

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 неисчислимо 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.

скими исследователями. А. Н. Фрумкин, М. И. Темкиным, Г. К. Боресковым, Р. Х. Бурштейн, Шлыгин, и др., раздел теории катализа, являющийся почти полностью достижением нашей науки [4]. Реальность отправного постулата для отдельных систем в последнее время удалось доказать прямыми опытами [5]. Статистическое направление в теории активной поверхности принесло существенные результаты в теории аммиачного синтеза [6], в теории окисления окисл углерода и водорода на окислах [7], в теории контактного получения серной кислоты [8], в изучении активных углей [9], в исследовании электродных явлений [10] и в ряде других случаев. На его основе в последнее время удалось приступить к снятию «статистических паспортов» активных поверхностей [11]. За последние 4 года этому разделу посвящена значительная часть научных работ нашей лаборатории и большая монография, находящаяся в печати [3]. С докладами о наших результатах, полученных в этой области, и неоднократно выступал публично [12]. Не только наши работы в этой области, но и вся современная статистическая теория активных поверхностей, являющаяся одним из крупных научных достижений советской химии, полностью замалчивается Д.—Ф. В этом вопросе они проявляют прискорбное единодушие с некоторыми иностранными исследователями [13], которые с запозданием на годы повторяют работы, опубликованные советскими исследователями [14], не упоминая об их существовании.

Не столь обща, но зато более конкретна вторая концепция, развиваемая нами в области активной поверхности. Она возникла на основе детального изучения генезиса промотированных металлических контактов, приготовляемых предложенным для этой цели методом конденсации из паров на охлажденные [15] поверхности. Во время этих исследований был открыт совершенно новый эффект двойственного действия дозированных количеств газов, захваченных пленкой металла при конденсации (газовые promoters), которые до некоторого содержания сильно активируют металл, а затем, перейдя через оптимум, столь же резко снижают его активность [16].

Изучение газового промотирования привело нас к выводу о гедушей роли, которую в ряде случаев могут играть в возникновении активности у простых чистых контактов неучитываемые малые примеси посторонних веществ и к предсказанию о возможности сильного и прочного промотирования малыми количествами контактных ядов. Повинуясь этим результатам Д.—Ф. пытаются оспаривать, однако, как легко видеть, хотя в отдельных работах и раньше имелись сходные качественные наблюдения об активирующем действии газов, но было столько же или даже больше работ, отрицающих для тех же систем активность чистому металлу и трактовавших газ, как отравитель [17, 18]. Никакой дозировки газа во всех работах, предшествовавших нашим и подробно нами разобранных [19], не было, не было основного представления о возможности противоположного действия одного и того же газа в зависимости от его количества, не было максимумов, не было представления о промотирующем действии контактных ядов, не было попыток обобщений.

На химической концепции активной поверхности вытек большой и весьма успешный цикл экспериментальных работ О. М. Тодеса и Л. Я. Марголис [20], Г. М. Жабровой и Е. А. Фокиной [21] и других по сознательному изменению свойств готовых контактов обработкой последних химически-активными веществами, способными вступить в контакт содержащиеся в них элементы. Между тем, этот цикл, охватывающий десятки контактов (в основном оксидных) и несколько реакций разных типов, как-то глубокое окисление углеводородов, распад перекиси водорода, распад метанола, гидрирование карбоновой кислоты, окисление водорода, дал обильный опытный материал, подтверждающий плодотворность химической концепции и заставивший в корне пересмотреть обычные понятия отравления и промотирования, ввести новое понятие «модифицирования» контактов, относящееся к добавкам, согласованно изменяющим энергию активации E и предэкспоненциальный множитель K_0 в константе скорости (а для сложных процессов и его специфичности) [22]. Упомяну об открытии систем, для которых рост каталитической активности происходит одновременно с ростом энергии активации, о совершенно новом методе активации контактов обработкой парами металлоорганических соединений [21, 23], о сперва предсказанном, а потом подтвержденном промотирующем действии контактных ядов [24], об опытах по полной потере массинимых палладиевыми и платиновыми контактами их каталитической активности при обесгаживании [25, 26], исправившими ошибочные выводы английских исследователей Чэпмена и Грегори [27], о причинах потери активности и данные по активации, происходящей при захвате кислорода [28], как по отношению к окислению водорода, так и по отношению к гидрированию этилена [29].

В последнее время начинает выясняться и причина столь резкого влияния химического состава поверхности одного слоя на каталитическую активность полных кристаллов. Показавшая на большом опытном материале тесная связь каталитической активности окислов с их окраской [30] и ряд других наблюдений, привели к попыткам электронного исследования модифицирования [31], связывающих действие примесей с изменением системы электронных уровней твердого тела.

