

УДК 541.128.13

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛ АЗОТА И КИСЛОРОДА

Панов Г. И.

Проведен анализ данных по активации молекулярного азота на металлах и нитридах металлов в сопоставлении с ранее найденными закономерностями активации кислорода на оксидных катализаторах. Сходство механизмов изотопного обмена O_2 и N_2 позволяет с единой точки зрения рассмотреть вопросы прогнозирования каталитического действия в отношении реакций с участием этих молекул.

Библиография — 92 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1632
II. Изотопный обмен кислорода и реакции глубокого окисления	1634
III. Нитриды как катализаторы синтеза аммиака	1636
IV. Кинетика и механизм изотопного обмена азота	1638
V. Молекулярная форма адсорбированного азота	1641
VI. Темпера́тура адсорбции азота и энергия активации изотопного обмена N_2	1644
VII. Зависимость каталитической активности в реакциях изотопного обмена от теплоты адсорбции азота и кислорода	1646
VIII. Оценка скорости синтеза аммиака по данным изотопного обмена N_2	1647
IX. Устойчивость нитридов. Термодинамические оценки	1649
X. Сопоставление экспериментальных и расчетных скоростей синтеза аммиака	1650

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию реакционной способности кислорода посвящено большое число работ. Результаты этих исследований обобщены в ряде обзоров, в том числе в недавно вышедшей работе [1], посвященной вопросам каталитической активации кислорода. Активация азота изучена значительно слабее, хотя этот вопрос является не менее интересным и важным как в научном, так и в практическом отношении.

Рассматривая проблему активации азота, прежде всего следует учитывать исключительно высокую энергию связи в молекуле N_2 , которая превосходит энергию практических всех других химических связей. Это обстоятельство создает две трудности. Первая из них — термодинамические ограничения, так как все другие связи, которые может образовать азот, не способны возместить затраты энергии на разрыв исходной связи азот — азот. Вследствие этого круг термодинамически «разрешенных» реакций, в которые может быть вовлечена молекула азота, очень узок. Если исключить металлы, то водород является практически единственным веществом, с которым молекулярный азот вступает в реакцию (с образованием аммиака), хотя протекание этой реакции осложнено условиями равновесия. Отсутствие широкого набора реакций является главной причиной недостаточной изученности химических свойств молекулы азота.

Вторая трудность носит кинетический характер и обусловлена необходимостью активации столь прочной связи; это можно объяснить в рамках концепции энергетической компенсации, сформулированной в работе [2]. При химических превращениях происходит разрыв связей в исходных соединениях, что делает необходимым преодоление по пути реакции определенного энергетического барьера E , который в пределе может достигать суммы энергии разываемых связей ΣD_i . Однако в действительности столь высокие значения E не имеют места, так как при движении по пути реакции часть энергии, требуемой для разрыва старых связей, компенсируется энергией, освобождающейся при одновременном обра-

Таблица 1

Характеристики молекул азота и кислорода

Молекула	D , кДж/моль	I , кДж/моль	A , кДж/моль
N_2	942	1500	-352
O_2	494	1163	42

зовании новых связей. Полнота компенсации является решающим фактором, определяющим скорость химической реакции.

Именно это явление и раскрывает сущность катализитического действия. Катализатор, входя в состав активированных комплексов основных стадий, увеличивает степень компенсации η

$$\eta = \frac{\sum D_i - E}{\sum D_i}$$

и, таким образом, снижает энергию активации реакции [2]. Ясно, что чем большими энергиями связей оперирует реакция, тем более совершенным должен быть катализатор с точки зрения энергетической компенсации, чтобы обеспечить одну и ту же скорость реакции. Так, например, при диссоциативной адсорбции молекулы A_2 энергия активации адсорбции будет представлять собой нескомпенсированную часть энергии диссоциации $D(A_2)$:

$$E = (1 - \eta) D(A_2)$$

Отсюда следует, что при равных значениях η энергия активации адсорбции азота будет почти в два раза больше, чем кислорода, ввиду соответствующего различия в величинах $D(N_2)$ и $D(O_2)$ (табл. 1). Этим, вероятно, и объясняется тот факт, что катализаторы, способные активировать азот, исчисляются единицами, тогда как в реакциях с участием молекуллярного кислорода катализитические свойства проявляет широкий круг разнообразных химических веществ [3].

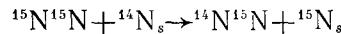
Активация молекул в ходе взаимодействия обычно обусловлена разрыванием связи за счет переноса электронов в том или другом направлении. Однако с этой точки зрения положение орбиталей в молекуле азота весьма неблагоприятно. Энергия высшей занятой орбитали составляет —15,3 эВ, что соответствует исключительно высокому потенциалу ионизации молекулы азота (1500 кДж/моль). С другой стороны, молекула азота обладает высоко расположенной первой вакантной орбиталью, перенос электрона на которую оказывается также энергетически невыгодным, поскольку требует затраты 352 кДж/моль [4]. Таким образом, N_2 трудно перевести в реакционноспособное состояние как путем передачи, так и путем отнятия электронов от этой молекулы.

В табл. 1 сопоставлены значения энергии диссоциации (D), потенциалов ионизации (I) и сродства к электрону (A) для молекул N_2 и O_2 [5].

Особенно важное значение активация азота имеет в отношении реакции синтеза аммиака. Ввиду большого практического интереса синтез аммиака относится к числу немногих реакций, которые на протяжении длительного времени привлекают пристальное внимание ученых. Вряд ли можно назвать другую реакцию, в которой было бы испытано такое большое количество различных катализаторов.

Однако, если говорить собственно об активации азота, то синтез аммиака едва ли может рассматриваться как исчерпывающая тестовая реакция. Во-первых, здесь необходима активация не только азота, но и водорода. Во-вторых, как показано далее, некоторые катализаторы, способные переводить молекулу азота в реакционноспособное состояние, неустойчивы в присутствии H_2 , хотя для понимания закономерностей активации азота их исследование весьма важно.

С этой точки зрения особое место занимает метод изотопного обмена, который позволяет исследовать активацию молекул данного сорта в «чистом» виде, без внесения в систему каких-либо дополнительных компонентов. В применении к двухатомному газу этот метод предполагает исследование двух независимых реакций, протекающих в условиях адсорбционного равновесия — гетерообмена, т. е. перераспределения изотопов между поверхностью (*s*) и газовой фазой:



и гомомолекулярного обмена, т. е. перераспределения изотопов между молекулами газовой фазы:



При этом возникает важный вопрос, а именно, является ли активация азота в отношении этих простейших реакций представительной в отношении других реакций, и прежде всего, реакции синтеза аммиака. Уже первая работа Тейлора [6], выполненная в 1939 г., обнаружила наличие качественной связи — оказалось, что изотопный обмен и синтез аммиака протекают в одном и том же интервале температур. Последующие исследования многократно подтвердили, что каталитическая активность в реакциях изотопного обмена и синтеза аммиака всегда изменяется симметрично [7, 8]. Метод изотопного обмена весьма мало привлекался для изучения активации азота и использовался главным образом для выяснения механизма синтеза аммиака. В связи с этим подавляющее большинство опубликованных работ выполнено с использованием железа или промотированных железных катализаторов, которые являются наиболее активными и по своей практической ценности далеко превосходят все другие катализаторы.

Недостаточным количеством систематических исследований, вероятно, можно объяснить отсутствие обобщающих работ по изотопному обмену азота, за исключением краткой сводки данных в [8, 9]. В значительной мере это, по-видимому, связано также с невысокой надежностью результатов, особенно полученных при исследовании металлов. Последнее прежде всего обусловлено тем, что металлические катализаторы как при проведении реакции синтеза аммиака, так и, особенно, изотопного обмена очень чувствительны к полноте предварительного восстановления и к присутствию кислородсодержащих ядов [10—12].

Помимо Fe, в изотопном обмене N₂ исследованы каталитические свойства следующих металлов: Cr, Co, Ni, Cu [7], Mo [13—15], Ru [16, 17], Ta [18], W [6, 14, 19], Re [14, 20], Os [21]. Многие из работ носят качественный характер, позволяющий судить лишь о температурной области, в которой наблюдался обмен. Достоверные данные, которые могут быть приведены к сопоставимым условиям, на наш взгляд, получены лишь в нескольких сравнительно недавних работах и ограничены двумя металлами, Fe [10, 17, 22] и Ru [17].

Более надежные данные по изотопному обмену N₂ получены на нитридах металлов. Помимо Mo₂N, изученного ранее [22], в последнее время в этой реакции исследован довольно широкий круг нитридов, включающий нитриды Li, Si, щелочноземельных, редкоземельных металлов и урана. В отличие от металлов, на нитридах облегчается задача получения надежных результатов, так как эти катализаторы оказались малочувствительными к присутствию кислородсодержащих ядов [23—25].

Таким образом, в настоящее время имеется достаточно большой экспериментальный материал, который мы попытаемся проанализировать далее с целью сопоставления с теми закономерностями, которые установлены для активации O₂ на оксидах.

II. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА И РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Широкие исследования по активации молекулярного кислорода на оксидах металлов методом изотопного обмена выполнены в работах [1, 26—30]. Эти работы сыграли определяющую роль в установлении

закономерностей в реакциях глубокого окисления. Были выведены строгие кинетические уравнения для перераспределения изотопов при одновременном протекании гетерообмена и гомообмена [31—33], что дало значительный толчок для дальнейшего развития метода.

