A \\ Q_{BK} &= Q_{BK}^0 + \lambda_B \\ \vdots &\vdots \\ q &= q^0 + \lambda \end{aligned} \quad (6.10)$$

т. е. адсорбционный потенциал q (который для хорошего катализатора согласно принципу энергетического соответствия должен быть близок к $s/2$, сравн. рис. 2) состоит из двух частей: q^0 и λ . Дискуссия между Рогинским¹⁰², считавшим, что для активности катализатора в основном важно пересыщение, и Боресковым¹⁰³, считающим, что при одинаковой величине поверхности важна только химическая природа поверхности, сводится к сравнительной оценке q^0 и λ : по Борескову преобладает q^0 , а по Рогинскому — λ . Микрошероховатость может не влиять на удельную катализическую активность в частных случаях (например, для спекшихся катализаторов), и тогда $\lambda \approx \text{const}$, но это не может быть верным вообще, так как известно, что способ приготовления влияет на избирательность катализа.

Если, в данной реакции, λ для катализатора одного способа приготовления меньше, чем для другого, то адсорбционный потенциал первого катализатора будет меньше, чем второго, $q_1 < q_2$.

Из условия (1.14) следует, что если $q_1 < s/2$ и если $\Delta\lambda$ — изменение λ при переходе от второго к первому катализатору, то скорость возрастает, когда

$$\Delta\lambda < s - 2q_1, \quad (6.11)$$

являясь максимальной при $\Delta\lambda = s/2 - q_1$.

Когда на поверхности имеется набор активных центров с разными $\Delta\lambda$, но таких, что самый большой адсорбционный потенциал не превышает $s/2$, т. е. $q_1 + \Delta\lambda \leq s/2$, тогда увеличение адсорбционного потенциала повышает E и, следовательно, — скорость реакции. Это находится в согласии с взглядами Тейлора¹⁰⁴. Однако дальнейшее усиление адсорбции и, следовательно, увеличение адсорбционного потенциала уже

уменьшают E' и замедляют катализ, в отличие от взглядов Тейлора. Таким образом, катализ осуществляется на активных центрах с некоторым средним адсорбционным потенциалом. Возможно, что в некоторых случаях максимумы на кривых промотирования обязаны такому влиянию $\Delta\lambda$.

Как указывает Захтлер¹⁰⁵, работа выхода, Вольта-потенциал, фотоэлектрическая эмиссия, эмиссионная микроскопия, электропроводность пленок, магнитные свойства малых частиц и ИК-спектры говорят о том, что хемосорбционная связь между металлом и адсорбатом очень похожа на объемную, силы связи различаются не более чем на 10%. При хемосорбции атом металла частично теряет металлические свойства; отсюда — изменения электропроводности и намагничивания. Связь металл — металл частично разрывается и образуется связь с адсорбатом; отсюда — легкая подвижность металла. Можно видеть, что все это близко к выводам мультиплетной теории.

Впервые рис. 3 был наполнен конкретным содержанием в работе¹⁰⁶ для катализаторов Cr_2O_3 , приготовленных семью способами. Для них снимались дифференциальные термограммы и дебаеграммы и определялись ϵ для дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. Были получены вулканообразные кривые, и из ϵ , по уравнениям (2.5) и (1.11), определены q . В согласии с теорией, наблюденные максимальные изменения q ($\Delta q = 30 \text{ ккал/моль}$) меньше, чем $\lambda_K/2 = 70 \text{ ккал/моль}$ для Cr_2O_3 .

Си Сяу-фан и Ву Юе¹⁰⁷ применили метод вулканообразных кривых к дегидратации этилового спирта над Al_2O_3 восьми способов приготовления. Определялись константы скорости реакции ϵ , E и q (см. рис. 10, где Q_{AB} взяты по системе²³, а цифры при энергетических барьерах обозначают номера катализаторов). Можно видеть, что генезис сильно влияет на адсорбционный потенциал, изменения которого лежат в пределах $25 \text{ ккал} < \lambda_K/2$ для Al_2O_3 .

