

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Г. Г. УРАЗОВ, Л. М. КЕФЕЛИ и С. Л. ЛЕЛЬЧУК

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО СКЕЛЕТНОГО
КАТАЛИЗАТОРА**

Наша работа* по исследованию структуры медного катализатора, получающегося выщелачиванием алюминия из CuAl_2 , показала, что в результате удаления атомов алюминия оставшиеся атомы меди перегруппировываются из тетрагональной решетки CuAl_2 в кубическую решетку меди. Естественно было предположить, что и при получении никелевого скелетного катализатора происходит подобная перегруппировка атомов никеля после удаления алюминия из сплава Ni_2Al_3 .

Однако Реней (1), автор никелевого скелетного катализатора, считает, что при выщелачивании алюминия остающиеся атомы никеля настолько удалены друг от друга, что перегруппировка между ними невозможна. Перегруппировке мешает также, по его мнению, адсорбированный водород, выделившийся в процессе выщелачивания.

Аналогична точка зрения Фишер и Мейер (2), которые считают, что большинство атомов никеля в выщелоченном Ni_2Al_3 находятся в положении не обычной решетки, но разделены промежутками.

Неполное насыщение валентностей у атомов никеля обуславливает особое каталитическое действие никелевого скелетного катализатора (2).

Существует и противоположная точка зрения об изменении решетки Ni_2Al_3 при выщелачивании алюминия (3).

Целью настоящей работы было выяснить, происходит ли изменение решетки при удалении атомов алюминия из соединения Ni_2Al_3 или же получается решетка с пустотами в тех местах, где ранее находились атомы алюминия.

Структура Ni_2Al_3 была исследована Бредли и Тейлором (4). По их данным, Ni_2Al_3 кристаллизуется в тригональной решетке; элементарная ячейка содержит два атома никеля и три атома алюминия.

Параметры решетки: $a = 4,0282 \text{ \AA}$, $c = 4,8906 \text{ \AA}$; $c/a = 1,2141$.

Координаты атомов: $\text{Al}_a 0, 0, 0$; $\text{Al}_b \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \bar{z}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$, где $z = 0,352$;

$\text{Ni} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$, где $z = 0,149$.

Исследование проводилось с помощью рентгеновского анализа методом снятия рентгенограммы порошка и вращения монокристалла. Исследуемый сплав готовился в криптольной печи из алюминия чистоты 99,97% и электролитического никеля. Плавление проводилось в корундизовом тигле, шихта содержала 49% никеля и 51% алюминия. Такой состав алюминиево-никелевого сплава отвечает области первичной кристаллизации Ni_2Al_3 . Расплав после сплавления не вынимался из печи, а медленно охлаждался.

* Д. А. Петров, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, Структура медного катализатора.

При появлении кристалликов более высокоплавкого соединения Ni_2Al_3 мы сливали жидкий сплав, представляющий собой незакристаллизованную смесь $\text{NiAl}_3 + \text{Ni}_2\text{Al}_3$. В образовавшейся раковине можно было найти маленькие кристаллики Ni_2Al_3 .

Нами были сняты дебаеграммы полученных невыщелоченных кристалликов и порошка выщелоченного продукта.

Выщелачивание проводилось 10% раствором щелочи на холоду в течение около 15 час. Раствор щелочи через каждые 2 часа менялся для того, чтобы на активной поверхности не могли адсорбироваться

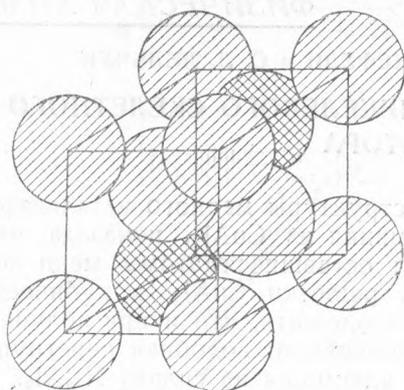


Рис. 1. Пространственная модель ячейки Ni_2Al_3

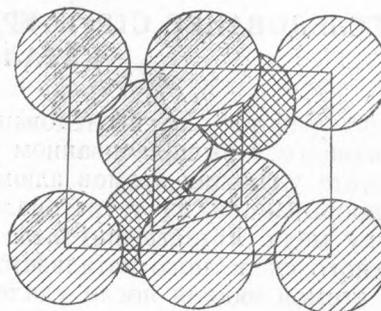


Рис. 2. Проекция на плоскость, перпендикулярную тригональной оси

окиси и гидроокиси. Когда прекращалось выделение водорода, кристаллики Ni_2Al_3 промывались несколько раз дистиллированной водой и оставлялись храниться под водой, так как в сухом виде на воздухе происходило очень активное окисление.

Для того чтобы предотвратить реакцию окисления на поверхности, а может быть, и окисление самого катализатора, мы выщелоченный Ni_2Al_3 набивали в линдеммановские капиллярчики, последние сверху и снизу заливали коллодием, и такой капиллярчик вставлялся в дебаевскую камеру. Однако четкой рентгенограммы мы не получили, а всего 2—3 расплывчатые линии.

Тогда мы замешивали порошок, приготовленный из еще не успевших окислиться кристалликов, с коллодием и готовили образцы в виде столбиков. Однако и в этом случае ничего четкого получено не было.

