

同位素

在催化中的应用

C. 3. 罗金斯基等主编

科学出版社

С. З. Рогинский, О. М. Виноградова, Н. П. Кейер и
М. И. Яновский

ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА IX ИЗОТОПЫ В КАТАЛИЗЕ

Издательство Академии Наук СССР 1957

內 容 簡 介

本书选譯自苏联“动力学和催化問題”論文集第九集,該文集搜集了苏联科学院物理化学研究所于1956年在莫斯科召开的有关同位素在催化中应用的学术报告会上宣讀的論文以及未能在会上宣讀的其他文章。該論文集中有些文章与示踪作用关系較小;有些文章所討論的問題,在后来又进行了研究,其結果已陸續发表;有些提綱过于簡略,故将这类文章略去。

本书共分九个部分,主要内容有,氮的催化反应、催化氧化作用、烃类的催化裂化、其他催化反应、同位素交换、同位素效应及用同位素方法研究催化剂的性能和作用机理等方面。

同 位 素 在 催 化 中 的 应 用

〈苏联〉 С. З. 罗金斯基等主編
孙来成 尹元根 王 熙 等 譯

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳門内大街117号

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1965年7月第一版 开本:850×1168 1/32

1965年7月第一次印刷 印张:12 5/8

印数:0001—3,900 字数:330,000

統一书号:13031·2009

本社书号:3087·13—4

定价:[科七]2.10元

編 者 的 話

“动力学和催化問題”論文集第九集的主要內容是 1956 年 3 月 31 日至 4 月 5 日在莫斯科举行的关于同位素在催化中的应用方面的科学會議上所作的报告。参加这次會議的有苏联科学院、乌克兰科学院、化学工业和石油工业的研究所和高等院校的学者們。参加这次會議的还有，中国、匈牙利、德意志民主共和国、波兰、罗马尼亚和捷克斯洛伐克等六个社会主义国家的代表。这种专题會議不仅在苏联科学界，而且在世界科学范围内，都还是第一次。这次會議的召开标志着在化学中应用同位素和同位素方法的领域中已取得了較大的成績。

在筹备出版本論文集时，还編入了一些由于材料过多、時間有限而未能在会上报告的論文。

討論部分也摘要刊載。在个别情况下，将分組会上所作的报告和在全体会上所作的报告編在一起了。

論文集編排順序如下：首先是 Рогинский 所作的引論和概括性的报告“同位素在催化中的应用”，其余的报告按下列篇目分組：

第一部分：氫的催化反应；第二部分：催化氧化；第三部分：烴类的催化裂化；第四部分：其他催化反应；第五部分：同位素交換；第六部分：应用同位素方法研究催化剂；第七部分：同位素效应；第八部分：物理和物理化学的研究方法；第九部分：标记物質的合成。

編者希望，这本論文集的出版将有助于在催化中应用同位素的研究队伍及組織的日益扩大，并将加速在化学的这一领域中理論与实际的关键問題的解决。

目 录

同位素在催化中的应用.....	С. З. Рогинский	1
-----------------	-----------------	---

第一部分 氫的催化反应

論勻相与异相中勻裂的氬交換之机理.....	В. В. Воеводский	35
利用示踪原子研究丁烷-丁烯混合物之脫氫		
.....	А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова 和 Е. И. Попов	49
在氫的同分子同位素交換中金屬的催化活性		
.....	М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков 和 М. Г. Слинько	69
由 CO 和 H ₂ 合成烴类中平面鍵鎖作用之研究		
.....	О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдуc 和 Е. С. Докукина	87

第二部分 催化氧化

利用示踪原子研究甲烷氧化反应的机理.....	И. Н. Антонова, Р. И. Мошкіна, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман 和 Г. И. Феклисов	97
在金属及半导体上最简单不飽和烴的催化氧化机理		
.....	Л. Я. Марголис 和 С. З. Рогинский	105
利用氬研究有机化合物的氧化-还原反应.....		
.....	Г. П. Миклухин 和 А. Ф. Рекашева	117
利用 O ¹⁸ 进行植物的生物氧化机理的研究.....	Б. Б. Вартапетян	124
关于同位素交換速度与氧化物的晶格中的离子的移动性之間的关系問題.....	С. Ю. Елович 和 Л. Я. Марголис	130

第三部分 烴类的催化裂化

在含氬硅酸鋁催化劑上烴类的轉化.....	Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, В. М. Емельянова 和 Л. Г. Ганиченко	135
----------------------	---	-----