В зависимости от числа атомов кислорода поверхности, принимающих участие в акте обмена, в системе $M - O_2$ возможен обмен трех типов: 1) без участия кислорода поверхности, 2) с участием одного и 3) с участием двух атомов кислорода поверхности. Анализ кинетических зависимостей дает возможность провести расчет скоростей обмена указанных типов (w_1, w_2, w_3), с которыми наблюдаемые скорости гетерообмена, w_r , и гомообмена, w_k , связаны следующим образом [31—33]:

$$w_r = w_2/2 + w_3 \quad (1)$$

$$w_k = w_1 + w_2 + w_3 \quad (2)$$

При тех или иных условиях на оксидах наблюдаются все три типа обмена, однако наибольший интерес для катализа представляет механизм обмена третьего типа, который является доминирующим (и зачастую единственным) в области повышенных температур, т. е. в области протекания окислительных реакций. Этот обмен лимитируется процессом равновесной диссоциативной адсорбции-десорбции кислорода, и его можно рассматривать как результат обратимой диссоциации поверхностного слоя оксида. В соответствии с соотношениями (1) и (2), при третьем типе обмена наблюдается равенство $w_r = w_k$.

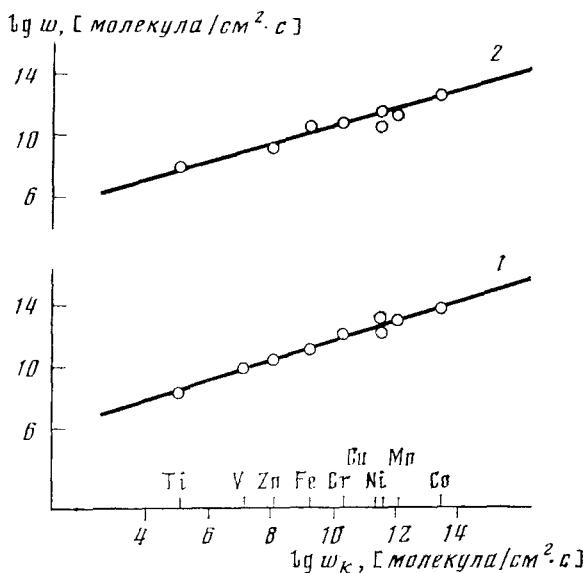


Рис. 1. Сопоставление скорости реакций окисления водорода (1) и метана (2) со скоростью изотопного обмена кислорода w_k на оксидах [34]

Сопоставление катализитических свойств широкого ряда оксидов в отношении изотопного обмена O_2 и реакций глубокого окисления показало наличие симбатной зависимости, представленной на рис. 1. Эта зависимость имеет общий характер и наблюдается при окислении не только водорода и метана, но также CO , NH_3 , ацетилена, бензола и других веществ [34]. Дальнейшие исследования позволили установить сущность этой зависимости. Она заключается в том, что лимитирующая стадия во всех случаях имеет единую природу и так же, как при протекании изотопного обмена, связана с отрывом кислорода от поверхности катализатора [35]. Хотя скорости окисления разных веществ могут сильно различаться, тем не менее всегда наблюдается единая закономерность: энергия активации реакции тем меньше, а скорость тем больше, чем

меньше теплота адсорбции кислорода $q(O_2)$ на поверхности катализатора:

$$E = E_0 + \alpha q(O_2) \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что некоторая доля α теплоты адсорбции входит в величину энергии активации глубокого окисления E . Эта закономерность справедлива для окислительных реакций и на других типах катализаторов, в частности на карбидах металлов [36].

Прочность связи кислорода с поверхностью катализатора играет важную роль также и в реакциях парциального окисления [3, 37].

Зависимость энергии активации изотопного обмена $E(O_2)$ от $q(O_2)$ является еще более непосредственной, чем для окислительных реакций. Как видно из рис. 2, для оксидов, характеризующихся третьим типом обмена, соблюдается равенство $E(O_2) = q(O_2)$, что делает метод изотопного обмена особенно эффективным для исследования реакционной способности поверхностного кислорода, так как позволяет получить количественную характеристику теплоты адсорбции O_2 .

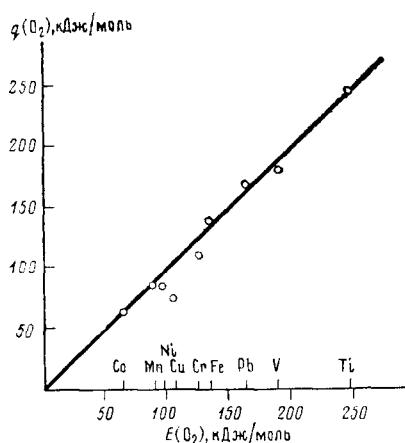


Рис. 2

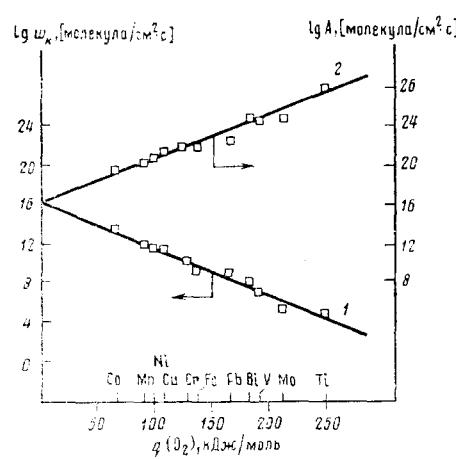


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между энергией активации изотопного обмена и теплотой адсорбции кислорода на оксидах металлов [28]

Рис. 3. Зависимость от теплоты адсорбции кислорода скорости (1) и предэкспоненциального множителя (2) для реакции изотопного обмена O_2 на оксидах при 573 К и давлении 1,33 кПа

Зависимость скорости и предэкспоненциального множителя для реакции изотопного обмена от теплоты адсорбции кислорода приведена на рис. 3 (по данным [38, 39]).

Найденные закономерности позволяют на основе данных изотопного обмена кислорода предсказать катализитические свойства оксидов в реакциях глубокого окисления и делают весьма интересной попытку установить аналогичную взаимосвязь между изотопным обменом азота и реакцией синтеза аммиака.

III. НИТРИДЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА

Попытки использовать нитриды металлов в качестве катализаторов синтеза аммиака предпринимались уже в конце прошлого века [40]. В ранних работах не уделялось должного внимания фазовому и химическому составу образцов после опытов, и каталитическую активность обычно приписывали металлу [41]. Дальнейшие исследования показали, что в условиях синтеза аммиака некоторые металлы превращаются в нитриды, из которых нитрид урана оказался высокоактивным катализатором [42]. Именно на нитриде урана, а также на металлическом осмии

Таблица 2

Синтез аммиака на нитридах металлов при 673 К

Катализатор	$s, \text{ м}^2/\text{г}$	$p, \text{ кПа}$	[NH ₃], об. %	$10^{-10} \cdot \omega, \text{ молекула}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$	Ссылки
BN *	—	98	—	—	[43]
Ti ₂ N	0,21	98	$6,6 \cdot 10^{-4}$	6,2	[43]
TiN	0,44	98	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,9	[43]
VN	0,32	2250	$1 \cdot 10^{-3}$	0,3	[44]
Cr ₂ N	0,1	98	$2,8 \cdot 10^{-3}$	5,5	[43]
CrN	0,06	98	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	[43]
FeN **	—	98	—	—	[45]
Ge ₃ N ₄ **	—	98	—	—	[43]
ZrN	0,08	98	$5,3 \cdot 10^{-4}$	13	[43]
NbN	0,06	98	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,9	[43]
Mo ₂ N	13,5	20	—	0,8	[46]
Mo ₂ N	2,7	98	$1,2 \cdot 10^{-2}$	8,9	[43]
Mo ₂ N ***	5,0	98	$5,4 \cdot 10^{-2}$	150	[22]
HfN	0,06	98	$2,0 \cdot 10^{-4}$	8,9	[43]
UN _x	—	9600	2,5	920****	[42]
α -U ₂ N ₃	4,1	2940	$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,9	[47]
Fe *****	10,5	98	$1,85 \cdot 10^{-1}$	67	[48]

Обозначения: s — удельная поверхность, p — давление стехиометрической смеси, [NH₃] — концентрация аммиака, ω — скорость синтеза аммиака.

* Не активен.

** Разлагается.

*** При 748 К.

**** Приближенная оценка.

***** Дважды промотированный железный катализатор.

Габеру впервые удалось получить высокие выходы аммиака, которые не оставляли более сомнений в перспективности каталитического метода синтеза NH₃.

Начиная с 60-х годов возрос интерес к нитридам как к катализаторам синтеза аммиака. Это было связано также с проблемой применимости представлений о механизме синтеза, сложившихся главным образом при исследовании железных катализаторов, к катализаторам других классов. Основная информация о каталитических свойствах нитридов в реакции синтеза NH₃, начиная с 1960 г., представлена в табл. 2. Здесь же для сопоставления приведены данные для дважды промотированного железного катализатора. Видно, что подавляющее большинство исследованных нитридов относится к нитридам переходных металлов. Интерес к нитридам этого класса связан с тем, что переходные металлы и их соединения обычно проявляют повышенную каталитическую активность в реакциях окислительно-восстановительного типа [49, 50].

Реакция синтеза аммиака является обратимой и в значительной мере тормозится аммиаком. Это затрудняет сравнение активности разных катализаторов. Для качественного сопоставления зачастую необходимо иметь данные о величинах скоростей при одинаковой температуре, давлении и концентрации NH₃ на выходе из реактора [51]. Для исследованных нитридов такое сопоставление во многих случаях невозможно из-за больших различий в концентрации NH₃. Тем не менее качественно ясно, что все нитриды, представленные в табл. 2, в том числе и нитриды переходных металлов, за исключением UN_x, обладают низкой каталитической активностью. Самый активный из них, Mo₂N, исследованию которого посвящено наибольшее число работ (в том числе и работа [52], где впервые отмечена общность механизмов синтеза аммиака на Mo₂N и на железном катализаторе), значительно уступает промотированному железу.