Как известно [32] из работ последнего времени, отклонения от нормального химического состава (примеси, нестехиометричность) создают в полных кристаллах новое влияние на все электронные свойства твердых тел (электронная проводимость, окраска и т. д.), к которым, по нашим представлениям, принадлежит и каталитическая активность твердого тела при некоторых типах реакций. «По аналогии с указанными физическими явлениями можно думать, что и при модифицировании контактов глубокой причиной изменений каталитических свойств является изменение системы электронных уровней твердого тела, проявляющееся в изменении всех свойств твердого тела, связанных с электронами решетки. В первую очередь должно влиять появление промежуточных уровней между нижней занятой полосой и полосой проводимости поверхности полного кристалла или уменьшение расстояния между двумя полосами [22, стр. 1157]. Посредством такой химической и в то же время электронной модели удается объяснить ряд особенностей действия модифицирующих примесей; из нее, в частности, вытекает существование примесей антагонистов, новая ориентация в проблеме подбора катализаторов для определенных типов реакции и т.д. Подробнее это было изложено в моем докладе на конференции по катализу [24]. Отмечу также ряд электрохимических работ по структуре простых контактов и контактов на носителях, дающих ценные указания на микрокристалличность контактов и на характер структурных изменений, происходящих при генезисе и работе катализаторов [53, 55.]

Тщетно было бы искать у Д.—Ф. простого упоминания всего этого большого комплекса результатов и теоретических выводов, полученных после 1941 г. Работы этого периода и значительная часть более ранних работ полностью замалчиваются моими критиками.

6. Обвинение в безмодельности и эмпиризме

Только замалчивание подлинного содержания наших работ придает некоторую правдоподобность выдвигаемому обвинением. Особенно настойчиво в обеих статьях на разные лады повторяется целеное обвинение в якобы принципиальном нежелании пользоваться конкретными моделями и в эмпиризме².

Из сказанного выше ясно, что приведенные утверждения фактически неверны. В наших статистических работах систематически развивается определенная и весьма плодотворная модель широко неоднородной поверхности, применимая к активным поверхностям разных типов. Для более узкого круга явлений систематически используется и развивается модель активной поверхности, характеризующейся наличием внедренных в решетку контакта посторонних примесей, или наличием локальных отклонений от стехиометрии.

По нашим данным и по нашей концепции для определенных типов контактов активные поверхности резко отличны по химическому составу от поверхности идеально чистой и правильной решетки. В этом принципиальное и совершенно конкретное отличие нашей модели от большинства других моделей, и никакими общими фразами вроде «всякое химическое соотношение в строении активного места имеет свое физическое выражение» или «механическое разделение активных мест на «физическое» и химическое неоднородности приводит только к противоречиям (к каким? С. Р.) и путанице» стр. (344), Н. Д. Данкову и А. В. Фросту эти реальные различия нельзя скрыть.

² В том виде, в каком это делают Н. Д. Данков и А. В. Фрост, опираясь на выхваченную из контекста цитату из «Диалектики природы» Энгельса, и на их собственные Д.—Ф. философские комментарии, это и методологически неверно. Диалектический материализм не обязывает во всех случаях применять геометрические рабочие модели и не вносит в последние столь упрощенного механистического содержания, как это делают Н. Д. Данков и А. В. Фрост. Водораздел между идеализмом и диалектическим материализмом, четко указанный В. И. Лениным в «Материализме и эмпириокритицизме», проходит не там, где его ищут Н. Д. Данков и А. В. Фрост. Логически правильная своя ошибочная мысль, Н. Д. Данков и А. В. Фрост должны отрицать термодинамику, вовсе не применяющую моделей и их смысле. По несомненно, что термодинамика принадлежит к крупнейшим достижениям человеческого гения, философское, теоретическое и прикладное значение которой трудно переоценить. В частности, чисто термодинамическим путем без всяких моделей был выведен один из важнейших законов катализа, устанавливающий невозможность изменения конечного равновесия посредством применения катализаторов. Для Д.—Ф. этот закон, очевидно, неприемлем из-за его немодельности. Основным требованием к теории является возможно более правильное и близкое к действительности изображение реального мира, а вовсе не создание геометрической или механической модели того или иного типа.

Вместо изложения и разбора наших подлинных взглядов на природу активности П. Д. Данкова и А. В. Фроста в обоснование нашей критической «безмодельности» приводит выдержки из статей, посвященных не теории активности, а одной определенной теории приготовления катализаторов, про которую нами же сказано «при существующем уровне теории активной поверхности желательно возможно меньше связывать теорию приготовления катализаторов с конкретной моделью активной поверхности». «На этот путь мы стали в работах, посвященных теории приготовления контактов и роли пересыщения в этих процессах» ([33], 710).

Для вывода условий приготовления, благоприятных для создания высокой активности, в ряде случаев можно вместо развернутой теории активных структур ограничиться одним их свойством, присущим многим таким системам—наличием у соответствующих образований избыточной энергии, которая, вопреки утверждениям П. Д. Данкова и А. В. Фроста, в наших работах нигде не фигурирует в качестве непосредственной причины каталитической активности. Все, что по этому вопросу пишут П. Д. Данков и А. В. Фрост, комбинируя обрывки цитат с их вольным комментарием, неверно. С этой необходимостью приписанной нам концепцией активной поверхности, повидимому, много проще спорить, чем с нашими подлинными взглядами на активность.

в. Неправильная постановка вопроса о дисперсности

Для правильной оценки критики П. Д. Данкова и А. В. Фроста полезно представить себе, какова их положительная программа в этом вопросе.