利用 C^{14} 标记分子研究硅酸铝上烷烃转化的机理	
..... Т. И. Андрианова 和 С. З. Рогинский	143
在硅酸铝裂化催化剂上一些烃的氘氢交换作用	
А. З. Дорогочинский, Н. П. Мельникова 和 И. А. Шахзадова	154

第四部分 其他催化反应

用放射性碳研究 С. В. Лебедев 法合成丁二烯的反应机理.....	
..... О. М. Виноградова, Н. П. Кейер 和 С. З. Рогинский	160

第五部分 同位素交换

关于氢同位素交换反应的酸碱催化作用..... А. И. Штенштейн,	
Е. Н. Звягинцева, Е. А. Яковлева, Е. А. Израилевич,	
Я. М. Варшавский, М. Г. Ложкина 和 А. В. Веденеев	174
氢交换反应中的鎂离子	
.....В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов 和 Е. В. Быкова	194
用氢交换方法对某些反应机理的研究	
Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, С. В. Витт 和 З. Н. Парнес	203
无机酸和无机盐的氧交换..... А. И. Бродский 和 Н. А. Высоцкая	207
氧化物中氧的移动性与氧交换动力学	
..... А. М. Розен, С. М. Карпачева 和 Я. В. Шевелев	215
高温下气态氧与某些含氧酸盐間的同位素交换之研究	
..... Викт. И. Спицын 和 В. Г. Фиников	233
固体与气体間的同位素交换..... С. Н. Озиранер	237

第六部分 应用同位素方法研究催化剂

由同位素数据研究催化剂的活性表面.....Н. П. Кейер	245
应用放射性硫 S^{35} 对异丙醇催化分解条件下硫化物的稳定性之研究...	
..... О. В. Крылов 和 Е. А. Фокина	259
用微分同位素方法研究催化表面的酸碱性	
.....О. В. Крылов 和 Е. А. Фокина	273
催化条件对銀-鋁-釩硫酸催化剂中硫含量的影响之研究	
..... Г. П. Корнейчук, В. А.	

Ройтер, Н. А. Стукановская, П. Б. Рзаев 和 Я. В. Жигайло 285

第七部分 同位素效应

同位素气相交换平衡的统计计算方法..... В. М. Татевский 294

从光谱数据算出多原子分子的零点振动能的同位素位移

..... Л. С. Маянц 301

同位素溶液之热力学..... И. М. Лифшиц 和 Г. И. Степанова 312

动力学同位素效应与反应过程中同位素组成改变间之关系

..... А. И. Бродский 320

热力学同位素效应对交换反应动力学之影响..... Я. М. Варшавский 324

第八部分 物理和物理化学的研究方法

有机物中同位素氧的快速质谱分析..... И. П. Грагеров 330

水的同位素全分析法..... С. М. Карпачева 和 А. М. Розен 336

在标记 C^{14} 气体的色谱分析中快速测量克分子放射性的方法

М. И. Яновский, Д. С. Капустин 和 В. А. Ноготков-Рютин 342

体积色谱法分离混合物时为测量气体放射性用的放射测量室

..... Г. А. Газиев 和 М. И. Яновский 352

第九部分 标记物质的合成

化学合成非普通同位素组成物质的基本途径..... С. З. Рогинский 356

一些标记的有机化合物的合成..... И. И. Кухтенко 372

有机氘取代化合物的制备

..... А. И. Шатенштейн 和 Е. А. Израилевич 381

同位素在催化中的应用

С. З. РОГИНСКИЙ

虽然很久以前就有人用天然放射性物质对表面扩散、发射性能、杂质的吸附和俘获作用进行过研究,并得到一些在催化作用方面有意义的结果,但同位素能很快在催化中直接应用,还是在发现了氘和人工放射活性之后的事^[1]。同位素在催化作用中应用的二十年来,已积累了大量的实验资料,但只有一小部分曾在概述性的文章^[2]中论述过。在这篇报告中,我想谈一谈同位素在催化作用中应用的主导方向,并且阐述同位素化学和催化作用之间进一步相互关联的主要趋向和远景(参看[127])。

一、催化剂理论

让我们从催化作用特有的一系列问题开始,这些问题是同催化剂相关的,并且是在催化剂理论^[3]范围内探讨的问题。催化剂理论是研究物质的催化性质同它们的化学组成、结构、物理的和物理化学的性质,以及固体活性表面的本质及结构,催化剂的制备和它们发挥作用时的变化等之间的关系^[1]。在1939年放射化学会议上的一篇报告中第一次探讨了同位素应用于催化剂研究的可能性问题^[4]。但是由于当时对同位素的意义估计不足,因而花费了许多时间来验证和发展这篇报告中所提出的看法。

