К ФИЗИКЕ ЯВЛЕНИЙ КАТАЛИЗА

СТРУКТУРА И ГЕНЕЗИС КАТАЛИЗАТОРОВ

П. Д. Данков, Ленинград

Одним из труднейших вопросов гетерогенного катализа является вопрос о структуре и генезисе катализирующих тел. Взаимная связь между структурой катализатора и его историей очевидна. Каждой структуре отвечает определенный комплекс химико-физических ступеней, предшествовавших ее образованию и определивши ее формы. Каждое небольшое видоизменение условий образования катализатора может привести к серьезному изменению его структуры и, наоборот, каждое требование в отношении структуры может быть удовлетворено только после сложного анализа условий образования катализатора. Такая глубокая зависимость без сомнения требует синтеза наших знаний по вопросам структуры твердых тел и процессов их возникновения и перехода в равновесное состояние.

В первой части настоящей статьи — анализу условий образований катализаторов мы предпошлем обзор данных по их структуре. Пользуясь приемом, используемым нами в практической работе, мы диференцируем структурные стороны катализаторов и рассмотрим их каждую в отдельности. Во второй части, посвященной генезису катализаторов, мы постараемся подойти к структуре и генезису синтетически.

Структура катализаторов

1. Атомно-молекулярные параметры

В учении о катализе зависимость между атомными параметрами катализатора и параметрами реагирующих на его поверхности молекул казалась естественной. Однако фактический материал в этом отношении весьма незначителен.

В 1925 г. О. Шмидт[1] отметил, что гидрогенизационный катализ на металлах протекает в тех случаях, когда соответствующий металлический ион имеет радиус меньший 0,49 Å для одновалентного иона, 0,7 Å для двухвалентного, 0,86 Å для трехвалентного и 0,99 Å для четырехвалентного. Высказанное утверждение обосновывалось на опытах гидрогенизации этилена на различных металличе-

ских катализаторах. Размеры ионов были взяты из данных Гримма [2]. Объяснение зависимости между гидрогенизацией и величиной радиуса ионов согласно О. Шмидту заключается в том, что малые размеры ионов облегчают ионизацию молекулы водорода.

В своем докладе на физико-химической конференции академик Л. В. Писаржевский [3] высказал мысль о том, что гидрогенизационный процесс стоит в прямой связи со способностью водородной молекулы проникать внутрь кристаллической решетки металлического катализатора. Проникновение молекулы водорода внутрь решетки оказывается возможным в случае достаточно больших междуионных расстояний. Последние вычисляются как удвоенные разности между радиусами атомов и соответствующих ионов. Нижеприводимая табл. 1 содержит в себе указанные междуионные расстояния, приведенные в докладе.

ТАБЛИЦА 1

Ионы	Fe^{++}	Fe^{+++}	Co^{++}	Co^{+++}	Ni^{++}	Ni^{+++}	Ru^{4+}	Rh^{3+}
Междуионные расстояния в Å	0,88	1,2	0,88	1,22	0,92	1,24	1,3	1,32

Pd^{4+}	Os^{4+}	Jr^{4+}	Pt^{4+}	Cu^{+}	Cu^{++}	Ag^{+}	Au^{+}	Pb^{++}
1,38	1,28	1,36	1,44	0,64	1,08	0,62	0,16	0,82

Сопоставляя полученные величины с размерами молекулы водорода (расстояние между протонами приблизительно 0,5 Å и между электронами — 1,01 Å), докладчик отмечает, что типичные гидрогенизационные катализаторы имеют междуионные расстояния, достигающие 1,25—1,4 Å; те же величины для плохих катализаторов (Ag, Au и Pb) оказываются меньшими 1 Å. Вместе с тем докладчик указал, что для перекиси свинца и перекиси марганца, на которых гидрогенизационнный катализ не идет, междуионные расстояния приближаются к нулю. Не входя в обсуждение высказанного акад. Писаржевским предположения, следует отметить, что произведенное им сопоставление представляет широкий интерес.

Работа Бредига и Аллолио [4] показала, что небольшое изменение кристаллографических параметров платины и палладия при глубокой адсорбции водорода (может быть—образование гидридов) совершенно уничтожает каталитическую активность этих металлов. Точно так же при переходе никеля из кубической системы в

гексагональную (то же при глубокой абсорбции водорода) гидрогенизационный катализ прекращался.

Особенный интерес представляет работа Баландина[5], исследовавшего дегидрогенизацию циклогексана (C_6H_{12}) на металлах. В предложенной Баландиным гипотезе предполагается существование специальных активных участков поверхности, обусловливающих возникновение данной химической связи между двумя атомами, адсорбированными и ориентированными этим участком. Для каждой пары атомов должны быть соответственные активные участки и для сложного превращения требуется определенная комбинация таких участков. Рассматривая явление дегидрогенизации циклогексана, автор использует для этого геометрические схемы. При этом заранее предполагается, что расположение активных центров на поверхности должно обладать симметрией, совпадающей с симметрией циклогексана. Для металлов кубической системы такое расположение атомов активных центров осуществляется для октаэдрических граней, на которых, по мнению автора, и протекает дегидрогенизационный катализ. На приведенном ниже рис. 1 изображена октаэдрическая грань, на которой металлические атомы расположены по вершинам треугольников. Положение циклогексана отмечено жирными линиями, причем атомы углерода обозначены точками. Активные центры атомы металла отмечены на схеме крестиками (*1, 2, 3, 4, 5, 6*), причем атомы *1, 2, 3*, удерживают по паре углеродных атомов, тогда как атомы *4, 5, 6* притягивают два атома водорода. На рисунке стрелки указывают направление движения атомов водорода при их удалении из молекулы циклогексана (дегидрогенизация). Исходя из полученной модели, автор показал, что невозможна частичная дегидрогенизация, например образование циклогексана (C_6H_{10}) или циклогексадина (C_6H_8).

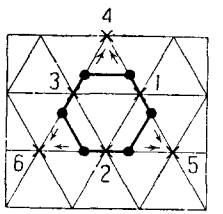

Рис. 1.

Точно так же был обоснован тот экспериментальный факт[6], что пяти и семичленные гидрированные циклы не могут каталитически терять водород; последнее непосредственно выводится из построенной модели катализа (отсутствие совпадающих элементов симметрии в решетках катализаторов и соответствующего циклического соединения). Сопоставление данных дегидрогенизационного катализа на различных металлах и геометрических их характеристик убедительно говорит о том, что только те металлы способны катализировать, у которых имеются грани с отмеченным выше расположением атомов по вершинам треугольников. Последнее имеет место для металлов с кубической решеткой, с центрированными гранями и гексагональной решеткой базопинакоида. Число активных металлов должно уменьшиться, если принять во внимание размеры элементов решетки и молекулы циклогексана. Несложный геометрический подсчет показывает, что при соответствующем удалении водородного атома от притягивающего центра (например

4 атома на рис. 1) или, наоборот, чрезмерное его приближение приводит к невозможности дегидрогенизационного катализа. На рис. 2 графически показано изменение отмеченного удаления водородного атома как функции радиуса атома катализатора. Узкий участок величин удалений от 1,0 Å до 0,79 Å соответствует хорошим дегидрогенизационным катализаторам.

Гипотеза, высказанная Баландиным, находит себе подтверждения и для других шестичленных циклических соединений.

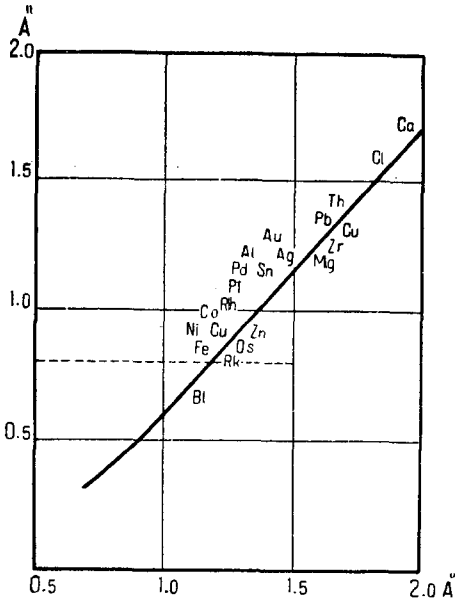

Рис. 2.

Мы остановились довольно подробно на гипотезе и соображениях Баландина ввиду их ясности и конкретности, редко проникающих в теорию гетерогенного катализа. Однако нужно отметить, что пространственные понятия в явлениях катализа были высказаны уже в общей форме Бэрком [7], Лангмюром [8], Адкинсом [9] и др.

Конкретное сопоставление параметров кристаллической решетки катализатора и его избирательной активности можно найти в рентгенографическом и каталитическом исследовании Аборна и Девидсона [10] системы Cu—ZnO. (Здесь же следует упомянуть о новейшей работе Эккель, Zeit. Elektrochem., 39, 865, 1933, о зависимости постоянной решетки Fe_2O_3 — Al_2O_3 и каталитической активности). Ими было показано, что при изменении весовых соотношений компонентов постоянные решеток меди и окиси цинка изменялись и переходили через максимум или минимум. Вместе с этим обнаружилось, что состав конечных продуктов каталитического распада метилового спирта находится в связи с параметрами решеток Cu и ZnO. Сопоставление кривых изменения параметров и выхода соответствующих продуктов разложения метилового спирта в зависимости от состава катализатора (рис. 3 и 4) показывает, что эта связь имеется в действительности. Как видно из рисунков, выход метилформиата ($HCOOCH_3$) быстро падает с ростом постоянной решетки меди и остается почти постоянным в области между максимумом и минимумом. Точно так же выход окиси углерода соответственно увеличивается при уменьшении параметров решетки окиси цинка и падает при их росте.

Из данных Аборна и Девидсона нельзя сделать количественных

заключений. Однако эта работа указывает на необходимость исследований в этом направлении и надо думать, что закономерности в каталитическом процессе на катализаторах с изменяющимися параметрами решетки получат количественное оформление.

