

BADANIA NAD STRUKTURĄ KONTAKTÓW $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ O MAŁEJ ZAWARTOŚCI NIKLU

Włodzimierz TRZEBIATOWSKI i Władysław ROMANOWSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej I Politechniki, Wrocław
Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk, Wrocław*

Zbadano wpływ procesu redukcji wodorem na strukturę i aktywność kontaktów niklowych zawierających 2—20% niklu osadzonych na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posługiwano się do tego celu pomiarami magnetyzacji, które pozwalają ustalić pewne wnioski o stopniu rozdrobnienia metalicznego składnika kontaktu.

Изучено влияние степени восстановления водородом на структуру и активность никелевых контактов содержащих 2—20 вес. % никеля осажденного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Применяя измерения намагниченности контактов получены некоторые сведения по дисперсности металлического компонента.

The influence of the progressive hydrogen reduction on the structure and activity of nickel catalysts with 2—20% nickel content supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was investigated. For this purpose measurements of the magnetization of the catalysts were performed, giving certain information on the dispersion of the metallic component.

Kontakty niklowe są przedmiotem licznych badań fizykochemicznych i strukturalnych. Zawierają one z reguły powyżej 20% niklu, jakkolwiek także i przy niższych zawartościach metalu odznaczają się znaczną aktywnością katalityczną. Wiadomo, że podobne kontakty otrzymywane z reguły przez redukcję wodorem tlenków i wodorotlenków niklu zawierają oprócz metalu także tlenek niklu, który w tych warunkach opiera się skutecznie procesowi redukcji. Do rozróżnienia składnika metalicznego od jego tlenku nadaje się szczególnie dobrze metoda pomiarów magnetyzacji, bowiem ferromagnetyczny nikiel daje zupełnie inne rzędy magnesowania niż paramagnetyczny tlenek niklu (II). Z tego względu metoda ta znalazła w niniejszej pracy, mającej na celu określenie struktury i aktywności podobnych kontaktów, szerokie zastosowanie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Nośnikiem dla niklu był tlenek glinu, który otrzymywano metodą opisaną poprzednio¹⁾ i który zidentyfikowano rentgenograficznie jako $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z małą ilością monohydratu tlenku glinu. Miał on niezależną od natężenia pola podatność magnetyczną, wynoszącą dla poszczególnych próbek od $-0,35$ do $-0,37 \cdot 10^{-6}$ w temp. 20°C , co wskazywało na brak szkodliwych zanieczyszczeń ferromagnetycznych. Analiza spektralna preparatu wykazała minimalne ilości zanieczyszczeń, a mianowicie poniżej $0,01\%$ SiO_2 , do kilkuset setnych $\%$ MgO , co najwyżej $0,01\%$ Fe , poniżej $0,001\%$ NiO , Ga_2O_3 i PbO . Powierzchnia właściwa, zmierzona metodą BET (Bruna u e r a, Emmetta i Teller a) z użyciem azotu jako gazu adsorbowanego w temperaturze ciekłego azotu wynosiła $360 \text{ m}^2/\text{g}$.

W celu otrzymywania kontaktów zawierających 2% , 5% , 10% lub 20% niklu, wsypywano odważoną ilość nośnika ($3,920$, $3,800$, $3,600$ lub $3,200 \text{ g}$) w postaci bardzo drobnego proszku do ok. 120 ml roztworu azotanu niklu zawierającego $0,080$, $0,200$, $0,400$ lub $0,800 \text{ g}$ niklu. Roztwór azotanu niklu przygotowywano uprzednio przez rozpuszczenie węglanu niklu (II) (Merck purris.) w kwasie azotowym p.a., krystalizację i ponowne rozpuszczenie otrzymanych kryształów azotanu. Zawartość niklu w tym wyjściowym roztworze oznaczano elektrolitycznie.

Zawieszinę nośnika w roztworze azotanu niklawego doprowadzano do wrzenia i strącano wodorotlenek niklawy mianowanym roztworem wodorotlenku potasowego, który dodawano kroplami do odczynu słabo alkalicznego intensywnie przy tym mieszając. Po odstaniu sączono i pozostałość wielokrotnie przemywano ciepłą wodą, następnie suszono i rozdrabniano. Po wyodrębnieniu frakcji ziarenek o średnicy $0,45\text{--}0,70 \text{ mm}$ surowy kontakt poddawano redukcji, prowadząc ją w temp. 300° , 400° i 350°C w ciągu 2 , 4 i 6 godz. w strumieniu oczyszczonego wodoru elektrolitycznego przy szybkości przepływu 6 l/godz. Redukowane porcje kontaktu miały każdorazowo tę samą objętość — $1,5 \text{ ml}$ (ciężar usypowy $0,33$ do $0,37$). Po ukończeniu redukcji studzono piecyk do temp. 155°C , którą odtąd utrzymywano w granicach $\pm 3^\circ$, po czym oznaczano aktywność kontaktu w tym samym urządzeniu. Określano ją za pomocą reakcji uwodornienia benzenu do cykloheksanu. W tym celu przepuszczano wodór przez płuczkę z benzenem, utrzymywaną za pomocą termostatu w temp. $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$, a następnie powstałą mieszaninę nad ogrzany kontakt. Produkty reakcji wyrażano w temp. 0° i badano refraktometrycznie w celu określenia stopnia przereagowania benzenu. Za podstawę służyła ustalona uprzednio krzywa cechowania podająca zależność współczynnika załamania w $20,0^\circ\text{C}$ od procentowej zawartości cykloheksanu.

