

ЛИТЕРАТУРА

1. ЖФХ 15, № 1, 1, 1944; 15, 6, 708 (1944).
2. ЖФХ 15, № 6, 714 (1944).
3. ЖФХ 15, № 1, 1—28 (1944).
4. ЖФХ 15, № 6, 808—729 (1944).
5. ЖФХ. 15, № 6, 710 (1944).
6. ЖФХ 15, № 6, 708 (1944).
7. ЖФХ 15, № 1, 13 (1944).
8. ЖФХ 15, 6, 708 (1944).
9. Н. Д. Данков, ЖФХ 4, № 3, 326 (1933). Каталитическая активность и структура тонких слоев металлов (1936) Ин-т физики АН СССР.
10. Н. Д. Данков и А. А. Кочетков, ДАН (1934) 11, 6, 359—361.
11. А. А. Рубинштейн, Изв. АН СССР, Серия хим. (1938), стр. 815.
12. ЖФХ 15, № 6, 715 (1944).
13. А. А. Баландин, ЖРФХО 61, 909 (1929).
14. Н. Д. Данков, ДАН СССР (1935), III (VIII), № 6, 253—256.
15. ЖФХ 15, № 1, 14—22 (1944).
16. Ber. 1918, 51, 767 и др., Ber. 54, 113 (1921).
17. Z. phys. Chem. 126, 41 (1927).
18. ЖФХ 15, № 1, 24 (1944).
19. ЖФХ 15, № 1, 24 (1944).
20. ЖФХ 15, № 1, 25 (1944).
21. ЖФХ. 15, 25 (1944).
22. Н. Д. Данков, Успехи физ. наук 14, № 1, 63 (1934).
23. Н. Н. Кобозев, ЖФХ 19, № 1—2, 48—71 (1945).
24. См. любые книги по катализу.

Н. Д. ДАНКОВ и А. В. ФРОСТ

О РАБОТАХ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ С. З. РОГИНСКОГО (2)

В современном учении о катализе все более и более расширяется область исследования катализаторов и методов их приготовления. Вместе с тем значительно возросла актуальность задачи по разработке правильной теории приготовления катализаторов, как основы рациональной методики их производства. Прогрессивное развитие элементов этой теории можно обнаружить во многих опубликованных экспериментальных и теоретических исследованиях, часто не посвященных специально вопросам приготовления катализаторов. Нельзя того же сказать о работах С. З. Рогинского, опубликовавшего ряд статей по вопросам теории приготовления катализаторов [1]. Их роль едва ли можно назвать прогрессивной, скорее они запутывают и без этого сложный вопрос. Рассмотрим сперва основную из статей, опубликованную под названием «Теория приготовления катализаторов» [2].

Не следует думать, что в этой статье дано изложение общих теоретических принципов приготовления катализаторов, действительно могущее найти применение. Она могла бы быть полезной как обзорная статья, содержащая общеизвестные данные и обобщения. Что же касается того, представляет ли эта статья шаг вперед в области теории и практики приготовления катализаторов, то приходится сделать отрицательное заключение.

В самом конце статьи С. З. Рогинский делает признание: «Теория (приготовления катализаторов) не охватывает проблемы приготовления катализаторов во всей ее сложности» [3]. Кроме этого, он высказывает ряд других оговорок, делающих честь скромности автора, но не опровергающие нескромности названия статьи.

Мы делаем более широкое дополнение: «Теория» С. З. Рогинского не охватывает даже и того вопроса в области приготовления катализаторов, который он пытался безуспешно разрешить, а именно вопроса о степени активности в зависимости от величин свободной энергии катализатора.

Безусловно, степень активности катализатора зависит от величины его свободной энергии в той мере, в какой она определяет развитие свободной поверхности и ее элементов. Это обстоятельство используется в практике получения высокоактивных катализаторов путем соответствующего подбора материалов и условий приготовления. Теоретически роль свободной энергии катализатора выдвигается уже в первых набросках теории «активных центров» Тэйлора и хорошо подчеркнута в работе Альмквиста и Блэка [4]. Указанные авторы подчеркивают значение свободной энергии катали-

затора, как нечто само собой разумеющееся. Однако никому не приходило в голову считать, что сложный активный комплекс может определиться только свободной энергией катализатора. По целому ряду причин такое определение невозможно, но до такого заключения дошел С. З. Рогинский.

