骨架催化剂

性质及其在有机化学中的应用

〔苏〕Б.М.波哥斯洛夫斯基
З.С.卡沙可娃 著

化学工业出版社

В.М.БОГОСЛОВСКИЙ и З.С.КАЗАКОВА
СКЕЛЕТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА · 1957)

骨架催化剂

性质及其在有机化学中的应用

张德芳　林焯治　譯
庞　礼　校

化学工业出版社　出版　北京安定門外和平北路
北京市书刊出版业营业許可証出字第092号
化学工业出版社印刷厂印刷　新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32	1960年3月第1版
印张：4$\frac{18}{32}$	1960年3月第1版第1次印刷
字数：124千字	印数：1—4,000
定价：(10)0.72元	书号：15063·0611

本书是在有机合成方面，加氢、脱氢、脱水、氧化、异构化及其他等反应中使用骨架催化剂〔特别是骨架镍催化剂(Raney 镍)〕工作的一个综合論述。

本书供研究室及工厂实驗室的工作者，以及有机化学专业方面的教师、研究生及学生参考之用。

目　录

1. 序言 …… 3
2. 骨架催化剂的概述 …… 5
   Ni-Al合金及骨架鎳催化剂的結构 …… 9
   合金的制备 …… 13
   合金的粉碎 …… 14
   合金的分解及活泼金属的制备 …… 14
   催化剂的結构及其活性 …… 18
   骨架催化剂的性质，$Ni_{c.k.}$的性质 …… 22
3. 骨架鎳催化剂在有机化学中的应用 …… 29
   不飽和化合物的加氢 …… 29
      烯鍵的加氢 …… 29
      二烯烃的加氢 …… 36
      三鍵的加氢 …… 37
   芳香族化合物的加氢 …… 38
      苯及其衍生物的加氢 …… 38
      萘及其衍生物的加氢 …… 42
      联苯及其衍生物的加氢 …… 42
      蒽醌及菲的加氢 …… 42
   杂环化合物的加氢 …… 44
      含氧杂环化合物 …… 44
      含氮杂环化合物 …… 46
   羰基化合物的加氢 …… 51
   羧基还原成第一醇 …… 57
   应用骨架鎳催化剂对碳--氮鍵进行加氢 …… 59
      腈的还原 …… 59
      酰胺的还原 …… 61
      肟和酮亚胺的还原 …… 62
   含卤化合物的加氢 …… 66
   含硫化合物的加氢 …… 69
   亚硝基-及硝基化合物的还原 …… 73

偶氮-及氧化偶氮化合物、肼、西夫(Schiff's)碱、
亚胺、胺及連氮二苄的还原 …… 76
碳一氧鍵的加氢 …… 82
醇的还原 …… 82
醚的还原 …… 83
烯烃氧化物的还原 …… 84
有机过氧化物及臭氧化物的还原 …… 85
碳一碳 (—C—C—) 鍵的加氢 …… 86
氮一氮鍵(=N—N=)的加氢 …… 87
异构化反应 …… 88
不飽和醇的异构化 …… 88
双鍵的轉移 …… 89
醛肟轉变为酰胺 …… 90
脫氢反应 …… 91
在骨架催化剂影响下的氧化反应 …… 94
脫水反应 …… 95
成环反应 …… 95
縮合反应 …… 96
在卡尼札罗 (Cannizzaro) 反应中应用骨架鎳催化剂 …… 98
通过催化还原的胺基化反应 …… 99
4. 在有机化学中应用骨架鎳催化剂的实例 …… 103
制备鎳-鋁合金及骨架鎳催化剂 …… 103
用骨架鎳催化剂操作时注意的事項 …… 108
不飽和化合物，芳香族化合物杂环化合物的加氢 …… 108
羰基、羧基、含硫和含卤化合物的加氢 …… 114
碳一氮鍵，亚硝基一和硝基化合物，偶氮一和氧化偶
氮化合物，西夫碱，亚胺，胺和連氮二苄的加氢 …… 118
碳一氧鍵的加氢 …… 124
异构化、脫氢、氧化、成环、縮合、
胺基化反应及卡尼扎罗反应 …… 126
参考文献 …… 132