Po ukończeniu reakcji, którą prowadzono zwykle przez okres 1 godz. studzono piecyk i przesypywano kontakt w strumieniu wodoru do trzech próbek, połączonych szlifami z rurą reakcyjną. Z tak przygotowanych próbek jedną, przeznaczoną do pomiarów magnetyzacji, odtapiano, dwie zaś pozostałe w atmosferze wodoru przenoszono do aparatury próżniowej, gdzie poddawano je odgazowaniu w wysokiej próżni w ciągu 8 godz. w temp. $170\text{--}180^\circ\text{C}$. Po odgazowaniu odtapiano te próbki pod próżnią.

W ten sposób z każdorazowo redukowanej porcji kontaktu jedną próbkę odgazowaną i jedną nieodgazowaną badano magnetycznie. Trzecią próbkę (odgazowaną) rozpuszczano w kwasie siarkowym i mierzono objętość wydzielonego wodoru w specjalnie do tego celu skonstruowanym aparacie szklanym, zaopatrzonym w mikrobiuretę. Z objętości wydzielonego wodoru obliczono następnie ilość wolnego niklu

w próbce. Masę każdej próbki otrzymano z różnicy ciężarów wspomnianych wyżej próbek przed i po napełnieniu ich próbkami kontaktu.

Pomiary magnetyzacji wykonywano metodą Faradaya w urządzeniu opisanym uprzednio²⁾. Do pomiarów gradientu $\delta H/\delta x$ i natężenia pola używano jako substancji wzorcowych stałej soli Mohra $\left(\chi_s = \frac{9500}{T+1} \cdot 10^{-6}\right)$ i roztworu wodnego NiCl₂ o podatności magnetycznej równej $7,13 \cdot 10^{-6}$. Pomiary magnetyzacji wykonywano w temperaturze ok. 20°C przy natężeniach pola od 1000 do 6500 oe.

WYNIKI POMIARÓW

Niedawno Heukelom, Broeder i van Reijen³⁾ stwierdzili, że magnetyzacja nasycenia katalizatorów niklowych σ_∞ jest proporcjonalna do zawartości wolnego metalu i wskutek tego pomiar magnetyzacji umożliwia określenie tej zawartości; procent wagowy metalu ferromagnetycznego wynosi $f = \frac{\sigma_\infty \text{ kontaktu}}{\sigma_\infty \text{ niklu czystego}} \cdot 100$. Ma to istotne znaczenie dla charakterystyki kontaktu, który znajduje się zazwyczaj w stanie tylko częściowo zredukowanym. Wpływ diamagnetycznego nośnika i paramagnetycznego tlenku metalu na wartość σ kontaktu można w tym przypadku zaniedbać bez popełnienia większego błędu, co można wykazać szczegółowym rachunkiem.

Jednak ferromagnetyki w postaci bardzo rozdrobnionej wykazują w porównaniu z ferromagnetykami litymi, grubokrystalicznymi anomalny przebieg krzywej magnetyzacji. Krzywa ta dąży do nasycenia o wiele wolniej niż krzywa dla ferromagnetyków grubokrystalicznych, co powoduje, że nawet w bardzo silnych polach nie udaje się osiągnąć nasycenia. Heukelom i współpracownicy podali empiryczną zależność magnetyzacji kontaktu Ni/SiO₂ od natężenia pola:

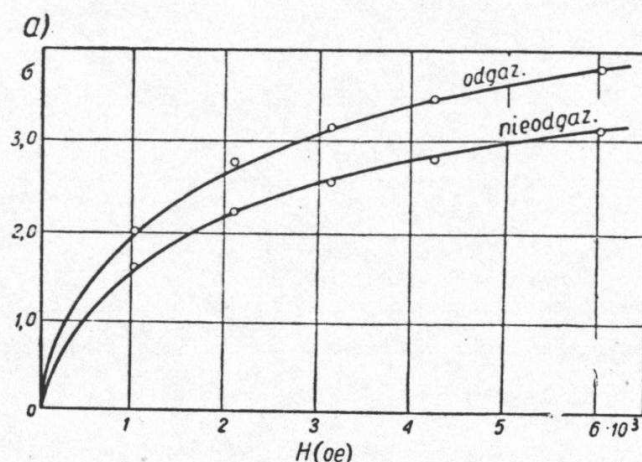
$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{(\alpha H)^{0,9}}{1 + (\alpha H)^{0,9}} \quad (1)$$

gdzie σ oznacza magnetyzację właściwą kontaktu w polu o natężeniu H , σ_∞ — magnetyzację nasycenia, α — pewną stałą. Wzór ten można również przedstawić w postaci:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_\infty} + \frac{1}{\sigma_\infty (\alpha H)^{0,9}} \quad (2)$$