Основные положения теории приготовления катализаторов С. З. Рогинского заключаются в следующем:

I. «...ограничимся... разделим... (каталитически активных) образований на две основные группы—на образования, характеризующиеся повышенной или пониженной свободной энергией по сравнению с нормальной. Нормальным состоянием будем считать состояние твердого тела, у которого отклонения физической структуры и химического состава от идеального состояния чистого и полностью упорядоченного кристалла соответствуют статистическому равновесию при данных внешних условиях (температура, химический состав окружающей среды, давление). Второе возможно только в случае смесей, когда активная поверхность образуется в результате взаимодействия, протекающего с уменьшением свободной энергии двух чистых фаз. Для однокомпонентных систем реально только отклонения первого рода» (стр. 710—711, [2]).

II. «Примем, что устойчивые системы (твердые фазы) мало эффективны в каталитическом отношении и, что в большинстве случаев, носителями активности являются те или иные пересыщенные системы» (стр. 714, [2]).

III. «Достаточно высокое пересыщение является не только термодинамической предпосылкой появления любых типов отклонений от равновесия в твердой фазе, но и кинетически обеспечивает это появление. При любом процессе физической и химической кристаллизации с ростом пересыщения генетической реакции в твердом теле, в момент образования последнего, должно возрастать содержание пересыщенной формы» (стр. 723, [2]). Наконец, более частное положение:

IV. «Общая задача создания пересыщенной системы неизвестного типа распадается на три более частные задачи: 1) создание термодинамических условий, делающих возможным появление структурных пересыщений в продуктах реакции, 2) подбор кинетических условий, обеспечивающих максимальное использование этих возможностей; 3) стабилизация на достаточно длительный срок и сохранение при реакции пересыщений, полученных при генезисе, т. е. сохранение структурных образований, являющихся принципиально неустойчивыми» (стр. 714, [2]).

Совокупность цитированных положений теории С. З. Рогинского, представляющая собой обычную схему химической статистики и кинетики применительно к получению катализаторов, может быть выражена в краткой форме. Активные катализаторы являются термодинамически неустойчивыми твердыми телами с повышенной (по не пониженной) свободной энергией, и для получения их необходимо использовать реакцию с высоким пересыщением, т. е. с большим изменением свободной энергии реагирующей системы. Оказывается, как просто и как знакомо каждому экспериментатору то, что в статье С. З. Рогинского имело странную завуалированную форму «образований», «пересыщенных систем неизвестного типа», «систем с пониженным запасом свободной энергии» и т. д. Действительно, уже давно известно и в литературе широко отмечается, что активный катализатор обладает избытком свободной энергии, а то, что реакции, приводящая к образованию любого тела, может протекать только при наличии избытка свободной энергии в системе, представляет собой азбучную истину. Может быть, рекомендация повышенного уровня свободной энергии реагирующей системы является новостью в практике получения катализатора? Но и этого нельзя сказать, так как вся практика получения катализаторов свидетельствует о том, что всегда—где это было возможно—старались использовать реакционные системы с большим избытком свободной энергии. Там, где изменению свободной энергии системы определялось концентрацией реагентов, во многих случаях использовалась максимальная концентрация, но, как нам известно и как показал Веймар [5], не всегда более высокая концентрация реагентов приводила к более высокой дисперсности, хотя по схеме С. З. Рогинского должно было бы быть наоборот. Вместе с тем повышение температуры реагирующей системы не всегда приводит к возрастанию изменения свободной энергии реакции, но всегда увеличивает скорость процесса, что может приводить к более активным формам твердого тела, если этому не помешают явления рекристаллизации.

Таким образом, учитывая многообразный опыт приготовления катализаторов, мы должны прийти к выводу, что некоторые из основных положений теории С. З. Рогинского—несмотря на тяжеловесность их изложения—являются правильными, но общеизвестными, другие положения оказываются правильными только в первом приближении, но также не новыми и давно учитываемыми на практике. На основании этого мы не можем согласиться с С. З. Рогинским, что сделанное им недостаточно четкое изложение накопленного к настоящему времени эмпирического и теоретического материала можно считать теорией приготовления катализаторов. Если бы это было так, то уже до трудов Рогинского можно было бы считать, что мы располагаем такой теорией.

Однако схема С. З. Рогинского заключает, наряду с общепринятыми истинами, положения, вызывающие серьезное недоумение.