Обращает на себя внимание большое расхождение в скоростях синтеза аммиака на нитриде урана. Образец α -U₂N₃, исследованный в работе [47], оказался на несколько порядков менее активным, чем образец UN_x, исследованный Габером [42]. Аналогичные расхождения были получены и при исследовании изотопного обмена N₂ [53]. Образец α -U₂N₃, приготовленный прямым взаимодействием металла с азотом при 972 К,

также оказался на 4—5 порядков менее активным, чем образец состава $UN_{1.70}$, приготовленный в более мягких условиях путем азотирования гидрида, предварительно полученного из металла. Термодинамическая адсорбция азота на этих образцах различается на 120 кДж/моль. Столь сильная зависимость адсорбционных и катализитических свойств нитрида урана от химического состава при близкой кристаллической структуре является весьма необычной, и для ее объяснения необходимы дополнительные исследования.

В последнее время внимание исследователей привлекли так называемые ионные нитриды, образуемые электроположительными элементами I, II и III групп периодической системы [54]. Эти элементы обладают повышенной реакционной способностью по отношению к азоту. Особенно интересен литий, который является единственным элементом, энергично реагирующим с N_2 уже при комнатной температуре с образованием фазы Li_3N .

Некоторые щелочноземельные металлы (Сa, Sr, Ba) при взаимодействии с азотом способны образовывать, помимо нитридов M_3N_2 , и другие устойчивые соединения — субнитриды (M_2N) и пернитриды (M_3N_4 , MN_2), обладающие рядом интересных свойств. В субнитридах частично сохраняется связь между атомами металла, о чем свидетельствует металлический характер их электропроводности [55, 56], что сближает их с металлоподобными нитридами d -элементов. Для пернитридов, наоборот, характерно наличие связи N—N, благодаря чему гидролиз этих соединений приводит к частичному выделению гидразина помимо NH_3 . Возможность получения гидразина таким путем, вероятно, послужила стимулом для ряда исследований физико-химических свойств азотсодержащих соединений щелочноземельных элементов [57—59].

Возможность образования разнообразных химических соединений с азотом дает основание полагать, что нитриды этого класса могут представлять собой интересные объекты с точки зрения активации молекулярного азота. Их исследование шло в двух направлениях: 1) изучение активации молекулярного азота и его состояния на поверхности методом изотопного обмена [24, 25, 60—63]; 2) изучение синтеза аммиака как реакции, для которой активация азота является лимитирующим этапом [25, 53, 61].

Эти исследования открывают возможность выяснить, насколько общий характер имеют те закономерности, которые установлены на оксидах в отношении молекулярного кислорода и окислительных реакций, и применимы ли они к другим реакциям и системам.

При дальнейшем анализе, помимо ионных нитридов, мы будем рассматривать также катализаторы на основе Fe [22], Ru [17] и Mo_2N [22], для которых имеются достаточно надежные данные, касающиеся как изотопного обмена N_2 , так и синтеза NH_3 . Из числа катализаторов на основе Fe и Ru ограничимся наиболее простыми системами — металлическими железом и рутением без промотирующих добавок.

IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА АЗОТА

Под нитридами металлов I, II и III групп периодической системы чаще всего понимают стехиометрические соединения состава M_3N , M_3N_2 и MN соответственно [54, 64]. Однако детальные исследования показали, что такие соединения в ряде случаев вообще не могут быть получены [65]. Как видно из табл. 3, стехиометрия нитридов действительно не во всех случаях соответствует составу, который можно ожидать, исходя из классических представлений. Более того, некоторые из этих нитридов (нитриды стронция, бария и урана приблизительного состава $UN_{1.70}$) вообще имеют переменный химический состав, который замстным образом обратимо изменяется в зависимости от условий [53, 60].

Отметим основные моменты, которые вытекают из исследований кинетики и механизма изотопного обмена азота (табл. 3). В общем случае на нитридах наблюдаются все три возможных типа обмена. Однако, как

Таблица 3

Кинетические характеристики изотопного обмена азота (573 К, 52 Па)

Катализатор	Кристаллическая структура		x_3	$x_{\text{обм}}$	n	$E(N_2)$, кДж/моль	$\lg w_k$, [моль/кула/см ² .с]	$\lg A$	Ссылки
	Тип решетки	a , Å							
Li ₃ N	кубическая	5,50	1,0	x_v	0,4	175	6,9	23,0	[66]
Cu ₃ N *	кубическая	3,815	—	—	—	—	—	—	[66]
MgN _{0,6} **	ГЦК	9,9525	—	—	—	—	—	—	[25]
CaN _{0,5}	анти-Mn ₂ O ₃	11,463	0,6	0,7	0,7	130	8,0	20,0	[25]
SrN _{0,5}	—	—	0,8	60	0,8	55	11,4	16,3	[66]
BaN _{0,8}	—	—	0,7	50	0,7	50	11,3	15,9	[60, 62]
LaN	NaCl	5,288	~0,4	0,5	—	—	—	—	[25]
CeN	NaCl	5,021	1,0	3,0	0,5	130	8,0	19,8	[24]
PrN	NaCl	5,151	~0,4	0,5	—	—	—	—	[61]
ErN	NaCl	4,84	~0,4	0,3	—	—	—	—	[61]
α -U ₂ N ₃	Mn ₂ O ₃	10,644	1,0	x_v	0,5	225	4,4	24,9	[63]
UN _{1,70}	CaF ₂	5,30	0,9	x_v	0,5	105	10,0	19,9	[53]
Mo ₂ N	—	—	1,0	x_v	0,5	155	6,3	20,8	[22]
Fe	—	—	1,0	—	0,5	130	9,4	21,2	[22]
Ru	—	—	—	—	0,7	125	7,6	19,0	[17]

Обозначения: x_v — количество азота в образце катализатора, A — предэкспоненциальный множитель.

* Разлагается.

** Не активен до 973 К.

и в случае оксидов, чаще всего преобладает обмен по механизму третьего типа (его доля $\chi = w_3/w_k$ равна, либо близка к 1). Следовательно, обмен главным образом осуществляется за счет обратимой диссоциации поверхностного слоя нитрида. Исключение составляют нитриды лантана, празеодима и эрбия, которые обладают очень низкой каталической активностью и подробно не изучались.

Такая же закономерность наблюдается и для металлических катализаторов. Изотопный обмен на Fe протекает только по третьему типу [22]. Детальный анализ кинетики обмена на Ru не проводили, однако близость скоростей гетеро- и гомообмена свидетельствует о том, что и в этом случае также преобладает обмен третьего типа [17].

Для многих нитридов, особенно нитридов переменного химического состава, характерна высокая подвижность атомов азота в кристаллической решетке. Так, для нитридов Sr и Ba [60] количество азота, принимающего участие в обмене, $x_{\text{обм}}$, при 550 К составляет 50–60 поверхностных монослоев. Это означает, что «перемешивание» азота на глубину нескольких десятков монослоев осуществляется быстрее, чем обмен между поверхностью и газовой фазой. В случае нитрида UN_{1,70} [53] при этой температуре в обмене принимает участие весь азот твердой фазы ($x_{\text{обм}} = x_v$). Высокая скорость самодиффузии азота не позволяет судить об однородности или неоднородности поверхности, поскольку быстрое перемешивание в любом случае приводит к тому, что азот на всех участках поверхности приобретает равную вероятность обменяться с газовой фазой. Однако сам факт быстрого перемешивания указывает на то, что неоднородность, если она имеет место, едва ли может быть резко выраженной. Это подтверждается опытами по десорбции азота с поверхности нитрида бария, результаты которых представлены на рис. 4 [62]. Наблюдаются весьма слабая зависимость скорости десорбции от количества удаленного азо-

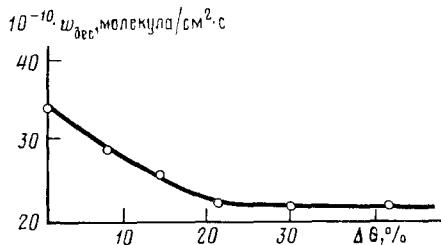


Рис. 4. Зависимость скорости десорбции азота при 593К от количества азота, удаленного с поверхности BaN_{0,62} (% монослоя)

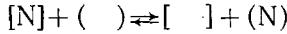
та, а после снятия 20% азота поверхностного монослоя дальнейшее его удаление вообще не приводит к замедлению десорбции. Это связано с тем, что благодаря высокой скорости диффузии изменение степени поверхностного покрытия компенсируется миграцией азота из объема $\text{BaN}_{0.62}$.

Согласно [67], самодиффузия с высокой скоростью протекает и в адсорбированном слое азота на поверхности промотированного железного катализатора. Для оксидов подвижность кислорода менее характерна. Однако и среди них встречаются катализаторы (MoO_3 , V_2O_5), в которых перемешивание протекает во всем объеме, хотя и в области значительно более высоких температур [28].

Рассмотрим вопрос о кинетическом порядке реакции обмена азота n . Для кислорода на оксидах, для которых характерен третий тип обмена, порядок реакции, как правило, близок к 0,5 [68]. Из табл. 3 видно, что эта закономерность сохраняется и для азота. Объяснение такой зависимости от давления дали авторы [68], исходя из предположения, что лимитирующей стадией реакции обмена третьего типа является обратимая диссоциативная адсорбция азота



с образованием прочно связанной $[\text{N}]$ и слабо связанной (N) поверхностных форм. Эти формы находятся в равновесии благодаря быстрому переходу:



Так как изотопный обмен осуществляется в условиях адсорбционного равновесия, то скорость обмена w_3 может быть выражена как скорость адсорбции или десорбции и, согласно (4), описывается выражением

$$w_3 = k_a p (1 - \theta_1) (1 - \theta_2) = k_d \theta_1 \theta_2 \quad (5)$$

где p — давление азота; k_a и k_d — константы скорости адсорбции и десорбции соответственно.