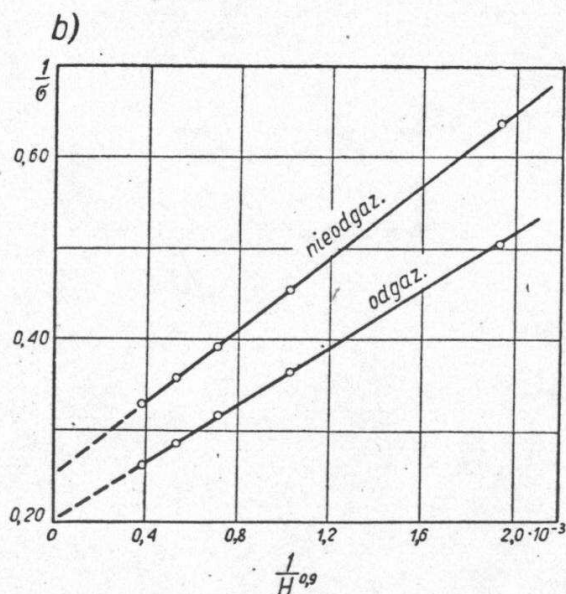
Sporządziwszy zatem wykres zależności $\frac{1}{\sigma}$ od $\frac{1}{H^{0,9}}$ można, ekstrapolując daną prostą do $\frac{1}{H^{0,9}} = 0$ ($H = \infty$), otrzymać wartość $1/\sigma_\infty$ dla kontaktu. Wartość σ_∞ w 20° dla Ni czystego przyjęto wg Weissa i Forrera za równą 54,5.

Obliczone na podstawie tak otrzymanych wartości σ_{∞} zawartości metalicznego niklu w próbkach kontaktów porównano z wynikami oznaczeń metodą chemiczną. Jak wskazuje przedstawiona poniżej tablica 1 różnice pomiędzy tymi oznaczeniami w niewielu tylko przypadkach przekraczają



Rys. 1a — Krzywa magnetyzacji kontaktu o zawartości 10% Ni całk.

10% a w większości wynoszą kilka %. Zgodność tych wyników należy więc uznać za dobrą zważywszy, że wszystkie te oznaczenia wymagają kilku operacji (dwukrotne ważenie, pomiar magnetyzacji lub dwukrotne



Rys. 1b — Ekstrapolacja w układzie $\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{H^{0.9}}$ w celu otrzymania wartości σ (dla tej samej próbki)

ważenie, pomiar objętości, ciśnienia i temperatury), z których każda może być obarczona pewnym błędem. Oprócz tego zachodzi możliwość wystąpienia niewielkich różnic w zawartości niklu w poszczególnych próbkach kontaktów odbieranych z tej samej partii.

Poniżej podajemy również przykładowo wykres przedstawiający krzywą magnetyzacji kontaktu o zawartości 10% Ni całkowitego, oraz sposób graficznej ekstrapolacji w celu otrzymania wartości σ_{∞} .

Pomiary magnetyzacji wykonywano dla próbek odgazowanych i nieodgazowanych kontaktu, luźno usypanych, zatopionych w szklanych fiolkach. Nieodgazowane próbki kontaktów niklowych, jak to po raz pierwszy zauważył Selwood⁴⁾, wykazują magnetyzację niższą niż kontakty odgazowane o tym samym składzie, zaadsorbowany bowiem

Tablica 1

Zawartość wolnego Ni w kontaktach na podstawie oznaczeń magnetyzacji i oznaczeń chemicznych

Nr prób.	% Ni całk.	Czas i temp. redukcji	Kontakt odgaz. σ_{∞}	Kontakt nieodgazow. σ_{∞}	$\frac{\sigma_{\infty} \text{ kont} \cdot 100}{\sigma_{\infty} \text{ met. cz.}}$	% Ni metal. oznaczenie chemiczne
1	2,0	6h 400°	0,50	0,48	0,92	0,7
2	2,0	12h 400°	0,43	0,41	0,80	—
3	5,0	6h 400°	1,58	1,43	2,90	—
4	5,0	6h 400°	1,67	1,67	3,07	3,0
5	10,0	6h 400°	4,45	3,92	8,17	7,45
6	10,0	6h 400°	4,95	4,00	9,10	10,0
7	10,0	6h 400°	4,22	—	7,75	8,2
8	10,0	6h 480°	5,26	4,68	9,65	9,95
9	10,0	6h 350°	3,92	3,39	7,20	5,4
10	10,0	6h 350°	3,23	2,70	5,9	4,8
11	10,0	6h 350°	3,70	3,17	6,8	5,95
12	10,0	4h 350°	3,51	3,03	6,45	5,1
13	10,0	2h 350°	2,06	1,90	3,8	4,7
14	10,0	2h 350°	2,90	2,20	5,3	5,05
15	10,0	2h 350°	3,51	2,67	6,45	5,70
16	10,0	2h 400°	2,32	—	4,27	3,7
17	10,0	2h 400°	—	3,70	6,8*	7,25
18	10,0	4h 400°	4,08	3,58	7,5	6,75
19	10,0	6h 300°	1,59	1,45	2,90	2,9
20	10,0	4h 300°	1,21	—	2,26	2,85
21	10,0	2h 300°	1,00	1,10	1,80	2,25
22	20,0	6h 400°	8,48	7,40	15,5	15,3
23	20,0	6h 400°	8,06	6,66	14,8	16,0
24	20,0	4h 400°	8,62	8,62	15,8	14,7
25	20,0	2h 400°	8,94	7,35	16,4	14,3
26	20,0	2h 400°	9,62	9,10	17,6	15,6
27	20,0	6h 400°	8,00	—	14,7	14,3
28	20,0	4h 400°	7,15	—	13,1	13,7
29	20,0	6h 350°	6,67	5,55	12,3	12,1
30	20,0	4h 350°	7,04	6,33	12,9	11,95
31	20,0	2h 350°	7,15	—	13,1	12,9
32	20,0	6h 300°	5,00	4,80	9,18	9,4
33	20,0	4h 300°	5,15	5,00	9,45	9,70
34	20,0	2h 300°	4,70	4,47	8,60	8,3