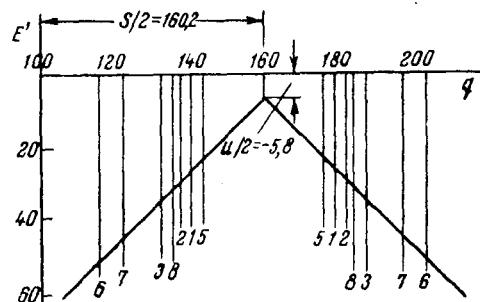


Рис. 10. Вулканообразная кривая дегидратации этилового спирта на окиси алюминия разного способа приготовления, адсорбционные потенциалы q в ккал, и высота энергетических барьеров — E' , ккал. Цифры при секущих — номера катализаторов. По¹⁰⁷

ТАБЛИЦА 10

Влияние генезиса на Q_{AK} , ккал

Катализатор Cr_2O_3	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}
Из $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	60,8	17,1	45,2
Из $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ на асбесте	57,7	23,1	35,1
Из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, осажденный содой	54,7	19,3	71,8
Из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, осажденный содой на асбесте	60,7	20,2	44,9
Из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, осажденный аммиаком	60,9	22,7	51,8

Что касается до Q_{HK} , Q_{CK} и Q_{OK} то, в согласии с теорией, они заметно зависят от способа приготовления. Для Cr_2O_3 это показывает табл. 10 (из работы³⁰, дается в сокращенном виде). Различная предварительная газовая обработка окиси хрома тоже влияет на энергию связей^{108, 109} (см. также³⁹).

В последнее время появились голландские работы, в которых получаются вулканообразные кривые. Фаренфорт, Ван Рейен и Захтлер¹⁰ провели комплексное кинетическое, ИК-спектроскопическое, калориметрическое и масс-спектрометрическое исследования разложения муравьиной кислоты на различных металлах. Авторы приходят к выводу, что реакция протекает через промежуточное образование адсорбционного комплекса типа поверх-

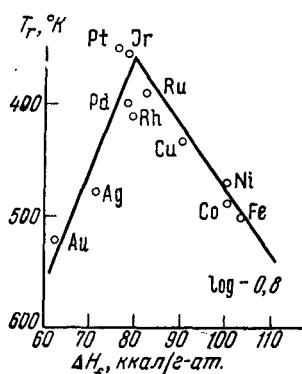


Рис. 11. Вулканообразная кривая для разложения муравьиной кислоты на разных металлах;
— ΔH_f — теплота образования формиата металла,
 T_r — температура достижения 15% превращений. По¹¹⁰

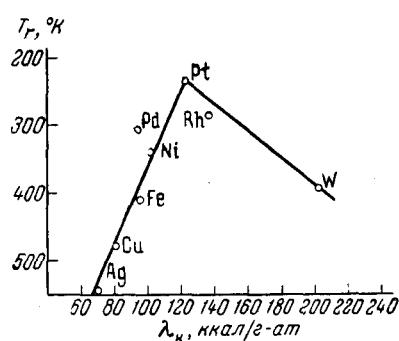


Рис. 12. Вулканообразная кривая для реакции обмена аммиака с дейтерием; λ — теплота сублимации металла в ккал/г·ат, T_r — температура заданной степени превращения. По¹¹³

ностного формиата никеля. Путем сопоставления теплоты образования формиата соответствующего металла $-\Delta H_f$ с температурой T_r' , при которой достигается фиксированная глубина превращения r ($\log r = -0,8$), авторы получили ломаную прямую, «подобную вулканообразным кривым Баландина» (рис. 11). Наиболее активен катализатор, наполовину покрытый адсорбционным комплексом. Исследованная авторами реакция отличается от исследованных нами. Однако характерно, что в случае окислов избирательность одинакова в отношении разложения спиртов и разложения муравьиной кислоты (Марс, рис. 1 в¹¹¹). В докладе на Парижском конгрессе по катализу Захтлер и Фаренфорт¹¹² приводят дополнительные данные о вулканообразных кривых и указывают, что подобное соотношение между катализитической активностью и устойчивостью промежуточного комплекса было «качественно предсказано Баландиным».