Прежде всего, разделение активных образований на тела с повышенной и пониженной свободной энергией по сравнению с термодинамическим равновесным состоянием представляет элементарную ошибку. Всякое твердое тело может находиться в термодинамическом равновесии со средой, при этом возможность изменения свободной энергии исключается ($\Delta F = 0$). Система твердое тело—среда может обладать избытком свободной энергии, причем возможно ее уменьшение ($\Delta F < 0$). Возрастание свободной энергии, как известно, при самопроизвольных процессах не может иметь места. Поэтому нельзя говорить о «пониженной» свободной энергии твердого тела (точнее, системы твердое тело—среда) по сравнению со свободной энергией равновесного состояния.

Далее, обратим внимание на то, что С. З. Рогинский считает удельную активность катализатора возрастающей функцией только его свободной энергии. Такая категоричность даже в случае простейших реакций на катализаторе оказывается неверной. Активность катализатора определяется прежде всего его природой и специфическим отношением к реагентам, а затем уже свободной поверхностью (но не полной, как введоу занесено у С. З. Рогинского) энергией. Поэтому, рассматривая повышение содержания примесей, как соответствующее простому возрастанию свободной энергии и вместе с тем активности катализатора, С. З. Рогинский делает ошибку. И в случае активации (активаторами), и в случае отравления (идами) катализатора никак нельзя сводить дело к изменению свободной энергии катализатора. Здесь, конечно, изменяется сама его природа. Только в тех случаях, когда примесь служит только как фактор, препятствующий рекристаллизации, может идти речь о возросшей свободной поверхностной энергии, как о единственном признаке увеличенной активности.

Специфичность отношения катализатора к реагентам обнаруживается также и в том, что при резких различиях в свободных энергиях катализаторов одной и той же природы (отличающихся, например, степенью дисперсности) продукты реакции могут быть отличающимися, т. е. на поверхности катализатора развиваются различные типы реакций, например, гидрирование кетона ($C_6H_5CH_2-CH_3$)₂CO на высокодисперсном никелевом катализаторе дает восстановление группы CO с образованием дифенилпентана, высокодисперсный катализатор вызывает гидрирование ядра с образованием дициклогексилпентана [6].

При одинаковых избытках свободной энергии катализаторы, слегка отличающиеся по своему составу, могут резко отличаться как по интенсивности воздействия на каталитическую реакцию, так и по ее продуктам и даже по ее типу.

Следует отметить также, что избыток свободной энергии, зависящий от структуры катализатора, может обуславливаться его объемными особенностями, не играющими никакой роли при активации каталитических процессов.

Применение понятия о повышенной свободной энергии катализаторов в той дозе, которая дана в статьях С. З. Рогинского, нивелирует многообразие сторон катализаторного комплекса, представления о котором добыты трудами многих творческих деятелей химической науки. Под занесой понятию о «... пересыщенной системе неизвестного типа...» не видно не только значения специфики катализаторов, но и ценных теоретических ее истолкований (в виде моделей), с помощью которых возможен реальный прогресс в области катализа.

В упомянутых статьях С. З. Рогинского роль свободной энергии как основного фактора образования активного катализатора гипертрифурится отчасти благодаря методически ошибочному подходу к задаче. Хотя увеличение избытка свободной энергии в активном катализаторе не может быть осуществлено без достаточного избытка ее в исходной реакционной системе, но, как совершенно очевидно, ближайшим условием для такого накопления является благоприятное сочетание скоростей процессов, в результате которых создается катализатор. Как хорошо теперь известно, скорость реакции очень часто определяется факторами, находящимися в отдаленной связи с величиной свободной энергии исходной реакционной системы. Таким образом, кладя в основу теории приготовления катализаторов термодинамическое понятие, С. З. Рогинский делает существенную методическую ошибку. Процессы образования активных структур с большим избытком свободной энергии определяются прежде всего их кинетикой.

Перейдем теперь к «прикладным» статьям С. З. Рогинского [7, 8], назначение которых на основе «теории пересыщения» быть руководством в практике изготовления катализаторов. Начинаются эти статьи так же, как и теоретические, формулировкой бессодержательных «условий». Пропитируем некоторые: «1. Хороший контакт должен иметь микроскопическую структуру и химический состав основной фазы, обеспечивающие достаточную удельную активность. 2. Хороший контакт должен обладать подходящей макроскопической структурой. 3. Контакт должен обладать необходимыми механическими свойствами...» [9] и т. д. (Курсив наш.—П. Д., А. Ф.). Понятно, что указанные условия не далеко продвинул практиков при выполнении их трудной

задачи по изготовлению катализаторов. Столь же обще С. З. Рогинский излагает на следующих страницах той же статьи общезвестный термодинамический материал, слишком элементарный для научно-технического журнала.