* Obliczone z σ_{∞} kontaktu nie odgazowanego.

wodór obniża magnetyzację niklu, znajdującego się w stanie wysokiej dyspersji. Autor powyższy stwierdził przy tym również, że adsorpcja benzenu nie wpływa w sposób widoczny na magnetyzację kontaktu. W pracy niniejszej również stwierdzono ten fakt, przy czym, jak widać z tabl. 1 obni-

zenie magnetyzacji wskutek obecności zaadsorbowanego wodoru obniża zwykle otrzymaną z ekstrapolacji wartość σ .

Z przebiegu krzywych magnetyzacji kontaktów niklowych można również, jak to wspomniano na wstępie, wyciągnąć pewne wnioski ilościowe o stopniu dyspersji metalu na nośniku. W cytowanej pracy Heukeloma i współpr.³⁾ zauważono, że krzywą magnetyzacji kontaktu Ni/SiO₂-żel można z pewnym przybliżeniem zastąpić prostą, wynikającą z uproszczonego wzoru Langevina dla paramagnetyków:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{kT} \quad (3)$$

gdzie μ — moment magnetyczny pojedynczego kryształu niklu metalicznego stanowiącego w całości jedną domenę magnetyzacji.

Przybliżenie to znajduje uzasadnienie w fakcie, że wpływ pola magnetycznego na bardzo małe cząstki ferromagnetyka przypomina wpływ pola magnetycznego na paramagnetyczne drobiny lub jony. Bardzo małe (rzędu wielkości 10^{-7} cm) cząstki ferromagnetyka ulegają bowiem również pobudzeniu termicznemu, co do pewnego stopnia znosi orientujące działanie pola. Ten wpływ będzie tym większy, im mniejsza jest cząstka ferromagnetyka, stąd też przy niskim natężeniu pola ulegają orientacji tylko największe cząstki, następnie — w miarę zwiększania natężenia pola — będą się orientowały zgodnie z kierunkiem linii sił pola cząstki coraz to mniejsze. Orientację całkowitą można w tym przypadku osiągnąć dopiero w polach bardzo silnych, praktycznie nieosiągalnych. Stąd wynika konieczność ekstrapolacji krzywej namagnesowania do pól nieskończenie wielkich.

Jednak w naszych badaniach pomiary magnetyzacji przeprowadzono w polach stosunkowo silnych (1000—6500 oe), zarówno ze względu na niewielkie efekty w polach słabszych, jak i dla zwiększenia dokładności ekstrapolacji do H_{∞} . W tych warunkach przybliżenie (3) jest zbyt niedokładne. Dlatego obliczenie μ oparto na nowej zasadzie, która przedstawia się jak następuje.

Funkcję Langevina

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \operatorname{ctgh} \frac{\mu H}{kT} = \frac{kT}{\mu H} \quad (4)$$

można dla $\frac{\mu H}{kT} < \pi$ rozłożyć na szereg potęgowy:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\mu H}{3kT} - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^3 + \frac{2}{945} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^5 - \frac{1}{4125} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^7 + \dots \quad (5)$$

Przy $\frac{\mu H}{kT} < 1$ popełnia się tylko nieznaczny błąd opuszczając dalsze poza pierwszym człony potęgowe, w wyniku czego otrzymuje się zależność (3).

Nie można natomiast bez popełnienia dużego błędu opuścić tych wyrażeń w przypadku, gdy $\frac{\mu H}{kT} > 1$. Oceniając z pierwszego przybliżenia wielkość $\frac{\mu H}{kT}$ przekonaliśmy się, że w naszym przypadku wartość $\frac{\mu H}{kT}$ jest najczęściej większa od jedności. W celu otrzymania wartości μ trzeba więc aproksymować krzywe magnetyzacji za pomocą pełnej funkcji Langevina. W obliczeniu jej nasunęła się ta trudność, że μ było wielkością szukaną, a znanymi σ/σ_∞ , H i T . Przy danych tych rozwiązanie wprost równań (4) lub (5) ze względu na μ jest niemożliwe. Dlatego do znalezienia wartości μ posłużyliśmy się metodą kolejnych przybliżeń. W tym celu wstawiano znane dla określonych punktów krzywej magnetyzacji wartości σ/σ_∞ do równania:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \operatorname{ctgh} \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H}$$

przy czym za wartość argumentu ctgh podstawiono najpierw jako zerowe przybliżenie wartość $\frac{\mu H}{kT} \approx 3 \frac{\sigma}{\sigma_\infty}$ (patrz równanie (3)), μ zaś w wyrażeniu $\frac{kT}{\mu H}$ traktowano jako niewiadomą. Po obliczeniu μ z tego równania wstawiano otrzymaną wartość znów do funkcji $\operatorname{ctgh} \frac{\mu H}{kT}$, a μ w wyrażeniu $\frac{kT}{\mu H}$ znów traktowano jako niewiadomą. Powtarzając szereg razy tę operację otrzymywano coraz to mniej różniące się między sobą kolejne wartości μ . Ostatecznie otrzymane wartości μ tak mało różniły się od siebie, że mogły już być uważane za dokładne. Poniżej przytaczamy przykład obliczeń dla krzywej magnetyzacji kontaktu o zawartości 20% Ni całkowitego (14% Ni metalicznego), przy czym za podstawę obliczeń wzięto wartość σ/σ_∞ odpowiadającą natężeniu pola magnetycznego $H = 1050$ oe.