В разбираемых статьях нашей модели противопоставляются следующие положения: «Дело не в монотонном росте поверхности катализатора, а в качественных возможностях для расположения активного комплекса на гранях кристалликов». «Активность катализатора прежде всего определяется специфичностью его атомно-молекулярной природы». «Активность катализатора определяется прежде всего его природой и специфическим отношением к реагентам, а затем уже свободной поверхностью энергией».

Несомненно, какие конкретные выводы можно вывести из этих мало содержательных рассуждений. К сожалению, ни в двух разбираемых критических статьях, ни в более ранних работах Д.—Ф., на которых мы здесь лишены возможности подробно останавливаться, нет собственной положительной научной линии. Один из авторов заменил ее горячей поддержкой и пропагандой расплывчатой концепции «слабых» мест [34, 35], выдвинутой в Германии Сماعيلем [36] и из-за бесплодности не принявшейся на нашей почве.

Что касается второго автора, то для него характерна переоценка роли ребер и вершин, и выдвигание на первый план дисперсности, в качестве особого самостоятельного фактора в катализе [37], естественно, что одним из немногих конкретных упреков, выдвигаемых против нас является...

«Непонимание роли дисперсности в количественных и качественных особенностях катализатора»... «Роль дисперсности он пытается свести к нулю».... Эти замечания фактически неверны. Наша лаборатория являлась первой советской лабораторией, в которой начались систематические измерения абсолютных величин поверхности контактов с применением для этой цели нескольких, в том числе и оригинальных методов [38], к чему и сводится раньше всего учет дисперсности.

Эти измерения показали, что, как правило, вопреки мнению П. Д. Данкова, величина удельной поверхности играет второстепенную роль [39] и что дисперсность не является ведущим параметром. Нет никаких оснований говорить также о недооценке нами дисперсности, определяемой прямыми физическими методами—электрономикроскопически и рентгеноскопически и дающей усредненные размеры отдельных кристалликов поликристаллического агрегата. В ближайшее время будут опубликованы работы Шехтер и Мошковского [40] и моя, целиком посвященные этим вопросам, которые полностью показывают, что прямые экспериментальные исследования и литературные данные не подтверждают ни опытных результатов, ни взглядов П. Д. Данкова. Первые базируются на методике, несостоятельность которой отмечалась нами и ясна каждому работавшему в вакууме с накаленными металлическими поверхностями («чистые» опыты без защиты от паров замаски), вторые оперируют пока ничем недоказанным представлением о большой протяженности активных участков.. «можно найти определенные основания для существования максимума каталитической активности по дисперсности: на маленьких кристаллах активный комплекс не может быть реализован в виду малой поверхности граней».... Д.—Ф. Направляя за подробной критикой этих представлений [41] к специальной работе, укажем, что собственные данные П. Д. Данкова и А. А. Рочеткова [42] относятся к гидрированию этилена и окислению водорода, причем «максимум активности лежит в пределах 40—50 Å». Совершенно непонятно, зачем для реакции $C_2H_4 + H_2$ или $2H_2 + O_2$ требуется площадь порядка 1600 кв. Å.—2500 кв. Å, т. е. площадька,

включающая 160—250 атомов металла! когда, по мультиплетной теории А. А. Балаандина в этом случае требуется всего лишь 2—4 атома контакта.

Далее, по схеме Н. Д. Данкова изменения дисперсности не могут ничего изменять ни в механизме процесса, ни в типе активных участков и поэтому совершенно не должна измениться и энергия активации процесса, между тем в основной группе работ, посвященных дисперсности и выполненных за последние годы в школе академика А. А. Балаандина Рубинштейном и его сотрудниками [42—44], энергии активации изменяется при изменении размеров микрокристалликов на тысячи и десятки тысяч калорий на моль. Схема Д.—Ф. не может также объяснить сильных изменений параметров решетки контактов, описанных Рубинштейном [45], который сам пока воздерживается от формулировки определенного объяснения описанных им интересных явлений. Весьма вероятно, что такое изменение параметров, связь которого с активностью твердо установлена, и указывает на захват модифицирующих примесей, так как образование твердых растворов является единственным явлением, способным объяснить наблюдаемые значительные изменения постоянной решетки. Сперва надо разобраться в происхождении оптимумов по дисперсности, когда они реальные, и в условиях их появления и только после этого имеет смысл прикладывать их к построению теории активной поверхности.

Остановимся еще на одном конкретном предположении, выдвигаемом Н. Д. Данковым и А. В. Фростом в противовес нашим взглядам. Для того чтобы отвести наше возражение о постоянстве энергии активации, вытекающем из их несоответствия схеме объяснения максимумов, Н. Д. Данков и А. Ф. Фрост пишут: «Однако повышение общей или поверхностной дисперсности приводит не только к увеличению числа активных мест, при этом резко возрастает и отношение числа более активных мест к числу слабо активных мест поверхностей». В общем случае это неверно, и справедливо только для Шваб—Питтсвской концепции о концентрации реакции на ребрах и углах, которую одно время пропагандировал Н. Д. Данков.

Однако допустим на момент вместе с Д.—Ф., что число активных мест растет без изменения качества этих мест. Тогда по Д. Н. Данкову и А. В. Фросту «Понятно, что изменение указанного отношения (числа более активных мест к числу слабо активных—С. Р.) будет приводить и к изменению экспериментально-измеряемой теплоты активации» и далее в примечании тех же авторов «предварительное рассмотрение показывает, что экспериментально измеряемая энергия активации оказывается сложной величиной, определяемой также и отношением чисел активных мест разного рода. Ее численное значение представляет величину, лежащую между значениями энергии активации наиболее и наименее активных мест».

