

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКСОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ**СОВЕЩАНИЕ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ ЯВЛЕНИЯМ
В АДсорбЦИИ И КАТАЛИЗЕ**

С 16 по 19 апреля 1954 г в Институте физической химии АН СССР проходило «Совещание по электронным явлениям в катализе и адсорбции»

Работа совещания показала, что в настоящее время электронное направление в катализе привлекает к себе внимание широких кругов химиков и физиков и является одним из ведущих и наиболее перспективных направлений в современной теории катализа

На совещании были доложены теоретические и экспериментальные работы советских ученых, выполненные в научных учреждениях гг Москвы, Ленинграда и Киева Эти работы представляют основные направления в области изучения электронных явлений в катализе и адсорбции В совещании приняло участие более 200 научных работников, представлявших 35 учреждений, работающих в СССР в области катализа

Совещание открылось вступительным докладом чл корр АН СССР С З Рогинского (ИФХ АН СССР) «Электронные явления в катализе» Кратко охарактеризовав историю электронного направления в катализе, основоположником которого является Л В Писаржевский, С З Рогинский указал, что только с развитием квантовой механики появились предпосылки для построения серьезной электронной теории адсорбции и катализа Докладчик отметил далее, что в СССР это направление успешно разрабатывается экспериментально и теоретически Ф Ф Волькенштейном в лаборатории катализа ИФХ АН СССР применительно к катализаторам полупроводникам, являющимся одной из наиболее важных групп катализаторов Однако для металлов не существует электронной теории адсорбции и катализа, что является серьезным пробелом в работах наших теоретиков

С З Рогинский отметил также что все еще слаба связь экспериментаторов с теоретиками и вообще явно недостаточно количество экспериментальных работ по механизму катализа и хемосорбции на ионных кристаллах и полупроводниках Слабой стороной работы наших теоретиков, по мнению докладчика, является также недостаточное использование современной теории строения молекул Несомненным достоинством теории является разработка проблемы неоднородности и активности поверхности, рассмотрение модифицирования и т д Говоря про экспериментальные работы, докладчик отметил, что недостаточно изучен характер участия электронов твердого тела в электронных и ионных переходах Остро нехватает систематических данных по электрическому состоянию молекул реагирующих веществ на поверхности Вообще изучение прямыми методами типов и прочностей связей и состояния молекул на поверхности контактов только начинает развиваться (школа академика А Н Теренина)

Электронная теория катализа (работы Ф. Ф. Волькенштейна) дала в настоящее время много ценных результатов, однако ряд узловых вопросов данной области (закономерности подбора катализаторов, природа и роль промежуточных лабильных форм в катализе и т. д.) еще ждет своего разрешения. Все это требует значительного расширения объема и круга работ — в первую очередь экспериментальных, постановки систематических опытов по влиянию на катализатор излучений различного типа, использования магнитных методов, разработки электронно-эмиссионного направления и т. д. Необходимо также изучить электронный механизм действия органических катализаторов.

Касаясь неясных и дискуссионных вопросов, С. З. Рогинский отметил как заслуживающие особого внимания причины далеко идущего сходства в адсорбционном и каталитическом отношении между металлами и полупроводниками при огромных различиях в числе свободных электронов; взаимную связь электронных объемных и поверхностных свойств и методы перехода от легко изучаемых объемных к мало изученным поверхностным свойствам, перспективы воздействия на катализатор внешним излучением, типы связей при хемосорбции и электрическое состояние простейших молекул на поверхности катализатора в целом и на активных точках.

С. З. Рогинский указал, что совершенно необходимым является привлечение к работам в области электронных явлений в катализе большого количества физиков-экспериментаторов, особенно работающих в области исследования электрических и магнитных свойств твердого тела, в частности полупроводников. Успешное развитие исследований в этом направлении требует установления теснейшего контакта физиков и химиков, работающих в этой области.

Доклады, представленные на совещание, по тематике можно разделить на несколько групп

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

В докладе д-ра физ.-мат. наук Ф. Ф. Волькенштейна (ИФХ АН СССР) «Некоторые вопросы электронной теории катализа на полупроводниках» были изложены основные результаты ряда теоретических работ автора.

Докладчик показал, что свободные электроны и дырки, содержащиеся в некоторой концентрации на поверхности полупроводника, могут рассматриваться как свободные валентности (положительные и отрицательные соответственно).