Przykład obliczenia:

$$\frac{\sigma_{1050}}{\sigma_\infty} = 0,460 \approx \frac{\mu H}{3kT} \quad \frac{\mu H}{kT} \approx 1,38$$

$$\text{I} \quad 0,46 = \operatorname{ctgh} 1,38 - \frac{kT}{\mu H}$$

$$0,46 = 1,135 - \frac{1,38 \cdot 2,90 \cdot 10^{-14}}{\mu \cdot 1050}$$

$$\mu = \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{1,135 - 0,46} = 5,65 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{II} \quad 0,46 = \operatorname{ctgh} \frac{5,65 \cdot 10^{-17} \cdot 1050}{1,38 \cdot 2,90 \cdot 10^{-14}} - \frac{1,38 \cdot 2,90 \cdot 10^{-14}}{\mu \cdot 1050}$$

$$0,46 = \operatorname{ctgh} 1,48 - \frac{1}{\mu} \frac{4,0 \cdot 10^{17}}{1,05}$$

$$0,46 = 1,11 - \frac{1}{\mu} \cdot 3,81 \cdot 10^{-17}$$

$$\mu = 5,86 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{III } 0,46 = \operatorname{ctgh} \frac{5,86 \cdot 1,05}{4} - \frac{1}{\mu} \cdot 3,81 \cdot 10^{-17}$$

$$0,46 = \operatorname{ctgh} 1,54 - \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{\mu}$$

$$0,46 = 1,098 - \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{\mu}$$

$$\mu = 5,97 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{IV } 0,46 = \operatorname{ctgh} \frac{5,97 \cdot 1,05}{4} - \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{\mu}$$

$$0,46 = 1,092 - \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{\mu}$$

$$\mu = 6,03 \cdot 10^{-17}$$

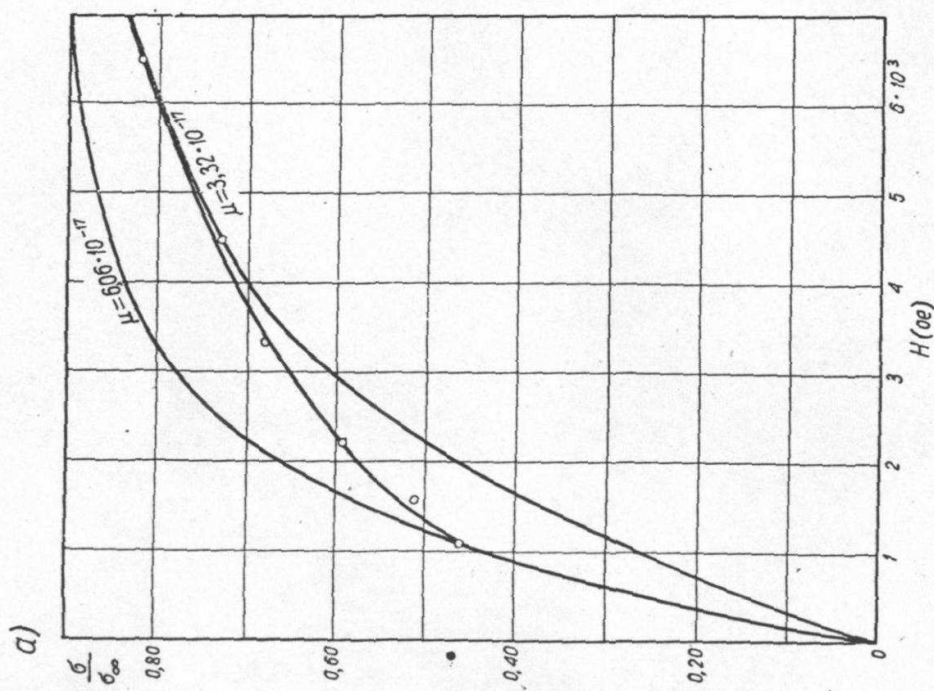
$$\text{V } 0,46 = \operatorname{ctgh} \frac{6,03 \cdot 1,05}{4} - \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{\mu}$$