В предположении о лэнгмюровской адсорбции при большой степени покрытия поверхности прочно связанной формой ($\theta_1 \approx 1$) и малой степени покрытия слабо связанной формой ($\theta_2 \ll 1$) из уравнения (5) следует

$$w_3 = \frac{k_a}{b_1^{0.5}} p^{0.5}$$

где b_1 — адсорбционный коэффициент для прочно связанной формы. Такая зависимость скорости реакции от давления азота соответствует экспериментально наблюдаемому порядку реакции обмена по механизму третьего типа.

Подобное объяснение дано и в работе [69], где предполагается, что обмен протекает через следующие стадии:



Если стадия (6) является медленной, это также приведет к порядку реакции 0,5 при условии, что $\theta[\text{N}_2] \ll 1$, а $\theta[\text{N}] \approx 1$. Однако предположение о том, что молекулярная адсорбция является лимитирующей, едва ли может быть справедливым.

Более высокие порядки, наблюдающиеся на некоторых нитридах, а также на металлическом рутении, вероятно объясняются дополнительными вкладами механизмов первого и второго типов.

Таким образом, наблюдается глубокая аналогия между механизмами обмена N_2 и O_2 . Однако специфика N_2 накладывает на его обмен и ряд особенностей, которые проявляются главным образом в области пониженных температур. В частности, это относится к так называемому низкотемпературному обмену.

Известно, что большинство оксидов, предварительно подвергнутых вакуумной обработке при 673—873 К, после охлаждения способны с

высокой скоростью вести гомомолекулярный обмен по механизму первого типа. Этот обмен, протекающий с очень малой энергией активации, обусловлен наличием анионных вакансий на поверхности и наблюдается при понижении температуры вплоть до температуры жидкого азота. Механизм низкотемпературного обмена, вероятно, состоит в перераспределении связей в четырехатомном комплексе, состоящем из двух адсорбированных двухатомных молекул [1]. Кислород в молекулярной форме на поверхности оксидов находится в очень малом количестве и его, как правило, не удается экспериментально обнаружить.

В случае нитридов образование анионных вакансий в результате удаления азота при высокотемпературной вакуумной обработке не приводит к низкотемпературному обмену. Не удается его наблюдать и на металлических катализаторах [70]. По-видимому, это является следствием значительно большей стабильности молекулы N_2 по сравнению с O_2 , что делает невозможным перераспределение связей между атомами азота в области низких температур.

Вероятно, этим обусловлена и другая особенность нитридов. Некоторые из них, а именно Sr_2N и $BaN_{0.62}$, при пониженной температуре способны связывать значительное количество азота в молекулярной форме [62], состояние которого мы рассмотрим в следующей главе.

V. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМА АДСОРБИРОВАННОГО АЗОТА

Сопоставление скоростей отдельных стадий со скоростью каталитического процесса в целом является эффективным методом изучения механизма реакций, который особенно широко используется при исследовании окислительных процессов [71]. Гомомолекулярный обмен азота включает следующие стадии: адсорбция; поверхностные процессы, приводящие к перераспределению изотопов; десорбция.

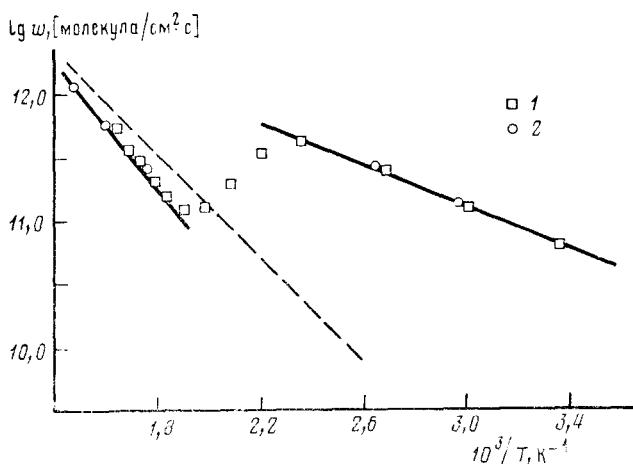


Рис. 5. Температурная зависимость скорости десорбции (1), гетерообмена (2) и гомообмена (пунктирная прямая) азота на нитриде бария [62]

Исследование изотопного обмена проводят в условиях адсорбционного равновесия, когда скорости стадий адсорбции и десорбции равны. Соотношение между скоростью обратимой адсорбции (десорбции) и скоростью поверхностных процессов является одним из факторов, определяющих механизм реакции. Именно сопоставление скорости десорбции со скоростью изотопного обмена позволило установить интересную особенность нитридов Sr и Ba в отношении молекулярного азота [62].

На рис. 5 представлена температурная зависимость скорости десорбции азота с поверхности $BaN_{0.62}$. Скорость десорбции соответствует равновесной степени покрытия поверхности при температуре опыта и давлении азота 52 Па, т. е. измерена при том же состоянии поверхности, что

и скорость обмена. Можно выделить три области, в которых эта зависимость носит различный характер: высокотемпературную (525—608 K), где скорость десорбции совпадает со скоростью гетерообмена; низкотемпературную (300—425 K), где десорбция протекает на 1—2 порядка быстрее гомообмена; и переходную, в которой скорость возрастает с понижением температуры. Такой вид зависимости объясняется тем, что помимо атомарной формы азота, с участием которой протекает обмен в области повышенных температур, при понижении температуры на поверхности появляется слабо связанная форма N_2 , которая и определяет характер десорбции и обмена в этой области.

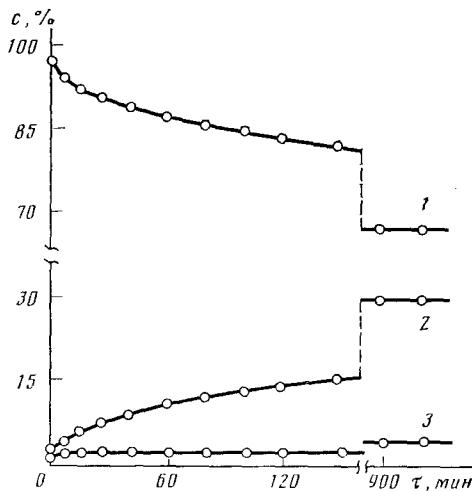


Рис. 6

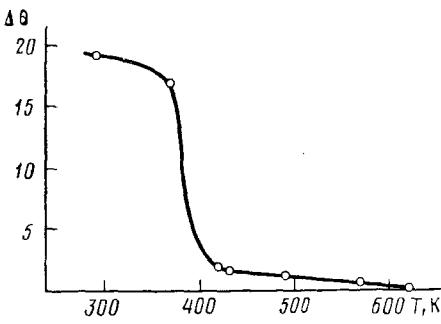


Рис. 7

Рис. 6. Изменение концентрации с изотопными разновидностями молекул азота в газовой фазе в зависимости от времени обмена на $BaN_{0.62}$ (333 K, 52 Па): 1 — $^{15}N^{15}N$, 2 — $^{14}N^{14}N$, 3 — $^{14}N^{15}N$

Рис. 7. Изменение содержания азота ($\Delta\theta$, число монослоев) в Sr_2N с изменением температуры при давлении 52 Па

Для выяснения природы слабо связанной формы было проведено исследование гетерообмена азота на нитриде бария при 373 и 333 K [62]. Кинетика процесса при 333 K представлена на рис. 6. Наблюдается только изменение концентрации молекул $^{14}N^{14}N$ и $^{15}N^{15}N$, но практически не образуются смешанные молекулы $^{14}N^{15}N$. Отсюда следует, что в системе протекает только обратимый перенос молекул между поверхностью и газовой фазой, приводящий к гетерообмену, но не происходит перераспределения атомов между молекулами азота. Это свидетельствует о молекулярной природе низкотемпературной формы азота, а также о ее инертности в отношении гомообмена.

Аналогичная картина наблюдается и в случае нитрида стронция, где молекулярный азот может присутствовать в неожиданно большом количестве. На рис. 7 показано изменение содержания азота в образце Sr_2N в зависимости от температуры [72]. Видно, что в области 623—423 K содержание азота меняется сравнительно мало, а с дальнейшим понижением температуры происходит резкий скачок и N_2 поглощается в количестве, соответствующем 20 поверхностным монослоям, что составляет $\sim 13\%$ от первоначального содержания азота в образце. Как показали опыты по адсорбции смеси молекул $^{14}N^{14}N$ и $^{15}N^{15}N$, весь азот, поглощенный при температуре ниже 423 K, находится в молекулярной форме и может быть десорбирован в газовую фазу без изменения изотопного состава.

Возникает вопрос о том, в каком состоянии находятся связанные молекулы азота. Ясно, что в данном случае нельзя говорить о физиче-

ской адсорбции, которая наблюдается на многих металлах вблизи 100 К [73]. Очевидно, здесь речь идет о более глубоком химическом взаимодействии. Можно полагать, что в общем случае в ходе взаимодействия азот проходит все степени окисления от 0 до -3 . В предположении о протекании двухэлектронных переходов при этом должны образовываться промежуточные соединения, соответствующие формальным валентным состояниям N_2^0 , N_2^{2-} , N_2^{4-} , N^3- [72]. Молекула азота обладает существенной особенностью по сравнению с другими ненасыщенными соединениями: при разрыве тройной связи $\text{N}\equiv\text{N}$ большая часть энергии затрачивается на разрыв первой связи (527 кДж/моль); на разрыв второй связи расходуется 260 кДж/моль, и на разрыв третьей — лишь 159 кДж/моль. Это делает предпочтительным процесс многоэлектронного восстановления N_2 с переносом четырех или шести электронов на молекулу азота [75]. Действительно, взаимодействие с металлами обычно заканчивается полным разрывом связи $\text{N}\equiv\text{N}$ и образованием нитридов, которые можно рассматривать как производные аммиака.

Однако известно, что в некоторых случаях, главным образом для нитридов щелочноземельных металлов, взаимодействие с азотом может приводить к образованию пернитридов [76]. Необычность этих соединений заключается в том, что некоторая доля азота, входящего в их состав, сохраняет связь азот — азот, благодаря чему при гидролизе помимо NH_3 наблюдается выделение гидразина, что по мнению авторов [74] свидетельствует о том, что в пернитридах существует азот в виде иона N_2^{4-} .

