

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

**О СВЯЗИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО ТЕЛА  
С ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТЬЮ**

Первая попытка установления функциональной связи между электронными свойствами твердого тела и его каталитической активностью принадлежит Л. В. Писаржевскому (1). Эта попытка не получила дальнейшего развития из-за несовершенства использованных физических представлений и из-за отсутствия прямых экспериментальных данных, подтверждающих связь каталитических свойств с электронным строением твердого тела.

При изучении каталитического разложения некоторых нестойких кислородных соединений в твердой фазе мы впервые обнаружили наличие параллелизма между способностью твердого тела катализировать определенные реакции и его электронными свойствами.

Сильное каталитическое действие на эти реакции оказывали твердые тела, обладающие интенсивной окраской в видимой части спектра и, в большинстве случаев, также металлической проводимостью (2). Существование сходной зависимости было позже показано для контактов, применяемых для глубокого окисления органических молекул (3).

Детальное критическое сопоставление литературного материала в сочетании со специально поставленными опытами показывает, что указанная зависимость имеет место для определенных групп реакций, которые можно было бы назвать реакциями с электронными переходами.

К этим реакциям относятся: глубокое окисление молекулярным кислородом, разложение нестойких кислородных соединений в твердой и газовой фазе, а также в растворах, гидрирование и дегидрирование, ароматизация углеводородов. Из бинарных и более сложных соединений — окислов, сульфидов, солей — реакции этого типа хорошо катализируются только соединениями, интенсивно окрашенными в видимой части спектра. Иногда та же способность, но в меньшей степени, присуща и веществам, окрашенным в близком ультрафиолете.

Часто эти же реакции катализируются металлами, которые обладают весьма интенсивным поглощением в видимой части спектра, однако при этом нередко фактически катализирует не сам металл, а активный оксидный слой, покрывающий его поверхность.

Наряду с каталитическими реакциями, ускоряемыми исключительно или преимущественно окрашенными твердыми телами, существуют группы реакций, для которых наличие окраски не создает видимых преимуществ. К таким реакциям относятся: изомеризация углеводородов, крекинг углеводородов, гидратация и дегидратация. Среди контактов, катализирующих эти реакции, ведущее место занимают твердые тела, являющиеся в электрическом отношении диэлектриками или плохими полупроводниками, как например, двуокись кремния, сульфаты натрия и алюминия, окись алюминия, глины и т. д.

По отношению к этим же реакциям каталитической способностью могут обладать и окрашенные окислы, сульфиды и металлы, но ни по активности, ни по специфичности действия они не имеют явных преимуществ перед неокрашенными соединениями и нередко уступают последним. В то же время реакции второго типа прекрасно ускоряются такими гомогенными катализаторами, как фосфорная и серная кислота, хлористый алюминий, фтористый бор, хлористый цинк и многие другие соединения металлов, не обладающие переменной валентностью, являющиеся в то же время хорошими комплексообразователями. Их можно было бы назвать реакциями с комплексообразованием.

Для реакций первого типа эти гомогенные катализаторы мало эффективны и, напротив, значительный эффект могут оказывать ионы с переменным зарядом  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$  и т. д., являющиеся типичными переносчиками электронов. Наряду с этим эффективны и некоторые молекулы-переносчики, как, например,  $NO_2$ .

Наличие окраски у твердого тела свидетельствует о существовании электронных переходов с соответствующей энергией. Нижней границе видимого спектра соответствует примерно 41 ккал/моль. Верхней части видимого спектра — 71 ккал/моль. В близком ультрафиолете эти значения поднимаются до 80—85 ккал/моль. Поглощение световых квантов может приводить к переходу одного из электронов из связанного состояния в заполненной нижней зоне в полосу металлической проводимости или в возбужденное состояние экситона.

Во многих, но не во всех случаях поглощение света сопровождается появлением или усилением электронной проводимости. В силу этого между окраской катализирующих соединений и их полупроводниковыми свойствами существует определенный, хотя и неполный параллелизм.

Изложенные выше закономерности, подтверждающиеся большим опытным материалом, указывают на возможность выделения среди контактных реакций двух больших классов с различными глубокими механизмами и с различными катализаторами. Первую группу образуют реакции, в которых электронные переходы в той или иной форме играют существенную роль в механизме процесса. Эти реакции ускоряются твердыми телами, обладающими легко возбудимыми электронами или электронами, легко переходящими в полосу проводимости. Для них характерно также значительное ускоряющее действие некоторых металлов и гомогенных катализаторов — электронных переносчиков.

Такая трактовка легко объясняет чувствительность катализаторов этого класса реакций к добавкам (промоторы и модификаторы) и к совершенству структуры решетки. Действительно, особенно сильное влияние на концентрацию свободных электронов в катализаторе и на величину энергии, требующуюся для их перевода в свободное или возбужденное состояние, оказывает наличие примесей, внедренных в решетку основного материала, и границ соприкосновения с решеткой добавки, обладающей резко отличными электронными характеристиками. В меньшей степени аналогичное действие способны вызывать физические нарушения совершенства решетки — пробелы, атомы, расположенные не на месте, и т. д.

В силу этого обстоятельства, реакции первого типа должны быть весьма чувствительны к условиям генезиса и к химическому составу контакта.

Механизм каталитического ускорения реакций второго класса принципиально отличен. Эти реакции не сопровождаются прямыми электронными переходами. В их механизме существенную роль играет образование нестойких химическим связей, как то: водородных связей и гибридных связей, типичных для комплексных соединений, и т. д.

При этом особенно эффективны согласованные переходы с миграцией водорода от атомов углерода, расположенных в  $\gamma$ -положении, протекаю-

щие без промежуточного образования свободных радикалов и с энергетической компенсацией.

Такого рода взаимодействия значительно менее чувствительны к совершенству решетки и к ее чистоте, но требуют определенного согласования расстояний. Однако они не требуют для своего проявления кристаллической решетки и могут достаточно резко проявляться при взаимодействии с определенными молекулами.

В этом причина широкого распространения гомогенного катализа и неспецифичного гетерогенного катализа в реакциях второго типа. Наличие в контакте легко возбуждаемых электронов не дает для таких реакций ощутимых преимуществ.

Влияние условий генезиса контактов на эффективность их действия при реакциях этого типа должно в первую очередь определяться влиянием условий приготовления на величину и доступность поверхности твердого тела и в меньшей части качеством последнего.

Два разобранных выше типа контактных процессов весьма распространены, но не исчерпывают многообразия типов и механизмов контактных процессов.

Поступило  
3 V 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. В. Писаржевский, Избранные труды, стр. 559, 611, Юбил. изд. АН УССР, 1936. <sup>2</sup> С. З. Рогинский и Е. И. Шульц, Укр. хем. журн., 2, 17 (1928); С. З. Рогинский, Л. И. Сапожников и Н. Н. Кучеренко, там же, 4, 99 (1929). <sup>3</sup> С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский, ДАН, 52, № 5 (1946).