Вопрос о связи энергии активации, определяемой на температурных коэффициентах скорости для сложных поверхностей с энергией активации на отдельных участках, не раз подвергался на предварительному, а серьезному ответственному рассмотрению рядом авторов, в основном советских [46]. Результаты этого рассмотрения в корне отличаются от приведенных ошибочных выводов «предварительного рассмотрения» Д.—Ф., неосторожно используемых, несмотря на предварительный характер, и поминке. В действительности, как при наличии на поверхности двух типов активных точек со значениями энергий активации E_1 и E_2 , так и участков со всеми значениями E от $E_{\min}$ до $E_{\max}$, возможны только два случая, один решительно преобладающий, когда $E_{\text{набл.}} \approx E_{\min}$, оказывается равным $E_{\min} + RT$, и второй, очень редкий, когда $E_{\text{набл.}} = E_{\max}$. Это один из основных выводов статистической теории активных поверхностей, вытекающий из общеизвестных «никольных» свойств экспоненциальных функций, сумма которых не может быть выражена новой экспоненциальной функцией с промежуточным значением показателя. Такие ошибочные взгляды на энергию активации сложных поверхностей являются основой для нападков на нашу концепцию: «мало дающего объяснения изменению активности катализатора при добавке примесей изменяем энергии активации...» и т. п. Однако это наше объяснение полностью подтверждено последующими детальными экспериментальными работами Л. И. Марголина и О. М. Толдеса, П. Н. Элемент и др., показавшими с полной однозначностью наличие при модифицировании главных изменений энергии активации на десятки тысяч калорий на моль. Упомяну хотя бы пример магнийхромового контакта глубокого окисления углеводородов, для которого $E_{\text{набл.}}$ изменяется на 35 000 кал/моль!

При наличии этих данных упорное отрицание Д.—Ф. изменения E под действием добавок свидетельствует либо о полном игнорировании последних советских работ, либо о плохой ориентации в кинетике контактных процессов.

г. Работы по теории приготовления катализаторов

При изложении наших работ по теории приготовления катализаторов Д.—Ф. пользуются теми же нелепыми приемами.

1. Отдельные работы и целые группы наших работ замалчиваются, в равной мере замалчивается и большая часть наиболее убедительных результатов и все примеры успешного применения нашей теории другими исследователями.

2. Наши научные взгляды излагаются в каррикатурно искаженном виде, и критикуемому лицу приписываются взгляды, которых это лицо никогда не высказывало и не разделяло. Проиллюстрируем это примерами.

Основу теории пересыщения, охватывающей только часть наших работ по теории приготовления катализаторов, составляет вывод, наряду с очевидными термодинамическими условиями, ограничивающими возможность появления активных форм, менее очевидных кинетических условий, определяющих вероятность появления активных форм в процессе генезиса. К этому добавляется учет факторов, способствующих сохранению первоначально возникших активных структур, и учет специфических особенностей генезиса отдельных частных типов активных форм. Последнее пока сделано только для дисперсион и для химических нарушений, охватывающих отклонения стехиометрии и примеси.

Теория пересыщения базируется на серии топохимических работ 1927—1930 гг., посвященных кинетике разложения нестойких твердых кислородных соединений [47]. Однако типично было бы сказать у Д.—Ф. упоминая об этом цикле (нигде не упоминается, начиная с развития у нас топохимии). Наша теория приготовления построена не на голых абстракциях, а на детальном и конкретном анализе процессов приготовления катализаторов, как топохимических процессов. Из теории в свою очередь вытекает ряд конкретных, новых выводов для кинетики топохимических реакций, подтвердившихся на опыте [48, 49]. Мною и моими сотрудниками опубликованы детальные работы по топохимии приготовления отдельных контактов—записи никеля [50] и металлического никеля [51], для которых показана возможность повышения активности контакта со значительным повышением пересыщения реакции приготовления, а также работы по генезису активного никеля и платины [25, 26], и изучался генезис множества других контактов. На этих детальных экспериментальных работах и на анализе кинетики образования новой фазы с учетом первичного механизма, топографии развития зародышей новой фазы, осложнений, создаваемых диффузией и теплопроводом, строится основные положения теории и ее частные выводы [52]³. Умолчав обо всем этом Д.—Ф. пытаются уверить доверчивого читателя, что «Замена кинетических характеристик явлений образования катализатора термодинамической величиной изменяет свободной энергии при образовании в основе своей ошибочно и не может дать правильных результатов». Между тем наша концепция в своей основе—кинетическая концепция, и избыточная свободная энергия процесса образования потому и берется за основу анализа явления, что эта величина при любом топохимическом процессе, в том числе и при процессе образования катализатора (топохимическую природу которых мы всегда постоянно подчеркиваем) является основным кинетическим фактором, влияющим непосредственно на скорости отдельных стадий топохимического процесса и на соотношение этих скоростей [54]. Это убедительно показано в наших работах и именно на этом, а не на термодинамической стороне дела в действительности строится наш анализ генезиса катализаторов. Неправильно излагая сущность концепции и умалчивая об ее опытных основах, Д.—Ф. с полной категоричностью пишут: «схема С. Л. Рогинского, названная им теорией приготовления катализаторов, неверна и не может быть рекомендована, как руководящая в практике получения катализаторов»... Заметим, что работы по топохимии и теории пересыщения вовсе не перечерчивают наших работ по теории приготовления. Большое значение для этого вопроса имеют наши работы по условиям и законам захвата примесей в процессе приготовления, наше представление о роли модифицирующих примесей и в первую очередь малых количеств контактных ядов в момент образования контакта, как о важнейшем элементарном акте генезиса, замалчивается Д.—Ф., хотя эта сторона вопроса многократно подчеркивалась нами.