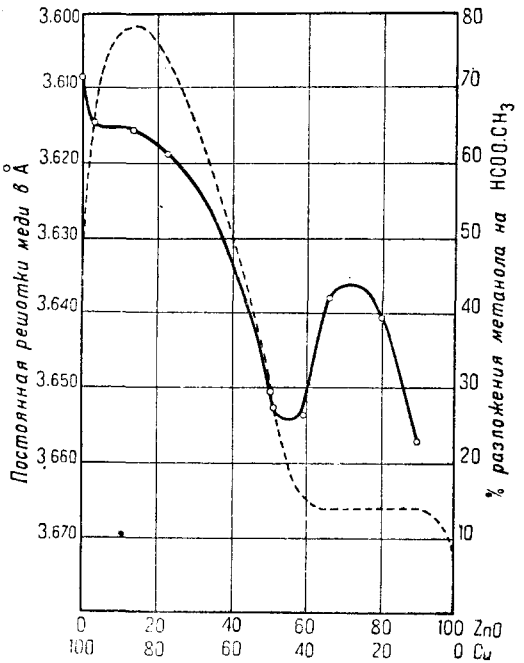

Рис. 3.

Рентгенографическое изучение такого важного катализатора, как железо, производилось различными исследователями. В 1928 г. Майер [11] установил, что железо является в виде α-железа (куб с центрированными гранями). Работа Викгоффа и Критендена [12] привела к тем же результатам и в добавление к ним показала, что железный катализатор в присутствии активирующих добавок сохраняет структуру α-железа. В согласии с отмеченными работами находится исследование сверхчувствительных железных катализаторов Митташа и Кусса [13]. Пирофорное железо Финцея [15] оказалось тоже α-модификацией.

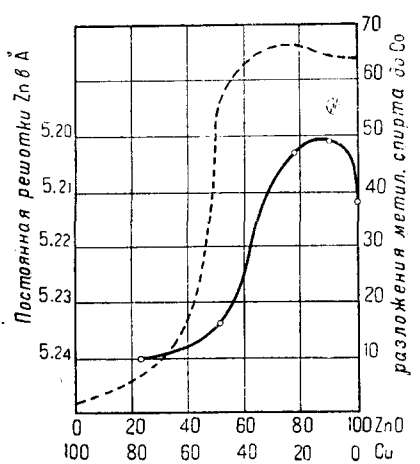

Рис. 4.

Иные данные получены Айзенгутом и Каупом [14], изучавшими систему Fe—N после достаточно длительного взаимодействия железа с аммиаком. Оказалось, что взаимодействие азота и железа настолько велико, что могут образоваться нитриды железа; вследствие этого в рентгенограммах появляются линии γ-железа. При этом, конечно, происходят изменения параметров катализатора. Очевидно, синтетический процесс самоподго-

*

тавливает себе путь, изменяя параметры катализатора до нужной величины. Рентгенографическое исследование нитридов железа, проделанное Хеггом[16], также указывает на образование γ-структуры в азотосодержащем железе.

Мы остановились на роли атомно-кристаллических параметрах металлических катализаторов в катализе. Это не значит, что они имеют значение только для металлов. То же самое можно обнаружить и для катализаторов более сложных.

Так, например, Боудиш и Вело [17] установили для окиси железа (Fe_2O_3) две резко отличающиеся активности, которые соответствовали двумя кристаллическим модификациям окиси железа (кубической и некубической). Параллельно с этим изменялись магнитные свойства окиси. Магнитная (кубическая) модификация окиси железа являлась весьма активной каталитически, обладала большой адсорбционной емкостью; немагнитная (ромбическая) была не активна и слабо адсорбировала.

В волно-механической работе по катализу, появившейся в 1931 г., Борн и Вейсскопф[18] в своих расчетах уделяют место и атомно-молекулярным параметрам катализатора и реагирующих молекул.

Однако роль атомных параметров в катализе еще недостаточно выяснена. Еще недостаточно накоплено опытного материала и в связи с этим имеющиеся теоретические схемы страдают односторонностью.

Совсем недавно Эккель [75] обратил внимание на каталитические свойства холоднообработанных материалов. Как известно, вальцованные или протянутые металлы обладают т. н. „фазерструктурой" (т. е. ориентировкой кристаллитов), которая почти всегда сопровождается искажением параметров кристаллической решетки. По мнению Эккеля изменение параметров кристаллической решетки (по сравнению с нормальной) является объяснением высокой каталической активности как вальцованной никелевой пластинки, так же как и полированной поверхности никеля.

2. Характер агрегации и степень дисперсности

Уже в 1843 г. Метчерлих[19] пытался охарактеризовать катализатор его удельной поверхностью. Последняя в действительности имеет громадное значение для катализатора, в первую очередь определяя его эффективность, производительность.

Массивные металлы (например сплавленные в слиток) представляют собой также катализаторы, но их каталитическая эффективность ничтожна. Это вполне естественно, так как производительность всякого катализатора пропорциональна его поверхности (если не меняются при этом другие физические факторы), а поверхность массивного тела ничтожно мала по сравнению с поверхностью обычно применяемых катализаторов. Так, например, 1 *см*^{3} вещества, отформованного в виде куба, имеет поверхность

в 6 *см*². После раздробления такого куба на кубики, ребра которых не больше 10^{-6} *см* (наиболее употребительны катализаторы с частицами 10—15, 10^{-6} *см*), суммарная их поверхность возрастает в миллион раз, т. е. поверхность вырастет уже до 60 *м*². Сопоставление этих величин: 6 *см*² и 60 *м*² убедительно говорит о справедливости опытного материала, говорящего о ничтожной активности массивных тел. Отмеченные соотношения размеров поверхностей массивных и раздробленных тел становятся менее разительными, если мы примем во внимание сравнительно извилистый микрорельеф поверхности, который может увеличить ее величину во много раз по сравнению с геометрически измеренной. Так, платиновая пластинка, покрытая электролитической платиной, имеет поверхность в 2000 раз большую, чем кажущаяся (Боуден и Райдил [20]). *

Размеры поверхности массивных тел от случая к случаю могут резко изменяться. Металлическая пластинка, обработанная наждаком, увеличивала свою поверхность в 10 раз; подвергнутая химической обработке (окисление-восстановление) поверхность возрастала в 5 раз. Существенно важным для массивных тел оказывается степень раздробления поверхностных частиц и их деформация, как показано в упомянутой работе Эккеля.

К массивным катализаторам следует отнести платиновые сетки в производстве азотной кислоты из аммиака. Их применение объясняется высокой температурой и связанной с нею интенсивностью процесса. Кстати, нужно сказать, что употребляемые сетки строятся из сравнительно тонких нитей (например 0,04 *мм*), поверхность которых для 1 *см*³ будет равна приблизительно 1000 *см*², т. е. почти в тысячу раз больше, чем для сплошного кубика.

Считая поверхность массивных тел геометрически непрерывной, следует указать на то, что в практике никогда не имеют дела с кристаллографически непрерывной поверхностью массивных тел. Металлы обычно представляют собой плотный агрегат мелких (чаще микро) кристаллов, деформированных таким образом, чтобы промежутков между ними не оказалось.

В настоящее время имеется очень мало сведений о природе межчастичных границ. Однако важно отметить, что силы, связывающие отдельные кристаллики друг с другом (по границам), значительно больше сил, соединяющих элементы решетки [21]. Для монокристаллической поверхности пока не имеется опытного каталитического материала и, несмотря на важность данных о каталитических функциях отдельных элементов решетки монокристалла, эта задача не скоро может быть решена, ввиду трудности эксперимента.

Переходя к другому виду агрегатных состояний катализато-

---

* Метод, использованный Боуденом и Райдилом для определения действительной поверхности пластинок, заключался в измерении электродного потенциала их в атмосфере водорода.

ров — пористым не плотным зернам, мы часто обнаруживаем также весьма солидные силы связи отдельных монокристалликов друг с другом. Это выражается в большой прочности зерен. Всем хорошо известны чрезвычайно прочные и в то же время весьма пористые зерна силикагеля. Современные железные катализаторы аммиачного синтеза представляют собой также весьма прочные, пористые зерна. Рентгенографический анализ[12] обнаруживает в зернах железа микро- и ультрамикрокристаллики (от 10^{-3} до 10^{-6} *см*). Природа связи кристалликов друг с другом как и для металлов остается пока темной. Судя по тому, что зерна восстановленного металла имеют приблизительно такой же геометрический объем, как и зерна исходного магнетита Fe_3O_4, нужно допустить непрерывный переход магнетита в металл (при восстановлении). В результате этого процесса металлические атомы незначительно сдвигаются для образования свойственной им решетки (центрированный куб), а атомы кислорода, соединившись с водородом, удаляются непосредственно из решетки магнетита (куб с центрированными гранями), причем освободившиеся места представляют собой объемный резерв для образования пор.

В настоящее время опытного материала недостаточно для того, чтобы нарисовать детальную структурную картину пористых зерненных катализаторов. Надо надеяться, что в будущем исследователи обратят серьезное внимание на эту сторону структуры твердых тел и тем самым прольют свет на многие темные участки катализа.

Порошкообразные катализаторы представляют собой также зерна, только очень малых размеров. Металлические порошки образуются, главным образом, при восстановлении порошкообразных окисей или гелей. Они могут образовываться также из сплошных исходных тел в тех случаях, когда связь возникающих кристалликов друг с другом незначительна, особенно в случае большой разницы в объеме исходной вещества и конечного продукта. Каталитически весьма существенно то обстоятельство, что порошки затрудняют диффузию реагентов к внутренним слоям, поэтому большое количество катализатора остается во время процесса недеятельным, „мертвой массой". Порошкообразные катализаторы внешне отличаются друг от друга по цвету при переходе от порошков одной дисперсности к другой. Наиболее дисперсные порошки имеют наиболее черную окраску; чем частицы порошка крупнее, тем светлей они окрашены. Построены порошки также из кристалликов, кристаллографические параметры которых не отличаются от параметров массивных тел. Порошки легко изменяют свою дисперсность при повышении температуры и при интенсивном каталитическом процессе.

