

Л. М. КЕФЕЛИ и С. Л. ЛЕЛЬЧУК

О СТРУКТУРЕ СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 12 III 1952)

В статьях (1, 2) о структуре медного и никелевого скелетных катализаторов методом рентгеноструктурного анализа была установлена перегруппировка атомов оставшегося элемента в свою решетку при избирательном растворении интерметаллического соединения. Так, атомы меди из CuAl_2 , имеющего тетрагональную решетку, при удалении алюминия щелочью перегруппировываются в кубическую решетку меди. Так же при удалении алюминия из Ni_2Al_3 , имеющего ромбоэдрическую решетку, атомы никеля перегруппировываются в наиболее устойчивую кубическую модификацию никеля. Рентгенографически установлено, что при неполном удалении второго компонента из интерметаллического соединения CuAl_2 или Ni_2Al_3 , наряду с вновь образовавшейся фазой в результате перегруппировки атомов, сохраняется первичная фаза оставшегося интерметаллического соединения. Выводы, сделанные нами из указанных выше работ, противоположны выводам Тейлора и Вейса (3), которые утверждают, что алюминий может быть частично (до 80%) удален из решетки Ni_2Al_3 без нарушения тригональной симметрии последнего, а каталитические свойства выщелоченного никель-алюминиевого сплава приписываются ими наличию незаполненных мест в решетке.

Данные о перегруппировке атомов были получены нами на целом ряде двойных интерметаллических соединений: с открытыми максимумами, как, например, CuAl_2 , CuMg_2 , Cu_2Mg ; перитектического характера Ni_2Al_3 ; электронного типа, являющихся основой твердых растворов, с определенным соотношением валентных электронов к числу атомов, как например, γ -фаза в системе $\text{Cu} - \text{Zn}$.

γ -фаза сплава $\text{Cu} - \text{Zn}$ представляет собой твердый раствор на основе соединения Cu_5Zn_8 . Элементарная ячейка содержит 52 атома и имеет сложную структуру. При удалении цинка 3% раствором соляной кислоты оставшаяся медь кристаллизуется в нормальную решетку меди (рис. 1а и б на вклейке, табл. 1). То же наблюдается при удалении алюминия и магния из тройного соединения Al_2CuMg . Атомы меди перестраиваются в нормальную решетку меди (1 в и г, табл. 1).

Исследование поведения ряда металлических соединений при селективном удалении из них одного или нескольких элементов приводит к одному и тому же результату. Это позволяет говорить о происходящей перегруппировке атомов остающегося элемента в свойственную ему решетку по мере удаления из интерметаллических фаз атомов растворяемых компонентов. Таким образом, при полном выщелачивании интерметаллического соединения катализатор однофазен и состоит только из вновь образовавшегося в мелкодисперсном состоянии веще-

ства в результате перегруппировки атомов оставшегося компонента. При неполном выщелачивании (или другом избирательном растворении) наряду с вновь образовавшимися кристалликами наблюдается вторая фаза первичного интерметаллического соединения. Неправильны выводы Пауля и Хилли⁽⁴⁾ о наличии наряду с никелем алюминия в выщелоченном никель-алюминиевом сплаве (состава 1:1). О присутствии алюминия в никелевом скелетном катализаторе также указывает Сокольский⁽⁵⁾. Повидимому, авторы не достигли полноты выщелачивания алюминия из Ni_2Al_3 . Однако, находя алюминий как элемент в не вполне выщелоченном сплаве, они делают заключение о присутствии алюминия как отдельной фазы в никель-алюминиевом сплаве, содержащем около 50% никеля. Присутствие алюминия было бы возможно, если бы состав выщелачиваемого никель-алюминиевого сплава содержал до 40 вес. % никеля, так как такой сплав (в равновесном состоянии) состоит из кристаллов соединения $NiAl_3$ и эвтектики ($Al + NiAl_3$). Никель-алюминиевый сплав с содержанием никеля около 50 вес. % состоит из двух фаз: $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 . При неполном выщелачивании такого сплава наряду с образовавшимися кристаллами никеля могут сосуществовать вышеупомянутые фазы, но не алюминий.