Схайт, Ван Рейен и Захтлер¹¹³ рассчитали вулканообразные кривые еще для других реакций по данным ряда авторов: дейтерообмена NH_3 (рис. 12, ¹¹⁴), гидрирования этилена (рис. 13, ^{115, 116}) и гидрирования ацетона (рис. 14 ¹¹⁷). По оси ординат откладывается T_r , а по оси абсцисс — теплота сублимации металла λ_K . Последняя меняется параллельно с $q = Q_{AK} + Q_{BK} \dots$, в которые λ_K входит как составная часть согласно уравнениям (6.1) и (6.2). Еще Зелинский и автор¹¹⁸ указали на параллелизм между температурой плавления металлов (или λ_K согласно правилу Трутона) и ε дегидрогенизации на них циклических углеводородов. Что касается T_r , то она обратна ε или E с поправкой на усложняющие множители, отчего вулканообразные кривые на рис. 12—14 получаются несимметричными.

Однако изменения одного λ_K для объяснения недостаточно — в q входят еще члены Q_{AK}^0 , $Q_{BK}^0 \dots$, и действительно, графики подобной вулканообразной формы получаются¹¹³, если для тех же реакций откладывать T_r ,

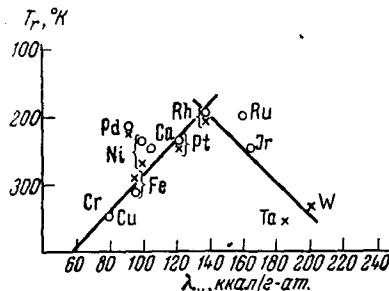


Рис. 13. Вулканообразная кривая для гидрогенизации этилена; λ — теплота сублимации металла, ккал/г·ат. T_r — температура заданной степени превращения. По¹¹³ и¹¹⁵

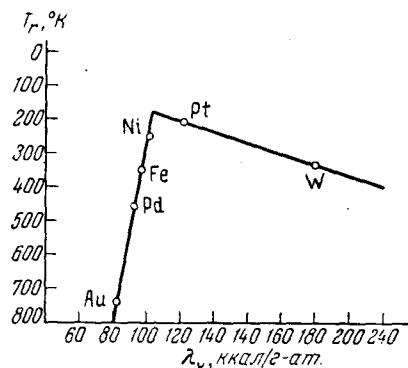


Рис. 14. Вулканообразная кривая для гидрогенизации ацетона; λ — теплота сублимации металла, ккал/г·ат, T_r — температура заданной степени превращения. По¹¹³ и¹¹⁷

как функцию теплоты образования окисла соответствующего металла Q_{OMe}^1 или $Q_f(MeO)$ в обозначениях статьи¹¹³. Рис. 8 говорит о параллелизме между Q_{OMe}^1 и Q_{OK}^1 , а рис. 7 — о возможности существования и для переходных металлов параллелизма между Q_{OK} и Q_{HK} (осложняемого факторами генезиса катализаторов). Но Q_{HK} преобладает в q для индексов всех трех реакций, указанных выше. Этим можно объяснить наблюдаемые соотношения.

Замечательно, что в работах^{110, 112, 113} существованию вулканообразных кривых дается новое количественное экспериментальное подтверждение*.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Усп. химии, **31**, 1265 (1962).
2. А. А. Толстопятова, Вестн. МГУ, **3**, 47 (1951).
3. W. A. Pliskin, R. P. Eischen, Ztschr. phys. Chem. (BRD), **24**, 11 (1960).
4. А. А. Баландин, ЖХХ, **12**, 337 (1942).
5. Ж. де Бур, Катализ, Труды I Межд. конгр. ИЛ, М., 1960, стр. 533.
6. А. А. Баландин, ЖРХО, **62**, 703 (1930).
7. А. А. Баландин, Ztschr. phys. Chem., **B3**, 167 (1929).
8. M. Polanyi, Ztschr. Elektroch., **35**, 561 (1929).
9. London, Там же, **35**, 552 (1929).
10. M. Polanyi, J. Soc. Chem. Ind., **54**, 123 (1935).
11. М. И. Темкин, ЖФХ, **31**, 3 (1957).
12. А. А. Баландин, Усп. химии, **4**, 1004 (1935).
13. А. А. Баландин, ЖХХ, **16**, 793 (1946).
14. Н. Н. Семенов, О некоторых вопросах хим. кинетики, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 196.
15. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теор. абс. скор. реакц., ИЛ, М., 1948.
16. A. Shergan, H. Euring, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2661 (1932).
17. G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota, Sci. Pap. Inst. Ph. Ch. Res. Tokyo, **29**, 223 (1936).
18. А. А. Баландин, ДАН **63**, 535 (1948).