К интересным результатам привели широкие исследования по поиску путей низкотемпературной активации азота на комплексах металлов в растворах [75, 77]. Вопреки существовавшим представлениям, оказалось, что комплексы, в которых N_2 входит в качестве лиганда в координационную сферу металла, представляют собой весьма распространенное явление. Более того, удалось найти каталитические системы на основе Ti [77] и Mo [75], которые способны осуществлять каталитическое связывание азота.

Однако во многих случаях молекулярный азот, входящий в состав координационных соединений, находится в неактивированном состоянии, и попытки вовлечь его в какую-либо химическую реакцию приводят к выделению свободного N_2 . Интересно выяснить, является ли реакционноспособным азот, поглощаемый в молекулярной форме нитридами стронция и бария. Выше уже отмечалось, что эта форма не обладает активностью в гомомолекулярном обмене. Она неспособна также взаимодействовать с водородом. Напуск в систему H_2 приводит к поглощению водорода и к вытеснению азота в молекулярной форме в газовую фазу без образования NH_3 даже в следовых количествах.

Распространенным способом проверки наличия реакционной способности азота в координационных соединениях является проведение реакции гидролиза. С помощью этой реакции были испытаны две серии образцов нитрида стронция: образцы серии A, содержащие молекулярный азот в количестве ~ 20 монослоев, и образцы серии B, получаемые из A после десорбции молекулярной формы [72]. При гидролизе использовали окислитель (ванадат аммония), который не способен вступать в реакцию с NH_3 , но легко реагирует с более сильными восстановителями, например с гидразином.

Как видно из табл. 4, в которой приведены усредненные результаты опытов, расходование окислителя практически полностью определяется наличием в образцах молекулярного азота. Если исходить из предположения, что непосредственным продуктом гидролиза является гидразин, то, как показывают расчеты, количество выделившегося N_2H_4 соответствует лишь половине азота, связанного в молекулярной форме. Это дает основание полагать, что гидрогенолизу подвергается производное не гидразина, а диимида, в котором сохраняется двойная связь $\text{N}=\text{N}$. Протонирование этого соединения должно приводить к образованию N_2H_2 , восстановительный эквивалент которого в два раза ниже, чем для N_2H_4 . При таком предположении наблюдаемый расход окислителя удов-

Таблица 4

Гидролиз нитрида стронция

Образцы	$10^6 [N_2]$, моль/г	$10^6 W_0$, моль/г	$10^6 W_B$, моль/г	
			N_2H_4	N_2H_2
Серия A	330	680	170	340
Серия B	~0	20	6	12

Обозначения: $[N_2]$ — содержание молекулярной формы азота в образце; W_0 — расход окислителя; W_B — содержание восстановителя в продуктах гидролиза в расчете на гидразин и динимида.

летворительно соответствует содержанию молекулярного азота в образцах.

Таким образом, молекулярная форма азота, обнаруженная на нитридах стронция и бария, хотя и недостаточно активирована, чтобы взаимодействовать с H_2 или принимать участие в гомомолекулярном обмене, способна переходить в связанное состояние в результате гидролиза нитридов. Можно полагать, что азот в этой форме представляет собой группу N_2^{2-} , аналогичную пероксидной группе O_2^{2-} в кислородсодержащих соединениях. Некоторые из таких кислородсодержащих соединений также разлагаются с выделением молекулярного кислорода без разрыва пероксидной связи [78].

Возможность образования производных динимида при взаимодействии металлокомплексов с азотом обсуждается в работе [75].

VI. ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ АЗОТА И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА N_2

При изотопном обмене кислорода на оксидах, протекающем по механизму третьего типа, величина энергии активации удовлетворительно совпадает с теплотой адсорбции кислорода [28]. Поскольку изотопный обмен азота также протекает по механизму третьего типа, интересно выяснить, сохраняется ли эта закономерность в отношении азота.

Для измерения теплот адсорбции азота на нитридах были использованы два метода [79]: калориметрический и кинетический изотопный метод, предложенный в работе [63]. Сущность последнего метода заключается в следующем. При измерении скоростей адсорбции $w_{адс}$ и десорбции $w_{дес}$ наблюдаемое изменение давления в газовой фазе определяется разностью между $w_{адс}$ и $w_{дес}$. Поэтому измерение скоростей обычно проводят либо в условиях адсорбционного равновесия, когда $w_{адс} = w_{дес}$ (метод изотопного обмена), либо, наоборот, вдали от равновесия, когда одна из этих величин пренебрежимо мала по сравнению с другой. В системе, где обмен осуществляется по третьему типу, с помощью изотопов можно разделить эти два процесса, организуя эксперимент таким образом, чтобы в начальный момент времени адсорбционный поток был представлен одним изотопом, а десорбционный — другим. В этом случае измерение адсорбции и десорбции можно проводить независимо при их одновременном протекании как в условиях равновесия, так и при некотором удалении от него. При фиксированном покрытии поверхности, меняя температуру, можно определить энергию активации адсорбции и десорбции, а следовательно и теплоту, которую мы обозначим $q_{кин}$ в отличие от величины $q_{кал}$, определяемой калориметрическим методом. Как видно из табл. 5, оба метода дают близкие результаты [79].

Сопоставление энергии активации изотопного обмена $E(N_2)$ с теплотой адсорбции азота (табл. 5) показало удовлетворительное совпадение их значений в случае нитридов стронция, церия и $\alpha\text{-}U_2N_3$. Однако для $BaN_{0,62}$ и $UN_{1,70}$ имеет место значительное расхождение, которое авторы [79] объясняют частичным связыванием азота объемными слоями.

Таблица 5

Теплота адсорбции и энергия активации изотопного обмена азота [79]

Нитрид	Sr ₂ N	BaN _{0,62}	CeN	UN _{1,70}	α -U ₃ N ₃
$q_{\text{кал}}$, кДж/моль	60	115	125	170	240
$q_{\text{кин}}$, кДж/моль	60	90—140	—	—	225
$E(N_2)$, кДж/моль	55	50	130	105	225

ми нитрида. Дело в том, что нитриды бария и урана состава UN_{1,70} способны легко менять свой химический состав с изменением условий. Так как при измерении теплоты адсорбции в начальный момент создается повышенное давление по сравнению с равновесным, то естественно ожидать, что при этом может происходить не только адсорбция азота на поверхности, но и перенос его с поверхности в объем, что соответствует протеканию двух процессов:

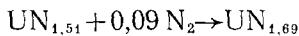


Здесь []_s и []_v — свободное место на поверхности и в объеме соответственно. В этом случае измеряемая теплота составляет

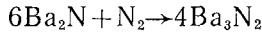
$$q_{\text{изм}} = \frac{n_s}{n} q_s + \frac{n_v}{n} q_v$$

где n_s и n_v — число молекул, перешедших из газовой фазы на поверхность и в объем соответственно; $n = n_s + n_v$. При $q_v > q_s$ это приведет к завышенному значению $q_{\text{изм}}$ по сравнению с теплотой адсорбции q_s . Аналогичным образом перераспределение азота между поверхностью и объемом приведет к искажению истинной величины теплоты адсорбции и при использовании кинетического метода.

В некоторых случаях процесс объемного связывания по уравнению (9) может оказаться доминирующим, как это, вероятно, имеет место в случае BaN_{0,62} и UN_{1,70}. На фазовой диаграмме нитрид урана UN_{1,70} располагается в области соединений переменного состава, ограниченной фазами U₂N₃ и UN₂. Теплота адсорбции азота на этом образце (170 кДж/моль) близка к теплоте реакции



которая составляет 185 кДж/моль [80]. Теплота адсорбции азота на нитриде бария (115 кДж/моль) также не сильно отличается от теплоты процесса



равной 140 кДж/моль [55].

Влияние объемных процессов отмечалось и при измерении теплот адсорбции кислорода на некоторых оксидах [81]. Однако ввиду того, что оксиды обладают весьма стабильным химическим составом и сравнительно невысокой подвижностью кислорода, это не вызывает существенных расхождений между значениями $E(O_2)$ и $q(O_2)$. Искажение получаемых значений теплоты адсорбции может иметь место и в случае металлических катализаторов вследствие протекания процессов растворения в приповерхностных слоях металла. Таким образом, следует иметь в виду, что измеряемая величина теплоты адсорбции не во всех случаях может характеризовать энергию связи поверхностных частиц, принимающих участие в катализическом процессе.

В отличие от теплоты адсорбции, энергию активации изотопного обмена измеряют в условиях адсорбционного равновесия. Поэтому здесь отсутствуют вторичные процессы, приводящие к завышенным значениям q . Действительно, как видно из табл. 5, расхождение (там, где оно имеет

место) наблюдается лишь в сторону превышения q над E . Мы склонны полагать, что энергия активации изотопного обмена соответствует действительной величине теплоты адсорбции. Для систем с подвижным химическим составом изотопный обмен, вероятно, является наиболее надежным методом ее определения.

VII. ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ОТ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ АЗОТА И КИСЛОРОДА

Как видно из табл. 3, скорость изотопного обмена азота на разных катализаторах различается на много порядков. Ее не удается связать с какими-либо физико-химическими характеристиками катализаторов. Как и в случае оксидов, можно полагать, что наибольший интерес с этой точки зрения должна представлять энергия связи поверхностного азота. Действительно, как видно из рис. 8, построенного по данным табл. 3, наблюдается отчетливая зависимость каталитической активности от теплоты адсорбции $q(N_2)$, в качестве которой принята величина $E(N_2)$.