а) 表面过程的能量与复盖度的关系

(1) 非均匀现象与排斥作用的相似。 从三十年代中期起,就

1) 与相动力学中没有与催化剂理论完全相似的内容,催化剂理论与固体化学、固体物理以及无机化学密切相关。

逐漸明确了活性催化劑上的吸附和催化作用的基本特性取決于吸附熱和吸附及催化活化能隨復蓋度改變而變化的情況。在得到這一結論的大量實驗工作中，應特別注意的是近來國外^[6,7]正廣泛討論着的對數動力學等溫綫的發現^[5]，對數平衡等溫綫^[8]，對產生 Freundlich 等溫綫的解釋^[9]，以及合成氨和一氧化碳氧化催化動力學的研究^[5,10,11]。當時還出現了解釋這種變化現象的兩個可能：1) 固體所固有的本質的或天然的非勻性；2) 吸附層中吸附分子的相互排斥作用^[12]。

尤其是，受排斥作用或非勻性制約的吸附熱變化現象（儘管其本質有嚴格的差別）卻表現出極其相似的宏觀效應，以致有些人對發現這些差別的原則可能性也發生了懷疑。這就導致對廿五年來普遍承認的 Taylor 活性中心理論，又產生了否定這一概念的趨勢。

(2) 微分同位素方法。 由於對非勻表面上催化作用及吸附的統計理論研究，這個問題對我們來說就更加突出。因此早在 1945 年就第一次使用為此目的而設計的微分同位素法（ДИМ）¹⁾，從實驗上闡明了這些現象。在 1947 年，與 Кеңер 共同得到了第一批實驗結果^[14]。其后的工作^[15,16]單值地、直接地証明了吸附熱和活化能廣分布非勻表面的確實存在及其普遍性。當催化反應在吸附層中進行時，微分同位素法有可能考察催化功能在表面不同部位間的分布情況^[17]。遺憾的是，這只是一個定性的方法，而不能給出分布函數的類型。其缺點是必須要在復蓋度改變着的情況下進行試驗，這樣就會有排斥效應迭加的可能。這就促使我們尋找一些新的更完善的解決這一課題的方法。

(3) 研究非勻性的新的同位素方法。 從複雜的同位素交換的統計理論，自然會產生基於吸附分子的同位素交換和固體的同位素交換的兩種新的動力學同位素方法（КИМ_{吸附} 和 КИМ_{固體}）^[18]。就象 ДИМ 的發展一樣，Eischens 曾首先用 КИМ_{吸附} 研究了個別情況下 CO 在 Fe 上的吸附作用^[19]。由在非勻表面上同位素吸

1) 曾與 Тодес 一起在 1946 年探討過這方法的前景^[13]。

附平衡理論^[17]，可以推出基于測定吸附时热力学同位素校正值的第四方法（МИП）的可能性。利用 ДИМ 进行研究时，要在表面上引入二份或几份同位素組成不同的吸附質（图 1）。在均匀表

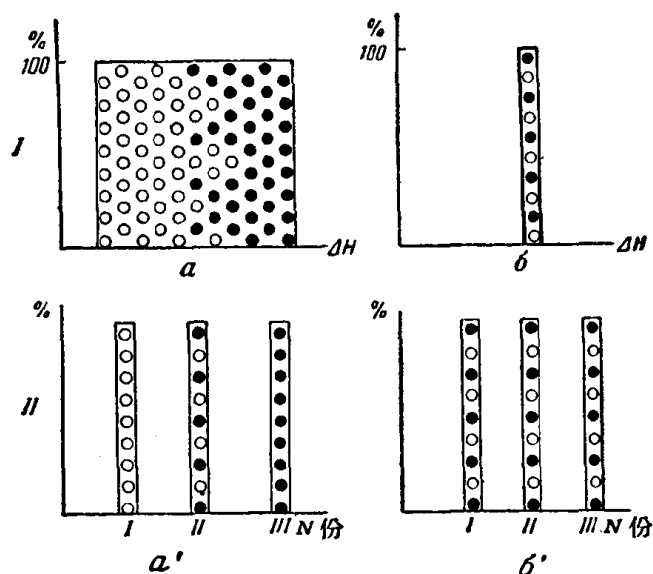


图 1 应用微分同位素方法的图解

I——不同同位素組成的吸附分子,按 ΔH 在非均匀表面(a)和均匀表面(b)上的組分分布; II——用脫附或化学反应,由非均匀表面(a')和均匀表面(b')上脫除的組分同位素組成。