д. Подтверждение теории пересыщения на опыте

Авторы умалчивают о целом ряде печатных работ, прямо подтверждающих правильность выводов теории пересыщения, и создают у читателя впечатление, что имеется одна единственная экспериментальная работа Д. Н. Добычина, С. З. Рогинского и Т. Ф. Целинской [51], посвященная этому вопросу (ценность которой также оспаривается, а выводы искажаются). Между тем о согласии опытных данных с нашей теорией пишет С. С. Лачинов [55] применительно к катализаторам аммиачного синтеза. Маслинский и Шендерович отмечают [56] согласие своих результатов по молибденовым катализаторам деструктивной гидрогенизации с нашей теорией, указавшей им на целесообразность усиленной подачи водорода. А. Н. Каржанин [57] применил с успехом теорию пересыщения к разработке методики приготовления синтиновых катализаторов, добившись весьма ценных результатов.

³ За последние годы реальность кинетических выводов в вопросах приготовления катализаторов удалось подтвердить прямыми наблюдениями за топографией отдельных этапов генезиса электронномикроскопически [53, 55].

Теория пересыщения полностью подтвердилась для двух основных типов контактов, применимых для гидрирования жирнов. Для форматного никеля [50, 52] удалось, отиравшись от теории, выработать новый и непривычный режим приготовления, позволивший значительно повысить активность контакта. Как отмечает Дюе [61], наш режим, предложенный на основе теории, совпадает с режимом, к которому путем многолетних эмпирических изысканий пришли американские технологи. Для карбидно-оксидного никеля Е. И. Эттинбург, используя положения теории пересыщения о возможности накопления пересыщения по этапам и о выгоде высоких концентраций растворенных веществ при проведении реакции в растворе, добился серьезных результатов в отношении повышения активности контакта. Можно также упомянуть результаты обширных исследований М. С. Веленького из Азерб. АН по контактам, объединенных в его докторской диссертации [62]. С успехом использовавшего выводы нашей теории при приготовлении активных катализаторов. Наконец, не упомянута большая серия работ по закиси никеля, специально поставленных для проверки теории в нашей лаборатории и показавших наличие прямой функциональной связи между регулируемыми и измерившимися пересыщением генетической реакции, кинетикой образования закиси никеля, адсорбционными и каталитическими свойствами последней [63, 64]. Такое количество прямых положительных экспериментальных публикаций при отсутствии результатов, противоречащих теории, следует считать достаточно убедительным доказательством правильности ее основных положений.

Успех теории пересыщения вызван большим числом конкретных указаний [65, 53], вытекающих из теории и применимых в реальных условиях опыта.

Часть этих указаний и выводов непривычна для практиков. К ним относятся например: 1) Целесообразность быстрого приготовления контактов, в то время как по традиции их готовят медленно, видя в этом залог успеха. 2) Выгодность больших скоростей дутья при приготовлении контактов в динамических условиях. 3) Целесообразность своеобразного противотока при использовании контактов. 4) Выгодность работы при высоких температурах и с быстрым подъемом температуры при эндотермических процессах приготовления и напротив 5) выгодность всемерного снижения температуры для экзотермических процессов приготовления. 6) Возможность накопления и суммирования пересыщения по этапам. 7) Преимущество определенных фазовых и кинетических типов процессов приготовления (например, процессов обрастания перед процессами внедрения) и определенных методов приготовления и т. д. и т. п. [65]. Независимо от субъективных мотивов, позиция Д.—Ф. наносит реальный вред, дезориентируя советского читателя и создавая у него предубеждение и недоверие к теории, которая на ряде примеров доказала свою подотворность.

е. Частные критические замечания Д.—Ф.

Паряду с общим искажением перспективы и замалчиванием достигнутых результатов Д.—Ф. делают несколько конкретных критических замечаний, касающихся наших отдельных выводов и положений.

Уже в наших первых работах по роли пересыщения, основываясь на особенностях кинетики кристаллизации и токсимических реакций, удалось дать простое физическое объяснение старому эмпирическому правилу Веймарна [66]. Высокая дисперсность осадков, образующихся при больших концентрациях, оказалась обусловленной большой скоростью образования зародышей новой фазы в этих условиях, а высокая дисперсность осадков, образующихся при очень малых концентрациях, вызвана особенностями процесса в условиях, когда новые кристаллические зародыши практически не образуются. При этом чем меньше общий избыток соли в растворе, тем меньше вещества приходится на один кристаллизационный центр, заранее присутствующий в системе.