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

1. 序　言

在大量的加氢催化剂中，鎳鋁合金（Бar催化剂）及用浸濱法自鎳鋁合金制得的骨架催化剂（Raney催化剂）最近二十年来无論在实驗室制备工作或工业中都获得了极为广泛的应用。这可从大量出现的专刊文献得到証实。

骨架及合金鎳催化剂的活性高、价格低（与鉑及鈀催化剂相比）、制备較为簡便迅速、导热性良好、活化容易而且反应发生的快、机械强度高及对毒物不敏感、并且能使許多不稳定的化合物进行加氢（当用其他催化剂时，这类加氢过程可能被許多副反应复杂化），无疑的所有这些都有助于骨架及合金鎳催化剂为人所共知。在許多情况下，应用骨架催化剂还使得加氢过程所需的时間大为縮短。

虽然現在骨架鎳催化剂得到了广泛的推广并为人所共知，但这并不排除其他的骨架催化剂（銅、鉄、鈷），經过較为深入的研究后，也会得到广泛的采用（包括在加氢反应中采用）。

作为加氢的催化剂，骨架鎳催化剂成功地被用于极为多种多样的目的；此外，它們也是脫氢、氧化、脫卤、脫硫及許多其他轉化反应的良好催化剂。

应用骨架催化剂，特别是骨架鎳，可以使得那些用其他催化剂——譬如鉑黑，不能进行的反应得以进行，因为鉑黑常常在被加氢的分子中引起过于深刻的轉变。通常，骨架催化剂的特点在于作用具有高度的选择性及使反应方向仅按某一途径进行。

骨架催化剂按其作用能力而論是互不相等的。骨架鎳催化剂最为活泼。Бar的鎳鋁合金催化剂与骨架鎳的性质相近。骨架銅催化剂更为緩和些，实际上，它目前还未得到普遍的应用。根据已有的資料判断，混合的銅-鎳骨架催化剂的活性大約与Бar催化剂相等。关于鉄及鈷骨架催化剂的材料在文献中暫时还不多，因此，現在尚

不能得到这些催化剂的明确概念。

自第一个偶然发现的鎳骨架催化剂出现以后，过去的这一段时間里已发表了5000篇以上的著作，包括約7500种化合物，这些化合物几乎包括了有机化合物的所有类型。为了能給出一个关于在有机合成中应用骨架催化剂的最为全面的概念，我們按进行加氢或任何其它轉化过程的有机化合物的类型来編排了应用骨架催化剂的資料。

考虑到为了各种制备目的而应用骨架鎳催化剂的許多文献資料已在书上注明，在书中只是概述一般的規律性及最重要的理論。

編写本书时，除了1927—1955年的期刊杂志外，还曾参考了下列的专論及概述性文献：

Сборник статей по деструктивной гидрогенизации топлив под редакцией П. А. Орлова, Госгоргеолнефтеиздат, 1934; П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, 1932; Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949; М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, 1941; К. Эллис, Гидрогенизация органических соединений, вып. 1, 2, 3, Госхимтехиздат, 1934—1935; С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1949; Проблема кинетики и катализа, вып. VI и VII, Изд. АН СССР, 1949, С. Беркман, Д. Моррель и Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, ч. I и II, Гостоптехиздат, 1949; Сборник под редакцией С. З. Рогинского, Методы изучения катализаторов, Изд. АН СССР, 1948; Синтез жидкого топлива из окиси углерода и водорода. Сборник под ред. Б. А. Казанского, Госхимиздат, 1940; Сборник «Новые методы препаративной органической химии», Издатинлит, 1950; Органические реакции. Сб. 5, Издатинлит, 1951; Adkins, Reaction of Hydrogen with Organic Compaunds over Copper-Chromium Oxyde and Nickel-Catalysts, Madison, Wisconsin, 1937; Катализ, Катализаторы органических реакций, Издатинлит, 1955, И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, № 1, 3 (1945); С. Л. Лельчук. А. А. Баландин, Д. Н. Баскевич, Усп. хим., 14, № 3, 190 (1945). R. Paul, Bull., 1940, 296; Kaufman, Angew. Chem., 54, 252 (1941); Schröter, Angew. Chem., 54, 195 (1941); Schröter, Angew. Chem., 54, 224-(1941); Fraser, Trans. Electrochem. Soc., 71, 425 (1937); Paul Bull. Soc. Chim. France, 7, 296 (1940).