面上这些吸附質是沒有区别的，而当用精确度达到同位素校正值的任何方法（脫附、交換吸附或化学反应）使它們从表面上脫除下来的时候，同位素的組成应保持不变且符合于均分布。在非均匀表面的情况下，由于 $E_{\text{吸附}}$ 或 $Q_{\text{吸附}}$ 的不同，則不同組分的分子占据着表面上具有不同 E 或 Q 的部位（图 1 和图 2 表明焓的改变， ΔH ），并保持着各自的特性。要是一份一份地將这些物質脫除，例如將 C_2H_4 加氫成 C_2H_6 或者將 C_2H_4 脫附时，在有利的条件下，首先能够得到与某一組分同位素組成几乎完全相当的产物，接着是二組分的混合物，最后就得到另一組分。如果改变引到表面上的并使之脫除的組分的数目和量的話，就可成为一个半定量的方法，但这时却会存在一个因 E 与 Q 取决于复盖度这一可能有关的

不确定性。КИМ_{吸附} 就是避免了这种缺点的 ДИМ, 使用这种方法时, 表面上首先吸附很大一份有一定同位素组成的物质, 然后研究吸附层与具有另一同位素组成的气体或溶液的分子的交换关系。这是一个特殊类型的同位素交换(图 2. 方案 1)。

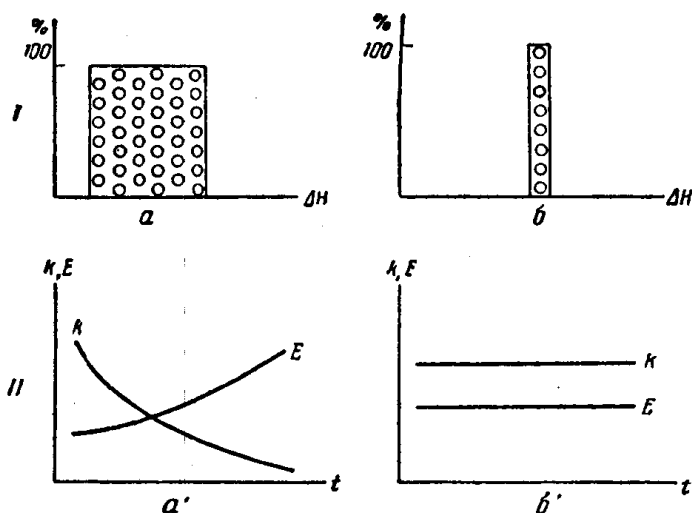


图 2 应用动力学同位素方法的图解历程(方案 1)

I——吸附分子按 ΔH 在非匀表面(a)及均匀表面(b)上的分布;
II——吸附质在非匀表面(a')及均匀表面(b')上同位素交换的速度常数和活化能随时间的变化。

既然在交换时, 比复盖度实际上不变, 而又有相当强的排斥作用, 在均匀表面上的同位素交换过程应是一级的, 而在非匀表面上就应按与同位素交换活化能分布函数类型相应的某一级数进行。同位素交换活化能在最简单的情况下有时候与脱附的 Q 相同 ($E_{\text{同位素交换}} \equiv Q_{\text{脱附}}$)。

当选择好适当的实验条件时, 就可用广分布非匀表面过程理论的方程式^[20]直接求出分布函数。特别是当 $T = \text{常数}$ 时, 可以用方程式(1)或者用 $\psi(t)$ 在 $t - RT \ln t$ 坐标中的图线求出。

$$\rho(E) = \frac{d\psi}{RT d \ln t} \quad (1)$$

图 3 可以作为一个例子, 它是根据 H. П. Кейер 对乙炔在 Al_2O_3 上

吸附的实验^[16]画出的。这图表明分布的指数性质 $\rho(E) \approx H \cdot \exp(\alpha Q)$ 。从图 4 可以看出来,如果把 ДИМ 法同 КИМ_{吸附} 法结合起来,就能进一步确证结论的单一性。这时得到的会是一些曲折的线¹⁾(方案 2)。

