

多相催化剂的 X射线分析

A. M. 鲁宾斯坦

科学出版社

54.285
776
C.2

多相催化剂的X射线分析

A. M. 魯賓斯坦 著

唐有祺 陶愉生 馮諷民 譯

34594/02

科 学 出 版 社

А. М. РУБИНШТЕЙН
РЕНТГЕНОГРАФИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ

Успехи химии, том 21, вып. 11 (1952)

內 容 簡 介

作者扼要地叙述了多相催化剂X射线研究的全部主要成果,并着重讨论了用X射线法所取得的催化剂的结构特征,即第一性的晶体结构(物相组成,晶格类型,晶格参数和晶格变形,晶粒大小即分散度)与催化活性的关系。在研究催化剂与推广X射线分析方法的应用方面,这是一篇内容丰富的总结性的论文。

多相催化剂的X射线分析

A. M. 魯賓斯坦 著

唐有祺 陶愉生 馮韻民 譯

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京市书刊出版业营业许可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963年9月第一版

书号:2812 字数:60,000

1963年9月第一次印刷

开本:850×1168 1/32

(京)0001—2,700

印张:2 3/8

定价:0.42元

54000

目 录

一、引論·····	1
二、关于分散度的測定方法，催化劑中晶体的大小，熔結·····	4
三、第一性晶粒大小与催化活性，最适宜的分散度·····	13
1. 实验材料·····	13
2. 晶粒大小影响活性的原因·····	19
四、固体中原子間的距离与催化作用·····	25
1. 在催化作用中的几何因素·····	25
2. 晶粒取向对催化劑活性的影响·····	30
3. 晶格的缺陷与变形，在合金及固溶体中的有序及无序状态 与催化活性·····	34
4. 相組成和催化劑的性質·····	44
5. 同質多晶体的催化性能·····	45
6. 由生成新化合物引起的催化劑相組成的变化·····	51
五、結語·····	64

一、引 論

多相催化反应在物相分界面上进行，因而属于接触现象的范围。这一现象的特点曾为 Д. И. 門捷列夫(Менделеев)确切地描述过。在論文“論接触对化学轉化过程的影响”^[1]中他曾指出，“在固体物質的表面上，人們必須承認一种不同于物質內部者的物質組成部分、分子和原子的內部运动或分布方式”，这些差别特別表現“在两个物体相遇的地方，在它們的接触点上”，因为在这种場合下，变化取决于接触着的物体的原子和分子的相互影响。就在这个相互影响中，門捷列夫看到了接触催化作用的原因和特点，并且在另一篇論文^[2]中指出，“有着一整系列相似的、已被称为接触現象的場合”。这一点极为重要，当門捷列夫注意到催化剂与反应分子的影响的交互性質时，就強調指出它們两者中的前者“比后者遭受較小的扰动”，然而两者都还是受到了影响。不仅大家熟知的催化剂的衰老現象，并且最近在催化剂操作过程中对它表面变化进行的直接的(电子显微鏡)观察也給这个論点的正确性提供了証明^[3]。

虽然他并没有專門从事于催化作用問題的研究，門捷列夫已能指出拟定一些研究多相反应的实验方法的重要性，并在所引用的第一篇論文中曾用这样的話作了結論：“在結束我仓促之間所作的短文时，我認为必須寻找一种研究方法，它不但有助于說明接触反应相对于其他各种化学反应的地位，而且还需有助于說明化学变化本身的机理”^[1]。現在多相催化作用的課題是在可以应用許多化学和物理方法的基础上提出的，这就为更深入地理解催化現象的实质創造了条件。这些方法包括动力学、同位素以及放射化学、吸附、磁性、X射綫結構分析以及电子衍射、电子显微鏡等方法。