В силу такого различия число изъёмов и чистота кристалликов равной дисперсности, полученных при очень больших и при очень малых пересыщениях, должно быть различно. Это же должно быть справедливо и для каталитической активности, очень чувствительной к нарушениям. Следовательно, качественно кристаллы равной дисперсности, полученные в двух указанных областях концентрации, резко различны. Умалчивая об этом, Д.—Ф. пишут: «но как нам известно и как доказал Веймарн, не всегда более высокая концентрация реагентов приводит к более высокой дисперсности (А где и когда мы утверждали обратное? С. Р.), хотя по схеме С. З. Рогинского должно быть наоборот».

Разберем еще один пример мнимой ошибки, которой Д.—Ф. уделили особенно много внимания, многократно к ней возвращаясь.

По мнению Д.—Ф. в наших работах «имеется ряд других неверных принципиальных утверждений, отметим, некоторые из них: а) введение термодинамического понятия о телах будто бы обладающих пониженной, по сравнению с равновесной, свободной энергией». Подчеркнем, что в действительности, разбирая в теории пересыщения условия

генезиса, мы пользуемся только понятием о телах с повышенной свободной энергией. В зависимости от происхождения последней, мы различаем дисперсионные пересыщения, структурные пересыщения и т. д. Однако в одном месте текста для того, чтобы лучше подчеркнуть особенности систем с избыточной свободной энергией, являющихся непосредственным объектом рассмотрения, упоминаются и тела, «характеризующиеся пониженной свободной энергией по сравнению с нормальной»... что, как подчеркивается далее... «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 отклонение первого типа», т. е. в сторону увеличения свободной энергии. Учитывая распространенность смешанных двух- и многофазных контактов и роль химических явлений в образовании активной поверхности, такая дифференциация понятий полезна. Никаких ни мелких, ни крупных ошибок в приведенном выше единственном упоминании о телах с пониженной свободной энергией, нет. При захвате примесей во всех случаях, когда две фазы реагируют, давая новое объемное или поверхностное соединение или твердый раствор, свободная энергия этого нового образования должна быть обязательно ниже свободной энергии исходной системы, состоящей из чистых фаз. Это общепознанный и бесспорный признак свободной энергии является термодинамической движущей силой процесса образования поверхностных соединений и твердых растворов. Новизнному, у Д.—Ф. по этому вопросу другие неправомерные взгляды, приводящие их к неправомерному выводу о наличии термодинамической ошибки в нашей работе, наше замечание о возможности снижения свободной энергии ниже ее нормального значения при выбранной нормировке начальных условий в указанных случаях правильно, но оно не имеет непосредственного значения для теории приготовления. Смысл нашего правильного, но избыточного замечания искажается, создается неправомерное впечатление, что в нем вся суть теории и т. д. Столь же неосновательны и несправедливы другие частные возражения, как например, возражения, относящиеся к якобы неучтенной роли диффузии в топохимических реакциях, на которых мы поэтому не будем останавливаться.

Выводы

Серьезная товарищеская критика, отмечающая реальные, а не мнимые недостатки и ошибки, ставящая принципиальные вопросы и бережно относящаяся ко всем малым и большим достижениям критикуемого лица, полезна в любой области науки. Она особенно актуальна в области теории катализа, где имеется множество спорных и неясных вопросов и огромное поле приложений. И очень далеко от мысли считать свои работы по активности катализаторов и по теории их приготовления свободными от недостатков и решающими до конца эти проблемы, в развитии которых наряду со статистическими, химическими и электронными представлениями весьма существенное значение имеют конфигурационные представления, нашедшие свое наиболее совершенное выражение в мультиплетной теории А. А. Базаидина [67]. Поэтому мы были бы только признательны за принципиально серьезное обсуждение наших взглядов и результатов. К глубокому сожалению, приходится констатировать, что две критические работы Д.—Ф. проинизированы совсем другим духом. Это своеобразный «памфлет», не ставящий целью выяснение истины и помощь работе нашего коллектива путем указания подлинных недостатков и спорных мест. Д. и Ф. замалчивает все положительные результаты, полученные нами в области теории активности контактов и их приготовления, дают явно неправильную и пристрастную информацию о фактическом положении дел с проверкой и применением теории. За критикой Д.—Ф. не чувствуется наличия какой-либо связанной положительной коннотации. Все это делает критическое выступление Д.—Ф. беспринципным и бесплодным, тем более, что никаких новых экспериментальных данных или новых теоретических идей это обширное выступление не содержит. В то же время проведенный разбор части конкретных высказываний критиков по теории активности и приготовлению демонстрирует наличие у них неправильных, плохо продуманных и внутренне противоречивых представлений и несомненных конкретных ошибок в вопросах дисперсности и энергии активации. Тяжелое впечатление производит проходящая красной нитью через обе статьи тенденция приписывать наши результаты любым иностранным авторам, которые занимались сколько-нибудь похожими вопросами. Такой нехороший характер имеет упоминание Д.—Ф. работ Вильметтера, Бредина, Тайлора, Альмквиста и Блэка. Работы, на которые при этом ссылаются Д.—Ф. и многие другие, не менее существенные, упоминаются и критически анализируются в наших статьях. Ни в одной из упомянутых иностранных работ в действительности нет ничего эквивалентного нашим основным результатам и даже в иностранной лучшей печати, которую трудно подозревать в пристрастии к советским работам, отмечалась оригинальность и новизна наших основных представлений и резуль-

татов [68], приписываемых Д.—Ф. иностранцам. Нетрудно показать фактическую неправомерность освещения истории вопроса в каждом отдельном случае.