Высокой дисперсностью и стойкостью обладают тонкослойные катализаторы на подкладках. Подобные катализаторы чаще всего применяются на практике. Их возникновение может протекать различными путями. Наиболее употребительный — это химический путь, когда равномерно распределенный по поверх-

ности подкладки исходный продукт (например окись металла) химически превращается (восстанавливается) в тонкий слой катализатора. Тонкие слои можно получить электролитически, если подкладка проводит электричество. При погружении в расплавленное вещество катализатора зернистых носителей они могут покрываться не слишком толстым слоем застывшего катализатора. Разложение газообразного соединения с выделением катализатора на поверхности тоже может привести к образованию тонких слоев. Наконец, конденсация паров катализатора на холодной поверхности дает весьма чистый катализатор в виде тончайших слоев. Исследование структуры тонк х слоев на подкладках до сих пор поставлено было плохо.

До сих пор мы не знаем, каким образом связываются друг с другом тонкий слой и подкладка, какие места подкладки предпочтительно заняты катализатором, как ориентированы тонкие слои и т. д.

Примерами тонкослойных катализаторов могут служить платина на асбесте, кварце, с рнокислом магнии и т. д. (окислительно-восстановительный катализатор), затем никель на различных подкладках (гидрогенизационный катализатор), окись ванадия на хроме (окислительный катализатор), платина или никель на угле и т. д. Типичными подкладками в разнообразных случаях оказываются асбест, уголь, силикагель, кизельгур и др. Изучение структуры тонкослойных катализаторов на подкладках имеет ряд трудностей, не позволивших в большинстве случаев осветить вопрос.

До сих пор недостаточно известен характер распределения катализатора на подкладке: или он располагается в виде тончайшей пленки или образует скопление в отдельных участках носителя, оставляя часть поверхности непокрытой. Здесь необходимы, вероятно, оптико-микроскопические исследования. Весьма существенным может оказаться толщина слоя катализатора на подкладке. Здесь, вероятно, имеется некоторый оптимум. Работа Холмса и др.[22] достаточно убедительно показывает, что в случае платины на асбесте (а также на силикагеле) имеется предел количества платины (нанесенной на постоянной величине поверхности асбеста), превышение которого не вызывает роста каталитической активности. Пересчет данных Холмса показывает, что уже при толщине слоя в 30—40 $m\mu$ имеет место оптимум. Дальнейшее увеличение толщины слоя платины не повышает активности катализатора. Результаты иследования в вакууме конденсированного никеля[23] показывают, что максимальная активность имеет место при толщине слоя в 15—20 $m\mu$.

Не менее важным обстоятельством является, как это показано в работе Томсона[24], в какой кристаллической форме получаются тонкие слои на подкладках. Оказывается, характер подкладки существенным образом отражается на строении кристалликов, образующих тонкий слой.

Платиновая чернь, осажденная на кварце, имеет нормальное

кристаллографическое строение и обладает нормальными каталитическими свойствами. Наоборот, платиновая чернь, нанесенная на медь, имеет не нормальную кристаллическую решетку и не проявляет каталитической активности. Для платины на асбесте, обладающей, как известно, высокой активностью, не была обнаружена нормальная решетка.

Исследование тонких слоев металлов, полученных путем конденсации их паров на холодной поверхности, указывает на ориентацию осажденных частиц в одном из направлений параллельных поверхностей подкладки[25]. Этот до сих пор необъясненный факт, вероятно, играет существенное значение для активности катализатора.

К объяснению ориентировки кристалликов на поверхности можно подойти следующим путем. На поверхности подкладки действуют силы, направленные касательно к ней. Попадающие на поверхность атомы металла вначале обладают сравнительно большей подвижностью и легко ориентируются в направлении поверхностных сил подкладки. Протекающая затем кристаллизация находится все время под влиянием ориентирующих поверхностных сил.

Повидимому, такие слои лежат на подкладке не сплошным образом; близкие к поверхности подкладки слои участвуют в каталитическом процессе, так же как и самые верхние[23]. Может быть последнее обстоятельство служит указанием на пористость весьма тонких (10^{-6} *см*) слоев металлов. В многочисленных работах по электропроводности тонких слоев нередко допускается прерывистое их строение до определенной толщины осадка (20 — 50 *mμ*), тогда как в других исследованиях допускается непрерывность значительно менее толстых осадков[26].

Особое место занимают катализаторы, распределенные в жидкости в виде мельчайших частиц, — это коллоидальные катализаторы и суспензии[27]. Известные коллоидальные растворы платины, палладия, никеля и др. являются прекрасными катализаторами гидрогенизационных процессов, особенно в жидких системах. Многочисленные исследования в колоидной химии дают известные представления о состоянии коллоидальных частиц в растворах. Уже после первых работ Зигмонди и Шеррера с коллодальными растворами золота ни у кого уже не появляется сомнения в том, что коллоидальные частицы имеют кристаллическое строение. Однако форма и величина связи отдельных кристаллов (образующих частицы) друг с другом, так же как и для массивных металлов, остается для нас неизвестной. Сравнительно малая устойчивость коллоидальных систем говорит о наличии сил между частицами, но природа их пока остается темной. В коллоидальных катализаторах, служащих в практических случаях, всегда присутствует так называемое „защитное вещество“, которое препятствует коагуляции частиц. По современным представлениям „защитное вещество“ обволакивает частицы катализатора и придает ему свойства так называемых „лиофильных“ частиц. Наряду с этим поверхность и

толща коллоидальной частицы может быть так или иначе наполнена молекулами растворителя, являющегося средой для коллоидальных частиц катализатора.

Внимание многих исследователей, занимавшихся структурой катализаторов, часто сосредоточивалось на вопросе о степени дисперсности частиц катализатора.

Как уже раньше отмечалось, действительные катализаторы представляют собой тела высокой степени дисперсности. Указанные нами пористые зерна, порошки тонкослойные и коллоидальные катализаторы, применяются на практике потому, что частицы, их составляющие, имеют очень малые линейные размеры, в пределах от 10^{-3} *см* до 10^{-7} *см*.

Подобно тому как в коллоидальных растворах, особенно в случае лиофобных золей, различаются первичные и вторичные частицы, для порошков мы имеем те же отношения. Первичными частицами здесь оказываются мельчайшие монокристаллики вещества, размеры которых могут изменяться в пределах от десятков ангстрем до нескольких микронов. Эти кристаллики при повышении температуры способны укрупняться за счет более малых соседей. Вторичные частицы представляют собой скопления первичных частиц, связанных друг с другом межповерхностными силами и беспорядочно расположенных по отношению друг к другу. Их величина колеблется в пределах от долей микрона до нескольких микронов и зависит, очевидно, от тех примесей (прослоек), которые сопутствуют данному порошку. Вместе с тем это зависит также от способа приготовления данного порошка. Как мы видели выше, вторичные частицы могут достигать микроскопических размеров (зерна), тогда как первичные частицы, образующие эти зерна, могут оставаться в пределах сотен ангстремов.

Размеры вторичных частиц легко определить или путем микроскопических наблюдений или механическими способами. В последних случаях можно применять отмучивание или центрифугирование. Применение закона Стокса дает возможность вычислить величину частиц. Точно так же возможно определять размеры частиц оптическим путем (степень рассеяния света), освещая взмученный в какой-либо жидкости порошок.

Можно приблизительно определить размеры вторичных частиц также путем измерения общей внутренней поверхности порошка. Вычисленная из внутренней поверхности величина будет приблизительно характеризовать линейные размеры вторичных частиц.

Помимо этого знание поверхности порошка представляет самостоятельный интерес, так как с ее размерами до сих пор связывалась активность катализатора. Определение внутренней поверхности порошка может быть осуществлено различными способами. Шмидт [1], а после него Шваб [28] определяли величину поверхности путем сравнения скоростей растворения порошков в кислотах. При этом допускалось, что скорость растворения пропорциональна поверхности. Уточнение методики определения размеров частиц путем раствере-

ния было выполнено Роллером [29], показавшим, что в некоторых случаях она приводит к ошибочным результатам.

Панет [30], а также Ган [31] измеряли поверхность путем адсорбции радиоактивного вещества и последующего определения (электрометрическим методом) количества адсорбированных радиоактивных молекул, число которых принималось пропорциональным поверхности порошка. Многочисленные определения поверхности основывались на измерениях адсорбции на порошках [32].

Дэнн [33] и Констебл [34] определяли поверхность порошка по толщине слоя окисла, полученного путем введения в сосуд с порошком известного количества кислорода. Толщина пленки определялась из коэфициента рефракции пленки из цветов побежалости (по уравнению Ньютона для колец его имени).

Для определения размеров первичных частиц во всех случаях необходимо применение рентгенографического метода, позволяющего для определенной области размеров — вычислить из ширины дебаевских линий B величину частицы по формуле Дебая-Шеррара

$$B = 2\sqrt{\frac{\overline{ln_c^2}}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos\frac{\Theta}{2}} + b,$$

где λ — длина волны рентгеновского света, D — линейные размеры кристаллита, Θ — дифракционный угол, b — постоянная, зависящая от размеров камеры.

Для более крупных частиц оказывается применимым метод, разработанный Чохральским [35]. Этот метод заключается в том, что образец просвечивается узким пучком „белых" рентгеновских лучей и дифракционная картина снимается на плоской фотопластинке, причем число Лауэ-пятен на ней оказывается приблизительно пропорциональным числу кристаллов, попадающих в поле пучка лучей.

Весьма важные данные о дисперсности катализирующего порошка приведены в работе Тейлора, Кистяковского и Перри [36], определивших размеры частиц платиновых порошков различными методами и измеривших их активность. При этом обнаружилось, что размеры кристаллитов, измеренные рентгенографически оказались во много раз меньше величин, полученных при механических (отмучивание и центрифугирование) и микроскопических исследованиях. Так, для двух образцов платинового порошка из ширины рентгеновских линий определился порядок размеров кристалликов в 30 Å, тогда как микроскопически (а также путем вычислений по формуле Стокса из опытов отмучивания и центрифугирования) измеренный размер частицы был порядка 10 000 Å. Здесь особенно ясно видна необходимость различения двух видов дисперсности порошков: 1) дисперсность, характеризующая размеры первичных частиц, построенных кристаллографически однородно, и 2) дисперсность вторичных частиц, представляющих собой беспорядочный агрегат первичных. Измерение активности двух препаратов платиновых порошков, имеющих приблизительно одинаковые размеры вто-

ричных частиц (10 000 Å), показали, что существенно более активным оказался препарат, размеры первичных частиц которого были порядка 30 Å, тогда как размеры частиц другого препарата мало отличались от величины вторичных образований.