門捷列夫對於“接觸”的觀點，曾被 Н. Д. 澤林斯基 (Зелинский) 在有機催化作用的应用中有所推广和发展。在他自己的一切工作中澤林斯基都依据了由 А. М. 布特列罗夫 (Бутлеров) 創立的有機化合物結構的經典理論。澤林斯基着重指出反应中有機分子的結構和催化反应方向之間的关系，把分子变形当作催化作用最重要的阶段。澤林斯基曾在一個總結性的工作中把这个原則表述如下：“催化剂和分子形式以及它們在接触和温度的影响下变化着的动态結構之間的确定的相互关系是无可置疑的。所以从接触轉化学說的发展中，人們可以期待，有关化学反应机理規律的概念将有所扩大。”按照澤林斯基^[5]的概念，受到催化的分子的变形是与催化剂原子的电子层的变形以及催化剂的分散度和表面能^[6]等物理状态相关联的。

催化理論的叙述超过了本文的范围。可是必須指出其中的两个方向和两个不同的观点。其中之一系以催化剂的化学吸附所引起 [波兰尼 (Polanyi), 艾林 (Eyring) 等] 的分子变形 (鍵的破裂和形成) 概念为基础。第二个方向并不考虑催化剂的化学吸附以及所产生的分子变形，而认为导致催化作用的吸附介于物理吸附和化学吸附之間 (多位理論)。到目前为止，已經掌握的实验資料还不允許清楚地解决关于这个或那个观点的正确性問題，可是这不能成为研究反应分子結構和催化剂构造之間关系的障碍。在上述两种情况之下，由于化学力的作用半径很小，反应物中的原子間距和催化剂中的原子間距就需要互相适应。

既然結晶的生长区、晶格的局部破損和在某些場合下一定的結晶学要素 (晶角、晶稜、晶面) 是催化剂表面的活性中心，那末研究催化剂的物理結構对其化学方面的特征來說，也是一种必要的补充，最先注意这一点的也是門捷列夫。

本文專門論述用 X 射綫方法取得的催化剂的結構特征，即第一性的晶体結構 (物相組成、晶格类型、晶格参数和晶格变形、晶粒大小即分散度)。既然 X 射綫結構分析法并不能用实验測定第二性微粒或催化剂“顆粒” (晶粒团) 的大小和結構，那末以后我們仅

在个别的場合下涉及关于第二性結構的問題。第二性結構,如微粒的大小,孔隙度及其特征,催化劑表面的大小等是催化作用中的重要因素,可是归根到底第二性結構仍取決于第一性微粒,即基本晶粒的結構及其聚集特征。据我們看来,下面交代的材料可以充分說明,X射綫結構是決定催化劑性能的重要因素之一。

我們概括催化劑X射綫結構分析基本結果的企图,絕不可理解为一种將催化劑的化学本質擠到次要地位中去的趨勢。无可爭辯,化学組成是決定催化劑的活性和選擇性的主要因素。可是催化劑的化学性質(它們的組成和对某一类反应的能力)在或大或小的程度上总是在其結構(晶格常数的变化、物相轉化及其他等)中找到自己的反映的。我們將按这个观点來說明本文所选的材料。本文將指出,制备条件既然也可以影响催化劑的結構,那末化学組成尽管不变,催化性能仍然是可以改变的。而本文介紹的也正是很多这样的場合,在这些場合中,只要根据催化劑的結構数据(物相分析)就可以确定它們的化学性質了。在所有場合下,我們研究的不是抽象的結構,而是化学性質明确和具体的物質的結構。

X射綫結構分析法用来研究催化劑总共还不过三十年左右,并且在起初十年到十五年中只发表了很少的一点工作。由于近年来研究方法的完善化和巨大的技术可能性,催化劑X射綫結構的論文数目激烈增长。可是丰富地积累起来的关于催化劑的X射綫結構分析方面的資料,仍然以个别論文的形式散見于大量的期刊中。其中仅有的若干評論性和總結性的文章到今天已經非常陈旧了。在这些1933—1938年間的評論性論文^[7-10]中,很大的部分是專門討論合成氨催化劑的研究工作的。有机反应的催化劑仅在較晚时期才受到系統的研究。經過这些年代,应用X射綫方法来研究催化劑已取得了重大的成就,它們已經能更細致地回答关于催化劑性能与第一性結構間关系的問題了。

