

в основном на некоторых сторонах механизма гетерогенно-каталитических реакций, которые являются специфическими для жидкофазных реакций и могут оказать влияние на их феноменологическую кинетику.

В настоящее время можно считать признанным, что гетерогенно-каталитические реакции протекают по нескольким механизмам. Наиболее существенными из них являются: поверхностный кислотно-основной; через поверхностные комплексы; электронный; через промежуточные соединения с твердой фазой. Последний механизм, видимо, в жидкой фазе не реализуется, поскольку в этом случае реакции протекают при температурах, слишком низких для быстрого химического превращения твердого вещества катализатора.

Существует далеко идущая аналогия гомогенного и гетерогенного кислотно-основного катализа [7]. Поэтому на гетерогенный кислотно-основной катализ можно распространить все те соображения о влиянии растворителя на скорость реакции, которые были изложены в предыдущей главе (см. стр. 39—42).

При протекании каталитической реакции через промежуточные комплексы влияние растворителя будет обусловлено его способностью образовывать комплексы с активными атомами поверхности катализатора. Если растворитель обладает высокой электронной донорно-акцепторной способностью или высокой  $\pi$ -электронной плотностью, то он сам будет входить в сферу лигандов комплекса и может понижать активность катализатора. Наоборот, достаточно инертные, неполярные растворители типа парафинов и циклопарафинов будут мало влиять на механизм комплексообразования. На кинетике процесса все это будет отражаться в виде ускорения или замедления скорости реакции при замене растворителя или усложнения формального уравнения кинетики вследствие изменения концентрации или характера растворителя по ходу реакции.

Видимо, в наибольшей степени специфика жидкофазных процессов проявляется при проведении гетеролитических процессов, к которым относятся различного типа реакции передачи электронов, такие как окисление, восстановление, гидрирование и т. п. В этом случае в действие вступают чисто электрохимические механизмы, связанные с наличием вокруг катализатора более или менее электропроводящей среды. Подробно этот вопрос изложен в монографии Сокольского [8]. Здесь же рассмотрим его более кратко.

Известно, что при погружении твердого электрода в раствор электролита, содержащий доноры или акцепторы электронов, на электроде возникает положительный или отрицательный потенциал. Этот потенциал, обусловленный избытком или недостатком электронов на границе электролит — электрод, носит название электрохимического. Очевидно, что твердый катализатор, помещенный в жидкую среду, обладающую некоторой электропроводностью, можно рассматривать как электрод, на котором возникает электрохимический потенциал. Знак и величина этого потенциала определяются природой и концентрацией реагента (окислителя или восстановителя) и температурой. Возникший потенциал будет стимулиро-