

РАБОТЫ Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО ПО ПЕРЕКИСЯМ И ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ.

А. И. Бродский (Киев)

Классические исследования перекисей были начаты Л. В. Писаржевским в 1897 г. вместе с его учителем П. Г. Меликишвили и затем продолжены самостоятельно до 1903 г. За это короткое время Л. В. Писаржевский собрал огромный экспериментальный материал и на его основе создал новые обобщающие взгляды на природу и строение перекисных соединений. Эти блестящие исследования впервые внесли ясность и стройность в одну из самых сложных и важных областей неорганической химии. Они легли в основу дальнейших исследований перекисей и сразу выдвинули молодого ученого в ряды крупных химиков мирового значения.

До исследований Л. В. Писаржевского разные классы перекисных соединений почти всеми трактовались обособленно. Общепринято было разграничение «истинных» перекисей, высших окислов и надкислот, между которыми не удавалось установить внутреннюю связь. Огромный и часто противоречивый экспериментальный материал не был объединен общими точками зрения и был недостаточно полным для создания таких обобщений. Л. В. Писаржевский детально изучил в первых работах надкислоты урана, молибдена, вольфрама, титана и бора, а также их соли. Многие из этих соединений были им впервые получены и описаны. Было показано, что при гидролизе солей надкислот образуются соответствующие свободные надкислоты и перекиси металлов, что вместе с рядом других признаков привело к представлению о замещенных надкислотах, как солях кислот и перекисей.

В этих исследованиях было также показано сходство строения надкислот, перекисей металлов и перекиси водорода, характеризующегося наличием перекисной группы— $O-O$ —. Таким образом впервые обширный класс перекисных соединений удалось объединить общими структурными признаками. Из вновь синтезированных в этих работах соединений особенно обращают на себя внимание изолирование чистой перекиси аммония и открытие перборатов, получивших позже важные технические применения.

Этот цикл исследований, за который Академия Наук наградила Л. В. Писаржевского в 1899 г. ломоносовской премией, был объединен в монографию: «Исследования над перекисями», изданную в 1899 г. в соавторстве с П. Г. Меликишвили.

Дальнейшее развитие работ Л. В. Писаржевского в области изучения перекисей характеризуется широким использованием физико-химических методов и методов тогда еще новой теории электролитической диссоциации.

Ряд перекисей металлов был получен электролитическим путем. Сопоставление способов их получения с кривыми электропроводности, реакциями гидролиза и каталитического разложения привело Л. В. к взгляду на перекиси металлов, как одно- и двухзамещенные соли перекиси водорода.

Систематически изучая термохимию реакций образования перекисей и надкислот, Л. В. показал их сходство в пределах групп периодической системы и закономерное увеличение прочности с ростом атомного веса. Д. И. Менделеев отметил значение этих работ для укрепления его периодического закона.

Кратко очерченные выше исследования были объединены и систематизированы в магистерской диссертации Л. В. Писаржевского «Перекиси

и надкислоты» (1902). Работа эта и сейчас остается образцом замечательного сочетания препаративного искусства и применения разнообразных физико-химических методов для решения большой и сложной химической проблемы.

В 1915 г. Л. В. Писаржевский вернулся к изучению перекисей, на этот раз в связи с медицинским обслуживанием армии в первую мировую войну; под его руководством был разработан электролитический метод получения перекиси водорода из надсерных кислот. В оставленных Л. В. материалах имеются черновики исследования структуры органических перекисей на основе им созданной электронной теории строения веществ.

Второй большой цикл исследований, которому Л. В. уделил 10 лет, был посвящен проблеме влияния растворителя на химические процессы и завершился обширной докторской диссертацией: «Свободная энергия химических реакций и растворитель» (1913).

Л. В. Писаржевский один из первых в России признал теорию электролитической диссоциации, горячо ее пропагандировал и мастерски применил ее для проблемы строения перекисей. Однако его как химика не мог удовлетворить распространенный тогда взгляд на растворитель, как химически индифферентную среду диэлектрика, в которой происходит распад молекул на ионы.

В этом критицизме сказались и верная интуиция крупного ученого и влияние теории растворов Д. И. Менделеева, выдвигавшей на передний план химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, ведущее к образованию сольватов переменного состава.