在上面提到的那些評論性論文^[7-10]中曾相当詳尽地說明了方法的威力和研究的合理方向,在本文中就可不必叙述与此有关的那些材料了。同样,描述包含在任何X射綫結構分析教本中的标

准实验方法也不是本文的任务。因此在有关研究方法的工作中，本文只考虑那些提出了新方法的工作。

鉴于有关催化剂X射线分析方面的专门或较新的评论性文献尚付缺如，作者在撰写本文时向自己提出了这样的目标：1)以简短的形式叙述催化剂X射线结构研究的全部主要成果；2)考查X射线方法应用到催化剂上以后所取得的概括性结论；以及3)提供有关问题的主要文献。

二、关于分散度的测定方法。催化剂 中晶体的大小。熔结

多相催化剂，包括比较不常用的块状金属（钠、银、铜的网等）在内，是多晶体——由无数亚微观晶体构成的物体。这些基本晶粒通常或松或紧地相互联结起来，以晶簇的形式生成各别的粒子，我们以后称它为第二性微粒。图1中示意出许多基本晶粒及其所构成的第二性微粒。第二性微粒的大小可用沉积分析法来测定，

而在微粒够大时，才用显微镜观测。

由于第一性晶粒非常小，测定它们的大小只能借助于X射线法、电子衍射和电子显微镜等方法来进行。这些方法各有所长，也各有缺点，以后我们将讨论这个问题。

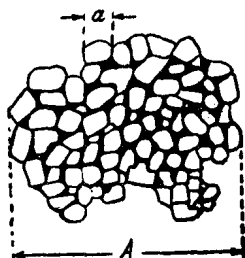


图1. 多晶体粒子A的示意图
a——第一性晶粒

用X射线法测定第一性晶粒的大小可通过两条途径来进行。当研究催化剂时常常借助于标准X射线装置来摄取粉末图，至于分散度则可从粉末谱线的宽度来决定。这个方法的长处是，能在测定其他结晶学数据，如晶格类型及其常数等的同时，也把基本晶粒的大小测定了。此外还有对研究催化剂而言非常重要的一点：粉末法能够测定复合催化剂中各物相组分的分散度，这个方法的短处是粉末谱线的变宽不是由基本晶粒变小一个原因

所引起的,也可由晶格的缺陷和畸变所引起,而在这样的情形下测定分散度的精确性就降低了。在Г. С. 日丹諾夫(Жданов)^[11]的論文中詳盡地記述和討論了用粉末法測定多晶体中晶粒大小的方法。

第二种X射綫方法需要在小角度下进行摄譜的特殊装置,用这种方法研究催化剂还是最近的事^[12]。这个方法提供了比較可靠的結果,而其分辨能力也比粉末法的大些。可是它仅提供基本晶粒的大小,这一点对仔細研究一些在实用方面最重要的催化剂的多相(多組分)体系是有妨碍的。因此,在小角度下X射綫摄譜方法的價值限于下列情况:这个方法能以較高的精确度研究单相体系及其在催化剂的热处理或是长期操作过程中发生的变化。

用X射綫方法測定基本晶粒大小的分辨能力的下限是 10^{-7} 厘米左右(几十个Å)。由更小的微晶粒組成的物質就不再产生为結晶所特有的衍射图;而且在X射綫图上也不給出无定形物質所特有的模糊的圓弧。因此人們称它为X射綫无定形物質。这一方法的分辨能力的上限是 10^{-4} 厘米。这个上限决定于这样的情况:对超过这个限度的晶体來說,粉末綫已分解为一个一个衍射点了,在摄譜时使样品迴轉虽然也能給出表面上正常的粉末图,但这时晶粒大小与粉末綫寬度之間的正常关系却已破坏。