При перечислении факторов [10], определяющих возможность применения катализатора, С. З. Рогинский не пытается высказать значение того или иного из них в зависимости от специфики осуществляемого процесса. Все условия дается в самой общей форме без попыток применять их к конкретным случаям. Далее же следуют общие рассуждения, не выходящие существенно из пределов затронутых в предыдущих статьях [1] вопросов. И здесь С. З. Рогинский не дает материала, имеющего значение для практики катализа. Статья кончается «выводами» (стр. 14, [7]).

«При многообразии и обилии методов приготовления катализаторов не реально пытаться охватить простой схемой все многообразие явлений. Однако приведенный выше анализ факторов, определяющих возможность использования пересыщения, дает, как нам кажется, возможность ориентироваться в этом многообразии и намечает рациональные подходы к выбору реакции приготовления и условий их проведения».

Рассмотрение 26 тезисов разбираемой статьи [7] никак не приводит к возможности ориентироваться во всем многообразии и обилии методов приготовления катализаторов. На протяжении всей статьи С. З. Рогинский рассматривает всего два конкретных случая (стр. 6 и 11—12) реакций в твердой фазе (одни из которых имеет весьма малое отношение к катализу), причем отнюдь не выясняет, какую же роль могла иметь его теории для определения рациональных путей синтеза обсуждаемых катализаторов. Это безусловно печально, так как далее С. З. Рогинский пишет (стр. 14, [7]): «При господстве эмпирики в этой области такой подход представляет определенный интерес, несмотря на очевидную схематичность и односторонность. Систематически применяя его к конкретным катализаторам и процессам, можно одновременно надеяться на выявление новых факторов, важных для генезиса, но пока ускользающих от научного анализа, а также и на получение практически ценных результатов».

Отсюда следует, что С. З. Рогинский до сих пор систематически своего метода не применил и ценные результаты получить все еще только надеется. Если просмотреть экспериментальные работы С. З. Рогинского и его сотрудников [11, 12], то создающийся из цитированного «вывода» впечатление расцвести не удастся.

Работа Д. П. Добычина, С. З. Рогинского, Т. Ф. Целинской [11], относящаяся к вопросу о повышении активности никелевого катализатора за счет повышения температуры его приготовления (например, разложения формата никели и масле) или за счет увеличения скорости прохождения водорода через реакционную смесь, содержит настолько много сложных экспериментальных соотношений и приближений при обобщении результатов, что беспристрастное рассмотрение ее не может привести к заключению о применимости к ней схемы приготовления катализаторов С. З. Рогинского. В случае влияния температуры приготовления никелевого катализатора остается открытым вопрос: какая все же причина вызывает повышение активности катализатора, — возрастание ли свободной энергии реакционной системы, изменение ли соотношения скоростей образования никели и его диспергирования и коагуляции, или изменение соотношения количеств активаторов и ядов? В случае влияния скорости прохождения водорода через реакционную систему при образовании никели также может быть весьма вероятным положительное чисто механическое действие перемешивания на дисперсность катализатора.

Что касается работы Д. П. Добычина [12], то она вообще не дает никаких прямых указаний на отношение ее к схеме приготовления катализаторов С. З. Рогинского, кроме неожиданной заключительной фразы автора¹.

Не больше дает и следующая «прикладная» статья С. З. Рогинского [8] «Об условиях использования пересыщения реакций при приготовлении катализаторов». Здесь также без дополнительных доказательств утверждается, что пересыщение играет выдающуюся роль в формировании катализаторов. При этом дается ссылка на будто бы подтверждающие это положение обзоры Элвиса [13] и Кауна [14], из которых, однако, не удается извлечь чего-либо определенного, подтверждающего теоретические воззрения С. З. Рогинского.