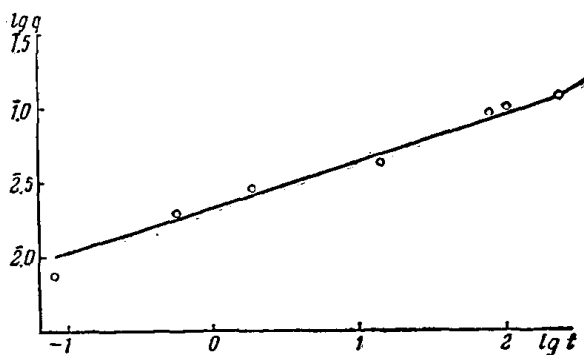


图 3 C_2H_2 在 Al_2O_3 上的同位素交换

q ——交换过的标记 C_2H_2 的量(厘米³)； t ——时间(小时)。

同前面提过的一些同位素方法一样,在 КИМ_{固体} 法中也有它的绊脚石,要善于避免这些绊脚石才行。对固体同气体及蒸汽的同位素交换来说,困难首先在于明显地区分表面交换和体相交换。对固体同液体的交换来说,此中又附加了另一种交换可能性,这种交换和通过溶液在晶体之间与在有不同自由能因而有不同溶解度的晶体层间重新分布有关。不久前, Buser^[21] 曾详细地考察过这一因素的作用。对溶液中的金属来说,使同位素交换与腐蚀现象相近的固体的电化学非均匀性会使情况更加复杂。金属银在银盐水溶液中的交换已有十分详细的数据^[22,23]。上面指出的那些困难都是可以克服的,因而我们相信,在不久的将来 КИМ_{固体} 的概念将会在研究催化剂时实现。我们用 α 表示吸附的同位素效应:

$$\alpha = \frac{a^*}{a}, \quad (2)$$

1) 原则上讲,要是在时间上将同位素交换曲线相应于第一层原子交换的部分加以延长,也能直接得到这些结果。这样一来就能研究 O^{2-} 在氧化物表面上的状态,和 Me^{3+} 在金属及金属化合物表面上的状态。Paneth 和 Форверк 在它们提出的测定表面积的方法中,没有考虑到这些潜在的可能性。

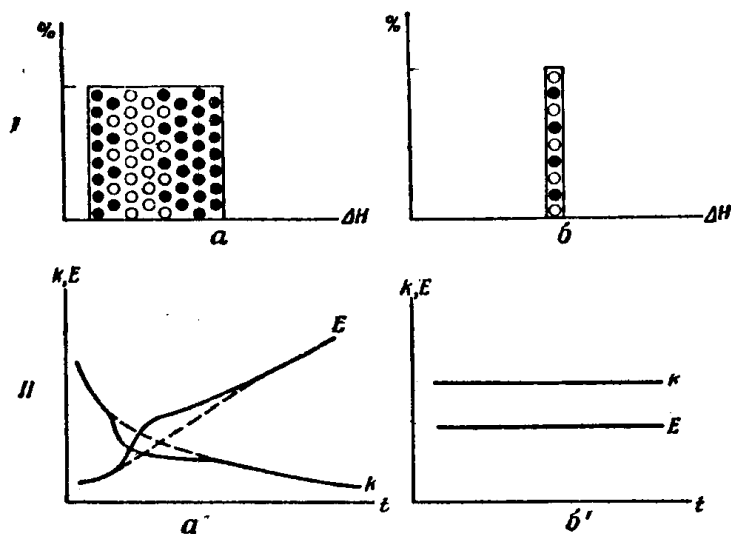


图4 应用动力学同位素法的图解[方案(2)]

I——不同同位素组成的吸附分子,在非均匀表面(a)及均匀表面(b)上按 ΔH 的分布; II——在非均匀表面(a')及均匀表面(b')上,吸附层与气体间同位素交换速度常数及活化能随时间的变化。

其中 a^* 与 a 是两种在同位素上不同的分子的吸附系数。在沒有相互作用的均匀表面上, a 与复盖度(θ)无关。如果均匀表面有相互作用及有天然的非均匀性时, $a = a(\theta)$,但在第一种情况下的 a_i 对任何部位都是一致的,而在第二种情况下,不同的部位的 a_i 也不同。根据这一点,可以建立一个按同位素校正测定非均匀性的方法(МИП)(图5)。