Отмеченное нами значение величины поверхности катализатора, как поверхности соприкосновения с реагентами, определяется его степенью дисперсности. Вместе с этим степенью дисперсности определяется также число так называемых „активных мест" катализатора. В работах Тейлора [37], Шваба [38], Странского [39] и др. учение „об активных местах" достигло широкого развития, причем активные места нередко локализировались на углах и ребрах кристаллитов. Трудности установления роли кристаллических ребер и углов в гетерогенном катализе не позволили решить задачу полностью, хотя рассматриваемому вопросу посвящено не мало работ.

В коллоидной химии можно найти простой подсчет суммарной поверхности диспергируемого вещества. Там указывается, что сумма поверхностей кубиков (S), полученных путем раздробления одного куба с длиной ребра l на n^3 частей, будет равна:

$$S = 6\left(\frac{l}{n}\right)^2 n^3 = 6ln, \qquad (1)$$

т. е. прямо пропорциональна дисперсности (n). Легко найти, что сумма периметров ребер (p) тех же кубиков изменяется иначе [40], она будет равна:

$$P = 12\left(\frac{l}{n}\right) n^3 = 12\, ln^2, \qquad (2)$$

т. е. суммарный периметр ребер кубиков, полученных путем диспергирования куба с длиной ребра l на n^3 частей, пропорционально квадрату дисперсности (n^2).

Еще проще найти, что суммарное число трехгранных углов пропорционально кубу дисперсности (n^3).

Учитывая отмеченные соотношения и делая параллельные измерения дисперсности и активности катализаторов, можно было бы установить, какие элементы кристаллической решетки играют решающую роль в каталитическом процессе, так как при равномерном распределении „активных точек" активность катализатора была бы пропорциональна поверхности (т. е. дисперсности), при неравномерном их распределении активность была бы пропорциональна или суммарной длине ребер (т. е. квадрату дисперсности) или числу трехгранных углов (т. е. кубу дисперсности).

В поставленной задаче встречаются особенные трудности, связанные с существованием первичных и вторичных частиц. Приходится рассматривать два вида дисперсности, зависящие от размера монокристалликов, с одной стороны, и величины их агрегатов — с другой стороны. Мы не имеем пока данных для того, чтобы признать преимущественное значение одного из видов дисперсности при явлениях катализа. По всей вероятности, они друг друга

дополняют. Если размер вторичной частицы влияет в первую очередь на общую поверхность катализатора, то величина первичной частицы сказывается, главным образом, на числе активных элементов этой поверхности. Нам кажется, что преимущественную роль играют размеры первичных частиц, как это было и показано в работе Тейлора, Кистяковского и др. [36].

Первые данные по зависимости активности и дисперсности можно найти у О. Шмидта [1], который работал с никелевыми катализаторами. Дисперсность определялась путем сравнения скоростей растворения никелевых порошков в кислоте, активность на реакции гидрирования этилена ($C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$). Была установлена простая пропорциональность между активностью и дисперсностью (поверхностью). Подобные же результаты были получены итальянским химиком Леви [41], исследовавшим платиновый катализатор для окисления сернистого газа. При этом дисперсность определялась уже рентгенографическим способом путем сравнения ширины интерференционных полос, т. е. в этом случае получены данные для размера первичных частиц (монокристалликов).

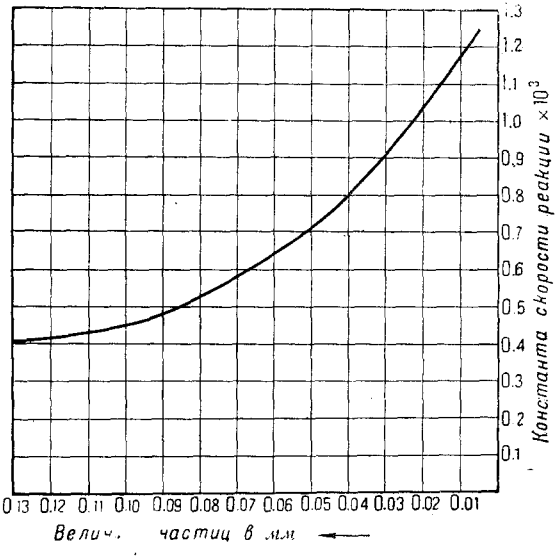

Рис. 5.

В области катализа на границе твердое — жидкое, можно отметить работу Лоттермозера [42], изучившего зависимость между размерами частиц металлического вольфрама и константой скорости разложения перекиси водорода. Автор имел дело с грубыми суспензиями, частицы которых достигали 0,13 *мм*, в поперечнике. Трудно сказать, какого типа частицы применялись для опыта. Однако из диаграммы (рис. 5) видно, что скорость реакции возрастает не пропорционально квадрату поперечника частицы, а менее быстро. Из этого можно заключить, что в эксперименте Лоттермозера на явление накладывались какие-то усложняющие обстоятельства, вероятно связанные с образованием WO_3 во время реакции, так как в простейшем случае скорость реакции должна была быть пропорциональной поверхности катализатора, т. е. квадрату поперечника частиц.

Довольно запутанные соотношения мы находим в работе Христиансена и Гуффмана [43], исследовавших реакцию между парами метилового спирта и воды ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$) на меди, разбавленной разными количествами окиси магния. По мнению авторов, медь при этом получалась различной дисперсности, в зависимости от количества добавленной окиси магния. Уменьшение количества меди в смеси вызывало увеличение активности препарата до определенного предела, после которого отмечалось падение активности. Авторы допускают, что одной из возможных причин отмеченного хода активности может быть пониженная активность высокодисперсной меди.

Рентгенографическое и микроскопическое исследование некоторых окисей металлов было проведено Бредигом [44] и др., обнаружившими параллелизм между размерами частиц и активностью препаратов.

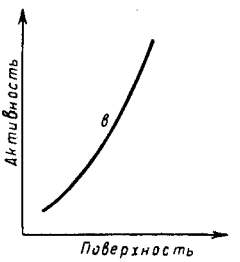

Рис. 6.

В работе Кларка, Асберга и Вика [45] мы находим уже уменьшение активности катализатора с увеличением дисперсности. Исследователи определяли рентгенографическим путем дисперсность препаратов никеля, полученных разнообразными способами (восстановление органическими веществами, водородом, фосфорнисто-кислым натрием и т. д.). Активность таких препаратов изучалась в работе Адкинса и Лезера [46].

Поразительный результат, полученный Кларком и др., можно до некоторой степени объяснить неучтенными особенностями агрегации кристаллитов. Возможно, что величина кристаллических агрегатов возрастала вместе с уменьшением размеров первичных кристалликов, измеряемых рентгенографическим способом.

Систематическое исследование по вопросу о влиянии дисперсности на активность было проведено Швабом и Рудольфом [28]. Объектом исследования являлся также никель, который во всех случаях получался путем восстановления окиси никеля водородом. Дисперсность катализатора изменялась путем изменения температуры восстановления. Она измерялась так же, как и у О. Шмидта, путем сравнения скоростей растворения порошков в соляной кислоте. Данные, полученные Швабом и Рудольфом, решительно говорят за то, что каталитическая активность не пропорционально сильно растет с дисперсностью. Результаты работы Шваба и Рудольфа хорошо характеризуются диаграммой рис. 6.

Как видно из рисунка, кривая активности (b) очень круто поднимается уже с самого начала. Если выразить активность (a) в виде функции от поверхности (S) (дисперсности),

$$a = kS^m,$$

то найдем, что величина показателя степени (m) будет лежать в пределах $2 < m < 3$.

Основываясь на данных Шваба и мы можем заключить, что в активности катализатора преимущественную роль играют частично ребра, частично углы кристалликов. Следует отметить все же, что выводы исследователей базируются только на четырех препаратах-опытах, примененный ими метод определения размера частиц может заключать в себе источники ошибок, как это недавно показал Роллер [29].

Наряду с этим метод растворения не дает определенных результатов как для величины первичных, так и вторичных частиц, давая общую суммарную картину.

Кроме того, каталитическая реакция проводилась в жидкой (конденсированной) системе, работа с которой приводит нередко тоже к погрешностям. Нам кажется, что важная задача о значении дисперсности, поставленная перед исследователями катализа, еще недостаточно разрешена и ждет своей скорейшей и глубокой разработки.

При исследовании катализаторов, содержащих в виде минимальных добавок „активатор" (промотор), обнаруживается их высокая дисперсность, которая достигает большой степени под влиянием этих добавок.

Уже давно было известно, что порошки чистых веществ обладают значительно меньшей удельной поверхностью, чем загрязненные порошки. Это было показано в 1899 г. Бакстером [47] при исследовании поглощения водорода металлами, полученными из окисей различной степени чистоты. Им же было показано, что некоторые примеси вызывают обратный эффект — уменьшение поверхности (например бромистый кобальт, добавленный к исходной окиси кобальта), или не влияют на степень дисперсности (бромистый натрий, добавленный к исходной окиси кобальта).

В отмеченной нами работе Викгоффа и Криттендена [12] было показано, что кристаллы железа, полученного из чистой окиси, значительно крупнее кристалликов, возникших из окиси, содержавшей K_2O и Al_2O_3.

Адсорбционные опыты Тейлора и Русселя [48] и исследование активности Медсфорта [49] для чистого никелевого катализатора и „промотированного" окисью тория показали, что изменение адсорбционной емкости никеля на 20% ведет к увеличению активности в 10 раз.

При переходе на структурный язык можно установить, что добавка окиси тория увеличивает поверхность никелевого порошка в 1,2 раз и число активных мест в 10 раз.

Если за активные места мы будем принимать углы, то, считая число их пропорциональным кубу дисперсности, или, что то же, кубу поверхности, дает возрастание активности только в 1,7 раз:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{k\,(1{,}2)^3}{k\,(1)^3} = 1{,}7.$$

Казалось бы для рассмотренного случая необходимо принять не количественные ивменения катализатора, а качественные.