После всех неудачных опытов получить дебаеграмму путем снятия порошка мы перешли к исследованию выщелоченного монокристаллика Ni_2Al_3 .

Выщелоченный кристаллик вынимался из дистиллированной воды, где он хранился после промывки, и насаживался мокрым в дебаевскую камеру, так как если он высыхал, то в большинстве случаев загорался и рассыпался.

Нам удалось сцентрировать кристаллики до того, как они загорались. Как только кристаллик был установлен, по нему в виде змейки пробежал огонек, однако форма его осталась прежней. Рентгенограмма с такого выщелоченного кристаллика получилась вполне четкая.

Нами были сняты рентгенограммы с вращением и без вращения. И в том и в другом случае получались сплошные тонкие линии, задние линии несколько расплывчаты.

У нас было предположение, что мы получили рентгенограмму никеля.

Для подтверждения наших предположений мы сняли на том же железном излучении и при тех же условиях чистый никель. При

сравнении рентгенограмм выщелоченного Ni_2Al_3 с рентгенограммой Ni было совершенно очевидно, что выщелоченный Ni_2Al_3 есть не что иное как никель (рис. 3 и 4). Этим подтверждается также то, что происходило сгорание не самого никеля, а адсорбированного водоро-

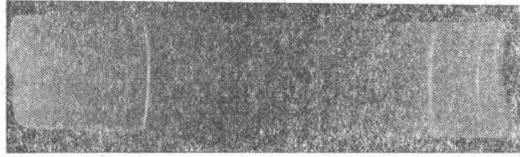


Рис. 3. Рентгенограмма выщелоченного Ni_2Al_3

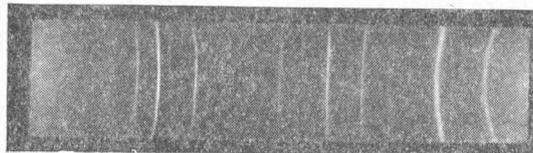


Рис. 4. Рентгенограмма никеля

да. Потому неправильно называть полученный таким образом никель пиррофорным, как делают многие авторы.

Ниже приведены $\sin \vartheta$ и $\sin^2 \vartheta$ (где ϑ — угол брэгговского отражения от плоскости), рассчитанные для никеля, выщелоченного Ni_2Al_3 и невыщелоченного Ni_2Al_3 .

Расчет рентгенограммы: никеля, выщелоченного Ni_2Al_3 и невыщелоченного Ni_2Al_3

Ni				Ni_2Al_3 выщелоч.			Ni_2Al_3		
	ϑ	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$		ϑ	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$\sin \vartheta$	\sin^2
1	22°40	0,3854	0,1487	1	22°32	0,3832	0,1469	—	—
2	23 41	0,4017	0,1613	2	23 42	0,4019	0,1616	—	—
3	25 43	0,4339	0,1883	3	25 34	0,4316	0,1863	—	—
4	28 39	0,4795	0,2299	4	27 53	0,4677	0,2187	0,4679	0,2190
5	30 10	0,5025	0,2525	5	28 17	0,4733	0,2275	—	—
6	33 19	0,5493	0,3017	6	29 36	0,4939	0,2449	—	—
7	45 00	0,7039	0,5026	7	33 09	0,5463	0,2990	—	—
8	51 14	0,7797	0,6079	8	41 14	0,6521	0,4312	0,6576	0,4324
9	55 59	0,8289	0,6870	9	45 16	0,7104	0,5047	—	—
10	59 43	0,8635	0,7457	10	51 20	0,7803	0,6096	—	—
11	65 49	0,9122	0,8322	11	53 45	0,8064	0,6503	0,8056	0,6490
12	72 11	0,9520	0,9064	12	56 17	0,8318	0,6919	—	—
				13	65 58	0,9133	0,8341	—	—
				14	72 03	0,9513	0,9050	—	—

Все никелевые линии мы находим на рентгенограмме выщелоченного Ni_2Al_3 (рис. 3 и 4). Однако, кроме никелевых линий, мы находим лишние линии (4, 8, 11), которые принадлежат Ni_2Al_3 .

Таким образом, никелевый скелетный катализатор состоит из невыщелоченного остова Ni_2Al_3 , на котором насажены мельчайшие частицы никеля.

О величине частичек можно судить по сплошным кольцам рентгенограммы, полученной без вращения. Величина их не должна превышать 10^{-5} см.

Задние несколько расплывчатые линии дают возможность судить о верхнем пределе. Величина частиц должна приближаться к величине 10^{-7} см.

Таким образом, интервал, в котором колеблется величина кристалликов никеля, $10^{-6} - 10^{-7}$ см.

Выводы. 1. При удалении атомов алюминия из решетки оставшиеся атомы никеля перегруппировываются в гранцентрированную решетку никеля.

2. Во время реакции окисления на поверхности никелевого катализатора последний не окисляется, а происходит сгорание адсорбированного водорода.

3. Величина частичек никеля, полученных в результате выщелачивания Ni_2Al_3 , — $10^{-6} - 10^{-7}$ см.

Поступило
28 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Paul, Bull. Soc. Chem., **7**, 296 (1940). ² F. Fischer u. K. Meyer, Ber., **67**, 253 (1934). ³ A. Taylor and J. Weiss, Nature, **141**, 3580 (1938). ⁴ A. Bradley and A. Taylor, Phil. Mag., **7**, 155, 1049 (1937).