

Kazimierz Zagórski, Marian Wnuk

ELEKTROCHEMICZNE POMIARY WSPÓLCZYNNIKÓW DYFUZJI  
WODORU W Fe-, Co- i Ni-RANEYA

*Referował K. Zagórski 27 XI 1973*

Pomiar współczynników dyfuzji wodoru w metalach jest obecnie przedmiotem licznych badań. Zainteresowanie tym problemem związane jest z istotnym wpływem wodoru na własności wytrzymałościowe metali oraz sposobami oczyszczania tego gazu za pomocą dyfuzji przez membrany metaliczne. Z drugiej strony dyfuzja wodoru w katalizatorach metalicznych gra dużą rolę w reakcjach uwodorniania.

K. Zagórski [3, 2] badając kinetykę uwodorniania związków organicznych na niklu Raneya opracował oryginalną metodę elektrochemiczną pomiaru współczynnika dyfuzji wodoru w tym katalizatorze.

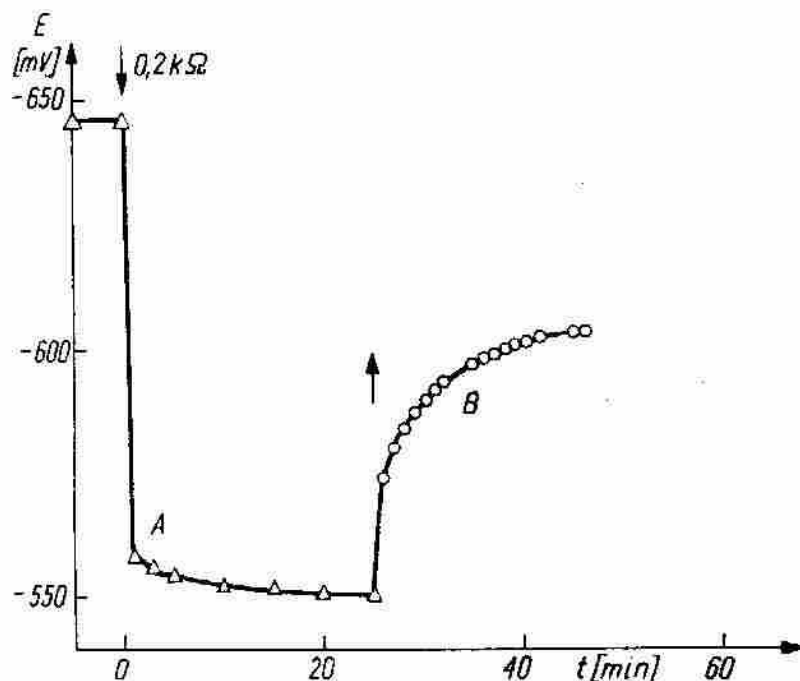
Niniejsza praca ma na celu przedstawienie wyników pomiarów współczynników w kobalcie i żelazie Raneya.

METODYKA POMIARÓW

W pomiarach posłużono się aparaturą opisaną w wyżej wspomnianych pracach [3, 2]. Zasada pomiaru opiera się na następującym rozumowaniu. Świeżo aktywowany katalizator Raneya ma wodór wbudowany w sieć krystaliczną, a potencjał elektrody zbudowanej z takiego metalu jest w pewnych warunkach proporcjonalny do aktywności wodoru na powierzchni krystalitów. Gdy z powierzchni takiej elektrody usunie się za pomocą polaryzacji anodowej część wodoru, wówczas objawia się to spadkiem jej ujemnego potencjału; po przerwaniu polaryzacji ujemny potencjał elektrody wzrasta wskutek napływającego wodoru z głębi krystalitów. Szybkość wzrostu tego potencjału jest proporcjonalna do szybkości dyfuzji wodoru, co jest podstawą pomiaru.