Однако есть соображения, насколько нам известно еще не приводившиеся в литературе, которые оставляют возможность применения количественных мерок при сопоставлении изменений катализатора в присутствии посторонних веществ и изменения его активности.

Весьма несложные геометрические выкладки показывают, что периметр ребер кристалликов (а также и число углов) при ничтожных изменениях его размеров может очень сильно возрасти за счет неправильности роста. Так, например, если на поверхности исходного кубика сделать кубические выемки в шахматном порядке (так, как это показано на рис. 7), то поверхность при таком изменении кубика возрастает вдвое независимо от числа выемок по длине ребра куба, тогда как периметр реберрастет пропорционально этому числу, а именно:

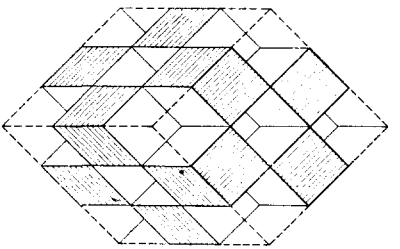

Рис. 7.

$$P = 6l(n + 2)^*,$$

где l — есть длина ребра и n — удвоенное число выемок по длине ребра исходного кубика.

Рассматривая случай обсужденный Тейлором и Русселем (ни-

---

* Расчет изменения величины поверхности и периметра производился следующим образом.

Если m — линейный размер выемки, то по длине ребра этих выемок будет $l/2m$. На одной грани число их будет $\left(\frac{l}{2m}\right)^2$ и для всех граней равно

$$6\left(\frac{l}{2m}\right)^2 - 6\frac{l}{2m} = \frac{3l}{m}\left(\frac{l}{2m} - 1\right).$$

При достаточно малом значении m (по сравнению с l) можно пренебречь единицей по сравнению с $\frac{l}{2m}$. Тогда число выемок (N) будет выражаться формулой:

$$N = \frac{2}{2}\left(\frac{l}{m}\right)^2. \qquad (1)$$

Размеры поверхности для кристалла с выемками найдутся следующим образом: каждая выемка связана в общем случае с исчезновением поверхности m^2 и возникновением новой поверхности $= 5m^2$, т. е. увеличение на $4m^2$. Для всей поверхности кубика приращение поверхности (ΔS) определится формулой (2):

$$\Delta S = \frac{3}{2}\left(\frac{l}{m}\right)^2 . 4m^2 = 6l^2. \qquad (2)$$

Поверхность исходного кубика, как известно, равна $6l^2$, т. е. при всяком числе выемок (если оно достаточно велико) поверхность кубика вырастает вдвое и будет равна $12l^2$.

Периметр ребер измененного куба определится тоже просто. В общем случае с возникновением выемки образуются новые ребра общей длиной,

кель и окись тория), мы найдем, что достаточно 19% никелевых кристаллов благодаря неправильностям роста в присутствии окиси тория образоваться с выемками разобранного типа, чтобы общая поверхность кристаллов возросла в 1,2 раза. Если взять часть кристаллов с поверхностью $= 0{,}18\ S$ и подвергнуть их вышеуказанному изменению, то получим $= 0{,}38\ S$; добавляя сюда неизменившийся остаток $0{,}82\ S$, получим $1{,}20\ S$. Чтобы число активных мест (периметр ребер) всего катализатора возросло в 10 раз, необходимо, чтобы активность взятых нами 19% кристаллов выросла в 50 раз, причем число выемок определится из отношения:

$$\frac{6l(n+2)}{12l} = 50,$$

откуда $n = 23$ или число выемок ~ 11 по длине ребра каждого кристаллика. (Линейные размеры выемки $= \frac{l}{n} = \frac{l}{23}$).

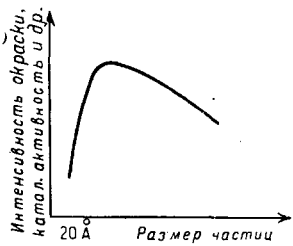

Рис. 8.

В действительности, конечно, той правильности распределения извилин (выемок) в кристаллах не бывает, хотя использованный нами упрощенный прием расчета, вероятно, приводит к результатам, отвечающим действительности. Во всяком случае факты, требовавшие казалось бы, качественного объяснения, находят количественный ответ.

При переходе в область высокой дисперсности катализатора, мы обнаружим явление, находящееся в противоречии с вышеизложенным. Далеко идущее повышение степени дисперсности может привести к понижению активности катализатора.

В коллоидной химии уже давно указывалось на существование так называемой „области максимальной коллоидности". Рассматривая интенсивность различных свойств в зависимости от степени дисперсности (n), можно обнаружить такую область дисперсности, в которой эти свойства достигают максимального выражения (рис. 8). Так, например, окраска многих коллоидальных растворов наиболее сильна для истинных коллоидальных размеров частиц (10^{-6}—10^{-7} *см*), тогда как грубые суспензии (10^{-3}—10^{-4}) и молекулярно-ато-

---

равной $3m$. Для всех граней прирост периметра ребер (ΔP) выразится формулой:

$$\Delta P = \frac{3}{2}\left(\frac{l}{m}\right)^2 4m = 6\,\frac{l^2}{m}, \qquad (3)$$

положив $n = \frac{l}{m}$, где n — удвоенное количество выемок, получим для величины полного периметра ребер (P_2):

$$P_2 = 6ln + 12l = 6l(n+2). \qquad (3a)$$

марные растворы, напротив, окрашены слабо. То же самое можно сказать о вязкости и других свойствах.

Каталитические свойства, вероятно, тоже подчиняются этому правилу. Мы знаем, что коллоидальный раствор платины, заключающий мельчайшие кристаллики платины, является прекрасным катализатором, платиновые суспензии менее активны, а ионные растворы платины совсем не активны. Как показали исследования Кларка и Аборни [35], область оптимальной каталитической активности платины действительно имеет место.

Резкое понижение каталитической активности коллоидального золота (разложение H_2O_2) обнаруживается [50] при микроскопических размерах золотых частиц ($2-4m\mu$).

В опытах Гауджера [51], изучавшего в вакууме конденсированный никель, отсутствие каталитической активности можно объяснить, вероятно, высокой дисперсностью очень малых количеств никеля, распределенного по большой поверхности стеклянной ваты. Некоторые опыты Данкова [32] с весьма тонкими слоями никеля привели к отрицательным результатам по той же причине.

Несмотря на ряд имеющихся данных, вопрос о максимуме активности катализатора в определенной области дисперсности должен быть подвергнут экспериментальной проверке.

Трудно сейчас говорить о причинах существования максимума активности. Однако уже из соображений, высказанных в главе об атомарно-молекулярных параметрах, следует, что во многих случаях является необходимым наличие определенного числа элементов кристаллической решетки, чтобы пространственный катализ мог протекать. Принимая углы и ребра за носителей активных свойств катализатора, нужно думать, что грани выполняют второстепенную, но необходимую роль в катализе. Как уже отмечалось в работе Дозэ и Кельберера [52], грани или вообще поверхности, свободные от активных мест, могут служить в качестве резервуаров, откуда черпается материал для активных мест (ребер, углов) и куда переходят вначале вновь образовавшиеся молекулы, если допустить двухмерное их движение по поверхности по Фольмеру [53] и Касселю [54].

Следует отметить, что область максимальной активности соответствует таким размерам частиц, которые близки к критическому ($2m\mu$), представляющему собой предельный размер кристаллического зародыша, способного к росту.

Интересно отметить, что твердые катализаторы получались иногда в виде чрезвычайно дисперсных тел. Леви и Гаардт [56] описывают порошки платины, величина первичных частиц (рентгенографический метод) которых снижалась до 48 Å, для других металлов платиновой группы получены значения еще более низкие: для осмия 17 Å, для иридия 16 Å, для родия 22 Å и т. д.

Следующая таблица, взятая из работы Франкенбургера и Майргофера [57], дает более широкое представление о размерах частиц железного катализатора (см. стр. 82):

ТАБЛИЦА 2

Fe/H_2	Длина ребер отдельных частиц		Отношение акт. мест ко всей поверхности		Способ изготовления
	В атомах	В Å	a) углы	b) углы и ребра	
1	1—4	2,6—10	$1-\frac{1}{8}$	$1-\frac{1}{3}$	Пары железа, конденсированные при—195° до—150° в присутствии льда и H_2.
2—5	15—30	32—75	$\frac{1}{100}-\frac{1}{700}$	$\frac{1}{5}-\frac{1}{15}$	Пары железа, конденсированные при—100° до —20° в присутствии NaCl.
3—6	20—40	50—100	$\frac{1}{300}-\frac{1}{1200}$	$\frac{1}{7}-\frac{1}{20}$	Fe конденсированное при —195° до—150° в присутствии H_3 и следов влаги.
7—9	40—60	100—150	$\frac{1}{1200}-\frac{1}{2500}$	$\frac{1}{20}-\frac{1}{30}$	При—195° до—150°С и совершенно сухом H_2.
~70	~400	~1000	—	$\frac{1}{200}$	Активированный железный катализатор (Al_2O_3 и водная окись железа).
~700	~4000	~10000	—	$\frac{1}{2000}$*	Железный катализатор, полученный восстановлением F_2O_3 при 444°С.

Следует, однако, отметить, что препараты, заключающие кристаллики минимальных размеров (от 1 до 100 Å) как катализаторы оказались неактивными.

3. Поверхностная структура

Очевидно, наиболее существенным элементом катализатора является его поверхность. В конечном счете свойства катализатора определяются его поверхностной структурой. Сообразно с этим мы более детально разберем существующие данные о поверхностной структуре, коснувшись методики ее исследования.

Наши представления о поверхности как вообще твердого тела, так и твердого катализатора до недавнего времени базировались, главным образом, на теоретических и косвенных экспериментальных данных. Учение о поверхностной энергии, явления адсорбции, оптическое фотоэлектрическое явление, химические и фотохимические понятия о прочности твердого тела — в большинстве случаев служили источником нашего знания о структуре поверхности. Микроскопические наблюдения, как наиболее прямые, в подавляю-

* По Альмквисту (Almquist).

шем большинстве случаев, оказывались недостигающими цели, ввиду особой тонкости рассматриваемой структуры.