2. 骨架催化剂的概述

自1925年，Raney[1,2]提出了用 Ni、Co、Fe 及Cu与 Al或Si熔融，然后用碱除去后一种元素（指Al或Si）以制备这些金属的活泼态的新方法以后，骨架催化剂便为人所共知。这时制得之金属-催化剂处于十分活泼的状态。应当指出，在Raney 提出之前，几乎类似的制备活泼性能的催化剂的方法就已經知道了。譬如，用碱金属或碱土金属与Cu、Ni、Pt 或Cr 共融，然后自所得合金中除去前者[3]的方法以制备催化剂就曾有过記載。А.А.Бар、Т.П.Ерупов 及Д.Ф.Волокитин 等在1929年出版的作者論述中，已談到用 3 %的NaOH溶液浸濱 Ni-Al 合金来制备催化剂的独創的原始方法。

經过碱处理的 Бар 催化剂中存在有大量的金属 Al 或其合金($NiAl_3$、$NiAl_2$、NiAl)是 Бар催化剂与 Raney 报导的催化剂的主要区别，Raney建議采用自 Ni-Al 合金中除去Al后几乎是純Ni的細微粉末。

应当指明，当 А.А.Бар 得到苏联发明証书 № 23523之后很久，Raney才了解到制备在成分中含 Al的催化剂是合理的，这样的催化剂是使所用的碱量不够完全除去合金中的Al而制得的[5—7]。

必須指出，Бар催化剂因其制备簡便、具有很高的活性与稳定性，应該得到广泛的多样用途。Бар 催化剂的特殊优点是：它在許多情况下能使过程按連續作业的原則进行，不需采用压力，并且当因为某种原因而降低了它的作用能力时，能够很容易地加以活化。为此，只要把合金再用碱处理一次就可以了。

除了已引出的关于应用Бар 催化剂的文献外，还可再介紹一系列的文章[8—21]。

談到合金的制备，应当指明，所有专刊文献的主要內容都集中于介紹合金的制法、粉碎及随后的处理。这里 Ni、Co、Cu、Fe 或 Cr 是起催化作用的金属。而 Al、Si、Mg 及 Zn 則作为合金的无活性

組分。Ni-Al合金具有主要的意义。

合金中的无活性組分可用各种办法来除去：用苛性碱或碳酸鈉溶液处理，或在高溫及高压下用水处理。最常采用的是以苛性鈉溶液来处理合金。

尽管在碱溶液的作用下，所有上面提到的合金的无活性組分，在能被除去的性質上看来是相同的，但一些作者認为，在許多情况下，自Ni-Al合金所得的催化剂比自Ni-Si[22]合金所得之催化剂活泼一些。根据另一些研究者的意见，当在压力下加氢时，并观察不到有任何一点的差别，自 Ni-Si 合金制得的鎳催化剂完全与自Ni-Al[23]制得的相同。但使用(在制备合金时)其中可能含有0.3—1.0%Fe的工业 Si时例外。因含有这么多的鉄会破坏了骨架鎳催化剂的活性。文献中很少有关于应用Zn及Mg作为合金无活性組分的資料。

制备其他骨架催化剂，也和制备骨架鎳催化剂*一样。例如，Paul及Hilly[24,25]介紹了自 Fe-Al 合金制取活泼形态的Fe，Faucounau[26,27]在一个专刊文献[28]中，Fisher及Meyer[29]、Dupont及Piganiol[30]与 Adkins 及其同事們[31]都介紹了自 Co-Al 合金制取活泼 Co，А.М.Григоровский[32]及 Faucounau[27]研究过自 Cu-Al 合金或Девард合金(50%Al，45%Cu及5%Zn)来制备活泼Cu。