分散度的电子衍射測定法在原理上和X射綫譜儀的粉末法并无区别。它們之間的区别是:由于波长較短和电子射綫的穿透能力較小,电子衍射法具有較大的分辨能力。必須着重指出,X射綫或电子衍射測定提供基本晶粒的統計平均值。事实上在一个多晶体中晶粒有大有小,但总合起来的时候它們之間就互相抵消而成为統計平均值了^[13]。

电子显微鏡能使我們在照片上目測基本晶粒的大小和形状,并且統計在視場中大小不同的微粒,然后估計它們分布的特点。这是此方法比其他方法优越的地方。可是电子显微鏡也有它本身的弱点。首先是到現在还没有制备照相用样品的完善方法以获得只含有第一性晶粒而没有第二性晶粒的样品以及得到相应的复制

模型。其次,电子显微镜在微粒或晶粒极小或不够鮮明(就背景來說)的場合下会产生不精确的数据,而对于块状结构的晶体則不能反映出其中第一性晶粒的大小。例如在 G. 魏特布雷希特 (Weitbrecht) 和 R. 弗里克 (Fricke) 的工作中^[14] 就曾叙述了这后一种情况。用 X 射线法与电子显微镜綜合地研究所得到的 α -与 γ -FeOOH 时,他們用这些方法得到极不相同的結果。按照他們的 X 射线数据, α -FeOOH 的第一性晶粒的大小沿三个軸的方向上各为 119, 171 和 227 Å。用电子显微镜測量同一样品得到針的长度为 650—700 Å。从这些結果的比較中可以知道,虽然在电子显微镜下观察到的針状物也具有单晶的外观与形式,实际上却是由按某一晶軸的方向排列起来的第一性晶粒組成的。在这里沒有揭露出針 (иголка) 与第一性晶粒的大小之間的任何簡單关系。

当考虑用各种方法測定分散度的可能性时,应当注意不同計算方法[劳埃 (Laue), 协乐 (Scherrer), 布里尔 (Brill) 等公式]并不給出完全一致的結果。但是用这些方法确定基本晶粒边长的数量級是比較可靠的。

催化剂中基本晶粒的大小将随其类型、組成与制备方法在相当寬广的范围内变异,即可从 30—40 Å 起到数百 Å,有时甚至超过 1000 Å。为評定用 X 射线方法測定的晶粒的大小的下限,我們指出,在一系列工作中已記述了有活性的催化剂的基本晶粒約为 10^{-7} 厘米,即数十个 Å。引用于表 1 中的数据指出,不但氧化物,而且金属催化剂無論用活性炭、硅胶及氧化鋁等载体也好,不用载体也好,一样能在高度分散的状态中制得,虽然在后面的場合下这些结构的稳定性是不大的,它們傾向于再結晶成較大的晶粒。大家知道,金属在絕对温度約为其熔点的 0.33 倍时 晶格中原子的显著的能动性就表現出来了,氧化物与盐类則在 0.6 倍时表現出来^[34]。与载体相仿,杂质(包括被吸附的气态物质)产生了稳定化的作用,并阻碍了再結晶,因此,低温浸析作用,很显然,可以解释在过程中吸附并吸收大量氢气的加氢骨架催化剂之所以較为稳定。从表 1 中的数据可見,骨架鎳晶粒一边的长度仅为薩巴基耶