* Следует указать на две более поздние работы, которые уже не могли быть включены в настоящую статью и которые представляют интерес с точки зрения развивающихся в ней взглядов^{119, 120}.

19. А. А. Баландин, ЖФХ, **31**, 745 (1957).
20. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, Пробл. хим. и кат., **10**, 344 (1960).
21. В. Х. Матюшенко, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2253.
22. D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., **23**, 203 (1955).
23. А. А. Баландин, ДАН, **104**, 98 (1956).
24. T. L. Cottrell, The Strengths of Chem. Bonds, 2nd Edit. Butterworth, L., 1958.
25. В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **26**, 861 (1957).
26. Г. И. Леви, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 157.
27. F. D. Rossini и др. Select Val. of Chem. Thermodyn. Prop. Bur. of Stand., Washington, 1952.
28. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, ДАН, **94**, 49 (1954).
29. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонтов, ДАН, **103**, 601 (1955).
30. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, ЖФХ, **30**, 1367, 1636 (1956).
31. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, ЖФХ, **32**, 1832 (1958).
32. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, Пробл. хим. и кат., **10**, 351 (1960).
33. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, К. А. Дулицкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1716.
34. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, В. Х. Матюшенко, Там же, **1960**, 787.
35. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. Стижевский, ДАН, **134**, 625 (1960).
36. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, ДАН, **138**, 1365 (1961).
37. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, В. Х. Матюшенко, Ю. И. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 582.
38. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, И. Р. Коненко, Там же, **1961**, 214.
39. А. А. Толстопятова, И. Р. Коненко, А. А. Баландин, Кин. и кат., **3**, 103 (1962).
40. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, З. Дудзик, Там же, **2**, 273 (1961).
41. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, З. Дудзик, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 616.
42. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, В. А. Наумов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 423.
43. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Наумов, ДАН, **148**, 825 (1963).
44. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, Л. А. Матюшенко, Изв. АН СССР, Сер. хим. **1964**, 258.
45. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, ЖФХ, **34**, 872 (1960).
46. А. А. Баландин, Н. А. Соколова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 398.
47. А. А. Баландин, Вестник МГУ, **1957**, № 4, 137.
48. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, ДАН, **113**, 335 (1957).
49. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, ЖФХ, **33**, 828 (1959).
50. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, ЖФХ, **33**, 2045 (1959).
51. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, Сб. Кин. и кат., Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 153.
52. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, Там же, стр. 159.
53. А. А. Баландин, Сб. Водр. хим. кин., катал. и реакц. сп., Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 461.
54. А. А. Баландин, А. Н. Титова, Уч. зап. МГУ, **2**, 229 (1934).
55. П. Сабатье, Катал. в орг. хим. ГХТИ, Л., 1932.
56. А. А. Баландин, В. В. Патрикесов, ЖОХ, **11**, 225 (1941).
57. А. А. Баландин, Г. И. Леви, Е. Л. Броуде, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 614.
58. Й. Полинг, Природа хим. связи, ГХИ, М., 1947.
59. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ДАН, **100**, 917 (1955).
60. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ЖОХ, **26**, 1146 (1956).
61. З. В. Тиль, Автореф. кандид. дисс. Гос. унив., Саратов, 1957.
62. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, **113**, 585 (1957).
63. А. А. Баландин, Н. В. Никифорова, Л. Х. Фрейдлин, ДАН, **112**, 649 (1957).
64. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 443.
65. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова, Там же, **1958**, 133.
66. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова, Там же, **1959**, 1177.
67. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова, ЖФХ, **33**, 2485 (1959).
68. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, В. С. Розина, П. З. Сорокин, Г. А. Ворошилов, **33**, 1983 (1960).
69. А. А. Баландин, ДАН, **97**, 667 (1954).
70. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 624.
71. В. Лангенбек, Органич. катализаторы, ИЛ, М., 1961.
72. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Л., 1938, стр. 281.
73. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосаян, ЖОХ, **9**, 2256 (1939).