## WYNIKI I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyjściowy potencjał elektrody z niklem lub kobaltem Raneya, zanurzonej w odpowiedzonym buforze, był zbliżony do odwracalnego potencjału elektrody wodorowej. Taką magnetyczną elektrodę z Ni- lub Co-Raneya można traktować jako elektrodę wodorową „z własnym wodorem”. Natomiast elektroda z Fe-Raneya wykazywała potencjał o około 100 mV bardziej ujemny niż potencjał z Ni- lub Co-Raneya.



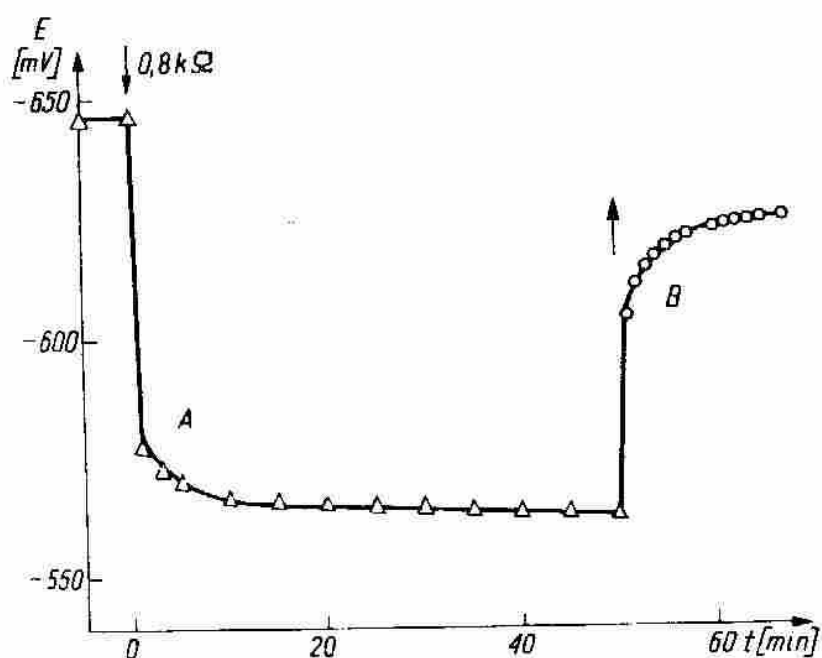
Rys. 1. Krzywa zmian potencjału Ni-Raneya

Rysunki 1, 2 i 3 przedstawiają typowe krzywe zmian potencjału danego katalizatora Raneya podczas polaryzacji anodowej (część A krzywej) oraz podczas dyfuzji wodoru (część B krzywej).

Jak widać na rysunkach, po odłączeniu zwierającego oporu potencjał elektrody wykazywał wzrost, który mógł pochodzić jedynie od wodoru

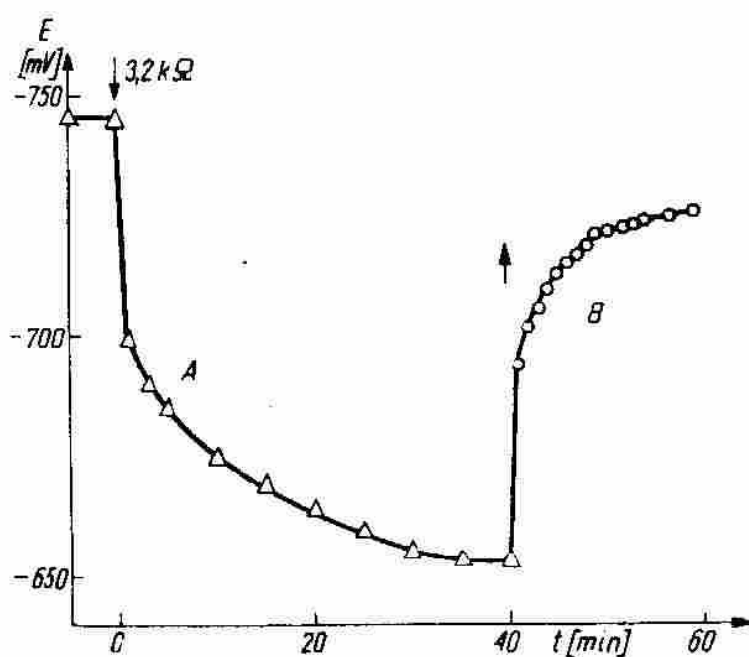
Tabela 1. Zapisy zmian potencjału elektrody z Ni-Raneya po odłączeniu zwierającego oporu 0,2 kΩ oraz etapy obliczeń