(Sabatier) 的鎳的 1/10 至 1/25。在高度分散的混合催化劑样品中, 鎳晶粒的大小与骨架催化劑中观测到的极为接近。

表 1. 具有最小晶粒的催化劑

催化劑	制 备 方 法 及 載 体	晶体边长, Å	文 献 索引
Pd	阴极噴霧	20	15
Pd	氯化鉍热分解于活性炭载体上	30—40	16
Pt	炭粉, 按 R. 弗尔琴(Feulgen)在 5° 时	25—30	17
Pt	热分解 H_2PtCl_6 于活性炭上	30	18
Pt	按泽林斯基法还原在活性炭上	50	19
$\left. \begin{matrix} Fe \\ Pt \\ Ni \end{matrix} \right\}$	阴极噴霧	50	15
Fe	在合成氨催化劑中	100	20
Ni	用共沉淀法在 Al_2O_3 上	40	21
Ni	Ni—Al 合金骨架鎳催化劑	40—100	22, 23
Ni	按薩巴基耶方法	400—1000	22
Co	分解硝酸盐于活性炭上	60—70	24
Co	氧化物还原	120	24
MgO	沉淀法	30—60 (最大值 120)	25—27
Cu	骨架式催化劑	100	28, 29
$\gamma-Al_2O_3$	自盐溶液中沉淀、分解溴酸盐	40—50	30, 31
	商品氧化鋁		12
	在鋁鎳催化劑中		32
Cr_2O_3	在 400°C 下分解氮氧化物	125	33

在金属沉淀在活性炭上所得的加氢与脱氢催化劑中, 可以观察到特殊的稳定性, 并几乎完全消失了再結晶現象。专门的实验^[19, 35]指出, 在載鉑的炭上, 鉑的分散度可在 300°C 下经历数百小时没有变化, 并且催化劑使环己烷脱氢的活性也能維持在一个固定的水平上。如图 2 所示, 鉑的基本晶粒大小的变化是在实验誤差的范围内, 而以环己烷在恒定的空間速度下脱氢百分数表达出来的活性也只在实验誤差的范围内有所变动。在炭上的鉑所以具有如此巨大的結構稳定性与活性的原因无疑地在于金属以各别和分离的形式分布在高度发展的表面上, 从而再結晶使各別晶粒

的缺陷得以消除，而并不是由于这些晶粒的扩大。这个結論首先可以从 A. H. 弗魯姆金(Фрумкин)^[36]及其合作者的工作中得到，

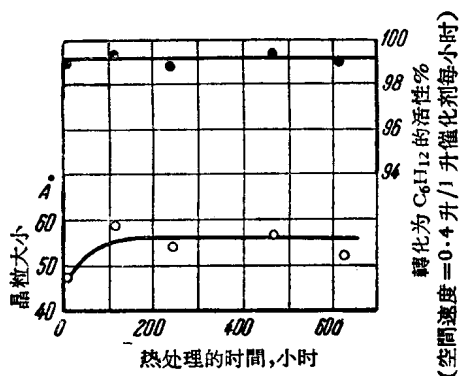


图 2. 晶粒大小及沉淀在炭上的
鉑的活性与热处理时间的关系

他們用吸附方法測定后給出,在含 0.2% 鉑的載鉑炭上金属在每克炭上盖住了 0.03 米²,而炭的表面积为 500 米²/克. 用 X 射綫方法确定了鉑晶粒每边的长度約为 10⁻⁶ 厘米(~100 Å). 其次,在我們的苯催化加氢工作中得到了相仿的結果,我們曾研究了含鉑量更小(約为 0.03%)

的載鉑炭. 在这个場合下,鉑不再以吸附在炭表面的无定形态出現,而具有大小为 36—54 Å 的晶粒的結晶构造,而這些小晶粒在催化剂使用后仍然保持原有的大小. 这已在專門的測定中有所明确. 在我們的实验中也指出,鉑沉积在活性炭上給出的金属催化剂的結構具有极大的稳定性,即使在 800°C 下这种催化剂中晶体的大小也不超过 70 Å.

最后,上面所說的亦为电子显微鏡的測定所証实^[38,39]. 电子显微鏡指出,活性可由 H₂O₂ 的分解及乙烯加氢来評定的鉑催化剂 (Pt-石棉, Pt-炭, Pt-硅胶),当含鉑至 10% 时鉑在石棉上以“細晶結構”,即以极小的单晶体的形式存在,当含鉑 21% 时,鉑約有半数以单晶形式出現,另一半則以“堆集”形式即第二性微粒出現. 在載鉑炭及載鉑硅胶方面亦已取得相仿的結果. 我們順便指出,作者发现形态影响到了性質,按照他們的見解,单晶結構是氢化催化剂的特征,而堆集則为去氢催化剂的特征.

