

Ю. С. ТЕРМИНАСОВ и М. С. БЕЛЕЦКИЙ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 6 X 1948)

Известно, что никелевый скелетный катализатор представляет собой никелевый остаток, получающийся после выщелачивания алюминия раствором едкого натра из Ni_2Al_3 . Во избежание окисления этого остатка на воздухе, его обычно хранят под водой.

Структура и кристаллическая решетка такого катализатора еще не определены. По данным Реней (1), Фишера и Мейера (2), атомы никеля, остающиеся после выщелачивания соединения Ni_2Al_3 , находятся примерно в тех же положениях, в которых они находились в этом соединении, так как перегруппировке их препятствует водород, выделяющийся при выщелачивании. Такой вывод, по нашему мнению, маловероятен, так как внутрискристаллические связи между атомами после удаления алюминия из Ni_2Al_3 нарушаются и остающиеся атомы никеля должны занять более равновесное и определенное положение, т. е. они должны образовать наиболее устойчивую модификацию никеля.

Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук (3) на основании своих рентгенографических исследований и приведенных в статье расчетов и рентгенограмм утверждают, что „никелевый скелетный катализатор состоит из недовыщелоченного остова Ni_2Al_3 , на котором насажены мельчайшие частицы никеля кубической модификации“.

Произведенные нами расчеты по исходным данным авторов позволили установить ошибочность их выводов. В табл. 1 приведены данные авторов и полученные нами результаты.

Из полученных данных следует, что среднее значение постоянной кристаллической решетки для эталонного Ni $a=3,51 \text{ \AA}$, а для второго образца, для никелевого остатка, полученного после выщелачивания алюминия из Ni_2Al_3 и его самовоспламенения, $a=3,52 \text{ \AA}$. Оба значения хорошо сходятся с литературными данными для никеля кубической модификации, у которого $a=3,517 \text{ \AA}$. Из таблицы видно также, что линии 1 и 2 на обеих рентгенограммах не относятся к никелю и что значения a^2 для каждой линии заметно отличаются между собой. Последнее, повидимому, является следствием неравномерного распределения примеси, растворенной в кристаллической решетке никеля. Кроме того, найденная по линиям 4, 8 и 11 рентгенограммы второго образца постоянная кристаллической решетки $a=4,15 \text{ \AA}$ по своей величине, а также четности индексов граней (hkl) удовлетворительно сходится с литературными данными для закиси никеля NiO , у которой $a=4,17 \text{ \AA}$. Наличие в образце закиси никеля

подтверждается сопоставлением рентгенограммы авторов с нашей эталонной рентгенограммой.

Следовательно, исследованный Г. Г. Уразовым, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчуком никелевый остаток после самовоспламенения и разогревания состоит, по нашим данным, из никеля кубической модификации и закиси никеля.

Неубедительными кажутся также выводы, относящиеся к величине кристаллов никеля (по их данным, кристаллы Ni имеют величину 10^{-6} — 10^{-7} см), и утверждение о наличии в образце оставшегося Ni_2Al_3 (по линиям 4, 8 и 11), являющегося остовом скелетного катализатора, так как они не могут быть сделаны на основании рентгенограммы, приведенной авторами в своей статье.

Наши рентгенографические исследования никелевых остатков, полученных после выщелачивания алюминия из Ni_2Al_3 раствором едкого натра, хранившихся и препарированных для съемки под водой во избежание окисления, показали, что эти остатки не являются никелем кубической модификации.

Результаты расчета рентгенограммы от такого образца с учетом поправки на поглощение рентгеновых лучей приведены в табл. 2. Определение индексов отражающих граней и отношения c/a произведено по кривым Хэлла. Параметры кристаллической решетки исследуемого вещества найдены по квадратичной формуле для кристаллов гексагональной системы, после подстановки в нее найденных значений c/a .

Таблица 1

Ni (эталон)				Остаток после выщелачивания Ni_2Al_3 и самовоспламенения					
№	Данные авторов (°)	Наши расчеты		№	Данные авторов (°)	Наши расчеты			
	$\sin^2 \vartheta$	hkl	a^2		$\sin^2 \vartheta$	$h_1k_1l_1$	a_1^2	$h_2k_2l_2$	a_2^2
1	0,1487	—	—	1	0,1469	—	—	—	—
2	0,1613	—	—	2	0,1616	—	—	—	—
3	0,1883	111 (β)	12,27	3	0,1863	111 (β)	12,40	—	—
4	0,2299	111	12,18	4	0,2187	—	—	002	17,07
5	0,2525	002 (β)	12,12	5	0,2275	111	12,31	—	—
6	0,3017	002	12,37	6	0,2449	002 (β)	12,58	—	—
7	0,5026	022 (β)	12,26	7	0,2990	002	12,49	—	—
8	0,6079	022	12,28	8	0,4312	—	—	022	17,30
9	0,6870	113 (β)	12,33	9	0,5047	022 (β)	12,21	—	—
10	0,7457	222 (β)	12,39	10	0,6096	022	12,25	—	—
11	0,8322	113	12,33	11	0,6503	—	—	222	17,22
12	0,9064	222	12,35	12	0,6919	113 (β)	12,24	—	—
				13	0,8341	113	12,31	—	—
				14	0,9050	222	12,37	—	—