В заключение я хочу остановиться на вопросе, постановка которого Д.—Ф. мне кажется вполне своевременной. Я имею в виду засоренность нашей каталитической и кинетической литературы тяжелыми и несвойственными русскому языку терминами «Трегеры, агрегации, ансамбли и т. п.». В этом отношении не на высоте и мои работы, в которых нередко попадаются слова, взятые из лабораторного жаргона, вроде «зародышевание», «плазменность» и т. д., которых следует избегать в публикациях.

Мы постараемся устранить этот недостаток в последующих публикациях. Некоторым оправданием может служить то обстоятельство, что для основных новых понятий и категорий, систематически встречающихся в наших работах, мы ввели вполне понятные и простые названия: «теория пересечения», «равномерные, неравномерные, линейные, выклинивающиеся и расширяющиеся распределения» и т. д. Несомненно назрела потребность в установлении в нашей области единообразной терминологии с выбором наиболее простых, понятных и благозвучных слов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ЖФХ 6, 334 (1935).
2. С. З. Рогинский, ЖФХ, 19, 185 (1945); Изв. ОХН 14 (1945), ДАН, 47, 497 (1945); 430 (1945) и др.
3. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во Акад. Наук СССР, 1948, в печати.
4. В. И. Левин, Успехи химии, 17, 174 (1948).
5. И. И. Кейер и С. З. Рогинский, ДАН 57, 157 (1947).
6. М. И. Темкин и В. И. Ниженев, ЖФХ 13, 851 (1939); М. И. Темкин и С. Киперман, ЖФХ 21, 927 (1947).
7. С. Ю. Елович и С. З. Рогинский, ЖФХ 9, 677 (1937); С. Ю. Елович и Л. А. Качур, ЖОХ 9, 714 (1939); С. З. Рогинский, Пробл. кинет. и катал., 4, 336 (1938); Т. Ф. Целинская, канд. диссерт. ИХФ АН СССР (1945); С. Ю. Елович и Харахори, Пробл. кинет. и катал., 3, 222 (1937).
8. Г. К. Боресков, Журн. прикл. хим., 13, 329 (1940); ЖФХ 14, 1337 (1940); 19, 535 (1945).
9. И. И. Кейер и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР ОХН 571 (1947); Пробл. кинет. и катал., 6, 274 (1948).
10. А. И. Фрумкин, ЖФХ 14, 1200 (1940); Изв. ОХН, 773 (1946); М. И. Темкин, ЖФХ 15, 296 (1941) и др.
11. С. З. Рогинский, Доклад на Всес. конф. по катализу, 1947; Доклад на Отд. хим. наук (1947).
12. С. З. Рогинский, Пробл. кинет. и кат., 5, 258 (1948).
13. G. Halsey a. H. S. Taylor, J. Ch. Phys. 15, 624 (1947); E. Cremer u. S. Flügge, Zs. ph. Ch. (13) 41, 453 (1939).
14. И. Б. Зельдович, Acta Phys. Chim. 1, 961 (1935).
15. С. З. Рогинский, Сборн. Трудов 3-й физ.-хим. конф. (1928); Катализ, стр. 54, Л—д (1930); С. З. Рогинский и А. И. Шальников, ЖРФХ, ч. физ. 46 (1927).
16. К. С. Аблезова и С. З. Рогинский, ДАН, 1, 487 (1935); С. З. Рогинский, Основы гетерогенного (контактного) катализа, ч. II. Москва (1936); С. З. Рогинский, ЖФХ 15, 1 (1941).
17. Л. В. Писаржевский и Е. И. Шульц, Сборн. Докладов про механизм каталитических явлений, ДВУ (1930), Wüstatter с сотр. Ber. 51, 767 (1918); 54, 113 (1921) и др.
18. Kohler, Phys. Rev. 17, 231 (21), Gauger a. Taylor, JACS 47, 2278 (1925); В. А. Ройтер, Труды 3-й физ.-хим. конф. (1928), Катализ, стр. 162; Изд. Л. (1930); В. А. Ройтер и Н. Шафран, ЖФХ 4, 641 (1933). Bredig u. Allolio, Zs. ph. Ch. 126, 41 (1926).
19. К. С. Аблезова и С. З. Рогинский, Zs. ph. Ch. 174, 449 (1935).
20. Л. И. Марголис и О. М. Толес, ДАН 52, 421 (1946); Доклад на Кат. конф. 1947.
21. Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, ДАН, 52, 315 (1946).
22. С. З. Рогинский, ЖФХ 21, 1143 (1947).
23. Г. М. Жаброва, Доклад на Всес. конф. по катализу (1947).
24. С. З. Рогинский, Доклад на Всес. конф. по катализу (1947).
25. С. Ю. Елович и В. С. Розинг, Пробл. кин. и кат. т. 3, 449 (1937).
26. С. З. Рогинский и В. С. Розинг, Ученые записки Лен. гос. ун-та 38, 67 (1939).
27. Chapman a. Gregory. Pr. R. Soc., 147, 68 (1934).