Эти свободные валентности обладают рядом специфических свойств, они блуждают по поверхности, способны рождаться и исчезать и т. п. Далее исследуется химическая адсорбция свободных атомов и радикалов на поверхности полупроводника. Показывается, что возможны три типа связи адсорбированного атома с поверхностью: «слабая» гомеополярная, «прочная» гомеополярная и ионная. В двух последних случаях валентность адсорбированного атома насыщена валентностью поверхности; в первом — она остается свободной и адсорбированный атом представляет собой «гетерогенный» радикал. В зависимости от связи с поверхностью меняется реакционная способность адсорбированного атома. Так, атом в состоянии «прочной» гомеополярной связи менее реакционноспособен, чем в состоянии «слабой» связи. Между различными состояниями адсорбированного атома возможны переходы, механизм которых был исследован докладчиком.

Равновесие характеризуется определенным содержанием различных возможных форм адсорбции. Внешние воздействия на кристалл (изменение температуры, введение примесей) приводят к определенному сдвигу рав-

новесия, т. е. к изменению относительного содержания различных форм адсорбции и тем самым к изменению реакционной способности адсорбированных атомов.

Изложенные выше выводы базируются на квантовомеханических расчётах, проделанных автором для адсорбции отдельного атома на полупроводниковом кристалле. Полученные результаты качественно обобщаются для случая адсорбции насыщенной молекулы.

Свободная валентность поверхности приводит к разрыву валентной связи внутри молекулы. В результате этого происходит или диссоциация молекулы, или же, если молекула имеет несколько связей, превращение её в гетерогенный радикал. Адсорбированная молекула, превращённая в радикал, приобретает тем самым повышенную реакционную способность.

В заключительной части доклада Ф. Ф. Волькенштейн рассмотрел возможный механизм гетерогенных реакций различного типа, в которых процесс ведут и процессом управляют свободные валентности поверхности. Катализатор выступает в роли особого «полирадикала». Подобное представление о кристаллическом катализаторе сближает гетерогенный катализ с гомогенной кинетикой.

Доклад канд. хим. наук В. В. Воеводского (ИФХ АН СССР) был посвящён цепным механизмам в гетерогенном катализе. Докладчик указал, что анализ экспериментальных данных приводит к выводу о существовании на поверхности катализатора в течение самого превращения активных промежуточных соединений, по своим свойствам очень близких к гомогенным свободным радикалам. К тем же выводам пришёл Ф. Ф. Волькенштейн на основании теоретического рассмотрения свойств твёрдых тел. Если предположить возможность существования гетерогенных радикалов, то необходимо учитывать и возможность существования гетерогенных цепных реакций, т. е. процессов, при которых между элементарным актом образования свободной валентности на поверхности и реакций её уничтожения успевает образоваться значительное число молекул конечных веществ.

В. В. Воеводский указал далее, что цепные представления дают возможность по-новому обобщить ряд положений ранее существовавших теорий. При помощи цепных схем, аналогичных цепным схемам в гомогенных процессах, можно объяснить направление большого числа гетерогенных процессов.

Применение цепных представлений позволяет предложить новые пути к анализу механизма каталитических процессов, связывая последние с элементарными стадиями зарождения и обрыва цепей.

Аналогия между гетерогенными и гомогенными цепными процессами позволяет считать, что большие скорости в обоих случаях обусловлены частичным использованием в ходе процесса энергии, выделяющейся при образовании конечных веществ в виде химической энергии активных промежуточных соединений — свободных радикалов. Докладчик отметил, что в настоящее время имеются только косвенные указания на существование гетерогенных цепей. Поэтому остро необходимо провести эксперименты для проверки цепных представлений в катализе.

В докладе С. З. Рогинского «Электронный механизм окислительно-восстановительного катализа» были изложены результаты, полученные благодаря применению электронных представлений для разрешения важной проблемы подбора и механизма действия катализаторов для окислительно-восстановительных реакций. Первая часть доклада была посвящена закономерности подбора катализаторов. Контактные реакции подразделены на два больших типа: окислительно-восстановительные реакции и кислотно-щелочные реакции; далее были детально рассмотрены закономерности подбора и электронные свойства катализаторов для реакций

первого типа. Особое внимание было уделено роли переходных элементов в окислительно-восстановительном катализе.