Решающим моментом в исследовании поверхностной структуры оказался электронографический метод, быстрая разработка которого привела за последние годы к весьма интересным результатам; мы рассмотрим их ниже.

Твердые катализаторы, как показывает широкий опыт, всегда находятся в кристаллическом состоянии. Следовательно, поверхность катализирующего тела есть естественная плоская решетка, построенная по тому же типу, что и плоские решетки, расположенные в глубине тела. Атомы, лежащие в поверхностных плоскостях, так же систематично расположены в плоской решетке, как и атомы внутренних слоев. Однако поверхностные атомы (рис. 9) отличаются от внутренних тем, что у них недостает соседей и, как это известно, они находятся под весьма сильным односторонним давлением (внутреннее давление), направленным вглубь тела. Нужно было бы ожидать увеличение плотности поверхностных слоев, хотя это трудно подтвердить экспериментально. Каждый поверхностный атом (или ион) при этом должен испытывать смещение (поляризацию) своей внешней электронной оболочки, которое тем больше, чем ближе атом (ион) к поверхности.

Каждый кристалл имеет естественные поверхностные неоднородности. Кроме многочисленных атомов, сидящих на гранях кристалла,

ТАБЛИЦА 3*

Положение	Энергия, выдел. при конденс. иона
1	0,8738
2	0,2490
3	0,1806
4	0,0903
5	0,0662

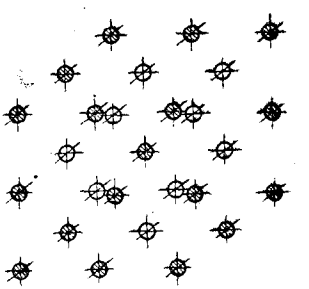

Рис. 9.

мы имеем ряд атомов, расположенных на ребрах и небольшое число их в углах. В каждом из этих случаев атомы (ионы) находятся в различных энергетических состояниях, и, вероятно, имеют несколько искаженное строение электронных орбит.

Насколько различна свободная энергия атомов (ионов), сидящих в углах, на ребрах и гранях кристалла, можно видеть из табл. 3 и рис. 10, содержащих данные для энергии, выделяющейся при осаждении ионов на элементы решетки поваренной соли [39,58]. При наличии в кристалле граней, имеющих различные индексы, мы

* За единицу энергии принята энергия взаимодействий двух ионов, находящихся на нормальном расстоянии.

должны будем энергетически отличать также атомы, сидящие на различных гранях.

Соответственно имеющимся кристаллографическим классам мы должны различать также группировки атомов на гранях. На рис. 10, 11, 12 и 13 показаны возможные поверхностные группировки атомов граней с различными индексами на кристаллах различных систем.

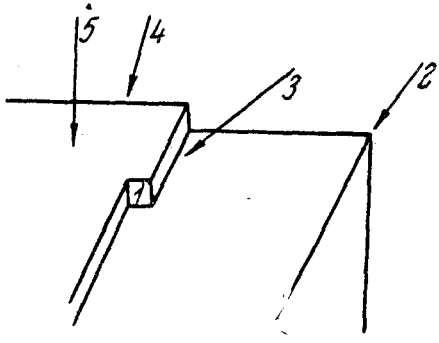

Рис. 10.

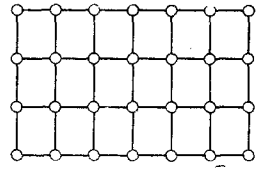

Рис. 11.

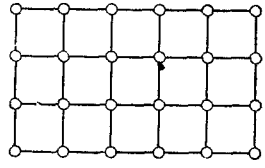

Рис. 12.

На приведенных рисунках изображено расположение атомов на некоторых типичных гранях. Можно представить себе очень большое число плоскостных расположений атомов, но мы ограничимся приведенными. Характер расположения поверхностных атомов, а вместе с этим параметры (расстояния атомов друг от друга), может быть очень существенным даже при рассмотрении реакций простых молекул, тем более для сложных молекул. Упомянутая работа

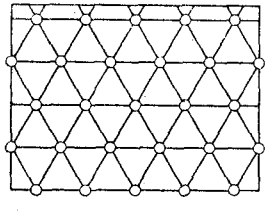

Рис. 13.

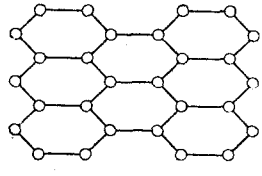

Рис. 14.

Баландина[5] подтверждает высказанное на примере дегидрогенизации циклогексана на октаэдрической грани решетки куба с центрированными гранями.

Однородность поверхности кристалла может быть нарушена, например, под влиянием механических воздействий[59], которые, не вызывая разрушение кристалла, могут привести к скольжению частей кристалла по плоскостям спайности (рис. 14). При этом хорошо образованная кристаллическая поверхность портится, образуются

углубления и выступы, существенно изменяющие величину поверхности. При больших тангенциальных напряжениях на поверхности кристалла могут возникнуть двойники скольжения (рис. 15), тоже может получиться при неправильном росте.

При таких деформациях, хотя и не нарушается цельность монокристалла, однако он получает уже характер двойникового срастания, поверхность которого может возрасти во много раз, так же как и число углов ребер.

Не менее существенным фактором, изменяющим характер и величину поверхности монокристалла, являются ультрамикроскопические трещины, играющие, как известно, не малую роль в поверхностной проводимости поваренной соли и в прочности вообще кристаллов (Иоффе)[60].

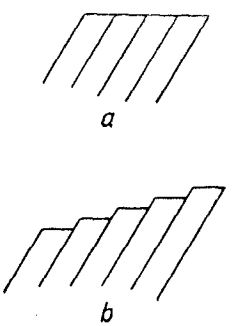

Рис. 15.

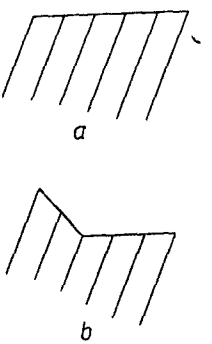

Рис. 16.

Переходя к поликристаллической поверхности, мы можем обнаружить еще один элемент поверхности, не имеющий места в монокристалле: прослойки между кристаллами.

В современной металлографии полагают, что эти прослойки играют существенную роль в упрочнении металлов. Разрыв поликристаллического тела происходит всегда по местам правильно построенной решетки; наиболее прочным элементом поликристалла являются прослойки. Природа прослоек еще недостаточно изучена, хотя уже теперь допускают их аморфное строение[61] *.

Подобно указанным прослойкам в поликристалле, поверхность обнаруживает аморфные свойства после механической обработки (особенно полировка). Таким образом при изучении поверхностей можно столкнуться с такими, где правильное расположение атомов

* Применение метода электронограмм к изучению полированной поверхности проливает свет на природу поверхностных слоев, подвергнутых механической обработке. Согласно работе Френча[64] (Proc. Roy Soc. (A) 140, 637, (1933) и в особенности работе Дербишайра и Диксити[55] (Phyl. Mag. 1933) гипотеза Бейльби об аморфности металла на поверхности находит себе подтверждение, что до некоторой степени освещает и вопрос о межкристаллическом веществе.

не имеет места. Это подтверждается методом электронограмм в работе Томсона, о которой будет речь ниже.

Высокий интерес представляет структура поверхности тонких слоев, осажденных на подкладках. Для технически интересных случаев (платина на асбесте, ванадиевая кислота на силикагеле и т. д.) пока данных не имеется. Более подробно изучены тонкие слои металлов, полученные путем возгонки и конденсации, главным образом на стекле. Такие слои, как отмечал уже Кундт[25], оказываются анизотропными. В работе Копера, Фроммера и Цохера[25] слои золота, серебра, платины и др. при оптическом их исследовании оказались анизотропными. Путем оптического анализа авторы пришли к заключению, что слои построены из ориентированных нитевидных кристаллов, длинная ось которых параллельна поверхности. Те же самые результаты были получены и при рентгенографическом исследовании тонких слоев металлов Дембинской[25], при этом получены были фазер-рентгенограммы. Во всех случаях рассматривались слои металлов толщиною до 10^{-6} *см* ($10 m\mu$).

Нет никакого сомнения, что строение поверхностных слоев металлических пленок ничем не отличалось от их внутренней структуры.

Наиболее важные и многообещающие данные о структуре поверхности были получены при помощи быстро развивающегося метода электронограмм.

В основном метод[62] электронограмм заключается в том, что пучок электронов, гомогенизированный по скоростям и по направлению при помощи металлических диафрагм, падает на исследуемую поверхность и, отражаясь, рассеивается по разным направлениям. Если поверхность имеет периодическое строение, то электроны, в силу своей волновой природы, рассеиваются не равномерно по различным направлениям. В некоторых направлениях имеют место максимумы рассеивания, причем эти максимумы удовлетворяют условию Брэгга, заключающегося, как известно, в уравнении:

$$\lambda = 2d \sin \theta/2, \tag{1}$$

где λ — длина волны электрона, вычисленная из соотношения де-Бройля:

$$mv = \frac{h}{\lambda} \text{ или } \lambda = \frac{h}{mv}, \tag{2}$$

где m — масса электрона, v — его скорость, h — постоянная Планка, d — расстояние между плоскостями поверхностных слоев и θ — угол, под которым электроны дают максимум рассеивания.

При вычислении длины электронной волны лучше исходить не из механической его скорости, а из вольтовой. Ускоряющее напряжение (V) и скорость электрона (v) связаны равенством $^1/_2 mv^2 = eV$.

Поэтому уравнение (2) перепишется так:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me}} \cdot \frac{1}{\sqrt{v}}. \tag{3}$$

Вычисления показывают, что при ускоряющих напряжениях, не превышающих 200 V, длина электронной волны может быть сравниваема с длинами волн мягких рентгеновских лучей.

При высоких значениях ускоряющего напряжение (до 40 kV) мы имеем дело с очень короткими длинами волн (до 0,06 Å).

В связи с особенностями быстрых и медленных электронов существуют два метода электронограмм.

Применение быстрых электронов позволяет получить фотографическую картину интерференционных максимумов рассеяния электронов на поликристаллической поверхности.