74. А. В. Лозовой, Гидрогенизация топлива в СССР, Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
75. А. В. Лозовой, С. А. Сенявин, Сб. стат. общ. хим. II. АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 1035.
76. G. Vauop, В кн. V. Grignard. Tr. de chim. org. T. 11, f. II, Masson, P., 1936, стр. 928.
77. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, 117, 84 (1957).
78. С. В. Чепиго, А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, А. П. Сергеев, Хим. наука и пром., 2, 416 (1957).
79. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, Ю. Маматов. Узб хим. журн., № 3, 64 (1962).
80. А. А. Леви, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1497.
81. М. Ю. Луккина, Усп. химии, 31, 901 (1962).
82. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, ДАН, 123, 83 (1958).
83. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, В. В. Патрикеев, ЖХХ, 31, 1416 (1961).
84. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, В. В. Патрикеев, ЖХХ, 31, 1876 (1961).
85. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, В. В. Патрикеев, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 361.
86. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, 133, 841 (1960).
87. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, 133, 841 (1960).
88. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 21.
89. А. А. Баландин. Усп. химии, 13, 365 (1944).
90. D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Trapnell. Pr. Roy. Soc., London, A237, 245 (1956).
91. Л. Х. Фрейдлин, В. И. Горшков, Actes II Congr. Intern. Catal. Technip. Р. 1961, стр. 1009.
92. А. А. Баландин, В. А. Ферапонтов, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1751.
93. В. А. Ферапонтов, А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 414.
94. А. А. Баландин, Н. П. Соколова, Там же, 1959, 940.
95. А. А. Баландин, Н. П. Соколова, Ю. П. Симанов, Там же, 1961, 415.
96. А. А. Баландин, Н. П. Соколова, Там же, 1961, 1543.
97. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Н. П. Соколова, И. И. Захарычева, Там же, 1961, 1549.
98. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, Там же, 1959, 1889.
99. А. А. Баландин, А. И. Кукина, Д. П. Шишова. ЖФХ, 32, 882 (1958).
100. М. Jouy, J. C. Balaseanu, Actes II Congr. Int. Catal. Technip. Р. 1961, стр. 645.
101. А. А. Баландин, Сб. Пов. хим. соед. и их роль в явл. адс., МГУ, М., 1957, стр. 277.
102. С. З. Рогинский, ЖПХ, 17, 3 (1944).
103. Г. К. Боресков, Пробл. хим. и катал., 6, 404 (1949).
104. H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 30, 145, (1926).
105. W. M. H. Sachtler, Shokubai, 3, 214 (1961).
106. А. А. Баландин, А. И. Кукина, ДАН, 64, 65 (1948).
107. Си Сяу-фан, Ву Юе, Пробл. хим. и катал., 10, 329 (1960).
108. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, ЖФХ, 34, 1336 (1960).
109. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, А. А. Сликин, ДАН 134, 117 (1960).
110. J. Fahnenfort, L. L. van Reeuwijk, W. M. H. Sachtler, Сб. Mechan. of Heter. Catal. Ed. J. H. de Boer, Elsevier, Amst, 1960, стр. 23.
111. P. Mars, Там же, стр. 49.
112. W. M. H. Sachtler, J. Fahnenfort, Actes II Congr. Int. Catal. Technip. Р., 1961, стр. 831.
113. G. C. A. Schuit, L. L. van Reeuwijk, W. M. H. Sachtler, Там же, стр. 893.
114. C. Kemball, Proc. Roy. Soc. (London), A214, 413 (1952).
115. G. C. A. Schuit, L. L. van Reeuwijk, Adv. in Catal., 10, 242 (1958).
116. O. Beek, Rev. Mod. Phys., 17, 61 (1945).
117. C. T. H. Stoddart, C. Kemball. J. Coll. Sci., 11, 532 (1956).
118. Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. физ.-мат. наук, [7], 1929, 29.
119. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, Укр. хим. журн. 29, 667 (1963).
120. А. А. Толстопятова, В. А. Наумов, А. А. Баландин, ЖФХ, 1964, № 6.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
и МГУ им. М. В. Ломоносова