Наряду с чрезмерно распространенным положением элементарных общих представлений о значении концентрационных факторов при образовании твердого тела в рассматриваемой статье [8] мы сталкиваемся с чрезвычайно поверхностными и некажущимся существо дела рассуждениями применительно к конкретным случаям кристаллизации из газовой или жидкой фазы или превращения твердого тела в другое твердое тело. Так, на стр. 104 С. З. Рогинский указывает: что «Интересно выделить, в какой момент использование высоких пересыщений наиболее выгодно», и следом за этим рекомендуется: «Для центробежных реакций непосредственно существенны

пересыщение и химический состав фазы переменного состава в конце процесса¹. Исследованиями, имеющими дело с приготовлением активных структур, это утверждение не может приниматься серьезно. В случае приготовления коллоидных катализаторов необходимо принимать во внимание правило Веймарна, согласно которому не всегда выгодны высокие концентрации, а для случая осаждения на носители приходится опять таки подбирать условия в зависимости от специфики катализатора, скорости реакции и строения подложки. Таким образом, рекомендации С. З. Рогинского неверны и для специалистов-практиков является по крайней мере бесполезной.

Переходя к реакциям образования твердого тела из другого твердого тела (стр. 104—105, [23]), С. З. Рогинский пытается на основе неверных геометрических схем сделать утверждение: «Поэтому для получения активных реакций должны быть особенно важны начальные пересыщения». Это утверждение неверно потому, что реакции рассматриваемого типа осуществляются по диффузионному механизму и поверхностные элементы любого кристаллика участвуют в химическом процессе от начала до конца превращении кристалла. Поскольку большинство процессов превращения крупных кристаллов в новую твердую фазу сопровождается деформацией и раздроблением на мелкие кристаллы, от случая к случаю наличие высокого пересыщения реакционной системы может быть полезным или в первом этапе процесса, или в середине его, или, наконец, в конце в зависимости от конкретных условий и природы реагентов. Таким образом, и здесь утверждение неверно. Несмотря на явно поверхностное рассмотрение разбираемых явлений, С. З. Рогинский (см. стр. 105, [7]) решает делать вывод, что им «Показана существенная роль условий выравнивания концентраций и температур для приготовления контактов» и дана классификация реакций приготовления по «выравниванию концентраций», основанная только на необоснованных рассуждениях, по отнюдь не на фактах, наблюдающихся при приготовлении катализаторов.

Проведенный разбор приводит к выводу, что рассмотренные статьи [1] только осложняют вопрос оторванными от фактов рассуждениями и в ней в коей степени не ориентируют читателей в поисковых работах в области изготовления катализаторов.

Выводы

1. Схема С. З. Рогинского, названная им теорией приготовления катализаторов, неверна и не может быть рекомендована, как руководящая в практике получения катализаторов.

2. Основной ошибкой в схеме С. З. Рогинского является одностороннее сведение многообразия свойств катализатора к величине избытка его свободной энергии и недооценка важнейших характеристик катализатора: его природы и специфичности отношения к реакционной катализируемой системе.

3. Основной причиной неправильных выводов С. З. Рогинского является недооценка им роли модельных представлений в теории катализа и поверхностное применение термодинамических методов при решении кинетических задач. Попытка С. З. Рогинского феноменологически интерпретировать поведение и свойство катализатора, как и следовало ожидать, привела только к необоснованным обобщениям. Замена кинетических характеристик явлений образования катализатора термодинамической величиной изменения свободной энергии при образовании катализатора в основе своей ошибочно и не может дать правильных результатов.

В статьях С. З. Рогинского [2, 7, 8], отнесенных к указанной схеме приготовления катализаторов, имеется ряд других неверных принципиальных утверждений. Отметим из них некоторые: а) введение термодинамического понятия о телах, будто бы обладающих повышенной по сравнению с равновесной свободной энергией, б) неправильная односторонняя характеристика концентрационных факторов (в процессах выделения новой фазы катализатора из газобразной или жидкой среды), в) легкая интерпретация явлений образования активных мест при реакциях превращения одной твердой фазы в другую и др.

¹ «Центробежными» реакциями С. З. Рогинский называет реакции, сопровождающиеся кристаллизацией из жидкой или газобразной фазы. Введение этого термина, очевидно, мало обосновано. При первом знакомстве с литературными здесь статьями С. З. Рогинского [15, 2, 7, 8] несколько внимание останавливается на небрежности изложения и искажениях русского языка при изобретении неудачных терминов. Приведем несколько примеров, говорящих сами за себя: «Химия... [16] гордится» [16], «изацвексель» [17]... и с хорошей экспоненциальностью... [18], «зародышевание» [19], «ацципный атом» [20], «генезируемой твердой фазы» [22], «монопуклетарный», «юлинукулетарный» [23], «центробежные» и «центростремительные» реакции [27] и т. д.