Во второй части доклада рассматривается механизм окислительно-восстановительного катализа. Предлагается ряд конкретных схем некоторых реакций (изотопный обмен в растворах, каталитическое разложение H_2O_2 и др.).

В заключение докладчик отметил, что электронные концепции не аннулируют такие достижения в катализе, как представления о существовании определённых геометрических и энергетических условий, о природе активной поверхности и ряд других положений, но позволяют углубить и дальше развить теорию этих вопросов.

«О возможной роли донорно-акцепторной связи в гетерогенном катализе» сделал доклад д-р физ.-мат. наук И. Д. Соколов (ИФХ АН СССР). Докладчик отметил, что донорно-акцепторная связь может обуславливать в определённых случаях адсорбцию молекул на твёрдых поверхностях. Донорно-акцепторная связь может влиять на гетерогенную реакцию, облегчая ионизацию реагирующих молекул. Возможно также, что донорно-акцепторное взаимодействие с активными центрами поверхности осуществляется не только в случае устойчивых молекул, но и в случае активированных комплексов гетерогенных реакций.

Теоретическая трактовка показывает, что для реакций, сопровождающихся разрывом электронных пар, благодаря донорно-акцепторному взаимодействию с поверхностью энергия активации гетерогенной реакции должна снижаться и, следовательно, поверхность будет катализировать реакцию.

Одним из выводов теории является необходимость геометрического соответствия между строением реагирующих молекул и строением активной поверхности.

В заключение докладчик указал на необходимость экспериментальной проверки изложенной теории.

Ряд интересных выступлений был в дискуссии. А. И. Красильщикова сообщила об опытах по влиянию электрического поля на скорости гетерогенных реакций, что действительно должно наблюдаться с точки зрения электронной теории, развиваемой Ф. Ф. Волькенштейном. Такой эффект был обнаружен для реакции соединения с водородом на серебре, платине и палладии.

В выступлениях (В. В. Воеводский, С. З. Рогинский, А. А. Баландин, Н. Н. Семёнов, С. Ю. Елович, В. А. Ройтер, В. А. Бонч-Бруевич и др.) остро дискутировались основные вопросы электронной теории катализа

2. ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Академик А. Н. Теренин (ГОИ) сделал доклад «Выделение адсорбированных газов с металлов и полупроводников и их адсорбция под действием света».

Освещение системы газ — поверхность твёрдого тела в зависимости от природы системы и длины волны света приводит к следующим процессам.

а) Фотодесорбция неизменной молекулы наблюдалась, когда имелись условия для комплексообразования на поверхности (например J_2/TiI , CO/NiSO_4) или образовывались поверхностные соединения. Специфика процесса не позволяет приписать его простому термическому действию поглощаемого света.

б) Фотосорбция, вызванная освещением поверхности твёрдого тела в области поглощаемых им длин волн, не наблюдалась для металлов,

кроме тех случаев, когда происходит фотодиссоциация газа и эффект «выщипки» образуемых атомов и радикалов

в) Неоднократно наблюдался фотораспад молекул газов, адсорбированных на твёрдом теле. При этом область активных длин волн смещается как в сторону меньших, так и больших квантов по сравнению с фотодиссоциацией газообразных соединений. Наблюдается также изменение чувствительности адсорбента в зависимости от его поверхностной обработки.

г) Наблюдается также фотореакция твёрдого тела с адсорбированными на его поверхности молекулами паров.

В работе А. Н. Теренина и Е. К. Пуцейко «Влияние газов и паров на фотоэлектрические процессы в окиси цинка и других полупроводниках, измеряемое методом конденсатора» исследовалось фото эдс порошкообразной ZnO .

Была показана большая чувствительность электронных процессов к присутствию посторонних газов. Это указывает на поверхностное протекание электронных процессов

Сопоставление результатов для фотоэффекта с результатами измерения влияния кислорода, паров воды и этанола на фотолюминесценцию ZnO в вакуумных условиях показывает, что изменение фотоэффекта воспроизводится в изменениях люминесценции с обратным знаком. Наблюдаемые явления укладываются в представление о появлении в результате адсорбции поверхностных уровней электронов проводимости, которые существенны для фотоэлектрических свойств ZnO .