28. С. З. Рогинский и Л. М. Розинг, Сообщ. о работах Хим. инт-ов Акад. Наук за 1940 г.
29. Д. Н. Добычин и Гельбардт, *Acta Phys. Chim.*, **6**, 95 (1937).
30. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский, *ДАН* **52**, 425 (1946).
31. Ф. Ф. Волькенштейн, Доклад на Всес. конфер. по катализу (1947), *ЖФХ*, **22**, № 3 (1948).
32. Ф. Ф. Волькенштейн, *Электропроводность ионных кристаллов*, Москва, 1947.
33. С. З. Рогинский, *ЖФХ*, **15**, 707 (1941).
34. А. В. Фрост и М. Н. Шапиро, *ДАН*, **2**, 243 (1934); П. Ваников, Фрост, Шапиро и Золотов, *Acta Phys. Ch.* **1**, 5 (1934).
35. Н. В. Зеляков, А. М. Стефакровский и Е. С. Татарский, *ДАН*, **3**, 21, (1935).
36. Smekal, *Zs. Elektr.* **34**, 477 (1926); **35**, 567 (1929).
37. Н. Д. Данков, *ЖФХ* **4**, 326 (1933); Н. Д. Данков, *ДАН СССР*, **3**, 253 (1935).
38. С. З. Рогинский, *Пробл. кин. и кат.* **3**, 356 (1937).
39. К. С. Аблезова, С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, *ДАН* **30**, 29 (1941).
40. А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский, *Изв. ОХН*, 1948 (в печати).
41. Н. Д. Данков и А. А. Кочетков, *ДАН* **2**, 359 (1934).
42. А. М. Рубинштейн, *Изв. Акад. Наук СССР, ОХН*, **4**, 815 (1938); **1**, 350; 144 (1940).
44. *ЖФХ* **13**, 9, 1271 (1929), 44 *Изв. Акад. Наук СССР, ОХН* **6**, 427 (1943).
45. А. М. Рубинштейн, *Пробл. кин. и кат.* **5** (1948); А. М. Рубинштейн и Н. Прибыткова, *Acta Phys. Ch.* **21**, 79 (1946).
46. K. Constable, *Pr. R. Soc., A*, **108**, 355 (1926); С. З. Рогинский, *Изв. АН. ОХН* **1**, 14 (1945), *ДАН*, **47**, 430 (1945) Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, ч. II и III.
47. С. З. Рогинский и Е. М. Шульц, *Укр. хим. журн.* **3**, 177 (1928); С. З. Рогинский, Л. М. Сапожников и Н. П. Кучеренко, *ibid.*, **4**, 99 (1948); Труды 3-й Физ.-хим. конфер. **81** (1930).
48. С. З. Рогинский *ЖФХ* **12**, 427 (1938), **13**, 427 (1938); **13**, 1041 (1939).
49. С. З. Рогинский и О. М. Тодес, *Изв. ОХН* **1**, (1948).
50. С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, *ЖФХ* **18**, 477 (1944).
51. Д. Н. Добычин, С. З. Рогинский и М. Ф. Целинская, *ЖФХ* **13**, 1367 (1939).
52. С. З. Рогинский *ДАН* **27**, 454 (1940); С. З. Рогинский, *Ж. прикл. хим.* **17**, 97 (1944).
53. А. В. Шехтер, С. З. Рогинский и Б. М. Псаев, *Изв. ОХН*, **4**, 322 (1945), С. З. Рогинский, Труды общего собр. АН СССР (1946), январь.
54. С. З. Рогинский О. М. Тодес, *Изв. ОХН* **3**, 331 (1940).
55. А. Б. Шехтер, *Пробл. кинет. и катал.*, **5**, (1948).
56. С. С. Лачинов, *ЖФХ* **14**, 1260 (1940).
57. Маслянский и Шендерович, *ЖФХ* **14**, 1301 (1940).
58. А. Н. Каржавин, *Успехи химии*, **16**, 327 (1947).
59. С. З. Рогинский и Д. Н. Добычин, *Масл.-жир. дело*, **15**, 13 (1939), Д. Н. Добычин, *ЖФХ* **14**, 1284 (1940), Г. М. Жаброва, **14**, 1271 (1940).
60. Lohse, *Catalytic Chemistry* **155** (1945).
61. Этинбург, Кандид. диссерт. ИХФ, АН СССР (1947).
62. М. С. Беленький, докторск. диссерт. ИХФ, АН СССР (1940).
63. С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, *ЖФХ*, **21**, 919 (1947).
64. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, *ЖФХ* **5**, 539 (1947) С. З. Рогинский и М. Ф. Целинская *ЖФХ* **8**, 919 (1947).
65. С. З. Рогинский, *Ж. прикл. хим.*, **17**, 3; 97 (1944).
66. С. З. Рогинский, *Acta Phys. Chim.* **4**, 729 (1936).
67. А. А. Баландин, *РФХО* **61**, 909 (1929), *Успехи химии* (1935) и др.
68. N. Adam, *Nature* **156**, 284 (1945).