$$0,46 = 1,088 - \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{\mu}$$

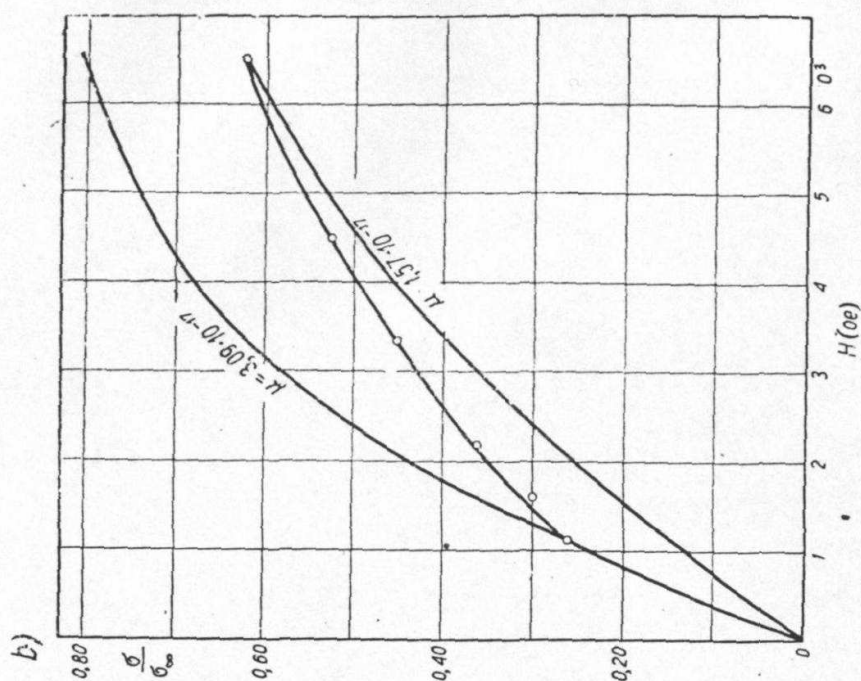
$$\mu = \frac{3,81 \cdot 10^{-17}}{0,628} = 6,06 \cdot 10^{-17}$$

Wartość otrzymaną w wyniku operacji V można uważać za ostateczną, gdyż różni się od poprzedniej (6,03) już tylko o 0,5%. Sprawdzenie: $\operatorname{ctgh} \frac{6,06 \cdot 1,05}{4,0} - \frac{4,0}{6,06 \cdot 1,05} =$
 $= \operatorname{ctgh} 1,59 - 0,630 = 1,088 - 0,630 = 0,458.$

Funkcja Langevina oparta na tak obliczonej wartości μ nie może jednak oddawać dokładnie całego przebiegu krzywej magnetyzacji, gdyż — jak to już wspomniano, mamy tu do czynienia z cząstkami niklu o różnej wielkości, a stąd o różnych wartościach μ . Aby określić te wartości, należy obliczyć μ dla innych, możliwie odległych punktów krzywej magnetyzacji, posługując się tą samą funkcją Langevina. W tym celu obliczono μ dla drugiej skrajnej wartości σ/σ_∞ , otrzymanej przy natężeniu pola $H = 6500$ oe. Na rys. 2 podajemy wykresy funkcji Langevina obliczone dla obu wartości μ oraz dla porównania doświadczalną krzywą magnetyzacji. Z wykresów tych widać, że w zakresie pól magnetycznych 1000—6000 oe



Rys. 2a — Porównanie doświadczalnej krzywej magnetyzacji z krzywymi Langevina, obliczonymi na podstawie momentów wyliczonych ze skrajnych punktów krzywej doświadczalnej. I. kontakt 20% Ni, red. 6 h 400°C



Rys. 2b — Porównanie doświadczalnej krzywej magnetyzacji z krzywymi Langevina, obliczonymi na podstawie momentów wyliczonych ze skrajnych punktów krzywej doświadczalnej. II. Kontakt 10% Ni, red. 6 h 350°C

krzywe Langevina stanowią dobre przybliżenie doświadczalnej krzywej magnetyzacji badanych kontaktów.

Podzieliwszy wartość μ przez 0,61 magnetonów Bohra (moment atomowy Ni ferromagnetycznego) co wynosi 5,6 j.e.s. otrzymujemy liczbę atomów niklu w pojedynczym krystalicie, skąd już łatwo możemy wyliczyć przybliżony rozmiar krystalitu. W powyższym przykładzie liczba atomów

w kryształce wynosi $\frac{6,06 \cdot 10^{-17}}{5,6 \cdot 10^{-21}} = 10800$. Przyjmując kształt tych krysz-

tałów za kulisty można obliczyć ich średnicę. Objętość przypadająca na jeden atom niklu w metalu wynosi $11 \text{ \AA}^3$, a zatem:

objętość kryształu $= 10800 \cdot 11 = 119000 \text{ \AA}^3$

$$r = 0,620 \sqrt[3]{V} = 0,620 \sqrt[3]{0,119 \cdot 10^2 \text{ \AA}} = 30,5 \text{ \AA} \quad d = 61 \text{ \AA}$$

W tabelicy 2 przedstawiono wyniki obliczeń średnicy krystalitów niklu dla próbek kontaktów redukowanych przez różne okresy czasu i w różnych

Tablica 2
Wymiary krystalitów Ni (średnice w Å)

Czas i temp. redukcji	1050 oe	6500 oe	Średnio
Kontakty o zawartości 20% Ni			
6 h 400°	61 (66)	50 (53)	55,5 (59,5)
2 h 400°	68	56,5	62
6 h 350°	57,5	47	52
2 h 350°	67,5	52	60
6 h 300°	72,5	65	69
2 h 300°	78	66,5	72
Kontakty o zawartości 10% Ni			
6 h 400°	57,5	47,5	50,5
2 h 400°	51	41	46
6 h 350°	48	39	43,5
6 h 350°	50	40	45
2 h 350°	56	45	50,5
2 h 350°	49	41	45
6 h 300°	57	48	52,5
2 h 300°	61,5	50,5	56
Kontakty o zawartości 5% Ni			
6 h 400°	53,5	43,5	48,5
6 h 400°	56,5	48	52
Kontakty o zawartości 2% Ni			
6 h 400°	52	44	48
6 h 400°	58	47	52

temperaturach. Wartości te obliczono ze skrajnych punktów krzywej magnetyzacji, odpowiadających natężeniom pola $H = 1050$ oe i $H = 6500$ oe.