В работе д-ра хим. наук С. Я. Пшежецкого и канд. хим. наук И. А. Мясникова (Физ.-хим. ин-т им. Карпова) «Десорбция кислорода с окиси цинка под действием света и влияние её на фотопроводимость» для выяснения характера связи адсорбирующегося на поверхности ZnO кислорода исследовалось действие ультрафиолетового света на электропроводность ZnO в присутствии кислорода, находящегося под различным давлением и в различных температурных условиях.

Установлено, что при освещении ультрафиолетом в области собственного поглощения решётки ZnO происходит фотодесорбция кислорода. Температурная обработка ZnO смещает максимум чувствительности в сторону длинноволновой части спектра и уменьшает эффект. Из полученных данных авторы делают вывод, что влияние кислорода на электропроводность ZnO обусловлено образованием поверхностных соединений кислорода.

В. И. Веселовский и канд. хим. наук Д. М. Щуб (Физ.-хим. ин-т им. Карпова) представили доклад «Механизм фотосенсибилизированного окисью цинка образования перекиси водорода и флуоресцентные свойства окиси цинка» Полученные в этой работе экспериментальные данные указывают, что при действии оптического излучения на систему суспензия ZnO + водный раствор $NaOH$ наблюдается фотоэлектрохимическое образование перекиси водорода; при этом необходимым условием появления перекиси является наличие кислорода в растворе

В работе проводилось одновременное излучение фотоэлектрохимической активности и флуоресцентных свойств ZnO в присутствии кислорода и азота. Установлена определенная связь между флуоресцентными и фотосенсибилизирующими свойствами ZnO . Наблюдается также параллелизм в изменении активности ZnO к реакции образования H_2O_2 и тушения флуоресценции кислородом.

В заключение авторы предлагают стадийный механизм реакции образования H_2O_2 .

Доклад Н. И. Барщевского и Л. А. Николаева (МИИТ) был посвящён особенностям строения активных центров в фотокатализе.

Было установлено, что ионы тяжёлых металлов, введённые в решётку окиси цинка, превращают её в мощный фотокатализатор. Ионы тяжёлых

металлов входят в состав активного центра фотокатализатора, создавая специфическое расположение энергетических уровней, благоприятное для фотокатализа.

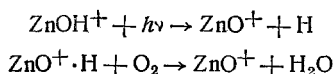
Авторы считают, что активный центр, вероятно, диполярен: в его состав входят участки, в которых происходит высвечивание, и участки, необходимые для катализа. Кроме того, активные центры являются лабильными образованиями с нерегулярной и неравномерной структурой.

Докладчики предполагают, что на поверхности фотокатализатора имеются по меньшей мере три вида участков: регулярная решётка окиси цинка, места, где находятся ионы активатора, и области, которые окружают места этих дефектов.

Последней из работ этой группы является доклад А. А. Красновского (Ин-т биохимии АН СССР) «Некоторые вопросы фотокатализа». В докладе приводится ряд результатов, полученных автором в течение последних лет. Отмечается фотосенсибилизирующее действие ZnO и TiO_2 для ряда органических реакций.

Далее автор детально анализирует элементарный механизм фотохимического образования перекиси водорода на окиси цинка.

Автор предлагает следующую схему:



и т. д.

В докладе приводятся также результаты по влиянию света на ряд каталитических реакций.

Выступавший в дискуссии Ф. Ф. Волькенштейн указал, что экспериментальные факты, приведённые в докладах А. Н. Теренина, И. А. Мясникова и С. Я. Пшежецкого, укладываются в рамки электронной теории катализа и в известной степени подтверждают её. В. И. Лященко сообщил об опытах по влиянию адсорбции на фотопроводимость ряда полупроводников.

Ряд интересных соображений относительно опытов А. Н. Теренина был высказан Л. Н. Курбатовым (Военно-Морская медицинская академия, Ленинград), А. В. Киселёвым (ИФХ АН СССР), В. В. Воеводским и С. З. Рогиным.

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Доклад «Влияние способов приготовления на каталитическую активность и проводимость окиси цинка» был сделан д-ром хим. наук Г. К. Боресковым и К. И. Матвеевым (Физ.-хим. ин-т им. Карпова). Работа имела целью выяснить: 1) влияние метода приготовления катализатора-полупроводника постоянного химического состава на его электронную структуру и каталитическую активность; 2) изменение электронной структуры в условиях реакции; 3) связь между концентрацией свободных электронов в полупроводнике и его каталитической активностью.