Таблица 1

Индексирование рентгенограмм

№ линии	<i>l</i>	<i>0</i>	$\sin^2 \theta$	<i>a</i>	<i>hkl</i>	Примечания	№ линии	<i>l</i>	<i>0</i>	$\sin^2 \theta$	<i>a</i>	<i>hkl</i>	Примечания
γ-фаза Cu—Zn-сплава, обработанного 3% раствором HCl							„Сгоревший“ никелевый катализатор						
1	о. с.	25°00'	0,1782	3,6	111	Cu	1	сл.	22°04'	0,1411	4,12	111	NiO
2	ср.	29°15'	0,2387	3,6	200	Cu	2	ср.	25°26'	0,1844	4,15	200	NiO
3	с.	43°33'	0,4747	3,6	220	Cu	3	о. с.	26°10'	0,1944	3,5	111	Ni
4	сл.	46°54'	0,5331	2,96	211	β-фаза	4	с.	30°47'	0,2619	3,5	200	Ni
5	о. с.	54°03'	0,6553	3,6	311	Cu	5	ср.	37°32'	0,3711	4,15	220	NiO
6	ср.	57°56'	0,7181	3,6	220	Cu	6	сл.	45°30'	0,5087	4,15	311	NiO
Al ₂ CuMg, обработанный 3% раствором HCl							7	ср.	46°10'	0,5204	3,5	220	Ni
1	о. с.	25°09'	0,1806	3,6	111		8	сл.	48°11'	0,5554	4,15	222	NiO
2	ср.	29°24'	0,2410	3,6	200		9	ср.	57°33'	0,7121	3,5	311	Ni
3	с.	43°51'	0,4790	3,6	220		10	сл.	59°25'	0,7411	4,15	400	NiO
4	о. с.	54°15'	0,6587	3,6	311		11	сл.	61°34'	0,7733	3,5	222	Ni
5	ср.	58°00'	0,7192	3,6	222		12	о. сл.	69°35'	0,8803	4,15	331	NiO
Никелевый катализатор							13	о. сл.	73°56'	0,9234	4,15	420	NiO
1	о. с.	26°17'	0,1961	3,5	111								
2	с.	30°39'	0,2599	3,5	200								
3	ср.	45°42'	0,5122	3,5	220								
4	ср.	57°07'	0,7052	3,5	311								
5	сл.	61°41'	0,7750	3,5	222								

После опубликования работ^(1,2) о структуре никелевого и медного скелетных катализаторов ряд авторов провел аналогичные работы по изучению структуры скелетных катализаторов. Ю. С. Терминасов и М. С. Белецкий⁽⁶⁾ приходят к тем же выводам, что и мы: о необходимости перегруппировки атомов никеля, оставшихся при выщелачивании Ni_2Al_3 , которые должны «занять более равновесное и определенное положение, т. е. должны образовать наиболее устойчивую модификацию», и вместе с тем они делают заключение об образовании гексагонального никеля, что неверно с точки зрения их вывода об

устойчивой модификации и индцирования самой рентгенограммы «гексагонального никеля». Приписывая полученной структуре гексагональную сингонию с решеткой D_{6h}^4 , авторы⁽⁶⁾ индцируют интерференционные линии с $\sin^2 \theta = 0,4690 - (003)$ и $\sin^2 \theta = 0,6342 - (111)$, тогда как для данной решетки индексы плоскостей (003) и (111) запрещены. Образование кубической решетки никеля в наших выводах Терминасов и Белецкий рассматривают как вторичный процесс, получающийся в результате рекристаллизации гексагонального никеля за счет повышения температуры при окислении катализатора на воздухе.

Предыдущие наши выводы о кубической модификации никеля, образующегося при выщелачивании Ni_2Al_3 , были сделаны на основе снятия рентгенограмм с образцов, где полностью исключена была возможность окисления адсорбированного водорода, что вызывало разогревание самого катализатора и частичное его окисление.

В вопросе изучения структуры скелетных катализаторов главным является перегруппировка атомов в решетку оставшегося элемента — это необходимый механизм процесса при селективном растворении металлического соединения. Окисление же катализатора — явление возможное, но не необходимое и зависит от тех или других условий хранения катализатора. При соприкосновении никелевого катализатора с кислородом воздуха водород, адсорбированный на поверхности катализатора, находящийся, по видимому, в атомарном состоянии, соединяется с O_2 . За счет экзотермической реакции сгорания водорода происходит разогревание катализатора и частичное его окисление до NiO . Если же процесс окисления водорода будет происходить без разогревания самого катализатора, например при медленном окислении под водой, то окисления никеля не произойдет.

Для проверки справедливости наших предыдущих выводов нами был повторен эксперимент и снят катализатор под водой, где исключена была возможность окисления. Съемка рентгенограммы производилась в камере Дебая с $D = 56,63$ мм на Co -излучении с железным фильтром. Полученная рентгенограмма подтвердила предыдущие выводы о кубической решетке никеля, полученного при выщелачивании Ni_2Al_3 (рис. 1 г, табл. 1). Тот же образец был снят в сухом виде, и на рентгенограммах не было получено никаких лишних линий. Только рентгенограмма, снятая с образца катализатора, сгоревшего на воздухе и затем набитого в капилляр, показала наряду с интенсивными линиями, относящимися к никелю, линии, характерные для NiO (рис. 1 е, табл. 1). При сгорании на воздухе адсорбированного водорода произошло разогревание поверхности частичек никеля и частичное окисление в NiO .

Никель с гексагональной решеткой был получен Бредигом и Аллолио⁽⁷⁾ распылением никелевого катода в водороде при небольшом давлении. Исследования Бредига и Шварца⁽⁸⁾ подтвердили данные Бредига и Аллолио, что при катодном распылении никеля в водороде, а также в азоте получается гексагональный немагнитный никель. При нагревании, действительно, гексагональный никель превращается в никель с кубической решеткой.