关于制取活泼状态的Fe、Co及Cu 的資料也可以从 Schröter[33]的总結性文章中找到。

因为在以后的叙述中对于后三种骨架催化剂注意的不多，故在这里举出一些目前已知的关于应用它們的为数不多的資料是合适的。

Paul 及 Hilly[24,25] 曾充分地研究了利用骨架 Fe 的可能性。根据他們的資料，这种催化剂能够还原羰基、氰基及硝基和烯鍵。为了进行上述的轉化，通常加热到 100°C，并用100大气压左右的压力。不管炔鍵在碳鏈中的位置，都很容易发生氢的加成而生成双鍵。过程的进行是定量的并且沒有副反应。該反应的进行条件是：

---

* 以后骨架鎳催化剂将用Ni с.к.表示。

100～135°C及压力自50到75个大气压。Л.Х.Фрейдлин、К.Г.Руднев及А.С.Султанов[34]也曾进行过在双鍵及三鍵的加氢反应中骨架Fe-催化剂活性的研究。

加氢反应中利用骨架Cu-催化剂的資料在Faucounau[27]的著作中可以找到，他研究过应用骨架銅于一些不飽和的化合物及羰基化合物方面。在这些研究工作的基础上可以做出結論，即骨架Cu一般地表現出与普通还原Cu同样的性質。应当指出，在还原羰基化合物时，骨架Cu催化剂比还原Cu能显示出更大的活性。这一方面表現在反应所需的溫度降低（由280—300°C降到125—150°C），而另一方面还原产物的产率也較高（由60—65%提高到70—98%）。

因为还原銅是各种有机物質（腈、肟、硝基化合物等等）加氢的良好催化剂，故应推想到，現在还研究得很少的活泼状态Cu在經过較为詳細地研究后可能是很有意义的。把骨架銅利用于第二醇的脫氢是Tnonon及Jungers[35]提出的，利用于脫硫反应的是Herglotz及Lissner[36]提出的，而Bauer[37]及Deschamps[44]曾提出应用于其他反应。

在封閉的賽璐珞毛細管中，潮湿状态的細粒粉末骨架Cu-催化剂的栾琴射綫照象方法已为Н.Г.Севастьянов及Г.Д.Любарский[38]研究出来。根据作者的数据，骨架Cu-催化剂是由立方晶型的金属Cu及小量CuO的混合物組成。Cu結晶的大小为200Å。

骨架Co-催化剂也象Cu及Fe催化剂一样，研究得很少。按Foucounau[27]的数据，骨架Co-催化剂在还原双鍵时，不管其位置（在直鏈中或环中）如何，比骨架Cu-催化剂要更为活泼，而当应用在羰基化合物的加氢反应时則与骨架銅相同。活泼态的Co与$Ni_{с.к.}$比較起来，在其它条件相同的情况下，骨架鈷較不活泼。

根据专利文献的記載[28]，骨架Co是还原二腈类的良好催化剂，相应的二胺可达到很高的产率。Kurtz[39]也做出类似的結論。显然，这就是Co比Ni无可爭辯的优点，还原腈时应用Ni通常有利于生成第二及第三胺。还有許多作者[39—41]研究了用骨架Co-催化剂还原腈来制备相应的第一胺，这些过程在一些专利文献中有报导[45]。

除了已提过的刊載有应用骨架Co的文献外，还可列举出：1-环已烯基-1-乙腈[42]加氢过程的研究，用苯甲醇加氢[43]以制取二苯甲基醚的工作及在有机化合物的脫硫[36]方面的应用。

1956年曾制得了骨架銀催化剂[45a]（用浸蚀Ca-Ag合金的方法），用于将乙烯氧化成环氧乙烷。也曾从銀与Li、Mg、Sr、Be、Zn、Al、La、Ce及Sn的合金制取骨架銀催化剂，但在上述反应过程中，自Ag-Ca合金制得的骨架銀具有最大的活性。

此外，应当指出，将具活性的金属組合具有一定的意义。特别是鎳Ni-Cu，其中的Cu显著的提高了Ni的活性。另一种是Ni-Co；自Ni-Co-Si合金制得的Ni-Co，在用于合成汽油时比单个的Ni或Co更为活泼。