Различные образцы ZnO сравнивались по их каталитической активности в реакции распада метилового спирта. Для изучения электронной структуры измерялась электропроводность.

Полученные данные показывают, что исходные образцы ZnO — типичные полупроводники. Однако в условиях реакции они являлись вырожденными полупроводниками. Изменения электронной структуры контактов происходили под действием восстановительной среды, имевшей место

в условиях каталитической реакции. Каталитическая активность всех образцов становилась заметной только тогда, когда они имели высокую проводимость, т. е. отличались от исходных высокими концентрациями свободных электронов. Изменения каталитической активности при восстановлении были симбатны изменениям концентрации свободных электронов в образцах. В условиях каталитической реакции электронная структура контактов изменилась настолько сильно, что её различий, связанных с методом приготовления, уже не удавалось отметить.

Полученные результаты показывают, что вариацией методов приготовления, без изменения химического состава контакта, не удалось существенно изменить ни каталитических, ни электронных свойств образцов в условиях реакции.

В работе «Исследование связи между каталитическими и полупроводниковыми свойствами окиси цинка» (С. Я. Пшежецкий и И. А. Мясников) проведено измерение активности катализатора ZnO по отношению к реакции дегидрирования изопропилового спирта в ацетон в атмосфере инертного газа (азот) и восстановителя (водород) в присутствии малых количеств кислорода; параллельно измерялась электропроводность. Опыты проводились в температурной области $250-390^\circ C$. Установлена симбатность изменений активности контакта и его электропроводности, связанных с хемосорбцией кислорода. Результаты показывают, что в данном случае изменения каталитической активности и электропроводности имеют одну и ту же причину. Однако, как отмечают авторы, отсюда ещё не вытекает однозначная связь этих двух явлений.

Результаты работы «Изменение работы выхода из проводимости окиси меди при адсорбции молекул и при каталитической реакции» доложил канд. физ.-мат. наук В. И. Лященко. Работа выполнена им совместно с И. И. Степко в ИФАН УССР. Изучалось влияние каталитического окисления окиси углерода и адсорбции входящих в реакцию газов на изменение работы выхода электрона и проводимость тонких слоёв окиси меди. Работа выхода измерялась сконструированным в лаборатории виброметром. Работа выхода в вакууме, кислороде и CO оставалась неизменной до температуры $180^\circ C$ (температура начала реакции). В случае смеси газов при наступлении каталитической реакции работа выхода резко изменялась (при этом происходит также излом графика $\ln I = f(1/T)$, где I — ток, T — абсолютная температура). На неактивных образцах CuO реакция не шла, и работа выхода и проводимость не менялись.

Установлено, что изменение работы выхода и тока обусловлено электронным обменом при каталитической реакции, а не появлением углекислоты.

В докладе Ф. Ф. Волькенштейна и В. Б. Сандомирского (ИФХ АН СССР) теоретически рассматривались вопросы связи между каталитическими свойствами поверхности полупроводника и его объёмными электронными свойствами. Показано, что установление электронного равновесия между поверхностью и объёмом кристалла приводит к связи концентрации свободных валентностей на поверхности кристалла со свойствами объёма. Разобраны два предельных случая «достаточно тонкого» и «не слишком тонкого» кристалла. В первом случае концентрация свободных валентностей и реакционная способность адсорбированных атомов не зависят от свойств объёма, но зависят от заполнения поверхности адсорбированными атомами или молекулами. Во втором случае влияют оба фактора.

Адсорбция на поверхности кристалла изменяет концентрацию электронного газа внутри кристалла достаточно малых размеров и, следовательно, влияет на его электропроводность.

Выступавший в дискуссии В. Л. Бонч-Бруевич высоко оценил работу, доложенную В. И. Лященко и И. И. Степко.

С. Ю. Елович отметил, что Ф. Ф. Волькенштейном уже давно теоретически были предсказаны: зависимость электропроводности от каталитической активности, влияние адсорбции на электропроводность, влияние освещения на адсорбцию и т. п. Экспериментальные результаты, доложенные настоящему совещанию, подтверждают этот теоретический прогноз и свидетельствуют о большой перспективности электронной теории катализа, развиваемой Ф. Ф. Волькенштейном.

Ряд замечаний относительно доложенных экспериментальных работ высказал С. З. Рогинский.

Ф. Ф. Волькенштейн указал на ряд следствий электронной теории катализа, ещё нуждающихся в экспериментальной проверке.