现代测定任何元素的放射性同位素含量和轻元素的稳定同位素含量所达到的精确度,对大多数系统来说,都可以确定其吸附的微分同位素校正值。同样也很容易设计一些不仅能发现非均匀性现象,而且还可以估计引起非均匀性的相互作用大小的测量方案。在 Кейер 的报告中^[16] 用一个很巧妙的方法说明了怎样来测定相互作用的大小。

可以用 ДИМ 法验证相互作用对催化性能的影响,这时要研究一种同位素组成的分子的附加吸附对以单个组分形式处在表面上的另一种同位素组成的分子层中催化作用的转化速度的影响。

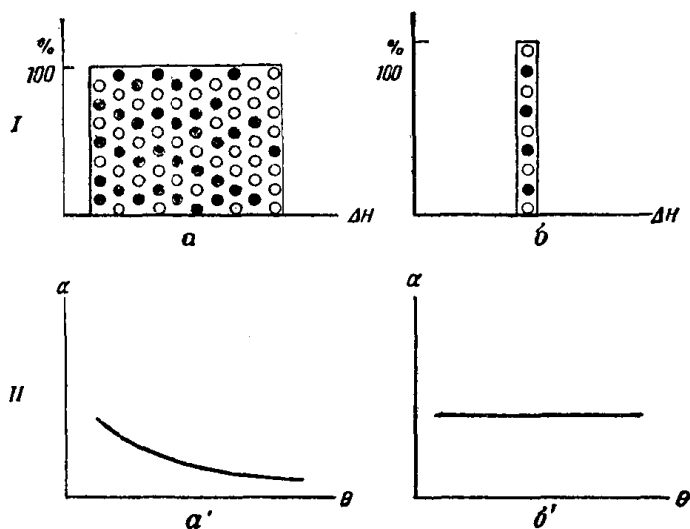


图5 应用同位素校正法的图解

I——吸附分子按 ΔH 在非匀表面 (a) 和均匀表面 (b) 上的分布;
II——在非匀表面 (a') 和均匀表面 (b') 上, 吸附同位素效应 (α) 与比复盖度 (θ) 的关系。

(4) 广分布非匀表面的普遍性。 恰与某些作者的怀疑相反, 所有迄今研究过的半导体和金属催化剂的表面, 都表现出一种能量不均匀性。 具有碱性和酸性的固体氧化物 (对由气相中吸附酸和碱来说), 当 $\theta > 0.1$ 时, 表现出带有排斥作用的均匀性^[24]。 这一结论的正确性及 $\theta < 0.1$ 时的表面状态问题尚需验证; 但不论验证后的结果如何, 显然, 发展中的这些同位素方法对于完全解决不久前尚未解决的课题是有可能的。 实现这些可能性仅仅是个时间问题, 而且上述这些方法并未包括所有的可能方式。

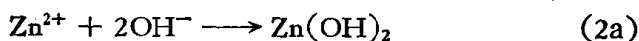
(5) 用同位素交换法鉴别晶格的完整性。 活性固体的特点是晶体体相内的离子 (原子) 能够进行同位素交换。 如前面指出, 正是这种交换反应限制了 $KIM_{\text{固体}}$ 法的应用范围。 然而也可以用这种交换表征内孔隙度, 以及发现晶格的缺陷。 Hevesy^[25] 的 Pb^{*2+} 同 PbS 的交换实验, 我们的 Br_2 同 $AlBr_3$ 的交换实验^[26], 特别是 Buser 及其同事^[27] 最近对二价钴的氢氧化物及碱性盐同 Co^{*2+} 的交换, 以及 Mn^{*2+} 和 Zn^{*2+} 同锰的无机物的交换^[28,29] 可以作为这

方面的一些例子。只要对重結晶作用加不大的校正，排列整齐的固体鈷化合物的交換反应就局限在表面上，并且几分鐘內就可完結。有結構缺陷的鈷化合物还能同一部分晶体内部的鈷交換。晶体缺陷愈大，相应的晶格密度愈小，則交換愈深入。例如，有层状晶格的 $\beta\text{-MnO}_2$ 的交換就要比 $\alpha\text{-MnO}_2$ 快得多。对其固体溶液含有鋅的錳矿石，能够用 Zn^{*2+} 的水溶液測定交換能力以及鋅在晶格中的移动性。用通过溶液重結晶以及热重排的方法使晶格接近理想状态，能使同位素交換反应減慢。如果同其他的方法合理地結合起来，測定体相同位素交換速度就能得到有关晶格偏离其完整性的程度的一些宝贵知識。特别是，借助于这样一些研究方法我們可以預期能够一步一步地探索过饱和現象对催化剂結構的影响。