С помощью медленных электронов можно исследовать поверхность монокристалла или поверхность, построенную из ориентированных кристаллитов.

Каждый из отмеченных методов, обладает рядом достоинств и недостатков, на которых мы за недостатком места остановиться не можем.

Ниже при исследовании результатов применения метода электронограмм мы рассмотрим некоторые детали эксперимента.

Уже первая работа Джермера и Девиссона[63] пролила много света на строение поверхности монокристалла. Оказалось, что добраться до совершенно чистой поверхности монокристалла никеля можно было только после тщательного его обезгаживания; при этом было установлено, что поверхностные слои (толщиной от 10 до 20 Å) построены также периодически, как и внутренние.

Применение быстрых электронов (до 40 kV), предложенное Томсоном[24], позволило производить исследование поверхностей без тех колоссальных предосторожностей, которые были неизбежны в опытах Джермера и Девиссона, имевших дело с медленными электронами. Однако метод Томсона давал сведения о слоях толщиной до 10^{-6} *см*.

В исследовании Томсона были изучены поверхности разнообразных тел, причем дифракционная картина регистрировалась уже фотографическим путем.

Полированная поверхность (меди и золота) не дала дифракционных колец на фотографии *. Налеты золота на кварце, платиновой черни на цинке или алюминии вполне правильно рассеивали электроны, причем на фотографии получалась система полуколец разного радиуса. Типичная электронограмма приведена на рис. 17. Она соответствует осадку золота на кварце, полученного путем конденсации паров золота. Подсчеты, произведенные на основании данных электронограмм золота и платины, показали, что исследователь имел дело с поверхностями чистых Au и Pt.

---

* В работах Френча[64] и Дербишайра и Диксити[55] имеются электронограммы для полированных поверхностей Ag, Cu, Au, Cd, Bi, Ni, Pb, Sb, Te, Si и др., причем во всех случаях получались два сильно размытых круга, соответствующих аморфному состоянию вещества.

Иные результаты получены для платиновой черни на меди и платины на асбесте. В первом случае была установлена кубическая структура, не отвечающая параметрам ни золота, ни меди. Во втором случае—сложная комплексная структура не была идентифицирована, также как и для чистого асбеста.

Томсон провел несколько опытов с нагретой на воздухе медью, затем с обработанной растворами сульфида, селенида и теллура поверхности меди; далее с прокаленным и травленным железом. В результате этих опытов автор последовательно установил на поверхности меди Cu_2O или CuO (рис. 18) или Cu_2S (структура Cu_2Se и Cu_2Te не была найдена). Поверхность железа в обоих случаях оказалась построенной из кристалликов Fe_2O_3.

Новые сведения, полученные о поверхности таких материалов, как платиновая чернь или пл тинированный асбест, представляющих

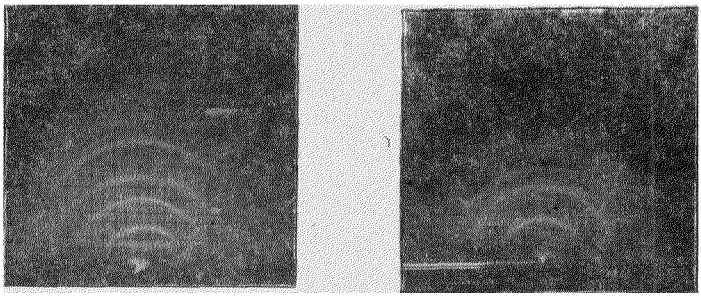

Рис. 17. Рис. 18.

собой типичные катализаторы, еще не освоены научной мыслью. Нужно думать, что более широко поставленные опыты и расшифровка структурной картины позволит сделать важные заключения об активных элементах поверхности. Метод электронограмм (быстрые электроны) обещает очень много для познания поверхности катализаторов (и вообще во всех случаях, где мы имеем дело с поверхностным процессом). Образование промежуточных соединений (гидриды и соединения, являющиеся результатом активированной адсорбции), отравление катализатора, величина поверхностных частиц, их ориентировка, вероятно, окажется в недалеком будущем объектом исследования методом электронограмм.

Результаты Томсона по исследованию полированных металлов были уточнены Френчем [64] и др. * Поверхность шлифованного металла оказалась построенной очень неравномерно. Нормальные кристаллиты, составляющие тело металла, выступают на поверхность кристалла, будучи изрыты бороздами, царапинами. В

* Недавно появившаяся работа Джермера [65] находится в противоречии с результатами Френча и Дербишайра и Диксити. Нужно сказать, что заключения Джермера не совсем вытекают из его неполных экспериментов,

глубине этих борозд остается множество деформированных и частично разрушенных осколков кристалла. Дифракционная картина от нормальных кристаллов в сильной степени затемняется расширенными кольцами, полученными от мелких осколков, лежащих в углублениях поверхности. Более тщательные опыты позволили диференцировать дифракцию от нормальных кристаллов и от мелких осколков. Особенно хорошо проявлялась картина при травлении шлифа (например меди соляной кислотой), при котором мелкие кристаллики растворялись и удалялись с поверхности при промывании. После этого дифракционная картина от шлифа соответствовала только нормальным поверхностным кристаллам. Опыты Френча коснулись меди, серебра, золота и хрома, для которых были получены аналогичные результаты. Для хорошо полированных поверхностей, как отмечалось раньше, для различных металлов исчезают различия в дифракционной картине. Получаются два различных кольца, которые могут соответствовать совершенно беспорядочному расположению атомов в поверхностном слое.

Применение метода быстрых электронов для изучения поверхности тонкослойных катализаторов при параллельном исследовании их активности, было осуществлено Финчем, Муризоном, Стюартом и Томсоном [66]. Путем катодного распыления ими были получены пленки платины, которые затем испытывались на активность и изучались электронографически. В зависимости от газа, в котором производилось распыление (O_2,N_2,A_2), и величины катодного потенциала при распылении пленки делились на активные, неактивные и развивающие активность после периода индукции. Путем электронографического анализа пленок удалось объяснить своеобразное поведение пленок в различных случаях. Так, например, удалось установить наличие PtO_2 * на пленках, реакции на которых сопровождались периодом индукции.

Очень интересные данные были получены Финчем и Кварелем [67], изучавшими методом дифракции быстрых электронов в вакууме конденсированные слои Al, Mg и Zn (и их окисей). Ими был установлен тот факт, что очень тонкие слои могут образовывать кристаллические псевдоморфозы по подкладке, на которую они осаждались (Pt). При увеличении толщины слоя ненормальность строения поверхности осажденного материала исчезала. Также было найдено, что подогрев поверхности вызывал ориентацию кристаллов в слое.

Существенно важным оказался также метод дифракции медленных электронов. С помощью этого метода мы узнаем структуру очень тонких поверхностных слоев. Значение метода было отмечено Руппом в 1929 г. [68]. В скором времени им была опубликована работа по исследованию поверхности катализаторов до и после адсорбции реагентов (H_2 и N_2) [69]. Исследование произво-

---

* Впрочем, уже Бредиг и Аллолио [4] отмечали это в своем рентгенографическом последовании тонких пленок платины, палладия и никеля.

дилось в приборе, схема которого изображена на рис. 19. Неподвижно установленные испускатель (*B*), кристалл (*T*) и фарадеев цилиндр (*H*) не могли изменять своего положения во время опыта; изменению подвергалась скорость электронов, что соответствовало изменению электронной волны. Количество электронов, рассеянных в направлении фарадеева цилиндра, измерялось для каждого значения скорости (длины волны) электронов; при выполнении условия Брэгга ($\lambda = 2d \sin \theta/_2$), для данной кристаллической решетки имел место максимум количества электронов, рассеянных в направлении фарадеева цилиндра.

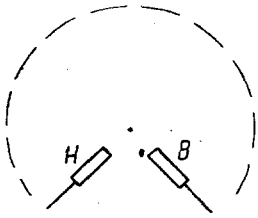

Рис. 19.

В работе Руппа были получены для чистого металла кривые типа, изображенного на рис. 20. Появление нового максимума соответствует увеличению скорости электронов вдвое.

При кратковременном соприкосновении кристаллической поверхности с такими газами, как аргон и азот, полученные кривые в большинстве случаев не изменяли своего вида, хотя в общем обнаруживается тенденция к расширению и понижению максимумов.

Иначе дело обстояло при соприкосновении поверхности с водородом. Основные максимумы расширялись и понижались; кроме того, появлялись новые максимумы (рис. 21) „половинчатые", соответствующие увеличению скорости электронов, в два раза меньшему, чем для чистого металла. Однако новые максимумы не были так ярко выражены, как основные. Рупп интерпретирует указанные максимумы как проявление периодической природы распределения атомов водорода среди поверхностных атомов металла, причем расстояние между атомами водорода и металла равняется половине расстояния между металлическими атомами; таким образом здесь предполагается построение половинчатой решетки водорода внутри решетки металла. Ниже приведенный рисунок (рис. 22) поясняет сказанное. Глубокая адсорбция водорода сопровождается разру-

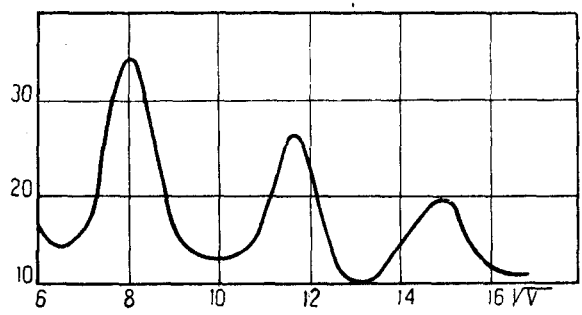

Рис. 20.

шением „газового кристалла“ и порчей поверхности металла. Правильного расположения атомов на поверхности при этом не заметно. Электронограмма, соответствующая этому случаю, дана на рис. 23. Из нее видно, что правильное рассеивание электронов уже не имеет места. Метод медленных электронов страдает особым недостатком,

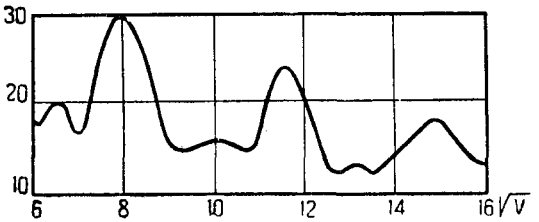

Рис. 21.