用碱浸蚀下列%組成的合金：Al-Cu-Zn（40—50：50—60：0—5），Al-Cu-Zn(40:55:5)，Al-Cu-Zn-Ni (40:50:5:5)[46]，以制备与$Ni_{C.K.}$相类似的催化剂的方法也有人介紹过。

由于骨架催化剂，特别是$Ni_{C.K.}$具有高度的活性，可在較为緩和的条件下使用，例如比其他催化剂所需的溫度为低。这一点，在不同的情况下进行加氢时常常特别显著。一般地可以說，在非深度加氢时，$Ni_{C.K.}$較为方便，比如說，与Pd相比。骨架Co按活性来說与$Ni_{C.K.}$相似，但目前还研究得很少。$Ni_{C.K.}$能够成功地应用于所有采用Cr-催化剂的情况下。

在以后典型的合成例子中，将較为詳尽地叙述这些操作方法（其間差别不大）。兹将共同的特点介紹如下：通常是在液体介質中进行反应，在气相中較少[47]，并且为此目的所必需的氢是自外部供給的。加氢时，采用的压力与溫度可在很大范围內变化。在許多文献中[48—51]可以找到关于适用于加氢过程的高压釜的介紹。

因为所得之$Ni_{C.K.}$含有大量的H_2（制备催化剂时析出的），故有时可以仅依靠这部分H_2来实现加氢反应[52,53]。不需要加入氢，而由$Ni_{C.K.}$析出的H_2来使各种有机化合物加氢的可能性，其他的研究者[54,55,56]也曾指出过。这个方向的自然发展趋势就是：在碱的水溶液中，用未經碱浸蚀过的合金，靠合金被碱浸蚀时析出的氢来加氢的方法。在这样有些异乎寻常的反应条件下，有可能在較为緩和

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

的条件下，进行許多偶氮化合物及各种羰基化合物的加氢[14,57—59]。应当指出，結构Ⅰ的羰基化合物[14,57—59]在所述的还原情况下轉化为相应的烃，而通式为Ⅱ的酮則轉化成醇。

$C_6H_5—CO—R$ (R=H、烷基、芳基) Ⅰ

$C_6H_5—(CH_2)_x—CO—R$ (R=H、烷基) Ⅱ

在羰基化合物組成中还含有其他功能团的情况下，这些功能团，与羰基的还原无关，能与氢相作用。例如，曾发现可用氢取代与芳香环联系的卤原子、甲氧基及磺酰基[60]。苯系衍生物及萘系中磺酰基的脫去都进行得很順利。在个别情况下发现到产率不高，这是由于催化剂被反应过程中生成的亚硫酸盐或硫化物毒化之故。

"重氢化"的$Ni_{C.K.}$的应用，是这个方法特别有意义的发展，它可把重氢原子引进被加氢化合物的組成中。制备"重氢化"的$Ni_{C.K}$很簡单，用D_2O来处理普通的$Ni_{C.K.}$催化剂即可实现。

$Ni_{C.K.}$"重氢化"的方法及其应用的例子见于一系列文献中[61—63]，也可参看107頁。

在各种骨架催化剂中，仅$Ni_{C.K.}$有很詳尽的研究和介紹。

以下将介紹所有关于$Ni_{C.K.}$的資料，这对了解这种目前广泛应用的催化剂将是很有价值的。

Ni-Al合金及骨架鎳催化剂的結構

骨架催化剂的結构直到最近还沒有詳細地研究过。譬如，А.М.Рубинштейн[64]、以及Dupont及Piganiol[30]在x-射綫照象的研究基础上仅仅确定了这样一点，即其微粒大小在40—1000Å的区間变化，可是在Sabatier催化剂中Ni微粒大小是在400—1000Å的区間。

提出$Ni_{C.K.}$的Paul[65]及Raney[66]認为自組成为Ni_2Al_3的合金中除去Al原子后，因为Ni原子相互之間距离很远，或由于在用碱浸蝕过程中析出的吸附氢所引起的干扰，不可能由Ni原子形成晶格。同时Taylor及Weiss[67]确定当自合金中几乎除去全部Al时，Ni_2Al_3的三角对称沒有被破坏，而他們把用碱浸漬过的合金的催化性質归結为在晶格中有了空的点陣位置。Г.Г.Уразов、Л.М.Кеф-