6) 催化剂的形成过程和微量化学

(1) 活性表面的化学理論。最近几年的工作証明了活性表面化学理論基本观点的正确性^[30]。固体的化学組成和結構决定着其引发催化作用的可能性。这些可能性由固体的微量化学所闡明并控制^[15,31-33]。添加物的作用机理基本上是由同催化作用电子理論有关的理論及实验工作确立的。現正研究一些能解释酸碱型催化剂作用的合理方法。同时催化剂的工作状况及其生产率在很大程度上与其比表面积和二次結構有关，特别是与孔隙的大小及其性質有关。因此在研究那些制成的催化剂的形成过程和工作中的变化时，首先必須能够准确地和詳細地观察其微量化学和結構。

(2) 催化剂形成过程的研究。催化剂的形成过程經常是由利用化学离子反应在溶液中沉淀出固体化合物开始的：



在这些过程中，由于产物的溶解度及实验条件的不同，生成胶体沉淀，或者是明显的結晶沉淀，并有部分杂质留在制成的催化剂中。沉淀俘获杂质及杂质在晶体中的分布規律，在“应用放射化学”中

已詳細地進行過研究^[1]。用放射化學的方法能够在相當複雜的條件下來研究和控制負離子和正離子的俘獲，研究洗去這些離子的問題，以及測定溶膠和沉淀的多變的表面積^[1,14]。我們用 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 對金屬和氧化物催化劑也作了這樣一些考察^[35,36]，而且在某些特定的系統中得到了一些有少量雜質存在時呈極大的助催化效应的特征曲線，並對過去所不了解的在幾乎相同條件下製備出來的催化劑在性質上的差別作了解釋^[37]。順便還發現了一種非常牢固的負離子俘獲，這種俘獲不能用清洗法洗去。

作為實例讓我們來探討由於在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀時[見方程式(3a)和(36)]隱蔽俘獲的微量 SO_4^{2-} 的影響，異丙醇在氧化鋅上脫水的選擇性是怎樣變化的(圖6)。催化劑的製造經常包括能導致各種局部(表面幾何)化學反應的加熱過程。

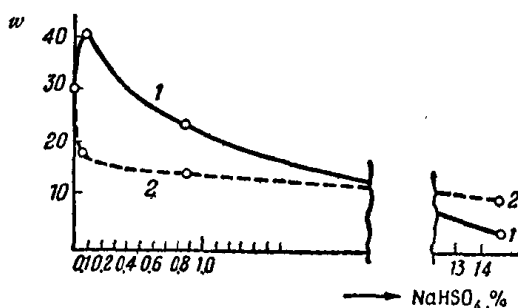
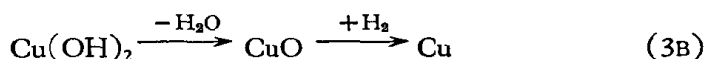
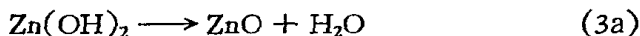


圖6 異丙醇的脫水(1)和脫硫(2)速度與 ZnO 中 NaHSO_4 含量的關係(w 為相對單位)

例如:



這時除了固相中有粗略明顯的變化以外，同時還進行着更細微的重結晶和相轉變過程，也經常會有不析出氣體的化學反應。這種類型的轉變可在象 Al_2O_3 ， SiO_2 ， Co 等催化劑的形成過程中，用熱譜，X 射線分析和化學分析方法發現^[38,39]。這類隱蔽過程和原子在晶格中移動性能的所有變化，或者孔隙的變化，都不難用 Hahn 和 Коловрат-Червинский 的發射方法^[1,39,40]觀察到。

虽然已有人很詳細地用发射方法研究过在制造催化剂及担体 (TiO_2 , Cu , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnFe_2O_4 等¹⁾) 时直接呈現的沉淀和干燥試剂的变化, 但是沒有任何一个实验中所作的測定是系統地同化学吸附和催化反应研究平行进行的, 这样的結果是难以令人信服的。

用放射性同位素研究固相中的扩散作用和自扩散作用^[41], 对于正确了解制备过程中局部化学阶段的內部机理有很大的意义。为使如金属的生成 (Cu , Ni , Fe), 氧化物的还原或者碳酸盐及草酸盐的热解 (图 7) 等一些最常見的类型的向心反应^[42]順利地进行, 需要經反应产品层連續地引入或取出某种物質。当这种物質的引入(取出)是通过固相, 而不是通过孔隙和裂縫实现的时候, 扩散粒子的本質問題就具有很重要的意义。按 Wagner^[43] 及 Mott^[44] 的理論, 在进行氧化还原类型反应时, 随氧化物的电子結構不同, 电子、金属正离子或氧負离子的运动可能是控制步驟。由于电子和重粒子迁移率不同而引起的电位差也能影响速度的大小。