我們提醒一下, M. И. 乔姆金(Темкин)与 С. Л. 基別尔曼(Киперман)为了弄清楚鉄在活性炭上的分布,用測定磁化率的方

法得到了极有意义的結果。他們指出,这些催化剂中,鉄在其浓度相当于鋪滿单分子层表面的 0.00008 时也都是以結晶状态存在的。

曾經作过这样的观察,在真空中可用阴极扩散方法取得不用载体与不含固体杂质的薄层状的鈹、鉑、鎳与鉄,当其新生时系由大小为 40—50 Å 的晶粒組成,但經過乙烯加氢反应的实验后,就变成由每边长达 250—1000 Å 的晶粒組成的了。根据这个工作的作者的数据,这样迅速的再結晶是在很低的压力下观察到的,增大氢与其他气体的压力,就会有力地阻止催化剂的老化(再結晶)。

既然討論到关于熔結时結晶变大的問題,应该很仔細地弄清楚 γ -氧化铝这一类型的变化。这些变化是有意义的,首先因为它们指出,即使在純粹氧化物晶粒很小的場合下,再結晶在高温下也进行得并不猛烈,而是相当緩慢的。其次,在氧化铝工作中各种測定晶粒每边长度的方法是互相印証的。最后,对氧化铝來說,不但已說明了晶体大小的平均統計数,而且亦給出了各种温度下晶体大小的分布曲綫。

魏特布雷希特及弗里克^[30]曾用X射綫方法与电子显微鏡研究了各种温度下將水軟鋁石去水制得的 γ - Al_2O_3 。M. H. 叶林尼克(Jellinek) 与 J. 范古琴(Fankuchen)^[12] 用粉末的小角度X射綫方法研究了市售的 γ - Al_2O_3 。相应的数据列于表 2 中,它們指出,

表 2. 在温度及各种焙烧時間的影响下 γ - Al_2O_3 晶粒边长(Δ)的改变

水軟鋁石 轉化为 γ - Al_2O_3 的温度, °C	按魏特布雷希特及弗里克				按叶林尼克及范古琴		
	焙烧 2 小时			焙烧 6 小时	γ - Al_2O_3 熔結温度, °C	焙烧時間 小时	Δ Å
	电子显微 鏡 Δ Å	X射綫譜 仪, Δ Å	表面积 米 ² /克分子	X射綫譜 仪, Δ Å			
500	54	39	42000	45	800	1	45
600	62	46	35000	47	800	6	59
700	61	48	34000	48	800	48	67
800	54	52	32000	53	870	1	55
900	61	55	30000	58	870	6	62
1000	74	62	26000				

用上述方法得到的結果完全一致，很令人滿意。圖 3 指出，大小接近于平均統計數值的晶体构成了 500°C 下制得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的主体，以及温度升高时可以观察到晶体大小分布方面的某些变化^[30]，而特別劇烈的变化发生在从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的轉化溫度附近。