ели及С.Л. Лельчук[68] 研究了骨架Cu-催化剂的結构，它是从組成为$CuAl_2$的合金中用碱浸蚀Al而制得的，研究表明，由于除去了Al原子，故剩下的Cu原子自四面体型重排成正立方型。作者假定在制取$Ni_{с.к.}$时，也应有类似的Ni原子的重排。但这一意见与上述Raney[66]的主张相矛盾，Fischer及Meyr的观点也与Raney的相似，他們認为，在組成为Ni_2Al_3的合金中，用碱浸濱以后，大部分Ni原子不在普通晶格位置上，而为間隔所分离。因此，Fischer及Meyer認为，$Ni_{с.к.}$的特殊催化作用是由原子价的未完全飽和所决定。

Л.М.Кефели及С.Л.Лельчук[69]借助于x-射綫照象测定出$Ni_{с.к.}$中Ni具有立方晶型，这照片是从置于水中的催化剂上攝取的，这就免除了催化剂的氧化及在其組成中引入氧化低鎳。这些研究表明用碱彻底浸濱合金而制得的催化剂是单相的，并且仅由残余組分原子之重排而重新形成的物质所組成，这种物质处于細致分散状态。Д.В.Сокольский[70]关于在$Ni_{с.к.}$中有Al存在的結論是不正确的。看来，这是因为用了碱浸濱不完全的催化剂研究的結果。

Ю.С.Терминасов及М.С.Белецкий[71]也得出了Л.М.Кефели及С.Л.Лельчук的結論，即关于在用碱浸濱Ni_2Al_3后剩下的Ni原子由六方晶系重排成立方晶系的可能性。

Н.Т.Севастьянов及Г.Д.Люберецкий[38]的研究数据也証实了$Ni_{с.к.}$中Ni的立方晶系，他們研究在封閉的賽璐珞毛細管中处于潮湿状态的細微粉末状的催化剂，这就使催化剂避免了与空气接触，这种接触不可避免地会引起氧化鎳的生成。

Г.Г.Уразов、Л.М.Кефели及С.А.Лельчук[68]研究了这样的問題：当从組成为Ni_2Al_3的合金中除去Al原子时，发生不发生晶格的改变，或者是否得到在原来有Al原子的地方带空隙的晶格，为解决这一問題采用了x-射綫研究方法。在所得数据的基础上，作者認为：a)$Ni_{с.к.}$由未被碱完全分解的Ni_2Al_3微粒組成，与其相联的有最細微的Ni微粒；b)当自Ni_2Al_3晶格中除去Al原子时，剩下的原子重排成Ni的面心晶格及c)用碱浸濱合金所得Ni微粒的大小在10^{-6}至10^{-7}厘米之間变化。Л.М.Кефели[68,69,72,73]在研究用碱选择性地浸蚀成分为Ni_2Al_3及$CuAl_2$合金后所得催化剂之結构时，测

得了同样大小之金属微粒。Кефели 所証明的在用碱从合金浸蝕Al时所生成的Ni或者相应的Cu 原子会重排成面心立方晶格(图 1)，与Raney 的意见相矛盾。在 Я.А.Петров、Л.М.Кефели及 С.Л.Лельчук[74] 的文章中关于用碱浸濱了的 Cu-催化剂也是同样大小的微粒(100—1000Å)。我們看到Jette、Phragman、Westgreen[75]曾在更早以前就研究过$CuAl_2$合金的結构。Bradly及Taylor[76]确定了Ni_2Al_3的結构是属于三角晶系的；晶胞中含有 2个Ni原子及 3 个Al原子。

А.Б.Шехтер[77] 应用了电子-显微鏡的方法来研究催化剂的結构，催化剂是自Al与 Ni 及 Cu的合金中用碱浸除 Al 而制得的。在照片上可清楚地看到孔隙結构及边緣的細小損伤，这表示制剂的微孔性，因而可以作出結論，即孔隙大小的数量級是 500—1000Å，并且所得之催化剂不具有完整的結晶性。