В заключительном слове С. Я. Пшежецкий, отвечая на вопросы, указал, что считает электронную теорию катализа, развиваемую Ф. Ф. Волькенштейном, весьма перспективной.

4. ПРИРОДА АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Кандидат химических наук Г. М. Жаброва (ИФХ АН СССР) выступила с докладом «Радиохимическое исследование микрохимии поверхности цинкосидного катализатора».

Метод радиоактивных изотопов даёт возможность следить за содержанием микропримесей в катализаторе. Исследовалась реакция разложения изопропилового спирта, могущая протекать в направлениях дегидрирования и дегидратации.

Установлено, что согласно с представлениями об электронном типе процесса дегидрирования и кислотно-щелочном типе процесса дегидратации добавки кислот резко сдвигают селективность действия катализатора в направлении дегидратации. Такое же действие оказывают кислые соли и соли, гидролизующиеся в растворе с кислой реакцией. Добавка средней сернокислой соли натрия не влияла на селективность ZnO , а добавка $NaOH$ усиливала дегидрирование.

Исследование адсорбционной способности указанных электролитов на ZnO показало некоторый параллелизм с каталитическим действием.

Сделана попытка объяснить описанные явления с точки зрения электронно-химической концепции активной поверхности катализаторов.

Кандидат химических наук Н. П. Кейер (ИФХ АН СССР) сделала доклад «Исследование неоднородности активной поверхности некоторых полупроводников изотопными методами».

Применение дифференциального изотопного метода, разработанного С. З. Рогинским, в сочетании с исследованием обмена адсорбированных молекул и молекул из газовой фазы и изучением адсорбции и десорбции даёт возможность отличить псевдооднородную поверхность от истинно неоднородной поверхности. Исследование активной поверхности закиси никеля с помощью меченого C^{14} ацетилена указывает на неоднородность по энергиям активации и теплотам адсорбции. Аналогичное исследование приводит к наличию двух форм связи этилового спирта на поверхности ZnO и указывает на псевдооднородный характер связи этилового спирта при комнатной температуре.

Такой же вывод сделан в результате изучения адсорбции этилового спирта на поверхности окиси алюминия.

Результаты ряда работ авторов по теории химической адсорбции на полупроводниках были изложены в докладе канд. физ.-мат. наук В. Л. Бонч-Бруевича (МЭИС) и Ф. Ф. Волькенштейна.

Энергетическая неоднородность поверхности большинства контактов является экспериментально установленным фактом. Статистическая теория неоднородной поверхности, развитая С. З. Рогинским и его сотрудниками,

давая удобный аппарат для описания процессов, протекающих на такой поверхности, не может, однако, ответить на ряд вопросов, связанных со свойствами неоднородной поверхности (природа адсорбционных центров, физические причины отклонения адсорбционных закономерностей от лэнгмюровских, физическое происхождение различных «функций распределения»). При определённых условиях роль адсорбционных центров играют свободные электроны (и дырки) решётки. Количество их регулируется температурой и концентрациями примесей в решётке и концентрацией адсорбированных атомов. Как можно показать при этом, адсорбционные закономерности могут оказаться нелэнгмюровскими (на однородной поверхности и в пренебрежении силовым взаимодействием между адсорбированными молекулами).

Роль адсорбционных центров могут играть также структурные дефекты поверхности, для которых возможны два типа связи с адсорбированными атомами. Так как число связей того или другого типа регулируется электронным равновесием в адсорбенте, то это также приводит к нелэнгмюровскому виду изотермы. То же самое при наличии двух типов связи имеет место и на «чистой» поверхности.

Вид изотермы на однородной поверхности не является универсальным, а представляет собой характеристику данной системы. При химической адсорбции «функция распределения» по теплотам адсорбции (и по энергиям активации) не является характеристикой адсорбента как такового, а характеризует свойства адсорбционной системы в целом. По образному выражению В. Л. Бонч-Бруевича «функция распределения» является не постоянным паспортом поверхности, а лишь её временным удостоверением. Дальнейшее развитие теории неоднородной поверхности должно идти по пути выяснения физической природы и физического происхождения того или иного характера неоднородности.

В дискуссии А. А. Баландин остановился на докладе Г. М. Жабровой и привёл экспериментальные факты, полученные в его лаборатории и подтверждающие результаты докладчика.