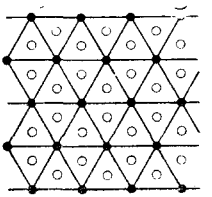

Рис. 22.

умаляющим до некоторой степени его значение. На дифракции медленных электронов сказывается величина внутреннего потенциала (E_0)[70], характеризующего данный кристалл и входящего в выражение:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2cm}} \cdot \frac{1}{\sqrt{v+E_0}},$$

служащее для вычисления длины электронной волны.

Как показало исследование Боаса и Руппа[71], изучавших пассивное железо, одновременное определение параметра кристалличе-

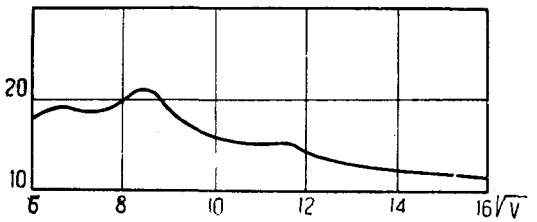

Рис. 23.

ской решетки и внутреннего потенциала невозможно. Поэтому в целях структурного анализа необходимо предварительное определение внутреннего потенциала другим путем.

4. Строение смешанных катализаторов *

По отношению к смешанным катализаторам рассмотренные выше структурные соотношения остаются справедливыми. Но наряду с

* Вопрос о смешанных катализаторах весьма подробно обсуждается в докладе Митташа[72].

этим необходимо отметить наличие в них специальных особенностей, связанных с присутствием двух или более различных веществ в катализирующей массе. Характер контакта двух веществ, составляющих катализатор, может быть различным, начиная с образования химического соединения (NiMo) для одного из аммиачных катализаторов [73] (или раствора Cu—ZnO) [10] или простых смесей зерен ($Ni—ThO_2$)[48]. При этом во многих случаях трудно определить состав присутствующих фаз (например система $Fe—Al_2O_3$ может являться или в виде простой смеси, или раствора Al_2O_3 в железе, или как химическое соединение $FeAl_2O_4$ [72]).

Не останавливаясь на глубоких изменениях компонентов при их контакте друг с другом, рассмотрим систему из двух веществ, представляющую собой простую смесь. При этом можно, с одной стороны, допустить, что примесь одного из веществ препятствует образованию больших кристаллов другого вещества (повышение дисперсности), с другой стороны, приходится считаться с тем фактом, что одним увеличением степени дисперсности нельзя объяснить многочисленных фактов избирательного катализа [74].

Специфические свойства границы зерен двух веществ как-то сказываются на активности катализатора. Однако, несмотря на многочисленность данных, говорящих о значении фазовых границ при химических процессах, у нас совершенно не имеется сведений о структуре этих границ.

Вопрос об атомно-молекулярной и агрегатной структуре смешанных катализаторов представляет собой один из труднейших вопросов структурного анализа. Но роль этих катализаторов в научной и практической областях настолько велика, что стоит эти трудности преодолеть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt O, Ztschr. phys. Chem., **118**, 193, 1925.
2. Grimm, Ztschr. phys. Chem, **98**, 353.
3. Писаржевский Л. В. Доклад на 3-й Физико-химической конференции, 1928 г., стр. 135.
4. Bredig u. Allolio, Ztschr. phys. Chem., **126**, 41, 1927.
5. Баландин А. А, Ж.Р.Ф.-Х.О, часть хим., **61**, 909, 1929; Ztschr. phys. Chem. (b), **3**, 167, 1929.
6. Зелинский, Berich. **56**, 787, 1923.
7. Burk, Jour. Phys. Chem., **30**, 1134, 1926.
8. Langmuir, Новые идеи в химии, **8**, 56, 1924.
9. Adkins, Jour. Amer. Chem. Soc., **45**, 806, 1923.
10. Aborn and Davidson, Jour. Phys. Chem., **34**, 522, 1930. Frölich, Davidson, Fenske, Jour. Eng. Chem., **21**, 109, 1929. То же излагается в переводе на русск. язык в сборнике „Новые идеи в области катализа", 1932 г., стр. 156.
11. Mayer, Ztschr. Kristallogr., **70**, 383, 1928.
12. Wickoff and Crittenden, Jour. Am. Chem. Soc., **47**, 2366, 1925.
13. Mittasch u. Kuss, Ztschr. Elektrochem., **34**, 159, 1928.
14. Eisengut u. Kaup, Ztschr. Elekrochem., **36**, 392, (1931).

15. Finzei, Jour. Amer. Chem. Soc., **52**, 142, 1930.
16. Hägg. Ztschr. phys. Chem., (B), **8**, 455, 1930.
17. Baudisch u. Welo, Chem. Ztschr, **49**, 661, 1925.
18 Born u. Weiskopf, Ztschr. phys. Chem., (B), **12**, 206, 1931.
19. Mitscherlich. Ann. d. Chem. et de Ph. (3) **7**, 15, 1843.
20. Bouden u. Rideal, Proc. Roy. Soc., (A), **120**, 59. 1928.
21. Jefries a. Archer, The science of metals, New York 1924.
22. Holmes, Ramsay and Edler, Ind. Eng. Chem, **21**, 850, 1929.
23. Данков, Журн. Физ. Химии IV, вып. 3, стр. 326, 1933.
24. Thomson, Proc. Roy. Soc., (A) **128**, 649, 1930.
25. Kundt, Wied. Ann., **27**, 59, 1895.
Dembinskaj, Ztschr. Phys. **54**, 46, 1929.
Coper, Trommer u. Zocher, Ztschr. Elektrochem, **37**. 5/1, 1931.
26. Tisza, Naturwiss., **19**, 87, 1931.
27. Hückel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig 1927.
28. Schwab u. Rudolph, Ztschr. phys. Chem., (B), **12**, 427, 1931.
29. Roller, Jour. phys. Chem., **36**, 1202, 1932.
30. Pahneth u. Vorwerk, Ztschr. f. phys, **101**, 445, 1922.
31. Hahn, Ztschr. Elektrochem, **29**, 189, 1923; Ztschr. phys. Chem., **126**, 323, 1927.
32. Magnus, Ztschr. anorg. Chem., **158**, 67, 1926.
33. Dunn, Proc. Roy. Soc., (A), **101**, 203, 1926.
34. Constable. Proc. Roy. Soc., (A), **117**, 376, 1928; **119**, 196, 1928.
35. Clark, Applied X-Rays, New York, 1927.
36. Taybor, Kistiakowsky and Perry, Journ. phys. Chem., **34**, 748, 1930.
37. Taylor, Ztschr. phys. Chem., **125**, 341, 1927.
38. Schwab, Ztschr. phys. Chem., (B), **1**, 385, 1929; **2**, 262, 1929.
39. Stranski, Ztschr. phys. Chem., **136**, 259, 1928.
40. Schwab, Ztschr. Elektrochem., **35**, 135, 573, 1929.
41. Levi, Chem. Abs 23, 1560, 1929,
42. Löttermoser, Ztschr. Elektrochem, **35**, 610, 1929.
43. Christiansen u. Huffmann, Ztschr. phys. Chem, (A), **151**, 269, 1930.
44. Bredig и др. Ztschr. Elektrochem., **37**, 2, 1931.
45. Clark, Asbury and Wick, Jour. Amer. Chem. Soc., **47**, 2661, 1925.
46. Adkins and Lazier, Jour. Amer. Chem. Soc., **46**, 229, 1924.
47. Baxter, Jour. Amer. Chem. Soc., **22**, 351, 1899.
48. Taylor and Russel, Jour. phys Chem., **29**, 1325, 1925.
49. Medsforth, Jour. Chem. Soc., **123**, 1452, 1923.
50. Taylor and Rideal, Catalysis in Theory and Practice, London 1926, стр. 383.
51. Gauger, Jour. Amer. Chem. Soc., **47**, 2279, 1925.
52. Dohse, Kälberer u. Schuster, Ztschr. Elektrochem. **36**, 677, 1930.
53. Volmer u. Adhikari, Ztschr. Phys., **35**, 170, 1927.
54. Cassel, Ztschr. Elektrochem., **34**, 536, 1928.
55. Darbyshairea Dixiti. Phyl. Mag., 1933.
56. Levi u. Haardt, Gazz. **56**, 424, 1926.
57. Frankenburger u. Mayrhofer, Ztschr. Elektrochem., **35**, 590, 1929.
58. Kossel, Phys. Ztschr., **29**, 554, 1928.
59. Ewing and Rosenhain, Phl. Trans., (A), **193**, 1900.
60. Иоффе А. Ф. Физика кристаллов, 1929.
61. Beilby, Ins. of Metals, **2**, 1911.
62. Тартаковский, Эксперимент. основания волновой теории матер., 1932.
62a. Марк и Вирль, Дифракция электронов (пер. с нем.) 1933.
63. Davidson and Germer, Phys. Rev., **30**, 707, 1927.
64. French, Proc. Roy., Soc., (A), **140**, 637, 1933.

65. Germer, Phys. Rev., **43**, 724, 1933.
66. Finch, Murison, Stuart and G. Thomson, Proc. Roy. Soc., (A), **141**, 414, 1933.
67. Finch and Quarell, Proc. Roy. Soc., (A), **141**, 398, 1933.
68. Rupp, Ztschr. Elektrochem., **35**, 586, 1929.
69. Rupp, Ann. Phys., (5), **5**, 453, 1930.
70. Rupp, Ann. Phys, **85**, 581, 1928.
71. Boas u. Rupp, Ann. Phys., (5), **13**, 1, 1932.
72. Mittasch, Ztschr. Elektrochem., **33**, 569, 1930. Перевод этой статьи в „Новых идеях в области катализа", 1933 г.
73. Keunecke, Ztschr. Elekrtochem, **36**, 690, 1930.
74. Шваб и Шультес, Журн. физич. химии, II, вып, 3—4, стр. 605, 1931. Там же литература.
75. Eckel, Zeit. Elektrochem.. 39, (1933).