Należy tu również dodać, że obliczenia powyższe oparte są na pozornych krzywych magnetyzacji kontaktów, bez uwzględnienia pola demagnetyzującego, a więc wyrażających zależność magnetyzacji od natężenia pola zewnętrznego. Wartości pola demagnetyzującego są, jak wiadomo, proporcjonalne do magnetyzacji I (lub σ). W związku z tym przeprowadzono dla kontaktów o najwyższej magnetyzacji (20% Ni red. 6 h 400°) oszacowanie wartości pola wewnętrznego, przyjmując współczynnik demagnetyzacji równy $4\pi/3$, odpowiadający kulistemu kształtowi próbki (próbki kontaktów służące do pomiarów magnetyzacji miały kształt w przybliżeniu kulisty). Otrzymana w ten sposób poprawiona krzywa magnetyzacji miała nieco inny przebieg, ale średnice krystalitów obliczone na jej podstawie różniły się tylko o ok. 5–6% od otrzymanych na podstawie pozornych krzywych magnetyzacji. Wartości obliczone na podstawie tak poprawionej krzywej magnetyzacji umieszczono w nawiasach w 1 wierszu tablicy 2.

Przy mniejszych zawartościach Ni kontakty mają odpowiednio mniejszą magnetyzację, a więc i pole demagnetyzujące zmniejsza się. W ślad za tym maleje i różnica pomiędzy prawdziwą i pozorną krzywą magnetyzacji, tak że w wyniku ostatecznym rozmiary krystalitów różnią się zupełnie nieznacznie. Dlatego w przypadku pozostałych kontaktów o niższej zawartości niklu różnice te zanedbano i nie są one uwidocznione w tablicy 2.

Mimo że wyniki powyższe oparte są na pewnej aproksymacji, wydaje się, że mogą być one uważane za odpowiadające wielkości tych kryształów. Obliczone bowiem średnice zgadzają się z wartościami podawanymi dla kontaktów niklowych na nośnikach przez innych badaczy, którzy otrzymali te wartości w wyniku pomiarów metodami rentgenograficznymi lub z pomiaru powierzchni metalu. Tak np. Rubinsztein⁵⁾ podaje dla kontaktu Ni/Al₂O₃ wymiary kryształów od 40 Å do 130 Å w zależności od sposobu przygotowania kontaktu. Podobne wyniki (40–80 Å) otrzymali też Dupont i Piganiol⁶⁾ dla kryształów pierwotnych niklu szkieletowego.

Diagramy rentgenowskie otrzymane przez nas dla kontaktu zawierającego 14% Ni metalicznego przy 20% Ni całk. wykazały znaczne rozmycie prążków dyfrakcyjnych Ni, co jakościowo potwierdza powyższe wyniki. Na rentgenogramach tych widoczne były tylko cztery pierwsze linie Ni odpowiadające płaszczyznom (111), (200), (220) i (311) oraz dwie najbardziej intensywne linie γ -Al₂O₃ odpowiadające odległościom międzypłaszczyznowym 2,39 i 1,39 kX. Przy mniejszej zawartości Ni obrazy rentgenowskie były nie do odszyfrowania.

Aktywność badanych kontaktów wyrażoną w procentach przemiany benzenu na cykloheksan (w 155°C) przedstawia tablica 3.

Tablica 3

% wag. Ni całkowity.	% Ni metal. wyznaczony z wartości σ_{∞}	% przemiany C_6H_6 na C_6H_{12}
2,0	0,92	34
2,0	0,80**	38* 7,5**
5,0	1,99	73
5,0	—	85
10,0	7,75	80,5
10,0	8,6	93
10,0	8,2	94
10,0	5,9	98
10,0	2,9	91
10,0	1,8	92
20,0	16,4	83,5
20,0	17,6	85,5
20,0	13,1	87
20,0	12,9	92,5
20,0	12,3	83
20,0	9,45	85
20,0	9,18	77
20,0	8,6	70,5

* Po 6 godz. redukcji.

** Po 12 godz. redukcji.

Widać z niej, że wszystkie próbki kontaktów wykazują wysoką aktywność, prawie niezależną od ilości wolnego metalu w próbce kontaktu, oraz od stopnia jego redukcji. Jedynie u kontaktów zawierających 0,92 i 0,8% metalicznego Ni (przy całkowitej zawartości niklu = 2%) stwierdza się wyraźnie niższą aktywność w porównaniu do reszty próbek.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Z danych tabl. 1 wynika, że wpływ temperatury na stopień redukcji badanych kontaktów jest o wiele wyraźniejszy niż wpływ czasu redukcji. I tak np. dla kontaktów o całkowitej zawartości 20% Ni stopień redukcji jest prawie niezależny od tego, czy redukcja trwała 6 godz., 4 godz., czy 2 godz. Natomiast pomiędzy kontaktami redukowanymi w ciągu tego samego czasu w różnych temperaturach widać znaczne różnice w zawartości wolnego metalu, przy czym oczywiście stopień redukcji rośnie z temperaturą redukcji. Podobnie ma się sprawa i u kontaktów zawierających 10% Ni całkowitego. Można stąd wyciągnąć wniosek, że redukcja zachodzi z największą szybkością w początkowych stadiach procesu.