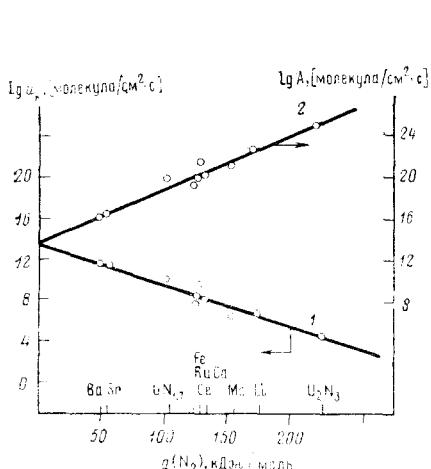


Рис. 8

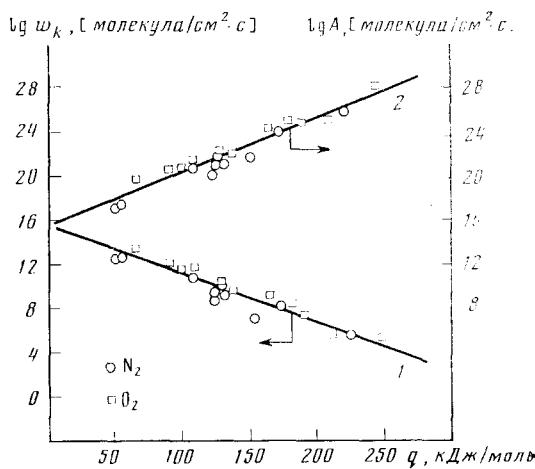


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость от теплоты адсорбции азота скорости (1) и предэкспоненциального множителя (2) изотопного обмена N_2 на нитридах и металлических железе и рутении (573 К, 52 Па)

Рис. 9. Зависимость от теплоты адсорбции скорости (1) и предэкспоненциального множителя (2) изотопного обмена азота и кислорода (573 К, 1,33 кПа)

Наибольшей активностью в изотопном обмене азота обладают нитриды стронция и бария, имеющие минимальную теплоту адсорбции, которая составляет ~ 50 кДж/моль. Скорость обмена азота на этих катализаторах на два порядка выше скорости обмена на Fe. Наименьшую активность проявляет α - U_2N_3 , на котором теплота адсорбции азота равна 225 кДж/моль. В целом увеличение теплоты адсорбции на 175 кДж/моль в рассматриваемом ряду нитридов и металлов приводит к уменьшению скорости обмена на 7 порядков. При этом наблюдается одновременное увеличение предэкспоненциального множителя, что соответствует наличию компенсационного эффекта.

Вероятно, на нитриде магния теплота адсорбции азота еще более высока, чем на α - U_2N_3 , вследствие чего этот образец не проявляет заметной активности вплоть до 973 К [25].

Сходная зависимость наблюдается и для изотопного обмена кислорода на оксидах, как следует из сопоставления рис. 8 и рис. 3. Более того, это сходство носит не только качественный, но и количественный характер, что хорошо видно из рис. 9, на котором одновременно представлены данные для изотопного обмена азота и изотопного обмена кислорода, приведенные к одинаковым условиям, в зависимости от соответствующих величин теплоты адсорбции. Совпадение зависимостей

является весьма неожиданным и означает, что химическая природа реагирующих молекул и химическая природа катализатора прежде всего важны в том отношении, в котором это сказывается на теплоте их взаимодействия. Если же теплоты равны, то скорость обмена оказывается приблизительно одинаковой, независимо от того, идет ли речь о молекулярном азоте или кислороде.

Близость энтропийных факторов, вероятно, объясняется близкими величинами энтропии свободных молекул азота и кислорода и одинаковым механизмом обмена. Труднее понять, почему равны значения энергии активации изотопного обмена азота и кислорода при одинаковом значении q , поскольку в случае N_2 в реакции на каждом этапе участвуют связи, энергия которых на 450 кДж/моль больше, чем в случае O_2 . Вероятно, единственное объяснение этого факта заключается в том, что при диссоциативной адсорбции как N_2 , так и O_2 происходит весьма полная компенсация энергии, необходимой для разрыва связей в этих молекулах, за счет энергии взаимодействия образующихся атомов с поверхностью. Иными словами, теплота адсорбции является главным вкладом в энергетический барьер равновесного процесса адсорбции-десорбции [82].

Можно отметить ряд фактов, показывающих аналогию между найденной закономерностью и энергетическими особенностями более сложных катализитических реакций. Так, в работе [83] именно теплота процесса использована в качестве характеристики реакционной способности окисляемых веществ, и ее применение позволило удовлетворительно описать закономерности реакций полного окисления.

Значительный интерес представляет вопрос о численном значении коэффициента α в уравнении (3), который показывает, какая доля теплоты адсорбции кислорода $q(O_2)$ входит в энергию активации окислительной реакции. Поскольку в разных реакциях отрыв кислорода происходит в составе различных активированных комплексов, то, казалось бы, коэффициент α должен меняться при изменении химической природы реагирующих молекул. Однако, как показал анализ большого числа окислительных реакций, величина α во всех случаях остается приблизительно постоянной и равной $\sim 0,5$ [83]. Этот коэффициент равен $\sim 0,5$ и для ряда других реакций, в том числе для реакции синтеза аммиака [85]. Аналогичное постоянство коэффициента α наблюдается и в реакциях изотопного обмена азота и кислорода, несмотря на различие химической природы молекул O_2 и N_2 , с той лишь разницей, что коэффициент α в обоих случаях равен 1 в силу равенства величин E и q .

В заключение, возвращаясь к совпадению зависимостей для азота и кислорода на рис. 9, следует отметить, что скорость обмена, помимо теплоты адсорбции, определяется также и долей активной поверхности. Следовательно, если поверхность рассмотренных катализаторов и обладает биографической неоднородностью, то эта неоднородность не может носить резко выраженный характер. В противном случае необходимо предполагать наличие некоторого универсального закона распределения активных центров поверхности по энергии для всех сопоставляемых нами катализаторов.

VIII. ОЦЕНКА СКОРОСТИ СИНТЕЗА АММИАКА ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА N_2

Вначале остановимся на вопросе о том, какие предсказания относительно реакции синтеза аммиака могут быть сделаны на основании данных по обмену азота. Мы отмечали, что в лимитирующих стадиях реакций окисления отрыв кислорода от поверхности катализатора происходит в составе различных активированных комплексов, которые, помимо кислорода, включают в себя некоторые фрагменты окисляемого вещества. Естественно, что при изотопном обмене такие комплексы не образуются. Поэтому, зная скорость обмена O_2 , можно предсказать лишь относительное изменение скорости окисления в некотором ряду катализаторов.

Таблица 5

Активность нитридов в реакции синтеза аммиака при давлении 98 кПа

Нитрид	T, K	[NH ₃], мол.-%	lg w, [молекула/см ² ·с]		Фазовый состав после опытов
			эксперимент	расчет	
Cu ₃ N	423	2,2	13,0	0,0	металл
Li ₃ N	673	0,03	11,3	12,0	гидрид
MgN _{0,6} *	873	—	—	—	нитрид
CaN _{0,5}	773	0,08	12,3	13,3	смешанная фаза
SrN _{0,5} *	873	—	—	—	смешанная фаза
BaN _{0,62}	573	0,32	13,8	14,5	гидрид
LaN	773	0,054	14,2	—	нитрид
CeN	673	0,26	11,4	11,5	нитрид
PrN	773	0,075	10,8	—	нитрид
NdN	773	0,054	10,3	—	нитрид
TbN	823	0,025	10,3	—	нитрид
HoN	773	0,030	10,8	—	нитрид
UN _{1,70}	623	0,24	11,6	12,9	нитрид
CA-1	673	0,27	11,8	—	—

* Не активен.

Реакция же синтеза аммиака в условиях, не слишком удаленных от равновесия, протекает по механизму Темкина — Пыжова, лимитирующей стадией которого является адсорбция азота, т. е. стадия, которая в «чистом виде» присутствует в изотопном обмене. В этом случае данные по обмену позволяют рассчитать не только относительные, но и абсолютные значения скоростей синтеза [22, 86].

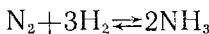
Уравнение для расчета скорости синтеза аммиака имеет следующий вид [22]:

$$w_c = w_k (p/p^* - 1) \quad (10)$$

где w_c — скорость синтеза аммиака, измеренная при парциальном давлении азота в реакционной смеси p ; p^* — летучесть адсорбированного на катализаторе азота в условиях реакции синтеза; w_k — скорость изотопного обмена N₂ при давлении азота, равном p^* . Значение p^* рассчитывается по уравнению

$$p^* = \frac{1}{K_p} \frac{p^2 (\text{NH}_3)}{p^3 (\text{H}_2)}$$

где $p(\text{NH}_3)$ и $p(\text{H}_2)$ — парциальные давления в реакционной смеси аммиака и водорода соответственно; K_p — константа равновесия реакции



Таким образом, как видно из уравнения (10), активность катализаторов в реакции синтеза аммиака должна быть пропорциональна их активности в изотопном обмене, измеренной в идентичных условиях.

Краткие данные об активности нитридов в синтезе NH₃ [25, 53, 61, 66] приведены в табл. 6. Здесь же для сравнения представлены результаты для промотированного железного катализатора CA-1 [61]. Видно, что нитрид Mg, инертный в изотопном обмене азота, не активен и в реакции синтеза аммиака. Лантаноиды, помимо церия, малоактивные в обмене, проявляют заметную активность в синтезе лишь в области температур вблизи 800 K, тогда как CeN и UN_{1,70} активны в обеих реакциях. Но уже качественное рассмотрение показывает, что в большинстве случаев, особенно на наиболее интересных нитридах Sr и Ba (где ожидаемая скорость синтеза должна быть на 2—3 порядка выше, чем на Fe), экспериментально измеренная скорость оказалась много ниже рассчитанной из данных изотопного обмена азота по уравнению (10) или даже близкой к нулю.