$t$	mV	$\sim y_t$	$t+10$	mV	$\sim y_{t+10}$	$y_{t+10} - y_t$	$\lg(y_{t+10} - y_t)$
0	550,5	3553	10	597	3954	401	2,6031
2	580	3802	12	598,8	3970	168	2,2253
3	584	3837	13	599,6	3977	140	2,1584
4	587	3864	14	600,3	3984	120	2,0792
5	589,3	3884	15	601	3990	106	2,0253
6	591,3	3902	16	601,8	3997	95	1,9777



Rys. 2. Krzywa zmian potencjału Co-Raney

dyfundującego z głębi krystalitów badanych katalizatorów. Z otrzymanych w ten sposób wyników pomiarów obliczono wartości współczynników dyfuzji wodoru. Przy obliczeniach korzystano z metody wyznaczania współczynnika szybkości reakcji I rzędu podanej przez Guggenheima [1, 2].



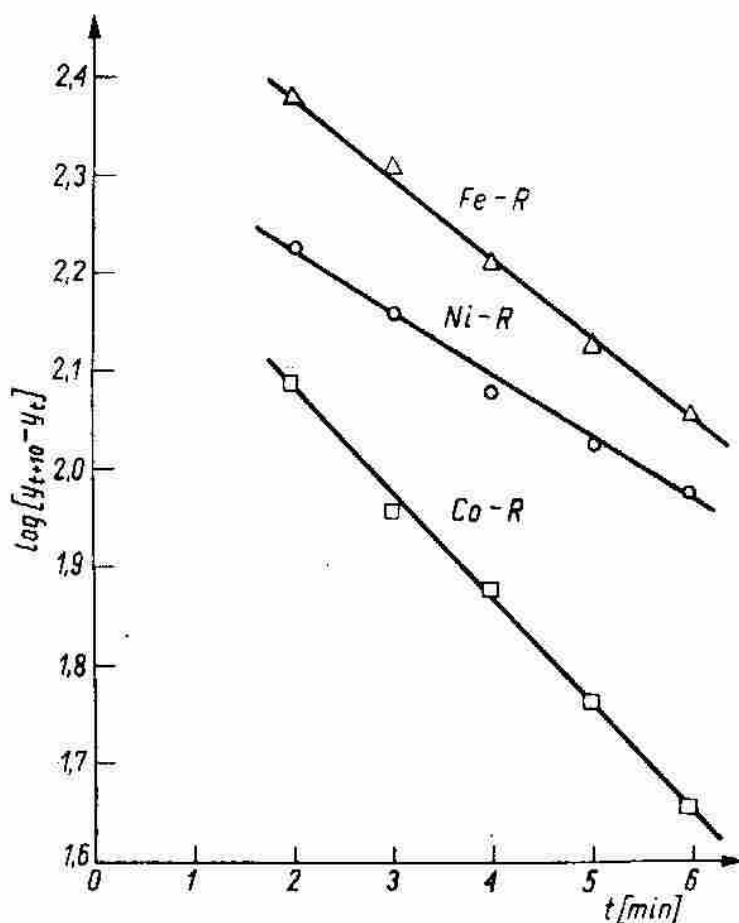
Rys. 3. Krzywa zmian potencjału Fe-Raney