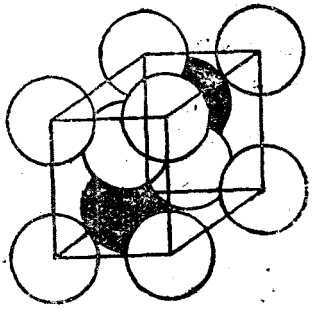

图1 Ni_2Al_3晶胞的立体模型

在分析合金的晶态时，考虑到空間因素的意义是有益的。这个概念是这样的：仅有原子直径相差不超过 10—15% 的那些金属才能形成固体溶液的連續体系。如果空間因素相宜，則在化合物中形成取代晶格，否則形成間隙晶格 (Решетка внедрения)。在骨架催化剂的情况下，通常由于用碱处理时个别原子的远离，而使合金的結晶格子变形、膨胀。这时便得到所謂的"缺陷晶格"。在用碱处理 Ni-Al合金的情况下也形成这样的晶格。例如，Ni_2Al_3的δ-結构可能变成γ-結构。当合金中含 59.2%到 80%Ni时，可能自立方面心的結构轉变为三角的結构。最活泼的是立方晶形的Ni[79,80]。

А.М.Рубинштейн[64] 也研究过骨架Ni-及 Cu-催化剂 的晶格結构。

Ni-Al 失去其磁鉄性而变为順磁性时的居里点，与純Ni 之居里点很少差别。

在本节結尾时举出 Ni-Al合金通性的一些数据是适当的，这些数据对所研究的个别情况可能也是有意义的。

例如，Wöhler及Michel[81]还在1860年就从含有丰富 Al的Ni-Al合金中析出一种含26.62%Ni的化合物，他們把这一化合物的組成写成NiAl。后来Gwyer[82]沒有証实这一化合物的存在。但是显微鏡分析的結果，已确定了在842°及1132°时轉熔作用所形成的中間相（$NiAl_3$含Ni 42.04%和$NiAl_2$含Ni 52.11%）的組成。后来許多作者研究Ni-Al系状态图，确定了存在两种Ni 和 Al的化合物：NiAl及Ni_3Al[83]，其中第一个是体心立方結构[84]，而第二个是面心立方[85]。Л.Н.Тусева及Б.С.Макаров[86]确定了含 60—66.6%（原子的）Ni的合金，在1340 °C淬了火的状态下是单相的，并为正方晶系結构。这些合金在退火状态下的 X-射綫分析指明有两相 $\beta+\alpha$存在，这与状态图相符。

順便指出，其他研究者[87]研究了与上述相似的Ni与Si的化合物，这就是Ni_2Si、Ni_3Si_2、NiSi 及 Ni_3Si。Brunk[88]研究了含Ni約14%的合金，在用 3 %HCl处理后，得到了透明的針状沉淀，含有42.04%Ni，其組成为$NiAl_3$。X射綫研究合金$NiAl_3$的結构表明，直至所含Al 的95%除去后，結构仍保持不变，此后晶格压縮，并轉变为普通的Ni[87]的晶格。同一批作者曾确定了，晶形会大大影响催化剂的活性。Campbell及Weiss[90]确定，含7.97%Ni 的合金是由一晶体网組成，分布于多Al的基本物质中。含 2.12% 及 3.14%Ni的合金，晶体的含量相当少。晶体組成沒有測定。

Broniewski[91] 曾測定了Ni-Al（含Ni自0.45% 至 85—100%）合金的导电率、电阻的温度系数及电化学势。作者得出結論：在固态Al中仅溶解很少量的Ni。

Ni在Al中的溶解度于640°时約0.05%，于600°时約 0.028%，而当500°时約0.006%[92]。当 560° 时它等于 0.01—0.02%[93]。О.С.Иванов[94]及И.И.Корнилов[95]也研究了Ni在Al中的固体溶液。在25°及 550° 測定了 Ni-Al 合金的磁感受性。根据文献数据[96]，成分为NiAl的化合物，有象CsCl一样的立方結构。Л.Н.Гусев[97]也得到了类似的結果。二元合金另一些性质的描述可参