Расхождение может быть обусловлено двумя причинами: либо реакция протекает не по механизму Темкина — Пыжова, и допущения, полу-

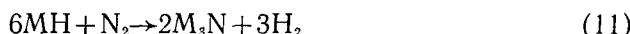
женные в основу расчета, неверны, либо в условиях синтеза осуществляются побочные процессы, приводящие к замедлению каталитической реакции. Дальнейшие исследования показали [66], что причина состоит не в изменении механизма, а в физико-химических особенностях нитридов, которые рассмотрены ниже.

IX. УСТОЙЧИВОСТЬ НИТРИДОВ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

При исследовании реакции синтеза аммиака были обнаружены весьма существенные различия в поведении нитридов. Часть нитридов, и среди них нитриды лантаноидов и урана, оказались устойчивыми в азото-водородной смеси [66]; в этом случае образование аммиака является результатом каталитического процесса. Как показали рентгеновские данные, фазовый состав исходных катализаторов после реакции остается неизменным (табл. 6). Нитриды другой группы, а именно нитриды лития и щелочноземельных металлов, неустойчивы и в ходе испытания претерпевают фазовые превращения. В этом случае в условиях опыта также наблюдается образование аммиака, но это является результатом не каталитического процесса, а химической реакции между нитридом и водородом газовой фазы. Образование аммиака полностью заканчивается после перехода нитрида в гидрид.

Способность образовывать гидриды хорошо известна для электро-положительных металлов I, II и III групп периодической системы [87]. Чтобы понять особенности поведения нитридов и выявить возможную область их стабильной работы, целесообразно провести рассмотрение термодинамических свойств с точки зрения устойчивости нитридов в азото-водородной смеси.

Предположим, что исходная система содержит либо фазу нитрида, например M_3N , либо фазу соответствующего гидрида MH . Пусть давление азота составляет 25 кПа, а давление водорода — 75 кПа. Для оценки устойчивости той или иной фазы необходимо определить свободную энергию реакции:



Так как изменение теплоемкости в этой реакции невелико, примем, что

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

Помимо реакции (11), в рассматриваемой системе возможно также образование NH_3 . Однако, так как свободная энергия образования аммиака весьма мала, мы не будем учитывать этой возможности, имея в виду очечный характер расчетов.

В табл. 7 приведены исходные термодинамические данные, взятые из работ [87—91], и результаты нашей оценки температурной области устойчивости нитридов. В согласии с экспериментальными наблюдениями за фазовым составом образцов после опытов (табл. 6), расчет показал, что нитриды лантаноидов и урана устойчивы во всей области температур. Согласно расчету, нитриды лития и щелочноземельных металлов должны быть устойчивы лишь при температуре выше 600—800 К, а при более низких температурах устойчивы их гидриды. В действительности ситуация для нитридов лития и щелочноземельных металлов оказывается еще менее благоприятной. Дело в том, что в присутствии H_2 в этих системах способны образовываться также смешанные соединения, содержащие азот и водород (амиды, имиды), существование которых учесть нельзя, так как их термодинамические свойства неизвестны. Существование этих соединений приводит к тому, что область устойчивости нитридов металлов I и II групп сдвигается в сторону значительно более высоких температур, которые уже не представляют интереса для катализа в силу незначительных равновесных выходов NH_3 .

Каталитическая активность самих смешанных фаз низка. Так, в присутствии смешанной фазы стронция образования аммиака не наблюдается вплоть до 873 К [92].

Таблица 7
Устойчивость нитридов в азотоводородной смеси

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{f}^0$, Дж/моль·К	Область устойчивости
Li_3N	197	79	>600 К
LiH	91	69	—
Mg_3N_2	462	202	не ограничена
MgH_2	75	127	—
Ca_3N_2	440	210	>700 К
CaH_2	189	131	—
Sr_3N_2	391	225	>600 К
SrH_2	177	158	—
Ba_3N_2	364	243	>800 К
BaH_2	179	156	—
CeN	327	107	не ограничена
CeH_2	253	181	—
U_2N_3	374	334	не ограничена
UH_3	117	186	—

В случае неустойчивых нитридов сильное и необратимое дезактивирующее влияние водород оказывает также и на реакцию изотопного обмена N_2 [25].

Интересным представителем группы неустойчивых нитридов является нитрид бария, для которого переход в гидрид осуществляется особенно легко, что приводит к высокой скорости образования аммиака в области низких температур (470—570 К). Взаимодействие нитрида бария с H_2 идет в две стадии [92]. На первой стадии после подачи азотоводородной смеси происходит энергичное поглощение H_2 без выделения аммиака, которое заканчивается образованием соединения состава $\text{BaN}_{0.6}\text{H}_{1.8}$. Вероятно, этот брутто-состав соответствует не какому-либо индивидуальному веществу, а смеси азот- и водородсодержащих соединений.

На второй стадии происходит гидрирование с выделением NH_3 . Общее количество образующегося аммиака близко соответствует исходному содержанию азота в нитриде и не зависит от того, пропускали над образцом азото-водородную смесь или чистый H_2 . Это говорит о том, что азот газовой фазы не вовлекается в процесс катализа, и NH_3 образуется только за счет гидрирования нитрида.

Следует отметить, что гидрид бария можно снова перевести в нитрид, прогревая его в атмосфере азота, и таким образом осуществить циклический процесс получения аммиака [92].

В отличие от других металлов, медь не способна образовывать гидриды. Нитрид Cu_3N является термодинамически неустойчивым соединением ($\Delta H_{f, 298}^0 = 75$ кДж/моль), которое подобно нитридам Fe [45] и Ge [43] легко разлагается в присутствии водорода с образованием металлической меди и эквивалентного количества аммиака.

Х. СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ СКОРОСТЕЙ СИНТЕЗА АММИАКА

Очевидно, что рассчитывать скорость синтеза NH_3 по данным изотопного обмена имеет смысл только для стабильных нитридов. Как видно из табл. 6, наибольшей активностью обладает нитрид урана, скорость синтеза аммиака на котором близка к скорости того же процесса на железном катализаторе. Высокую активность проявляет также нитрид церия, что стимулировало испытание довольно большого числа лантаноидов с целью найти в этом ряду другие катализаторы, способные с большой скоростью осуществлять синтез аммиака. Однако в этой реакции, как и в изотопном обмене, активность всех других нитридов оказалась на несколько порядков более низкой, чем активность CeN .

Этот результат является весьма неожиданным, так как нитриды лантаноидов имеют одинаковую кристаллическую структуру, близкие термодинамические и химические свойства. Можно лишь предположить, что здесь сказываются различия в электрических характеристиках, так как

CeN обладает наибольшей электропроводностью среди нитридов этого ряда [54]. Интересно отметить аналогичную закономерность и в ряду оксидов лантаноидов, где максимальная электропроводность и максимальная активность в реакции окисления водорода приходятся на соседний с церием элемент — празеодим [30].

Сопоставление расчетных и экспериментальных скоростей синтеза аммиака приведено на рис. 10, взятом из работы [53]. Пунктирная прямая соответствует равенству $w_{расч} = w_{эксп.}$ (Отметим, что из рис. 10 нельзя делать заключение об относительной активности катализаторов, поскольку данные для разных катализаторов относятся к различным условиям.) Видно, что для нитридов церия, молибдена и для металлического железа наблюдается удовлетворительное совпадение рассчитанного и измеренного значений скоростей, тогда как для нитрида урана имеет место значительное расхождение, так что $w_{эксп.}$ более чем на порядок ниже $w_{расч.}$.

Естественно предположить, что заниженная по сравнению с расчетом скорость синтеза аммиака и в этом случае может быть обусловлена дезактивирующим влиянием водорода, хотя присутствие водорода и не способно вызвать фазовых превращений нитрида урана. Это предположение подтвердилось при исследовании влияния H_2 на изотопный обмен азота [53]. Введение в систему водорода приводит к заметному его поглощению и сопровождается уменьшением скорости изотопного обмена N_2 . Торможение водородом в данном случае является обратимым, и последующее проведение обмена в чистом азоте приводит к полному восстановлению активности. Теоретический расчет скорости синтеза аммиака на нитриде урана с учетом влияния водорода на активацию N_2 [53] приводит к удовлетворительному совпадению с экспериментом (рис. 10).

В случае нитрида церия водород не оказывает дезактивирующего действия и не влияет на изотопный обмен азота на этом катализаторе [24].

Таким образом, и для нитридов, и для металлических катализаторов, где дезактивирующее действие водорода не имеет существенного значения или может быть учтено, изотопный обмен N_2 является адекватной характеристикой активации молекулярного азота и его способности вступать в реакцию синтеза аммиака.

* * *

*

Результаты, рассмотренные в данном обзоре, показывают общность механизма и закономерностей каталитического действия оксидов в отношении активации молекулярного кислорода и реакций глубокого окисления, с одной стороны, и каталитического действия металлов и нитридов в отношении активации молекулярного азота и синтеза аммиака, с другой. Это позволяет с единой точки зрения подойти к вопросу подбора катализаторов для рассматриваемого круга реакций.

Не исключено, что эта общность может иметь более широкий характер и проявляться в других системах, где активация двухатомной моле-

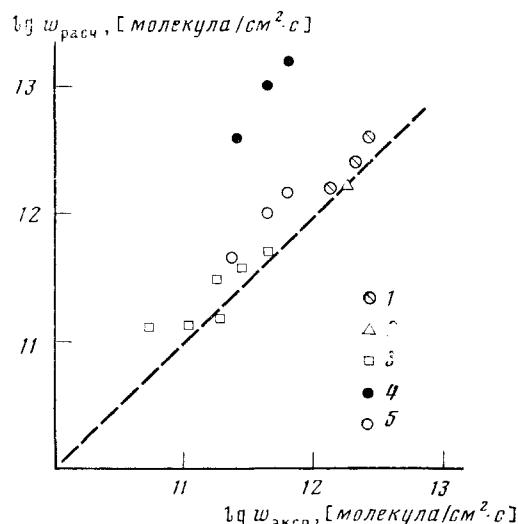


Рис. 10. Сопоставление экспериментальных и расчетных скоростей синтеза аммиака на Fe (1), Mo_2N (2), CeN (3) и $UN_{1.70}$ без учета (4) и с учетом (5) влияния H_2

кулы осуществляется путем диссоциативной адсорбции на поверхности катализатора. В связи с этим представляет интерес провести сравнительные исследования ряда аналогичных систем и, в частности, сопоставить каталитическое действие гидридов в отношении реакций изотопного обмена H_2 и гидрирования, а также хлоридов в отношении изотопного обмена Cl_2 и хлорирования.