杂质防止晶粒变大的保护作用，可从参加了数量不等 (0.5—

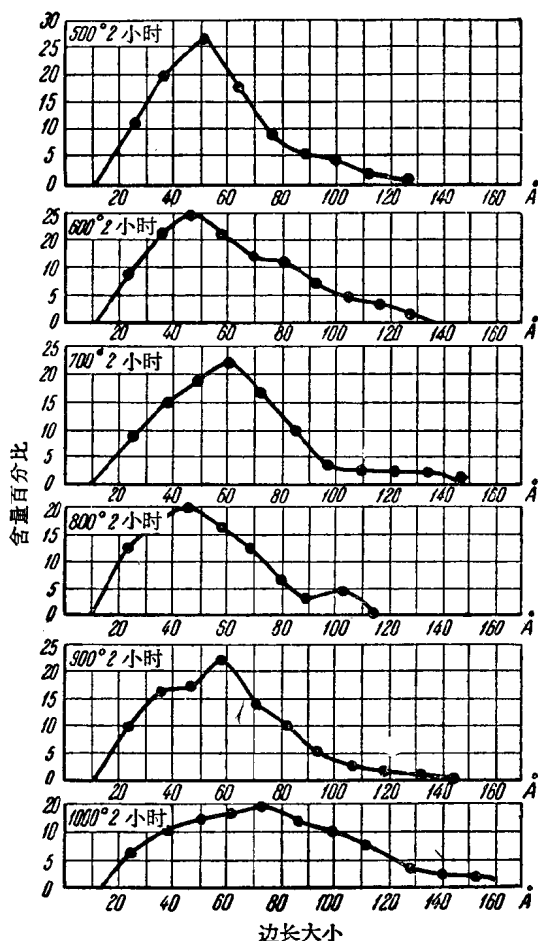


图 3. 用电子显微镜方法测定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在熔結情况下晶粒边长大小的改变

10.5 重量%) 的 SiO_2 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的工作中看到, 所得的数据列于表 3 中. 这个工作是与魏特布雷希特及弗里克所讲的相仿的温度条件下进行的.

表 3. 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔結时 SiO_2 的保护作用
(晶粒大小, Å)

$\text{SiO}_2\%$	熔 結 溫 度, $^{\circ}\text{C}$				
	500	600	700	800	900
0	36	39	44	53	56
0.51	36	37	45	54	66
2.72	28	30	34	39	51
10.55	20	21	24	26	34

表 3 中的数据指出, 在沉淀氢氧化合物时, 样品中加入 2% 附加物后将使晶粒显著地变細, 并使熔結困难. 加入 10% 的附加物能产生很大的效果. 組成独立物相的杂质的保护作用的机理是这样的: 附加物分布在主要组分各种晶粒的表面上, 将各个晶粒分开了, 使它们互相隔离起来, 从而阻止晶粒的成长. 正因为这样, 在混合催化剂中晶粒在进行反应的条件中成长要比在非混合催化剂中慢得多.

表 3 中引用的数据已指出, 共沉淀出来的两种或数种氢氧化物經处理后給出的氧化物要比在沒有附加物的沉淀中所得者更为分散. 当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 SiO_2 含量超过 2% 时, 可制得高分散状态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 在研究活化与未活化的氮化鉄时亦曾得到相仿的结果^[41]. 在这里附加物或第二组分的作用可归結为使晶体相互隔离. 不仅在制备时可以改变混合催化剂中某一组分的分散度, 也可通过组分間的相互化学作用来改变晶粒的大小. 这一点已在 K. M. 却克拉伐尔太(Chakravarty)和 A. 西恩(Sen)^[42]应用 X 射綫法研究 Ni-ThO- 硅藻土催化剂时有所明确, 而这样的催化剂可以从 CO 和 H_2 中合成汽油. 硅藻土与制得的催化剂在工作前后曾用 X 射綫方法摄譜. 硅藻土中一部分是无定形的, 另一部分是結晶的(在 X 射綫譜上, 无定形物相的模糊圓弧与 SiO_2 的衍

射綫都有)。硅藻土还含有若干作为杂质的 Fe_2O_3 。在催化剂的 X 射綫譜上, SiO_2 的衍射綫已經看不到了, 因此, 在硅藻土上带有镍与鈦的盐时, 硅藻土的結晶部分已轉化为无定形。同时, 在硅藻土中杂质的分散度也有了变化, 在催化剂与硅藻土的 X 射綫譜上对比 Fe_2O_3 綫的寬度后曾获悉, Fe_2O_3 晶粒的已經变小了。