Терминасов и Белецкий получили гексагональный никель выщелачиванием интерметаллического соединения Ni_2Al_3 , а в этих условиях, как показали все предыдущие исследования, должен получаться никель, кристаллизующийся в кубическую гранцентрированную решетку. Действительно, при сравнении данных Ю. С. Терминасова и М. С. Белецкого⁽⁶⁾ с данными Бредига и Аллолио⁽⁷⁾, а также и с данными Бредли⁽⁹⁾ видно, что линии, относящиеся к $Ni_2Al_3^*$, рассчитаны Терминасовым и Белецким как гексагональный никель, в котором растворен водород. Необходимо также отметить, что целым рядом авторов

* Данные Н. Севастьянова.

указывается, что гексагональная форма никеля неактивна (^{7, 10, 11}), а кубическая активна. Никель же, полученный выщелачиванием Ni_2Al_3 , является очень активным катализатором.

Структура скелетного никелевого катализатора исследовалась также Сокольским (⁵). Последний сравнивает метод получения никеля путем выщелачивания алюминия из Ni_2Al_3 с катодным распылением никеля в атмосфере водорода. На основе рентгенографического исследования (в работе не приведено ни рентгенограмм, ни данных расчета последних) делается заключение, что никелевый скелетный катализатор представляет собой гексагональный никель, в котором растворен водород. Автор полностью повторяет неправильные данные Терминасова и Белецкого. Наше повторное исследование структуры никелевого катализатора подтвердило предыдущие наши выводы о перестройке атомов никеля при выщелачивании алюминия из Ni_2Al_3 в кубическую решетку никеля. Величина кристаллов скелетного никелевого катализатора зависит от условий приготовления последнего и находится в пределах $0,5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ см (¹²). Данные авторов о гексагональной структуре никелевого катализатора следует считать ошибочными.

Работа выполнена в Физико-химическом институте им. Карпова в лаборатории Г. С. Жданова. Авторы выражают благодарность за содействие в проведении данной работы.

Поступило
19 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Петров, Л. Кефели и С. Лельчук, ДАН, 57, 579 (1947). ² Г. Г. Уразов, Л. Кефели и С. Лельчук, ДАН, 55, 513 (1947). ³ A. Taylor and J. Weiss, Nature, 141, 1055 (1938). ⁴ R. Paul and G. Hilly, Bull. Soc. Chim., (5), 3, 2330 (1936). ⁵ Д. В. Сокольский, Промотирование и отравление никелевых катализаторов при гидрировании в жидкой фазе, Диссертация, 1948. ⁶ Ю. С. Терминасов и М. С. Белецкий, ДАН, 63, № 4 (1948). ⁷ G. Bredig u. R. Allolio, Zs. phys. Chem., 126, 41 (1927). ⁸ G. Bredig u. E. Schwarz von Borgkampff, Z. phys. Chem. Bodenstein, Festband, 172 (1931). ⁹ A. Bradly, Phil. Mag., 23, № 158 (1937). ¹⁰ G. Le Clerc et H. Lefebvre, C. R., 208, 1656 (1939). ¹¹ G. Dupont et P. Piganiol, Bull. Soc. Chim., (5), 6, 322 (1939). ¹² Л. Кефели и Н. Севастьянов, ДАН, 83, № 6 (1952).

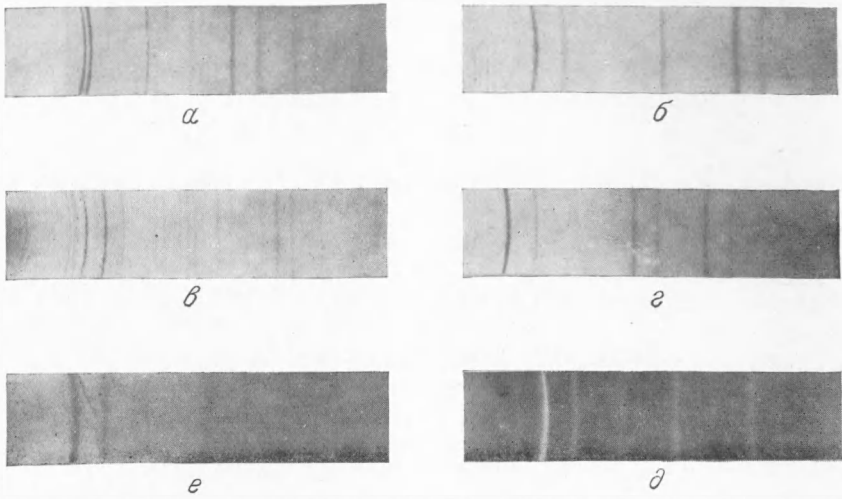


Рис. 1. *a* — рентгенограмма γ -фазы Cu—Zn-сплава; *б* — рентгенограмма γ -фазы Cu—Zn-сплава, обработанного HCl; *в* — рентгенограмма Al_2CuMg ; *г* — рентгенограмма Al_2CuMg , обработанного HCl; *д* — рентгенограмма никелевого катализатора, снятого под водой; *е* — рентгенограмма «сгоревшего» никелевого катализатора



Рис. 3. Рентгеновский снимок корунда