Таблица 2

N	J	2r	$\sin^2 \vartheta$	hkl	a^2	c^2
1	3	52,41	0,1892	100	6,55	17,20
2	5	58,23	0,2310	101	6,88	18,06
3	1	78,68	0,3921	102	6,73	17,66
4	2	87,05	0,4690	003	6,72	17,62
5	1	97,80	0,5646	110	6,58	17,29
6	1	105,92	0,6342	111	6,42	16,84
7	4	113,18	0,6935	103	6,33	16,61

Из приведенных данных следует, что никелевый остаток представляет собой никель гексагональной модификации со средней величиной параметров $a=2,56 \text{ \AA}$ и $c=4,16 \text{ \AA}$. Наблюдаемое некоторое различие в величинах параметров для каждой линии рентгенограммы объясняется, повидимому, неравномерным распределением водорода в кристаллической решетке гексагонального никеля. Наличие водорода при выщелачивании алюминия из Ni_2Al_3 подтверждается фактом образования и растворения в водном растворе алюмината натрия.

Полученные данные в отношении параметров кристаллической решетки гексагонального никеля согласуются с результатами Бредиг и Аллолио⁽⁴⁾, установивших с помощью графического метода Хэлла, что никель гексагональной модификации имеет параметры кристаллической решетки $a=2,684 \text{ \AA}$ и $c=4,382 \text{ \AA}$ и плотность $\sigma=7,04$.

Заметное различие между нашими данными по величине параметров кристаллической решетки и указанными литературными объясняется, повидимому, растворением значительного количества водорода в нашем никелевом остатке. Не исключено также некоторое снижение точности при промере рентгенограмм за счет размытия интерференционных линий из-за дисперсности кристаллов в нашем образце. Судя по ширине интерференционных линий, кристаллики гексагонального никеля в никелевом остатке имеют размеры порядка 10^{-5} — 10^{-6} см.

Влияние водорода на величину параметров кристаллической решетки гексагонального никеля наблюдали Бредиг и Шварц⁽⁵⁾. При распылении никеля в водороде они получали кристаллы гексагонального никеля с параметрами $a=2,66 \text{ \AA}$ и $c=4,29 \text{ \AA}$. В случае, когда распыление никеля производилось в атмосфере азота, кристаллическая решетка гексагонального никеля имела параметры $a=1,60 \text{ \AA}$ и $c=4,15 \text{ \AA}$.

Таким образом, несмотря на различную природу образцов гексагонального никеля, растворенные в нем водород или азот влияют на изменение параметров кристаллической решетки, заметно уменьшая их.

Наши исследования никелевых остатков после их самовоспламенения показали, что в результате нагревания происходит превращение гексагонального никеля в кубический. Постоянная кристаллической решетки таких образцов находилась в интервале $3,49$ — $3,52 \text{ \AA}$. В отдельных образцах встречалось незначительное количество закиси никеля, в других ее обнаружить не удалось.

Превращение гексагонального никеля в кубический наблюдали Бредиг и Шварц при 500° и Огава⁽⁶⁾ при 320° . При самовозгорании дисперсных кристаллов никелевого остатка он разогревается до температуры выше 800 — 900° , т. е. выше той, которая необходима для превращения гексагонального никеля в никель кубической модификации.

Выводы. Никелевый остаток, образующийся после выщелачивания алюминия раствором едкого натра из соединения Ni_2Al_3 , т. е. никелевый скелетный катализатор представляет собой дисперсные кристаллы никеля гексагональной модификации, в кристаллической решетке которого растворен водород.

Поступило
22 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Paul, Bull. Soc. chim. de France, 7, 296 (1940). ² F. Fischer u. K. Meyer, Ber., 67, 253 (1934). ³ Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, ДАН, 55, № 8 (1947). ⁴ G. Bredig u. Allolio, Z. phys. Chem., 126, 41 (1927). ⁵ G. Bredig u. E. Schwarz, ibid., 171 (1931). ⁶ S. Ogawa Scient. Rep. Tohoku Imper. Univ., 26, 93 (1937); Реф. ЖТФ, 8, 96 (1938).