Oznaczenie zawartości metalicznego Ni w kontakcie na drodze pomiaru magnetyzacji jest, jak to wynika również z tabl. 1, metodą dostatecznie wiarygodną i wymaga tylko małych próbek rzędu 20—50 mg. Stanowić może ona skuteczną konkurencję dla metod chemicznych, zwłaszcza że ostatnie są dość kłopotliwe i nie zawsze dają się zastosować. Pewną komplikację stanowi jednak konieczność odgazowywania kontaktu.

Z tabl. 1 widać również, że kontakty o niższej zawartości Ni całkowitego redukują się trudniej od kontaktów, zawierających większe ilości Ni. Stopień redukcji kontaktu w ustalonych warunkach wzrasta więc z podwyższeniem zawartości Ni w kontakcie surowym.

Przybliżone rozmiary pierwotnych kryształków Ni w kontaktach zestawiono w tabl. 2. Można tu zauważyć, że wbrew oczekiwaniom w najniższej temperaturze redukcji (300°) powstają kryształy o najmniejszej dyspersji. Największą dyspersję obserwuje się w temperaturze pośredniej 350°. W temperaturze 400° otrzymujemy w wyniku redukcji znowu nieco większe rozmiary kryształów Ni. Możliwe, że w tym ostatnim przypadku zaczynają już odgrywać rolę efekty spiekania. Ten stan rzeczy potwierdza się również w przebiegu różnic magnetyzacji kontaktów odgazowanych i nieodgazowanych. Różnice te są największe u kontaktów redukowanych w 350° (patrz tabl. 1), co świadczy o tym, że powierzchnia na której zachodzi chemisorpcja wodoru jest w tym przypadku największa, a więc rozmiary cząstek najmniejsze. Wg Selwooda i Moore⁷⁾ chemisorbowany wodór oddając swoje elektrony do pasma *d* niklu zmniejsza liczbę niesparowanych elektronów w paśmie *d*, obniżając tym samym magnetyzację metalu. Ponieważ sorpcja wodoru przez metal jest ograniczona tylko do atomów powierzchniowych, będzie ona tym większa na jednostkę masy metalu, im mniejsze są wymiary jego cząstek.

Brak wyraźnych różnic w aktywności kontaktów o różnych zawartościach niklu metalicznego w granicach od niespełna 2% do 16% mógłby wskazywać na możliwość stosowania przy uwodornieniu węglowodorów kontaktów o znacznie niższej zawartości niklu, niż w dotychczas używanych, o ile inne względy, np. trwałość, temu by nie przeciwdziałały.

Otrzymano 24.I.1957.

LITERATURA CYTOWANA

1. Trzebiatowski W., Kubicka H., Śliwa A., *Roczniki Chem.*, w druku.
2. Trzebiatowski W., Śliwa A., Staliński B., *Roczniki Chem.*, 28, 12 (1954).
3. Heukelom W., Broeder J. J., van Reijen L. L., *J. chim. phys.*, 51, 474 (1954).
4. Selwood P. W., Adler S., Phillips T. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1462 (1955).
5. Рубинштейн А. М., *Изв. АН СССР, ОМХ*, 1938, 815, cyt. wg. *Усп. хим.*, 21, 1287 (1952).
6. Dupont G., Piganiol P., *Bull. Soc. Chim. France, ser. 5*, 6, 322 (1939).
7. Moore L. E., Selwood P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 697 (1956).

STUDIES ON THE STRUCTURE OF Ni/Al₂O₃ CATALYSTS WITH LOW NICKEL CONTENT

by W. TRZEBIATOWSKI and W. ROMANOWSKI

*Department of Inorganic Chemistry I, Institute of Technology, Wrocław
Department of Structural Research, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy
of Science, Wrocław*

The structure and catalytic activity of nickel supported on γ -Al₂O₃ was investigated. The catalysts containing 2—20% Ni were prepared by precipitation of Ni(OH)₂ with NaOH from purest nickel nitrate solution, in which finely powdered γ -alumina was suspended and subsequently reduced by hydrogen at 300, 350 or 400° during 2, 4, 6 or 12 h (table 1). The samples were degassed in vacuo and the metal content determined from the hydrogen volume evolved during dissolution of the catalyst sample in sulfuric acid. The activity of the catalysts was determined by hydrogenation of benzene under standard conditions and the content of hexahydrobenzene deduced from the refractive index. Access of air was excluded in all these and following experiments.

The metal content was also found by comparing the measured saturation magnetization with that of pure nickel applying the Faraday method and fields between 1000 and 6500 oe. Both methods have given satisfactorily conforming results, showing reduction grades of 20—100%. The catalytic activity appeared high, varying from 70,5—98% hydrogenation of benzene samples, and only slightly dependent on the nickel content and its reduction grade. Only the activity of samples containing the smallest amount (2%) of Ni was evidently decreased (tab. 3).

From the magnetization curves the dispersion grade of the metallic nickel was also deduced. Basing on the Langevin function

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \operatorname{ctgh} \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H}$$

a method of successive approximation replacing the simple relation $\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{kT}$ was applied and μ , the magnetic moment of single nickel crystallites, calculated. Dividing the resulting values of μ by 0,61 — the value of the atomic moment of ferromagnetic nickel — the number of atoms forming the nickel crystallites and thus their dimensions (assuming globular form) was calculated. The samples which were reduced at 350° showed the smallest crystallite dimensions about 45 Å in diameter (table 2).