按照这个理論, 对生成空穴导电化合物 (NiO , Cu_2O) 的氧化反应來說, 厚层中控制速度的步驟就應該是正离子沿氧化物层向同氧接触的外表面扩散的过程。要直接地驗證这一以間接数据为充分根据的机理是否正确, 也只有借助于同位素才行。有許多研

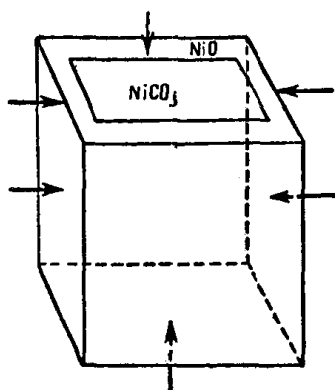


图 7 NiCO_3 热解的向心过程

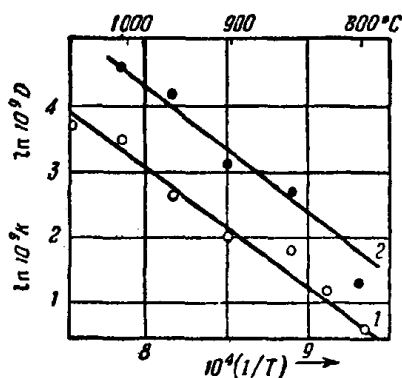


图 8 Cu 在 Cu_2O 中的自扩散与 Cu 在 Cu_2O 中的氧化反应的温度系数比較

1) 原文为 ZnFe_8O_4 , 疑有误, 故改之——译者注。

究者用 Cu^{64} 对由金属铜氧化生成 Cu_2O 的过程作了这样的验证^[45], 并曾确定了氧化反应活化能与 Cu^+ 在 Cu_2O 中自扩散活化能的数量相符(图 8)。Dole 和 Lone^[46] 以及 Bernstein^[47] 根据氧同位素效应的数值, 得到了 Cu 氧化单元机理的进一步结果: 反应时 O^{16} 浓集于氧化层中。Linder 利用放射性同位素, 对许多用作催化剂的简单氧化物和较复杂氧化物中的金属离子(例如: ZnFe_2O_4 中的 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} ; Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} ; BaTiO_3 中的 Ba^{2+} 等)在由固相氧化物生成相应的化合物时的扩散系数作了研究^[48]。远非在任何情况下所得的结果都与 Wagner 的理论相符。

(3) 对已制成催化剂的研究。 用同位素方法研究已制成的催化剂的结构及其工作时的变化, 也是很有前途的一项工作。譬如对金属催化剂, 就可用这个方法研究强烈影响其活性及选择性的非金属的作用。有几篇有关微量 HCl 对第八族金属和铜上氢的选择氧化(在 H_2 和 CO 混合物中)的助催化效应的有趣的日本文献^[49]。借助于 Cl^{36} 确定了金属表面对气体添加剂的俘获作用。我们研究室用这个方法研究了由专利数据得知的卤素对烯烃在金属上氧化反应的活化作用。当作为助催化剂的非金属是一个反应组分时, 就只有用同位素标记法, 因为一般的化学分析方法是无能为力的。

半导体的电子性质, 包括它们在氧化-还原型反应时的作用, 都要由施主及受主型微量杂质来调节, 并且有些添加物即使含量为 10^{-4} 原子%或更低一些时也能起作用。半导体物理学中普遍地应用放射化学方法来研究杂质的微量化学。用同位素稀释的放射化学分析法、活化分析法以及放射性载体法, 能够测定出许多种极微量的杂质^[50]。不久前 Smales^[51] 对这些方法的应用范围和灵敏度作了分析, 并与最灵敏的物理方法的相应指标进行了比较。用放射线照像法能够很好地确定大块单晶和多晶金属样中微量杂质的分布情况及其移动途径^[52]。放射性同位素也普遍地被用来测定这些系统的杂质扩散系数和自扩散系数^[41,53]。还可举出一些使用类似的方法研究大块催化剂时获得成功的例子。但是对多孔颗粒