Tabela 2. Zapisy zmian potencjału elektrody z Co-Raneya po odłączeniu zwierającego oporu  $0,8 \text{ k}\Omega$  oraz etapy obliczeń

$t$	mV	$\sim y_t$	$t + 10$	mV	$\sim y_{t+10}$	$y_{t+10} - y_t$	$\lg(y_{t+10} - y_t)$
0	563	3656	10	622	4188	532	2,7259
2	610,3	4077	12	623,2	4200	123	2,0899
3	614	4112	13	623,4	4202	90	1,9542
4	616	4130	14	623,7	4205	75	1,3751
5	618	4150	15	624	4208	58	1,7634
6	619,5	4164	16	624,2	4209	45	1,6532

W tabelach 1, 2 i 3 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane z doświadczeń odpowiadających wykresom na rys. 1, 2 i 3.

W kolumnach 2 i 5 podano wartości napięć odczytane wprost z miliwoltomierza. W kolumnach 3 i 6 podano wartości  $N_{\log} E$  proporcjonalne do aktywności elektronów. Obliczone w ten sposób logarytmny różnic aktywności wodoru w stosunku do czasu przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Krzywe zależności  $\log(y_{t+10} - y_t)$  od czasu dla Ni-, Co- i Fe-Raneya

Tabela 3. Zapisy zmian potencjału elektrody z Fe-Raneyą po odłączeniu zawierającego oporu 3,2 k $\Omega$  oraz etapy obliczeń

t	mV	$\sim y_t$	t+10	mV	$\sim y_{t+10}$	$y_{t+10} - y_t$	$\lg(y_{t+10} - y_t)$
0	653	4498	10	720,5	5254	756	2,8785
2	701,3	5027	12	721,5	5266	239	2,3784
3	705	5070	13	722	5272	202	2,3054
4	709	5117	14	722,5	5278	161	2,2068
5	712	5152	15	723	5285	133	2,1239
6	714	5176	16	723,5	5290	114	2,0569
7	716	5200	17	724	5296	96	1,9823
8	718	5224	18	724,5	5302	78	1,8921

W tabeli 4 zestawiono obliczone współczynniki szybkości dyfuzji wodoru w przebadanych katalizatorach Raneyą.

Tabela 4. Zestawienie współczynników szybkości dyfuzji wodoru w Ni-, Co- i Fe-Raneyą

Katalizator	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )
Ni-Raneyą	0,0712
Co-Raneyą	0,1257
Fe-Raneyą	0,0977

#### WNIOSKI

Wydaje się, że zastosowana metoda pomiaru współczynników dyfuzji wodoru jest metodą stosunkowo prostą, posługującą się metalem sproszkowanym. Metoda ta ogranicza się do metali ferromagnetycznych.

Wyniki uzyskane dla katalizatorów Raneyą mogą być wykorzystane również do badań kinetyki reakcji uwodorniania.

#### LITERATURA

1. Guggenheim E. A.: Phil. Mag. 7, 2, 538, 1926.
2. Zagórski K.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XVIII, 3, 1, 1964.
3. Zagórski K.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XVII, 13, 159, 1962.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА  
В Fe-, Co- И Ni-РАНЕЯ

Резюме

Провели потенциодинамические измерения коэффициентов диффузии водорода в ферромагнитных катализаторах Ранея при помощи магнитного электрода. Полученные значения могут быть использованы в исследованиях кинетики реакции гидрогенизации.

ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS OF THE HYDROGEN DIFFUSION  
COEFFICIENTS OF RANEY'S Fe-, Co- AND Ni-CATALYSTS

Summary

Potentiodynamic measurements have been carried out determining the hydrogen diffusion coefficients of ferromagnetic Raney catalysts by means of a magnetic electrode. The obtained values may be used in the study of the kinetics of hydrogenation reactions.

*Zespół Chemii Technicznej  
Wyższej Szkoły Inżynierskiej  
w Lublinie*