既然說到結晶物质轉化为 X 射綫无定形物质的工作^[42], 就应该提到那些认为 X 射綫无定形状态绝对不能說是真正无定形状态*的工作^[33, 43]。在这些工作中根据 X 射綫結構分析与电子衍射的数据以及在一系列氧化物上应用相律后指出, 氧化物的胶状沉淀并非高聚物质, 也不是氢氧化物去水后得到的聚縮产物。相反, 冻胶应被看做氧化物或由于吸附或毛细管作用而含有大量水分的简单水化物(氢氧化合物)所給出的特別小的晶体集合体。氧化物与氢氧化物的这个特征可在大量有关的評述性論文中得出^[44], 在这些論文中根据非常广泛的实验資料指出, 真正的无定形物质是极端稀有的。

似乎温度和压力, 特别是超高压应该都能促使熔結和晶粒的变大。但迄今进行的实验的結果推翻了这个看法。无论 П. 依凡尼柯夫 (Иванников)^[45] 在 3000—30000 大气压下压缩过的 $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{UO}_3$ 催化剂上对醇的无酸酯化所作的研究中, 或者我們在去水催化剂 Al_2O_3 ^[46]、石蜡去氢环化催化剂 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 以及一系列其他 (在鉛管中) 承受了高达 12000—20000 大气压的水力压缩的催化剂方面, 都沒有在 X 射綫图上发现晶粒大小的变化。在未經压缩与在 20000 大气压下压缩过的 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中, 晶粒的大小各为 32.3 及 30.8 Å, 从而实际上是一样的。可惜, 在 $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ^[47] 和 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ^[48] 甲醇催化剂的工作中, 只研究了压缩对活性的影响, 而没有进行結構的測定工作。但在上述場合中, 压

* 結晶状态(“远程秩序”)的特点在于以确定的离子, 原子或分子的組合 (基本晶胞) 在空間按严密的周期重复出現。在无定形物体的微粒中, 这样的周期性是不存在的。按照最新的观点, 在它們中能有“近程秩序”, 即填充每个原子周围的配位圈的規則性。近程秩序越高, 物质就越接近結晶状态。因此, 上面的术语“X 射綫无定形”物质当指近程秩序很高和介于結晶与无定形之间的物质。

縮所产生的效应既然也是降低比活性和提高单位体积活性，我們当可不难推断，在上面两个催化剂中，晶粒大小也不会因压缩而改变。

三、第一性晶粒大小与催化活性。 最适宜的分散度

1. 实验材料

自然，催化剂的X射线分散度与催化剂活性之间的关系，只能在一系列制备条件并不相距很远的制剂上进行研究。可是即使在这个情况下，困难在于除分散度对于活性的影响以外，还存在着一系列作用与分散度相同以及作用相反而能削弱分散度的影响的因素（晶格缺陷、变形、第二性微粒的结构特征、活化与钝化杂质等）。虽然这样，在不同的催化剂实例中仍能确定某些关系，并说明催化剂活性对分散度的依赖关系。

最初指示出活性随X射线分散度变异的非线性变程是在研究镍^[49]及铂^[50]催化剂时得到的。制备与研究铂催化剂的条件并没有交代，借不同还原剂（ H_2 ， C_2H_5OH ， $CH_3COOC_2H_5$ ，次亚硫酸钠）的作用取得的镍催化剂还原完全与否究竟有没有在加氢与脱氢作用中引起了活性的歧异，这一点也没有弄清楚。此外，在这个工作中分散度是用目测的显微光度计曲线来测定的，而不是计算出来的。

在 H_2O_2 分解的工作中^[51, 52]曾得出，对五种铂黑及在不同介质与温度条件下制得的粒度为 50 至 1000 Å 的海绵状铂制剂来说，催化活性开始时随表面积增大而激增，而当表面积达到最大值 3000 厘米²/克时，即保持定值。在这些工作中仅将活性与分散度作了间接的比较，可是由作者得到的关于熔结的数据，在以后^[47]才被利用，关于这个将在后面叙述。

在以X射线分析方法研究阴极涂得的 Pt, Pd 及 Ni^[53] 薄层