考已出版的专論*。

合金的制备

当把Al和其他金属熔融时析出大量的热，因此应該用下列簡单的方法来制备合金：将Al熔融并在900°—1200°时保持一段时間，以便完全除去其中所含的气体及盐类。然后投入Ni，此时溫度升高到1900°。文献上报导过[72]：当高溫时可能发生合金的再結晶过程。

应当指出，除上述直接熔融金属的方法外，还可以用鋁热法自重金属的氧化物制备合金。但文献中很少报导关于用后一方法所制得合金的质量。

在各种类型的炉子中，适用于制备合金的。特别要介紹高頻率电炉，它保証了合金的自动攪拌并能使制得的催化剂有最高活性[98]。正确选择合金冷却的条件也是很重要的，因溫度会影响到合金的显微組織。只有在緩慢冷却的过程中，合金才能形成完全建好晶格的規則系統。若合金冷却的太快，会产生很大的內部张力，从显微結构着眼，将使催化剂的晶格不完全。上述不同状态的合金，其催化活性不可能沒有差别，虽然这是完全显而易见的，但在文献中实际上并沒有闡明这个問題。比如，在Raney最后的一篇著作里，看来是为了得到結构破坏的状态，曾建議把作为催化剂的金属預先氧化，然后用它与其他金属熔融，随后把其他金属从合金[99]中除去。Н.В.Венгерова及Е.А.Гасгева[100]也研究了这些問題，他們使用一系列的Ni合金进行植物油的加氢。实驗証明，細微顆粒的催化剂具有最大的活性。А.С.Султанов及О.Е.Леваневский[101]也曾肯定过这一点。

合金的成分也有极大影响。Raney認为，实际上适用的合金可以含10%至85%的Ni及相应地15%至90%的Al。大概，这些数据仅是部分的正确。例如，根据文献数据[30]，可以得出結論：即仅当Ni含量在18—67%之間的合金，才能制出活泼的催化剂；当

* М.Хансен，二元合金的結构，第一卷，苏联冶金出版社，1941。

Ni含量超过 67%时，用碱分解合金便会遇到困难。根据 А.С. Султанов及О.Е.Леваневский 的数据，制备 Nic.к. 最好的合金，是含有35%Ni，并加有Fe助剂的合金。他是以葡萄糖加氢来研究催化剂的活性的。自Ni含量小于35%的合金制得的催化剂，不仅效力差，而且活性很快的降低[101, 102]。Ni-Si 合金也有类似情况，不过在用碱分解时有更大困难。Cu-Al 合金的情况也完全一样。从以上所述可以得出結論，即实际上最适用的合金应含有30—50%的活泼金属。但也有这样的意见[103]，即最活泼的合金是含有19.2—19.8%的Ni。

Я.Б.Зельдович[104]曾研究过活化热及其与扩散的关系。

合金的粉碎

为了进一步加工合金方便起见，必须加以粉碎。合金在粉碎时的难易不同，在很大程度上取决于其成分。比如，含50%Ni及50%Al的合金，性脆而易于粉碎。随着Al合量的增加，合金变得非常坚硬，甚至将其碎为大块也有困难。为了制备小颗粒的合金，可以在鏇床上鏇成碎片。根据一些报导[105]，自大块合金制得的催化剂，能长久保持其活性，因此，适宜于在液相或气相中长时間加氢的情况下使用（见Бar催化剂）。

合金的分解及活泼金屬的制备

为了制备催化剂，将合金用苛性鈉处理；这时Al被溶解。所用苛性鈉溶液的浓度通常約为20%。在最初阶段，分解伴随着H_2及大量热的释出，因此，需要从外部加以冷却。为了自合金中把Al完全除去，需要在过程的最后阶段加热。用碱浸漬的方法，影响到所得催化剂的活性。通常是将粉碎了的合金在100—130°，以足够溶解生成的鋁酸鈉[106]的苛性鈉溶液处理。当H_2的析出刚停止或减緩时，将溶液傾出，再加入新鮮的碱溶液。然后小心地用水将催化剂洗滌至中性。由于催化剂在干燥状态下易燃，故应将其保存在水里，或保存在无水乙醇中，或保存在其他惰性有机溶液[26]中。要想彻底除去微量的碱是非常困难的。按Аивгу[107]的意见，微量的

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com