Для выяснения роли химических факторов в растворах Л. В. пошел по другому пути, чем большинство его современников. Вместо того чтобы изучать свойства растворов в разных растворителях, он предпринял широкое исследование влияния растворителя на химическое равновесие. Л. В. справедливо полагал, что если растворитель химически взаимодействует с растворенным веществом, то это прежде всего должно обнаружиться на смещении равновесия обратимых реакций в растворе. Это предположение полностью подтвердилось. В результате изучения ряда ионных реакций во многих растворителях Л. В. Писаржевский показал, что при переходе от одних растворителей к другим константы равновесия, максимальные работы и тепловые эффекты изменяются очень сильно. В некоторых случаях наблюдалось даже обращение направления реакции. Изменения были столь большими, что их никак нельзя было приписать изменению диэлектрической постоянной среды и связанным с этим изменением степеней диссоциации, как предполагалось по господствовавшим тогда взглядам школы Нернста.

Несостоятельность этих взглядов была убедительно показана параллельным изучением кривых вязкости и электропроводности электролитов, участвующих в рассматриваемых реакциях. Таким образом, Л. В. впервые внес ясность в почти не исследованный до него вопрос о роли растворителя в химических реакциях и пришел к общему выводу о том, что в реакциях в растворе участвуют сольваты, свойства которых сильно зависят от природы сольватирующего растворителя. Эти исследования сыграли большую роль в создании современного взгляда на растворы, синтезирующего химическую теорию Д. И. Менделеева и успехи термодинамической школы Вант Гоффа—Нернста. Дальнейшее развитие теории растворов по такому пути остается очередной задачей химии, и можно не сомневаться в том, что будущее развитие этой области еще яснее покажет значение вклада, сделанного в нее работами Л. В. Писаржевского.

Большой самостоятельный интерес представляют полученные Л. В. в этих работах данные по электропроводности и вязкости в неводных растворах. Вместе с работами В. А. Плотникова и П. И. Вальдена они были первыми систематическими исследованиями по электрохимии неводных растворов и привели к ряду новых закономерностей, в частности—к известному правилу независимости предела произведения вязкости на электропроводность от растворителя. Это правило, открытое и экспериментально проверенное Л. В. Писаржевским в 1905 г., в иностранной литературе ошибочно приписывают П. И. Вальдену.

В результате применения своей электронной теории строения Л. В. Писаржевский пришел к новому толкованию электролитической упругости растворения, как результату двух сосуществующих равновесий: между ионами и электронами в металле и между свободными и сольватированными ионами на границе металла с раствором. Дальнейшее развитие этих взглядов привело Л. В. к разделению электродного потенциала на два слагаемых: одного, не зависящего от растворителя, и второго, выражающего свободную энергию сольватации иона. Это открыло пути к дальнейшей количественной разработке проблемы влияния растворителя на величины электродных потенциалов.

Рассмотренные выше работы составляют лишь часть научного наследства замечательного ученого, которому отечественная наука обязана постановкой и разрешением крупнейших химических проблем и перенесением в советскую эпоху лучших традиций химической школы М. В. Ломоносова и Д. И. Менделеева.

Л. В. ПИСАРЖЕВСКИЙ—ПИОНЕР ЭЛЕКТРОННОЙ ХИМИИ

Б. Я. Данин (Киев)

Историк, который поставит себе целью разобраться в основных направлениях химической мысли первой четверти нашего века, должен будет отметить появление новых химических теорий, базирующихся на представлениях о сложной структуре атома, почти одновременно с зарождением современной физики атома. Круг химических вопросов и проблем, к интерпретации которых привлекались новые представления, был по началу крайне узок и часто объединялся под общим названием «электронной химии». По мере развития физики атома и проникновения ее во все области химии возможность и необходимость выделения этих разнообразных вопросов в какую-нибудь самостоятельную область естественно отпала и самый термин «электронная химия» приобрел лишь исторический смысл. Однако этот первый этап проникновения в химию электронных представлений оказал огромное влияние на развитие современных теорий и с этой точки зрения представлял значительный интерес.

Неоценимую роль в разработке этих вопросов и пропаганде новых для химии того времени идей сыграл русский ученый Л. В. Писаржевский. С его именем тесно связан исключительно важный в истории нашей науки этап, который им же весьма удачно назван был «периодом внедрения электрона в химию». В настоящей статье мы попытаемся рассмотреть работы Л. В. Писаржевского, относящиеся к кругу проблем электронной химии, и осветить его деятельность, направленную к утверждению этих взглядов и идей.

Первая попытка подойти к широкому кругу химических явлений с позиций сложного атома была сделана Л. В. Писаржевским в 1914 г. в цикле лекций екатеринославскому кружку инженеров под общим

названием «Физическая химия и одна из очередных ее задач». Это был опыт изложения ионной теории Аррениуса, «исходя из представления о ионах, как об атомах или их группах, утративших часть электронов или приобретших новые электроны». Из этого подхода к ионам Аррениуса Л. В. Писаржевский уже тогда сделал все необходимые логические выводы; им была впервые выдвинута правильная интерпретация окислительно-восстановительных реакций, как процессов переноса электронов—точка зрения, получившая подтверждение и признание значительно позже, а также показана применимость новых идей к объяснению генезиса электрического тока в гальваническом элементе.

Чтобы оценить значение для науки этих новых взглядов, выдвинутых Писаржевским в 1914 г., достаточно вспомнить тот разброд идей, который господствовал в физике того времени и который так замечательно охарактеризовал В. И. Ленин в своей книге «Материализм и эмпириокритицизм». Несмотря на то, что еще Фарадеем была установлена тесная связь между атомной структурой вещества и электричеством, электронная теория в физике развивалась независимо от теории строения атома и в ней долго еще господствовала дуалистическая точка зрения. Именно это и приводило к ложным нематериалистическим противопоставлениям «вещества» и «заряда». Последний в виде «положительных и отрицательных электронов», присоединяясь как-то к «веществу» или от него отделяясь, вызывал его «зарядку» и «разрядку». Даже после классических работ Резерфорда такой дальновидный ученый, как Ланжевен, лишь весьма осторожно выдвигал правильную концепцию. Вот, что он писал в докладе, представленном Французскому физическому обществу в 1912 г.:

«В о з м о ж н о (разрядка наша—Б. Д.), что атомные или молекулярные постройки могут наэлектризоваться только после обмена отрицательными электронами—положительно, когда строение потеряло несколько из этих электронов, и отрицательно, когда оно имеет избыток их, обычно очень малый, причем количество равно валентности таким образом составленного положительного или отрицательного иона».

В свете приведенной цитаты ясно, что в те годы, к которым принадлежат первые высказывания Писаржевского по электронной химии, в физике еще не существовало твердых взглядов на причины зарядов ионов. Что касается химической литературы, то в ней, как известно, еще долго господствовало глубоко вкоренившееся представление об атоме, как о неделимой частице, и новые взгляды пробивали себе путь не сразу. Тем значительнее выступление русского химика.

Сам Л. В. Писаржевский в те годы рассматривал свои взгляды, как некоторое дополнение и развитие теории электролитической диссоциации Аррениуса. Отсюда и название, присвоенное им новой теории—электронно-ионная теория. Надо думать, что основные положения теории вполне созрели у автора в 1916 г. Об этом свидетельствует приводимая ниже цитата из работы его (совместно с Н. Д. Аверкиевым), относящейся к этому году:

«Сущность процесса (речь идет о реакции восстановления трехвалентного железа ионами иода—Б. Д.) с точки зрения электронно-ионной теории сводится к тому, что электроны ионов иода переходят к ионам трехвалентного железа с образованием атомов иода и ионов двухвалентного железа».

С другой стороны, в литографированном курсе лекций, читанных Л. В. Писаржевским в 1916—1917 гг., мы находим уже достаточно полное изложение основных положений выдвинутой им ранее теории. Здесь, кроме того, впервые введено представление о металлах, как элементах, атомы которых способны отдавать электроны, и о неметаллах, как эле-

ментах, атомы которых способны их приобретать. Первые поэтому—восстановители, вторые—окислители. Сравнительная характеристика свойств галогенов была тогда уже им дана на основе различного их сродства к электрону и т. д.

В силу отрыва от научных центров в условиях войны и революции первая научная статья с изложением основных положений электронно-ионной теории появилась только в 1918 г.

Экспериментальные работы в новой области Л. В. Писаржевский начал еще в 1914 г. Однако он смог их развернуть только с начала Великой Октябрьской социалистической революции. В 1923 г. вышла в свет его монография «Электрон в химии растворов и в электрохимии», написанная совместно с М. А. Розенбергом, в которой изложен первый цикл его исследований в новой области и сделаны широкие обобщения. Этот замечательный труд, образно охарактеризованный самим его автором, как «эскиз электрической стороны жизни химической реакции», принадлежит к числу первых фундаментальных трудов в области электронной химии. Все дальнейшие работы Л. В. Писаржевского, выполнявшиеся им в течение всех последующих лет, также посвящены этой области.

Работы Писаржевского в области электронной химии ставили себе общей задачей широкое использование данных о строении атомов и молекул для объяснения ряда известных явлений и закономерностей в химии, а также с целью вскрытия механизмов химических процессов. В соответствии с этой широкой задачей работы эти касались разнообразных проблем химии, затрагивая основные вопросы различных ее разделов: катализа, кинетики, химической связи, электрохимии, фотохимии и т. д.

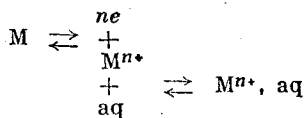
Наиболее важен цикл работ Л. В. Писаржевского по выяснению механизма окислительно-восстановительных реакций в растворах. Выдвинутая еще в 1914 г. точка зрения, согласно которой сущность этих процессов заключается в переносе электронов от восстановителя к окислителю, в настоящее время общепризнана и получила широкое применение даже в учебниках. Однако в период зарождения электронной химии она нуждалась и в теоретических предпосылках и в экспериментальных доказательствах. Л. В. Писаржевский изучил химическое действие α - и β -излучения радия и показал возможность возбуждения редокс-процессов под влиянием этих агентов. Совместно с М. А. Розенбергом им были изучены явления возникновения тока между электродами, погруженными в реакционную смесь, а также сделаны интересные наблюдения над явлениями электролиза с искровым катодом, а также над действием радия на электродвижущую силу элемента Даниэля. Все эти эксперименты послужили базой для подтверждения основной его точки зрения: «окисление—потеря—электрона, восстановление—их приобретение».

Выдвигая это положение, Л. В. Писаржевский во всех своих работах отмечал, что электронное описание выражает не только суммарную картину этих процессов, но и истинную их сущность. В этом отношении он во многом предвосхитил дальнейшее развитие науки. В настоящее время мы знаем, что лежащие в основе любой окислительно-восстановительной реакции элементарные процессы представляют собой электронные переносы внутри комплекса, образуемого окислителем и восстановителем. Такие элементарные электронные переносы могут быть реализованы действием квантов; их прекрасным отражением являются «спектры электронных переносов», наблюдаемые у ряда катионов и анионов.

Другой цикл работ Писаржевского касался проблемы гальванического элемента. О происхождении этих работ мы имеем высказывания самого их автора.

«Когда В. Нерист выступил со своей теорией, — писал Л. В. в одной из своих статей, — то было совершенно непонятно, почему при соприкосновении куска металла с водой (или другими растворителями) вдруг в растворе появляются ионы, откуда они берут свой заряд. На это не было ответа. Основное положение чрезвычайно плодотворной теории оставалось совершенно необъяснимым».

Для объяснения природы электролитической упругости растворения металлического электрода Л. В. Писаржевским выдвинута гипотеза о наличии в металле диссоциации его атомов на ионы и электроны. При этом степень диссоциации должна находиться в зависимости от структуры его атомов и его кристаллической решетки. Прилагая учение о химическом равновесии к этому процессу, а также к процессу сольватации ионов, удается объяснить возникновение электродного потенциала простой схемой:



Исходя из этих же предпосылок, удалось также подойти к вопросу о влиянии растворителя на электродные потенциалы, а также объяснить механизм возникновения потенциалов у металлоидов, на водородном и кислородном электроде. С такой же точки зрения Л. В. Писаржевским были рассмотрены механизмы процессов в гальванических элементах и в свинцовом аккумуляторе.

Работы Л. В. Писаржевского по теории гальванического элемента представляли собой первую по времени попытку конкретной физической интерпретации процессов на электродах с точки зрения электронных представлений, и в этом их большое значение для электрохимии.

Ряд работ Л. В. Писаржевского посвящен вопросам химической связи и структуре молекул неорганических и органических соединений. К этим вопросам, всегда особенно глубоко его волновавшим, Л. В. неоднократно возвращается также в своих популярных статьях, монографиях, учебниках и лекциях. Задолго до того, как аналогичные взгляды получили признание, он своей большой научной прозорливостью и глубокой интуицией осознал роль валентных электронов в образовании химической связи. Широко используя все доступные в то время методы расчета и привлекая к анализу строения весь арсенал химических фактов и наблюдений, он смог на раннем этапе развития электронной химии показать преимущества новых методов исследования и значение новых данных о строении атомов для понимания специфики вещества и его свойств. Ценные, не утратившие еще своей свежести мысли им были высказаны по вопросу о строении перекисей, закиси азота, силанов, боранов, а также ряда органических соединений.

Рассматривая свою педагогическую работу, в частности, как один из способов пропаганды новой электронной химии, Л. В. Писаржевский проделал титанический труд над перестройкой преподавания химии на новых основаниях. Поэтому выпущенные им учебники представляют собой серьезные научные труды, определившие новый переломный этап в преподавании неорганической химии. Один из первых химиков он ввел в преподавание общие характеристики групп и подгрупп периодической системы, тесно связанные с анализом строения атомов, их радиусами, радиусами ионов, данными о деформации электронных оболочек и т. д. Таким образом вскрывалось происхождение периодических закономерностей, а специфические свойства элементов и их соединений высту-

нали, как результат особенностей структуры атомов и молекул. Такой способ изложения предмета имел громадное значение именно в те ранние периоды развития электронной химии, к которым относилась деятельность Л. В. Писаржевского, так как он привлекал внимание к новым проблемам и прекрасно иллюстрировал их значимость для химии.

К циклу работ по электронной химии должны быть отнесены также работы Л. В. Писаржевского по катализу*, поскольку в них выдвинута оригинальная точка зрения, связывающая каталитическую активность металла-катализатора с активирующим действием его свободных электронов.

Работы Л. В. Писаржевского в области электронной химии соответствовали тому переломному в истории нашей науки периоду, когда новые воззрения на строение вещества, возникшие в результате физических исследований, не получили еще признания и распространения среди химиков. XIX век прошел в химии под знаком больших успехов атомно-молекулярного учения; он окончательно утвердил представление об атоме как о неделимой частице. Поэтому всякие выступления в пользу сложного атома встречали недоверие и энергичные возражения со стороны ряда химиков. Естественно, что не находили долго признания и сочувствия смелые новаторские идеи Л. В. Писаржевского; ему приходилось проводить упорную и длительную «борьбу за внедрение электрона в химию». В многочисленных выступлениях на съездах и конференциях, в докладах и лекциях, в научных и популярных статьях Л. В. со свойственным ему горячим темпераментом и кипучей энергией пропагандировал новую электронную химию. Эта пропаганда привлекала внимание химиков к новым путям исследования вещества и химической реакции. И если в настоящее время значение новых представлений прекрасно осознано широкими кругами химиков, если от первоначального этапа «электронной химии» мы перешли уже в период глубокого проникновения квантово-механических методов и теорий в химическую науку, то этим успехам во многом способствовала деятельность Льва Владимировича Писаржевского—пионера электронной химии.

ИДЕИ Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА

В. А. Ройтер (Киев)

Из всех проблем, над которыми работал Лев Владимирович Писаржевский, наибольший интерес вызывало у него на последнем этапе его деятельности явление гетерогенного катализа.

Вопросу о механизме катализа он посвятил свыше двадцати пяти экспериментальных исследований, в основу которых была положена мысль о тесной связи между механизмом каталитического действия металлов и особенностями их строения.

Завершением и обобщением всего накопленного материала должна была быть задуманная Л. В. Писаржевским в 1935 г. большая книга «Катализ». Однако болезнь и смерть оборвали работу над ней на первых же страницах.

Постановка проблемы очерчена Л. В. Писаржевским в одном из его выступлений в 1934 г.

«Важность явления катализа в лабораторной и заводской практике ясна без дальнейших пояснений.

* О работах Л. В. Писаржевского по катализу см. ниже статью проф. В. А. Ройтера.

У нас бурными темпами идет развитие химической промышленности. Везде при этом мы встречаемся с каталитическими явлениями и наша промышленность предъявляет к теории каталитических явлений ряд требований. Теория может дать исчерпывающий ответ далеко не на все эти вопросы химической промышленности.

Теория отстала от практики. А между тем, кажется, ни в одной области науки нет такого количества исследовательских работ, как в области катализа. В этом виновно, мне кажется, прежде всего стремление дать одну общую теорию для всех этих разнообразных явлений, объединяемых общим названием катализа.

В последнее десятилетие казалось, что изучение адсорбции даст разгадку катализу. Возникли адсорбционные теории катализа, которые сводят катализ к адсорбции, поглощению поверхностью катализатора реагирующих молекул, что приводит их в активное состояние и тем ускоряет процесс. Однако выяснилось, что нередко адсорбция замедляет процесс (Кройт). Адсорбционные теории не учитывают специфических особенностей групп катализаторов, не говоря уже об отдельных катализаторах той или иной группы. А между тем, желая выявить механизм действия катализатора той или иной группы, это нужно учитывать прежде всего.

Я давно уже, 15 лет назад, обратил внимание на эту сторону вопроса. Я рассмотрел, подходя так к делу, группу металлов—типичных катализаторов, и мне сразу бросилась в глаза та их особенность, что у них есть свободные электроны, заряды которых при их большой подвижности, несомненно, должны принимать участие в явлении катализа металлами.

В ряде статей я развивал свои взгляды и назвал их «электронной теорией катализа».

Увлечение чисто адсорбционной теорией было настолько велико, что на эти взгляды не хотели обращать внимание. Но вот уже несколько лет, как отдельные исследователи начали приходить к подобным же взглядам в статьях и в заявлениях на конференциях. Позже всего у нас. Потому что у нас до сих пор обычно ожидают разрешения из-за границы...

А должно быть иначе. Октябрь вызвал у нас бурное развитие научной мысли и мы должны вести за собой науку».*

Электронная теория катализа Л. В. Писаржевского, возникшая в 1919 г., когда еще нужно было доказывать правильность представления о свободных электронах в металлах, претерпела за время своего существования, естественно, значительные изменения и развитие. В настоящей статье я остановлюсь на общих положениях теории, как их можно сформулировать из высказываний Л. В. Писаржевского в последние годы его жизни.

1. Теория катализа должна создаваться, учитывая специфические особенности групп катализаторов.

2. Для группы катализаторов металлов и проводящих окислов такой специфической особенностью является наличие в них электронов проводимости, которые не могут не принимать участия в процессе катализа. Электронная теория катализа относится именно к этой группе катализаторов.

3. Взаимодействие реагирующих веществ с катализатором-металлом рассматривается не как образование соединений с его отдельными ато-

* Л. В. Писаржевский, Материалы прожиття і творчисті, АН УССР, 1940

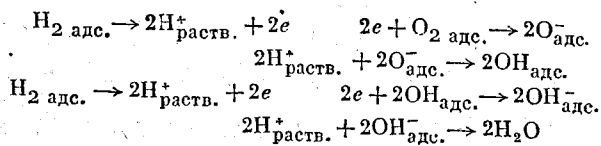
мами, а как взаимодействие со всем кристаллом металла в целом. Это взаимодействие осуществляется либо на поверхности металла, в адсорбционном слое (таким образом учитывается роль адсорбции), либо внутри кристалла металла, если вещество способно растворяться в металле, подобно, например, водороду в платине. Последнее возможно, если расстояния между электронными связями ионов металла, сидящих в узлах кристаллической решетки, больше диаметра молекул и атомов реагирующего газа.

4. Первичный акт взаимодействия компонентов реакции на катализаторе-проводнике может осуществляться без непосредственного контакта между реагирующими молекулами, на расстоянии, оказывая влияние друг на друга через тело катализатора при помощи электронной системы последнего. Переводя на современный язык, активный комплекс при катализе металлами представляет собой комплекс всего кристалла металла с окисляющимися и восстанавливающимися на нем в данный момент молекулами исходных веществ, так как высокая подвижность электронов в металле делает невозможным выделить какой-нибудь отдельный его участок, на котором можно было бы рассматривать процесс изолированно от остальной поверхности.

Для иллюстрации и конкретизации этих положений можно привести схему процесса каталитического окисления водорода на платине, детально разработанную Л. В. Писаржевским.

Известно, что водород на платине способен диссоциировать на атомы и ионизоваться (водородный электрод). По Л. В. этот процесс протекает при растворении водорода в платине. Таким образом, внутри платины и на поверхности ее имеются атомы, ионы водорода и электроны. Так будет, если водород один. Если же одновременно присутствует и кислород, то молекулы последнего, адсорбируясь на активных центрах платины (по Л. В. это—места, на которых облегчен выход электронов из металла), будут давать ионы $O(2e + O_2 \rightarrow 2O^- + 164 \text{ ккал})$. Этот процесс будет, естественно, облегчен протекающим в платине процессом ионизации водорода и сам, в свою очередь, облегчать и ускорять последний. Образовавшиеся на поверхности адсорбированные ионы кислорода будут притягивать к себе ионы водорода, находящиеся в металле, давая радикалы OH . Последние опять способны к присоединению электронов ($OH + e \rightarrow OH^- + 110 \text{ ккал}$), причем и этот процесс протекает в тесном взаимодействии с процессом ионизации водорода.

Общую схему процесса можно изобразить следующим образом:



«Платина тут,—говорит Л. В.,—передатчик электронов от водорода к кислороду; в ней самой—поток электронов от неактивных мест к активным».

На этом примере мы видим как в теории Л. В. органически синтезируются представления химических и адсорбционных теорий катализа. Найден основной путь для преодоления существовавших между ними противоречий—это учет в химической теории свойств катализатора как агрегата, коренным образом изменяющих его поведение.

В отличие от обычной концепции теории промежуточных соединений тут нет места протекающим во времени, последовательно один за другим,

процессам окисления и восстановления катализатора; обе эти стадии протекают одновременно, в тесной взаимосвязи.

Эти идеи намного опередили развитие науки о катализе. Только в работах, появившихся в самые последние годы, мы встречаемся с возрождением их в той или иной форме. Идею возможности «дальнодействия» между адсорбированными молекулами мы встречаем в ряде новых советских работ (Кобозев и Гольдфельд, Брегер и Жуховицкий, Волькенштейн, Рогинский и др.).

Несомненно, что развитие работ в этом направлении в крупных школах советских катализаторов в самом ближайшем будущем приведет к крупным успехам в области нашего понимания механизма каталитического ускорения.

К основным положениям теории Л. В. Писаржевского, изложенным выше, мне остается добавить еще некоторые более частные заключения, представляющие также большой интерес. Так, Л. В. обращает внимание на особое положение среди катализаторов металлов с нестроеными электронными оболочками и пытается объяснить их повышенную активность наличием протекающих в них процессов электронной изомеризации, связывая каталитическую активность с явлениями пассивности и с магнитными свойствами металлов. При катализе металлами в растворе Л. В. считает возможным участие в катализе ионов металла, находящихся во внешней обкладке двойного слоя. Последнее приобретает теперь, мне кажется, интерес в связи с открытием Чирковым и Гольданским явления катализа в полимолекулярных слоях.

Закончить эту статью я хочу словами Л. В. Писаржевского, характеризующими его отношение к своей теории катализа:

«Эти выставленные мной положения... служат теми путями, по которым направлены каталитические исследования моей лаборатории. Быть может не все они правильны, но проверка их на опыте и решение вопроса в ту или иную сторону по каждому из этих положений, представляющих собой попытку совершенно конкретного подхода к элементам механизма гетерогенного катализа, могут, несомненно, дать больше для решения проблемы катализа, чем тот формальный подход, который до сих пор замечался в различных разветвлениях адсорбционной теории. Могут дать больше потому уже, что заставляют мысль проникать в мельчайшие детали механизма каталитических явлений...».