Приведенные примеры создания новых терминов вызывают чувство сожаления о том, что в советскую научную литературу проникает неудовлетворительная и по существу надуманная номенклатура.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ЖФХ 15, № 6, 708 (1941), ЖПХ, 17, № 1—2, 3—15 (1944), ЖПХ, 17, № 3, 97—106 (1944).
2. ЖФХ 15, № 6, 708 (1941).
3. ЖФХ 15, № 6 729 (1941).
4. Beebe a Taylor, J. Am. Ch. Soc. 46, 143 (1924) и более позднее; Almqvist a. Black, J. Am. Ch. Soc. 48, 3814 (1926).
5. Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden. 1911).
6. Sabatier et Murat, Comp. rend. 1913, 156, 1951.
7. ЖПХ, 17, № 1—2, 3—15 (1944).
8. ЖПХ 17, 3, 97—106 (1944).
9. ЖПХ 17, № 1—2, 3 (1944).
10. ЖПХ 17, № 1—2, 3—4 (1944).
11. Д. Н. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целницкая, ЖФХ, 13, 1367 (1940).
12. Д. Н. Добычин, ЖПХ, 15, 942 (1941)
13. К. Эллис, Гидрогенизация органических соединений, т. I и II.
14. О. Кауш, Катализаторы в производстве серной и азотной кислот, 1934.
15. ЖФХ 15, № 4, 1 (1941)
16. ЖФХ 15, 1 (1941)
17. Там же, стр. 8, перевод слова Platzwechsel.
18. Там же, стр. 23.
19. ЖФХ 15, 712 (1941) и в других статьях.
20. ЖФХ 15, 725 (1941).
21. ЖПХ 17, 4 (1944).
22. ЖПХ 17, 103 (1944).
23. Там же, стр. 104 и 105.
24. Там же, стр. 98 и дальше.

С. З. РОГИНСКИЙ

ОБ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ТЕОРИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ¹

Плодотворное обсуждение любого вопроса невозможно без правильного и точного изложения его существа. Это условие не выполнено в двух статьях Н. Д. Данкова и А. В. Фроста (Д.—Ф.), которые стремясь доказать несостоятельность моих работ в области теории катализатора, настолько исказили их содержание, что ответ на эти статьи мне придется начать с краткого изложения результатов наших исследований, посвященных активной поверхности и приготовлению катализаторов и наших подлинных взглядов на эти вопросы.

а. Содержание наших работ по теории активной поверхности

Среди катализаторов, применяемых для осуществления контактных процессов, представлены самые различные типы твердых тел—металлы, полупроводники, ионные кристаллы, диэлектрики, тела с атомной решеткой. Среди контактов представлены все группы периодической системы (кроме благородных газов). Понятие несконечного многообразие каталитических процессов, включающих наряду с такими простейшими реакциями как рекомбинация атомов и радикалов (Н, О, ОН) или изомеризация пара-водорода в ортоводород, сложнейшие и тончайшие процессы органической и биологической химии.

Нет никаких оснований ожидать для такого необъятно широкого круга реакций и катализаторов единого универсального механизма [1], наверное не существует также и единого общего для всех случаев типа особых активных структур, с которыми связаны наиболее яркие проявления контактного действия. Для активной поверхности типично появление характерных адсорбционных и кинетических аномалий, свидетельствующих о ее неоднородности. Допуская одновременное присутствие на активных поверхностях участков с различными каталитическими и адсорбционными свойствами и применяя к таким поверхностям методы математической статистики, удается получить систему закономерностей, характеризующих поведение неоднородной активной поверхности в целом [2] и находящиеся в хорошем соответствии с опытом [3].

В развитии статистического направления в теории активной поверхности лично я и мои сотрудники Я. Б. Зельдович, С. Ю. Елович, О. М. Толес, Н. П. Кеер, Г. М. Жаброва, Л. А. Качур и др. приняли посильное участие, создав совместно с другими совет-

¹ Ответ на статьи Н. Д. Данкова и А. В. Фроста—см. этот № журнала, стр. 341—351.