Г. К. Боресков отметил, что работа Ф. Ф. Волькенштейна и В. Л. Бонч-Бруевича представляет большой интерес. По его мнению, для большинства катализаторов очень существенным является воздействие на катализатор регулирующих веществ.

Ф. Ф. Волькенштейн остановился на современном положении в теории неоднородной поверхности и отметил, что, по его мнению, дальнейшее развитие теории неоднородной поверхности должно идти по пути исследования элементарных механизмов адсорбционных процессов и выяснения физической природы активной поверхности.

Н. Н. Кавтарадзе сообщил результаты ряда опытов по адсорбции на металлах. С. З. Рогинский сделал ряд критических замечаний относительно работы Н. П. Кейер.

Два последних доклада были посвящены вопросам методики исследования катализаторов.

В докладе кандидатов химических наук О. В. Крылова и Е. А. Фокиной (ИФХ АН СССР) «Об измерении кислотно-щелочных свойств поверхности» было сообщено о разработанном методе измерения щелочных свойств поверхности. В то время как методы измерения кислотных свойств катализаторов существуют, до последнего времени не было способа измерения характеристик щёлочности катализаторов. Щелочные свойства поверхности можно изучать с помощью адсорбции кислоты. Наиболее удобным веществом для работы является фенол. Изучалась кинетика адсорбции и десорбции фенола при температурах 20—380° С и постоянном давлении (0,1 мм рт. ст.) весовым методом на кислотах, основных и амфотерных адсорбентах: BeO, MgO, ZnO, CdO, CaO, Ca(OH)₂, Al₂O₃, SiO₂ и систематическом алюмосиликате. Одновременно измерялась каталитическая активность по отношению к реакции разложения изопропилового спирта. Ад-

сорбция фенола на всех образцах, кроме кислых, весьма прочная. На кислых катализаторах фенол легко десорбируется при откачке. Наиболее прочна связь фенола с поверхностью сильнощелочных образцов. Кислотные свойства тех же контактов изучались по адсорбции пиридина. Оказалось, что расположение катализаторов по прочности связи адсорбированного пиридина до некоторой степени обратно расположению по прочности связи фенола.

Сопоставление данных показывает, что катализаторы, наиболее прочно адсорбирующие фенол, ведут реакцию преимущественно в сторону дегидрирования, а катализаторы, наиболее прочно адсорбирующие пиридин, — в сторону дегидратации. Таким образом, показана возможность разработки адсорбционного метода характеристики количества и качества щелочных свойств поверхности.

В докладе канд. хим. наук Б. П. Беринга и В. В. Серпинского (ИФХ АН СССР) «Изменение адсорбции паров азота на кристаллах хлористого натрия при помощи кварцевых весов высокой чувствительности» сообщается о построенных кварцевых микровесах. Принцип действия микровесов состоит в том, что взвешивание на микровесах с точностью около $1 \cdot 10^{-7}$ г заменяют взвешиванием на технических весах с точностью $1 \cdot 10^{-2}$ г. Для этого микровесы оптически связаны с дифференциальным фотореде, подвешенным на технических весах. Отклонение весов от положения равновесия измеряется по изменению нагрузки на чашке технических весов, необходимому для возвращения призмы фотореде в первоначальное положение относительно луча света.

Совещанием была принята резолюция, в которой указывается, что поставленные «доклады и проведенная дискуссия способствовали установлению контакта между учеными, работающими в данной области, и позволили сформулировать ряд вопросов, нуждающихся в дальнейшем исследовании. Сюда относится установление количественных закономерностей между каталитической активностью полупроводников и их электронными характеристиками».

Подчеркивается необходимость постановки «работ по электронному механизму катализа на металлах и исследованию электронных явлений в органическом катализе».

Отмечается также, что доложенные экспериментальные работы находятся «в согласии с теоретическими представлениями, развиваемыми в лаборатории катализа ИФХ АН СССР».

Обращается внимание ряда научных учреждений на необходимость широкого развития работ в области электронных явлений в катализе и участие в них физиков-экспериментаторов. Участники совещания нашли желательным созыв периодических конференций для обсуждения работ в области электронных явлений в катализе и адсорбции.

Сборник трудов совещания, содержащий тексты докладов и стенограммы выступлений в дискуссии, выйдет в свет в начале 1955 года.

В. Б. Сандомирский

В. П. Смилга