Отметим также, что активация азота, т. е. молекулы, которую часто ставят на особое место в связи с ее инертностью, в действительности не представляет собой исключительного явления. Она подчиняется тем же закономерностям, что и активация молекулярного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boreskov G. K. *Catalysis. Science and Technology*, 1982, v. 3, p. 39.
2. Боресков Г. К. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 495.
3. Голодец Г. И. Гетерогенно-катализические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977.
4. Бородько Ю. Г., Шилов А. Е. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 764.
5. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Наука, 1974.
6. Joris G., Taylor H. J. *Chem. Phys.*, 1939, v. 7, p. 893.
7. Горбунов А. И., Боресков Г. К. Проблемы кинетики и катализа, 1960, т. 10, с. 192.
8. Одзаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1979, с. 43.
9. Ozaki A., Aika K. *Catalysis. Science and Technology*, 1981, v. 1, p. 87.
10. Schulz G., Schaefer N. *Z. phys. Chem. (BRD)*, 1969, B. 64, S. 333.
11. Takegawa N., Toyoshima I. *J. Catalysis*, 1970, v. 19, p. 271.
12. Борескова Е. Г., Кучаев В. Л., Темкин М. И. В сб.: Механизм катализических реакций/Под ред. Борескова Г. К. Новосибирск: Институт катализа, 1982, с. 175.
13. Gasser R. P. H., Hale A., Marsay C. *J. Trans. Faraday Soc.*, 1967, v. 63, p. 1789.
14. Eley D. D., Russel S. H. *Proc. Roy. Soc.*, 1974, v. A341, p. 31.
15. Moore G. E., Unterwald F. C. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 5393.
16. Urabe K., Aika K., Ozaki A. *J. Catalysis*, 1975, v. 38, p. 430.
17. Магомедбеков Э. П., Касаткина Л. А. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, вып. 99, с. 60.
18. Gasser R. P. J., Lawrence C. P., Newman D. C. *Trans. Faraday Soc.*, 1965, v. 61, p. 1771.
19. Gasser R. P. H., Lawrence C. P., Newman D. C. *Ibid.*, 1966, v. 62, p. 2916.
20. McGeer J. P., Taylor H. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 2743.
21. Guyer W. R. F., Joris G. G., Taylor H. S. *J. Chem. Phys.*, 1941, v. 9, p. 287.
22. Боресков Г. К., Колчанова В. М., Рачковский Э. Э., Филимонова С. Н., Хасин А. В. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1218.
23. Hills M. R., Kemball C., Roberts M. W. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 3570.
24. Панов Г. И., Боресков Г. К., Харитонов А. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 646.
25. Kharitonov A. S., Panov G. I., Boreskov G. K., Moroz E. M. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1980, v. 15, p. 263.
26. Boreskov G. K. *Adv. Catalysis*, 1964, v. 15, p. 285.
27. Боресков Г. К., Касаткина Л. А. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1462.
28. Boreskov G. K., Mulykantov V. S. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1973, v. 213, p. 137.
29. Антошин Г. В., Миначев Х. М., Дмитриев Р. В. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 816.
30. Миначев Х. М., Ходаков Ю. С., Антошин Г. В., Марков М. А. Редкие земли в катализе. М.: Наука, 1972.
31. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 624.
32. Klier K., Novakova J., Jiru P. J. *Catalysis*, 1963, v. 2, p. 479.
33. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. Проблемы кинетики и катализа, 1968, т. 12, с. 155.
34. Поповский В. В. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1190.
35. Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А. Труды IV Междунар. конгресса по катализу, т. 1. М.: Наука, 1970, с. 343.
36. Ильченко Н. И., Малышев Е. М., Панкратьев Ю. Д., Голодец Г. И. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 639.
37. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977, с. 122.
38. Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 81.
39. Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С., Сазонов В. А., Шубников С. Г. Там же, 1969, т. 10, с. 786.
40. Малина И. К. Развитие исследований в области синтеза аммиака. М.: Наука, 1973, с. 190.
41. Frankenburg W. *Catalysis*, 1955, v. 3, p. 171.
42. Haber F., Greenwood F. C. Z. *Electrochem.*, 1915, B. 21, S. 241.

43. Яцимирский В. К., Маркова А. П., Самсонов Г. В., Товбин М. В., Лютая М. Д. В сб.: Катализ и катализаторы, вып. 7. Киев: Наукова думка, 1971, с. 77.
44. King D. A., Sebba F. J. Catalysis, 1965, v. 4, p. 253.
45. Гиренкова Н. И., Харламов А. И., Яцимирский В. К. Вестн. Киевского ун-та. Сер. хим., 1977, № 18, с. 57.
46. Aika K., Ozaki A. J. Catalysis, 1969, v. 14, p. 311.
47. Segal N., Sebba F. Ibid., 1967, v. 8, p. 105.
48. Самченко Н. П., Руслан М. Т., Стрельцов О. А. В сб.: Катализ и катализаторы, вып. 2. Киев: Наукова думка, 1966, с. 87.
49. Крылов О. В. Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967.
50. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981.
51. Морозова Н. Н., Лукьяннова Л. И., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 82.
52. Куперман С. Л., Темкин М. И. Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 369.
53. Панов Г. И., Боресков Г. К., Харитонов А. С., Мороз Э. М., Соболев В. И. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 123.
54. Самсонов Г. В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969.
55. Ария С. М., Прокофьева Е. А., Матвеева Н. И. Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 634.
56. Ария С. М., Ерофеева Н. С., Молчанов Г. П. Там же, 1957, т. 27, с. 1740.
57. Linke K. H., Lingmann H. Z. anorg. allgem. Chem., 1969, B. 366, S. 82.
58. Linke K. H., Schrödter K. Ibid., 1975, B. 413, S. 165.
59. Gaudé J., L'Haridon P., Laurent Y., Lang J. Rev. Chim. Miner., 1971, v. 8, p. 287.
60. Panov G. I., Boreskov G. K., Kharitonov A. S., Moroz E. M. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 247.
61. Панов Г. И., Боресков Г. К., Харитонов А. С. В сб.: Изотопные методы в изучении механизма катализа. Новосибирск: Институт катализа, 1981, препринт № 35.
62. Панов Г. И., Боресков Г. К., Харитонов А. С. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 438.
63. Харитонов А. С., Панов Г. И., Соболев В. И. В кн.: Гетерогенный катализ. Материалы III Всесоюзн. конф. по механизму катализитических реакций/Под ред. Борескова Г. К. Новосибирск: Институт катализа, 1982, с. 82.
64. Одзаки А., Аика К. В кн.: Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982, с. 154.
65. Gaudé J., Lang J. Rev. Chim. Miner., 1970, v. 7, p. 1059.
66. Panov G. I., Kharitonov A. S. In: Proc. VIII Int. Congress on Catalysis, v. 3. Berlin (West), 1984, p. 371.
67. Борескова Е. Г., Кучаев В. Л., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 973.
68. Muzykantov V. S., Boreskov G. K., Panov G. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1974, v. 1, p. 315.
69. Von Schulz-Ekloff G. Ber. Bunsen Gesel. Phys. Chem., 1971, B. 75, S. 110.
70. Напольских Г. А., Касаткина Л. А. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 653.
71. Боресков Г. К. Там же, 1973, т. 14, с. 7.
72. Панов Г. И., Харитонов А. С., Соболев В. И. Тр. IV Междунар. симпозиума по гомогенному катализу, т. 2. Л., 1984, с. 128.
73. Toyoshima I., Somorjai G. A. Catalysis Rev., 1979, v. 19, p. 105.
74. Linke K. H., Schrödter K. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 413, S. 165.
75. Шилов А. Е. В кн.: Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982, с. 37.
76. Ария С. М., Прокофьева Е. А. Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 849.
77. Вольпин М. Е., Шур В. Б. В кн.: Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983, с. 77.
78. Луменок-Бурмакина В. А., Куприй В. З. Журн. неорг. химии, 1970, т. 25, с. 1806.
79. Kharitonov A. S., Boreskov G. K., Panov G. I., Pankratiev Yu. D. React. Kinet. Catal. Letters, 1983, v. 22, p. 309.
80. Фруже Ж. В кн.: Лантаноиды и актиноиды. М.: Атомиздат, 1977, с. 127.
81. Панкратьев Ю. Д., Боресков Г. К., Соловьев В. И., Поповский В. В., Сазонов В. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 611.
82. Боресков Г. К. В кн.: Механизм катализа. Ч. 1. Природа каталического действия. Новосибирск: Наука, 1984, с. 3.
83. Поповский В. В. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 1068.
84. Панов Г. И. Там же, 1981, т. 22, с. 202.
85. Темкин М. И. Журн. физ. химии, 1957, т. 31, с. 3.
86. Боресков Г. К., Горбунов А. И., Масанов О. Л. Докл. АН СССР, 1958, т. 123, с. 90.
87. Антонова М. М. Свойства гидридов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975.
88. Kubashevski O., Evans E. L. Metallurgische Thermochemie. Berlin, 1959.
89. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
90. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. Глушко В. П. М.: Академиздат, 1962, т. 2.
91. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник/Под ред. Зефирова А. П. М.: Атомиздат, 1965.
92. Харитонов А. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983.

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск