

Z Katedry Technologii Chemicznej Środków Leczniczych AM w Lublinie  
Kierownik: doc. dr Tadeusz Ślebodziński

Kazimierz ZAGÓRSKI

**O możliwości bezpośredniego pomiaru potencjałów oksydacyjnych  
nieodwracalnych układów organicznych**

**О возможности непосредственного измерения окислительных  
потенциалов необратимых органических систем.**

**On Measurements of Oxidation Potentials of Irreversible  
Organic Systems**

Rozpatrując metody utlenienia i redukcji substancji organicznych, można stwierdzić, że znaczne postępy w tej dziedzinie osiągnięte zostały przede wszystkim poprzez liczne doświadczenia praktyczne, ustalające poszczególne parametry procesów. Termodynamiczna nieodwracalność większości organicznych układów oksydoredukcyjnych, jak również niewystarczająca znajomość mechanizmu tych reakcji sprawiają, że rozwój tych metod pozostaje w dalszym ciągu w fazie prób i błędów.

Stan ten dotyczy również, a może nawet szczególnie, katalitycznych procesów oksydoredukcyjnych przebiegających w roztworach na powierzchni katalizatorów metalicznych. Równoległe z rozwojem metod technologicznych czynione są wysiłki w celu poznania przyczyn nieodwracalności tych reakcji oraz wyjaśnienia mechanizmu procesów przebiegających na granicy faz metal — roztwór.

Rozwiązaniem tych problemów byłaby taka teoria katalizy, która by w oparciu o dostępne dane fizykochemiczne pozwalała obliczać najkorzystniejsze warunki przeprowadzania zamierzonego procesu. Chociaż dzięki podstawowym badaniom, prowadzonym zwłaszcza w ostatnim dziesięcioleciu, niektóre fragmenty tego zagadnienia są dość dobrze poznane, to jednak osiągnięcie zadowalającego rozwiązania całości problemu wydaje się jeszcze dość odległe.

Największą trudność przy badaniu procesów utlenienia i redukcji

związków organicznych zachodzących na powierzchni katalizatorów metalicznych stanowi złożony charakter tych procesów. Reakcje takie są z reguły reakcjami kompleksowymi, przebiegającymi prawdopodobnie w kilku sprzężonych etapach i poprzez różne związki pośrednie. Szybkości poszczególnych reakcji pośrednich mogą znacznie różnić się pomiędzy sobą, przy czym najpowolniejsza z tych reakcji stanowi o szybkości całej przemiany. Podobnie nieodwracalność jednej tylko reakcji cząstkowej powoduje nieodwracalność całego procesu.

Aby poznać mechanizm całej przemiany należy koniecznie rozpoznać wszystkie reakcje pośrednie, zmierzyć ich szybkości względne oraz stwierdzić, który z etapów odpowiedzialny jest za nieodwracalność całego procesu. Stwierdzenie i kinetyczna analiza ewentualnych równowag, mogących ustalać się w reakcjach pośrednich, winny być bardzo pomocne przy dalszych badaniach tych przemian.

Coraz częściej przyjmuje się, że procesy utleniania i redukcji związków organicznych, zachodzące na powierzchni metalu, bez względu na rodzaj tej powierzchni i jej ewentualną aktywność, posiadają naturę elektrochemiczną, tzn. że przynajmniej jedna z reakcji cząstkowych polega na przejściu ładunków elektrycznych (elektronów) z metalu do substratu (redukcja) lub odwrotnie (utlenienie). Logiczną konsekwencją takiego sformułowania byłby wniosek, że metal wymieniający elektrony z roztworem winien wykazywać potencjał elektryczny proporcjonalny do logarytmu aktywności tych elektronów w metalu.

Zaobserwowano, że metaliczne katalizatory istotnie wykazują w przebiegu reakcji zmienne potencjały elektryczne, (Müller, Schwaabe [1, 2, 3]), a rodzaj zależności tych potencjałów od parametrów reakcji oraz powinowactwa chemicznego reagentów jest od kilku lat przedmiotem badań i dyskusji. Jak dotąd, potencjometryczne badania kinetyki reakcji katalitycznych nie doprowadziły do uzyskania większych rezultatów.

Wydaje się, że jedną z głównych przyczyn tego stanu rzeczy są trudności techniczne związane z pomiarem rzeczywistego potencjału katalizatora, powodujące słabą powtarzalność wyników. Do takich trudności należy problem zapewnienia niezawodnego kontaktu elektrycznego pomiędzy rozdrobnionym katalizatorem a elektrodą wyprowadzającą. Gdy brak takiego kontaktu elektroda wyprowadzająca przyjmuje własny potencjał, zależny od niekontrolowanego stężenia jonów w jej otoczeniu, wpływów dyfuzji, adsorpcji i innych, a więc potencjał nie będący jedynie miarą aktywności elektronów katalizatora. Na tę trudność zwrócił również uwagę Tomassi [4, 5], stwierdzając, że stan styku elektrody wyprowadzającej z proszkiem ma wpływ na wysokość potencjałów mierzonych przy pomocy elektrod proszkowych. Trudność tę

można by częściowo ominąć, stosując jako katalizatory platynizowane druty lub blaszki, jednak takie elektrody wykazują źle reprodukuje się potencjały, jak to wykazał ostatnio Vielstich [6].

Dotychczas opublikowano bardzo niewiele prac związanych z potencjometrycznymi badaniami kinetyki reakcji katalitycznych; ich wyniki dadzą się przedstawić w kilku punktach:

1. Podczas reakcji uwodornienia katalizator wykazuje potencjał nieco wyższy (bardziej dodatni) niż elektroda wodorowa w środowisku o tym samym  $pH$  (Müller i Schwabe, Schwabe [1, 2, 3]). Katalizator: czerń Pt, Pd, Rh zawieszona w roztworze. Elektroda wyprowadzająca: blacha Pt, Pd lub Rh pokryta czernią, umieszczona na dnie reaktora.

2. Podczas reakcji uwodornienia katalizator wykazuje potencjał zależny od szybkości reakcji. Szybkość uwodorniania katalitycznego zależy zatem i od  $pH$  (Sokolski, Druz [7], Sokolski [8], Schlygin [11], Beck, Gerischer [12]). Katalizator: nikiel Raneya, Pt<sub>Pt</sub>. Elektroda wyprowadzająca: Druty Pt, Ni, Ag, Pb, Cu.

3. Platynizowana elektroda platynowa zanurzona w 1 m roztworach metanolu, aldehydu mrówkowego lub kwasu mrówkowego ustala potencjał bardzo powoli. Potencjał ten źle się reprodukuje i jest zależny od  $pH$  środowiska (Vielstich [6]).

Jak wynika z przytoczonego piśmiennictwa, wszystkie badania (z wyjątkiem p. 3) i pomiary potencjału katalizatora przeprowadzano podczas przebiegu reakcji uwodorniania w obecności gazowego wodoru i szybkość reakcji mierzono szybkością pochłaniania przez układ wodoru. Katalizator podczas pomiarów był zatem stale doładowywany elektronami pochodzącymi z dysocjacji zaadsorbowanego na nim wodoru. Można się spodziewać, że mierzone w tych warunkach potencjały były zależne również od sposobu i szybkości mieszania, składu chemicznego roztworów i innych czynników, od których zależała szybkość dyfuzji wodoru do katalizatora.

W tym stanie rzeczy mierzone potencjały z trudnością jedynie mogły być wykorzystywane do analizy procesu uwodorniania, gdyż ich wielkości były funkcją zbyt wielu, nie zawsze dających się łatwo kontrolować, zmiennych.

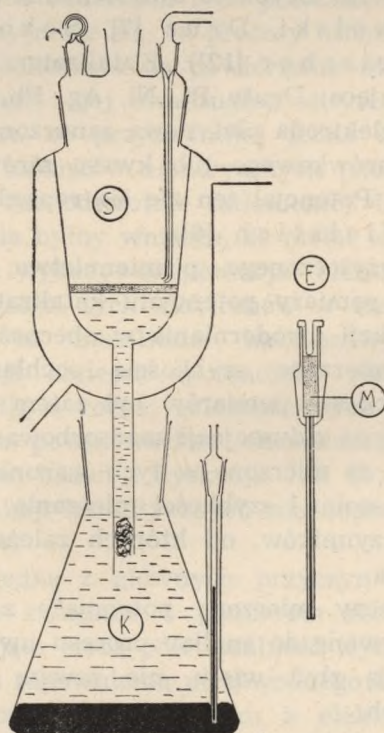
Stojąc na gruncie elektrochemicznej natury procesów katalitycznych, można przyjąć, że aktywność elektronów na powierzchni katalizatora jest czynnikiem decydującym o przebiegu procesów oksydo-redukcyjnych. W badaniach zająłem się sprawą opracowania takiej elektrody i sposobów pomiaru aktywności elektronów na katalizatorze, aby uzyskane wyniki mogły być przydatne do analizy mechanizmu procesów uwodorniania katalitycznego.

## BADANIA WŁASNE

## METODYKA

## Katalizator i elektroda pomiarowa

W przeprowadzonych badaniach posługiwałem się elektrodą o całkowicie nowej i oryginalnej konstrukcji. Elektroda ta, której budowę przedstawia ryc. 1 (E) składa się ze stałego magnesu (M) i przyspawanego do niego drutu niklowego ( $\phi$  1—2 mm) całkowicie zaizolowanego przez nałożenie warstwy stopionego poliamidu. Na dolnym końcu drut ten zeszlifowano do odsłonięcia poprzecznego przekroju. Od góry do magnesu dolutowano gniazdko na przewód wyprowadzający.



Ryc. 1. Ogniwo pomiarowe; E — magnetyczna elektroda z niklem Raneya, M — stały magnes, S — naczynie pomiarowe — w pokrywie otwory ze szlifem na elektrodę magnetyczną, kapilarę do azotu i kapilarę wyrównującą ciśnienie, K — nasycona elektroda kalomelowa

Measurement cell; E — magnetic electrode with Raney's nickel, M — permanent magnet, S — measurement vessel — cover with ground openings for magnetic electrode, nitrogen capillary and outlet capillary, K — saturated calomel electrode

Jako katalizator zastosowałem świeżo aktywowany nikiel Raneya, który dzięki swym własnościom ferromagnetycznym, utrzymywał się w niewielkiej ilości (rzędu mikrogramów) na zeszlifowanym końcu namagnesowanej elektrody wyprowadzającej zapewniając w ten sposób dobry kontakt elektryczny.

Katalizator przygotowywano przez wytrawienie niewielkiej ilości (ok. 0,1 g) sproszkowanego stopu Al/Ni w 25% KOH i szybkie przemycie wygotowaną, gorącą wodą; aktywny katalizator przechowywano w wygotowanej wodzie przez czas nie dłuższy niż 2—3 godziny.

### Naczyńko pomiarowe i elektroda odniesienia

Pomiary przeprowadzano w przyrządzie przedstawionym na ryc. 1. Naczyńko pomiarowe (S) pojemności ok. 80 ml zaopatrzone było w dolnej części w poziomą przeponę sporządzoną z płytki porowatej (Schott G4), uszczelnionej dodatkowo tlenkiem magnezu. Uszczelnienie to uzyskano przez kilkakrotne nasycanie płytki na przemian roztworami wodorotlenku potasu i chlorku magnezu, oraz suszenie jej w temp. 110° C. Uszczelniona płytka nie przepuszczała wody przy podciśnieniu pompki wodnej.

Dolna część naczynka, pod płytką przechodzącą w rurkę ( $\phi$  ok. 8 mm), wypełniona była nasyconym roztworem KCl, a jej wylot zatkany watą. Całe naczynie otoczono płaszczem wodnym, który z pomocą termostatu zapewniał utrzymanie stałej temperatury wnętrza w granicach  $\pm 0,1^\circ$  C.

Zamknięcie naczynka stanowiła doszlifowana pokrywa posiadająca trzy otwory: przez środkowy otwór wprowadzano do wnętrza naczynka katalizator zawieszony na końcu elektrody wyprowadzającej. W jednym z bocznych otworów umieszczano kapilarę do wprowadzania azotu, a drugi, zamykany kapilarą, zapewniał wyrównywanie się ciśnienia z otoczeniem. Przez ten otwór wprowadzano również do naczynka za pomocą odpowiedniej pipety badane substancje.

Naczyńko łączono za pośrednictwem szlifu z nasyconą elektrodą kalomelową o dużej powierzchni rtęci, ok. 50 cm<sup>2</sup> (K). Całkowity opór elektryczny takiego ogniwa pomiarowego wraz z buforem i katalizatorem wahał się w granicach od 50 do 100  $\Omega$ .

### Badane roztwory

Jako rozpuszczalnik stosowany był zmodyfikowany bufor według Prideaux i Warda [13], zawierający w 1 litrze  $\frac{1}{15}$  mola Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,  $\frac{1}{30}$  mola KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oraz  $\frac{1}{16}$  mola H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Bufor ten posiadał pH = 6,9.

Wyższe wartości uzyskiwano przez dodatek odpowiednich ilości 25% KOH. Stężenie jonów wodorowych kontrolowano przy pomocy elektrody szklanej.

Zbadano zachowanie się potencjału katalizatora niklowego w roztworach następujących związków: 1) acetofenon, 2) aceton, 3) aldehyd benzoowy, 4) aldehyd mrówkowy, 5) aldehyd octowy, 6) aldehyd walerianowy, 7) alkohol allilowy, 8) arabinoza, 9) cykloheksanon, 10) 2, 4-dwumetylopirydyna, 11) fruktoza, 12) furfurol, 13) galaktoza, 14) glikoza, 15) kwas cynamonowy, 16) ksyloza, 17) metakrylan metylu, 18) pirydyna, 19) ramnoza.

Czystość wyżej wymienionych substancji było normalna, odczynnikowa, jedynie furfurol i metakrylan metylu poddano bezpośrednio przed badaniem destylacji. Pomiary wykonywano zasadniczo na roztworach o stężeniu 0,1 m w 1 l; substancje, które wykazywały mniejszą rozpuszczalność badano w roztworach nasyconych.

### Technika pomiarów

Wszystkie pomiary przeprowadzano w warunkach beztlenowych. Do usuwania powietrza z aparatu i roztworów stosowany był azot, który poddawano dodatkowemu oczyszczaniu. Gaz, pobierany z butli, odtleniany był w niewielkim piecu kontaktowym, wypełnionym aktywną miedzią wg Meyera i Rouge'a [14], a następnie przechodził przez kolumnkę ze stałym KOH i watą szklaną, po czym przez kapilarę wprowadzano go do aparatu pomiarowego.

Potencjały mierzono za pomocą lampowego miliwoltomierza o dużym oporze wejścia. Zakres przyrządu pomiarowego (400 mV) rozszerzano przez szeregowe włączanie przeciwnie skierowanego potencjału pobieranego z precyzyjnego potencjometru polarografu. Układ pozwalał na prawie bezprądowy pomiar potencjału z dokładnością do 2 mV.

Pomiary zależności  $i/E$  dokonywano stosując układ potencjometryczny polarografu „Radiometer PO3” i notując ustaloną na galwanometrze wartość natężenia w 5 min. po zmianach przykładanego napięcia.

Wszystkie wartości potencjałów podane zostały w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej bez uwzględnienia potencjału dyfuzyjnego występującego na granicy roztworów. Wartości natężenia prądu podane są na wykresach w działkach galwanometru pomiarowego.

Badania potencjometryczne prowadzone były w następujący sposób: do naczynka pomiarowego odmierzano 25 ml buforu i jeszcze bez elektrody pomiarowej odpowietrzano roztwór azotem przez 15 min. Następnie pobierano na koniec elektrody wyprowadzającej warstwę

świeżego katalizatora, po czym elektrodę wprowadzano szybko przez otwór w pokrywie do odpowietrzonego roztworu na głębokość ok. 10 mm. Umiarkowany strumień azotu zapewniał mieszanie roztworu i zapobiegał zapowietrzeniu aparatu.

Po połączeniu ogniwa z układem pomiarowym obserwowano wyjściowy potencjał elektrody, który był zbliżony do odwracalnego potencjału elektrody wodorowej. Potencjał ten ustalał się w ciągu kilku sekund i, jeżeli bufor nie zawierał żadnych depolaryzatorów, nie wykazywał zmian w ciągu dłuższego czasu.

Po ustaleniu się potencjału spoczynkowego elektrody odmierzano pipetą wprowadzoną w otwór w pokrywie badaną substancję. W przypadku ciał stałych rozpuszczano substancję w odmierzonej porcji buforu, odpowietrzano roztwór i dopiero potem wprowadzano elektrodę. Zmiany potencjału elektrody notowano w czasie:  $t = 0$  min., 1 min., 2 min., 5 min. i w dalszym ciągu co 5 min. Za odpowiadający stanowi równowagi przyjmowano potencjał nie zmieniający się w ciągu trzech kolejnych pomiarów (co 5 min.). Wszystkie pomiary przeprowadzano w kontrolowanej temp.  $22^{\circ}\text{C}$ .

### Wyniki badań

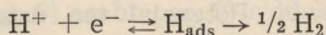
Magnetyczna elektroda z katalizatorem niklowym zanurzona w odpowietrzonym buforze wykazuje potencjał równy lub bardzo zbliżony do potencjału elektrody wodorowej. Gdy nie ma substancji utleniających, potencjał ten utrzymuje się w stanie nie zmienionym przez kilka godzin. Świeżo platynizowana elektroda platynowa ( $0,3\text{ cm}^2$ ), badana w tych samych warunkach, wykazywała potencjał szybko zmieniający się w kierunku dodatnim.

Bardziej zasadnicze różnice w zachowaniu się obu elektrod ujawniały się wówczas, gdy do buforu wprowadzano substancje mogące się w tych warunkach uwodorniać, np. kwas cytrynowy. Po dodaniu takiej substancji stały początkowo potencjał elektrody magnetycznej zmieniał się w kierunku dodatnim początkowo szybko, a następnie wolniej, dążąc do wyraźnego powtarzalnego stanu równowagi, który był osiągany zwykle po kilkunastu minutach obserwacji. Ten nowy potencjał utrzymywał się w stanie nie zmienionym przez dłuższy czas. W tych samych warunkach doświadczenia potencjał elektrody platynowej wykazywał gwałtowny spadek prawie do zera.

Te zasadnicze różnice w zachowaniu się obu elektrod skłaniały do przypuszczenia, że elektroda platynowa posiada bardzo niewielki w porównaniu z elektrodą magnetyczną zapas elektronów, niewystarczający

nawet na utrzymanie jej ujemnego potencjału w odpoewietrzonym buforze. Ponieważ znaczny zapas elektronów na elektrodzie z niklem mógł pochodzić przede wszystkim z dysocjacji zaadsorbowanego na tym katalizatorze wodoru, postanowiłem poznać ten problem dokładniej.

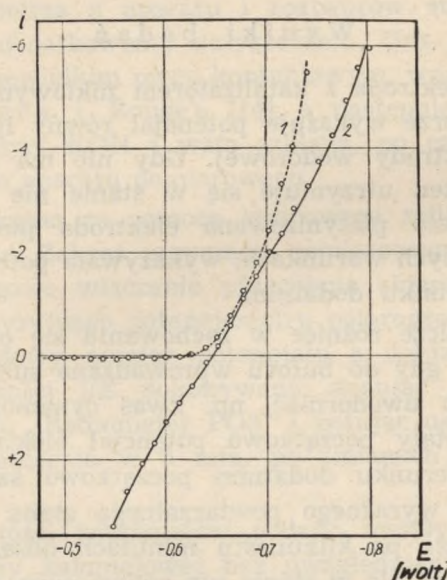
W tym celu zbadałem amperometrycznie przebieg odwracalnej reakcji elektrodowej:



oddzielnie dla platynizowanej elektrody platynowej (0,3 cm<sup>2</sup>) oraz dla magnetycznej elektrody z niklem Raneya.

Każdą z elektrod po zanurzeniu w odpoewietrzonym buforze (pH = 6,9) poddawałem polaryzacji katodowo-andowej zmieniając przykładany potencjał skokami co 12,5 mV i czekając po każdej zmianie potencjału przez 5 min. na ustalenie się prądu równowagi. Po upływie tego czasu odczytywałem na galwanometrze natężenie płynącego przez ogniwo prądu i ponownie zmieniałem potencjał.

Przebieg zależności  $i/E$  dla obydwu elektrod przedstawiony został na ryc. 2.



Ryc. 2. Sprawdzenie stopnia odwracalności reakcji:  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}}$  przy polaryzacji katodowo-andowej w czystym buforze; 1 — na elektrodzie platynowej, 2 — na elektrodzie magnetycznej

Testing of the reversibility degree of the reaction:  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}}$ ; 1 — on the platinum electrode, 2 — on the magnetic electrode; cathodic-anodic polarization in pure buffer



Na podstawie tych wykresów można stwierdzić, że przy polaryzacji katodowej nie widać zasadniczych różnic pomiędzy obu elektrodami, tzn. że badana reakcja w kierunku z lewej strony na prawą przebiega jednakowo swobodnie, zarówno na elektrodzie platynowej, jak i na elektrodzie z katalizatorem niklowym. Przy polaryzacji anodowej, wymuszającej odwrotny przebieg reakcji, stwierdza się natomiast, że utlenienie zaadsorbowanego na elektrodzie wodoru przebiega jedynie na elektrodzie z niklem, a brak widocznej reakcji na elektrodzie platynowej.

Takie zachowanie się elektrody platynowej może wynikać jedynie z braku wodoru na tej elektrodzie. Elektroda z niklem Raneya dysponuje widocznie znaczną ilością zaadsorbowanego wodoru, skoro po kilkudziesięciu minutach polaryzacji anodowej obserwuje się jeszcze nieśląbnące natężenie prądu, które świadczy o utlenianiu wodoru na powierzchni tej elektrody.

Taka wyraźna różnica w zachowaniu się elektrody z niklem i elektrody platynowej wydaje się na pierwszy rzut oka niezrozumiała, zważywszy, że właśnie platyna uchodzi za metal obdarzony własnością sorbowania znacznych ilości wodoru.

Różnice w elektrochemicznym zachowaniu się tych elektrod można by, moim zdaniem, wytłumaczyć, przyjmując niejednakowy stopień rozwinięcia powierzchni tych elektrod, bowiem tylko wodór zaadsorbowany na powierzchni lub bezpośrednio pod powierzchnią metalu może być szybko uruchomiony w sensie elektrochemicznym. Atomy wodoru, które wdyfundowały w głąb litego metalu, jak to może mieć miejsce w przypadku elektrody platynowej, wydostają się na powierzchnię w sposób bardzo powolny, niewystarczający dla podtrzymania wyraźnego prądu anodowego.

Elektroda magnetyczna z katalizatorem niklowym wykazuje przy polaryzacji anodowej prawie liniowy przebieg zależności  $i/E$ , co może oznaczać, że czynna powierzchnia tego katalizatora jest stosunkowo duża, a atomy wodoru, nawet wbudowane w sieć krystaliczną, dzięki niewielkim rozmiarom krystalitów niklu (w granicach od 20 do 100 Å), mogą być znacznie szybciej uruchamiane.

Aby wyżej przedstawione przypuszczenia potwierdzić, przeprowadziłem ilościowe oznaczenia całkowitej ilości wodoru znajdującego się w 1 g aktywnego niklu Raney'a oraz platynizowanej platyny. Oznaczenia te przeprowadziłem sposobem elektrochemicznym, opierając się na założeniu, że ilość elektryczności, jaką można w tych warunkach przy polaryzacji anodowej pobrać z elektrody, jest wprost proporcjonalna do ilości wodoru znajdującego się na elektrodzie.

Badanie zostało przeprowadzone w opisanym ogniwie złożonym z nasyconej elektrody kalomelowej o dużej pojemności oraz elektrody magnetycznej z niklem Raneya zanurzonej w odpowietrzonym buforze ( $pH = 8,7$ ). Na elektrodzie znajdował się świeżo aktywowany nikiel Raneya. Ogniwko to, wykazujące prawie teoretyczne napięcie spoczynkowe ( $E = 750$  mV), rozładowywałem skokowo przez pomiarowy układ rejestrujący polarografu aż do chwili ustalenia się potencjału spoczynkowego elektrody na wysokości  $-300$  mV, rejestrując równocześnie krzywą zależności  $i/t$ . Przy tym potencjale elektroda wydawała się już pozbawiona swego zapasu wodoru.

W podobny sposób przeprowadziłem pomiar ilości elektryczności, którą można pobrać z platynizowanej elektrody platynowej. Elektrode tę przed pomiarem nasyciłem wodorem, polaryzując ją katodowo przy potencjale  $-800$  mV przez czas 5 min. Spoczynkowy potencjał ogniwa z elektrodą platynową wynosił w chwili rozpoczęcia pomiaru 753 mV.

Ponieważ całkowita ilość elektryczności, która przepłynęła podczas pomiaru przez układ, jest równa

$$Q = \int i dt,$$

obliczyłem jej wartość przez pomiar powierzchni pod zarejestrowaną krzywą.

Całkowitą ilość wodoru zaadsorbowanego przez 1 gram niklu Raneya obliczyłem ze wzoru:

$$v_{H_2} = \frac{V \cdot Q}{2F \cdot m_{NiR}} = \frac{2240 \cdot Q}{193000 \cdot m_{NiR}} = 0,116 \frac{Q}{m_{NiR}} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

gdzie:  $v_{H_2}$  = ilość  $\text{cm}^3$  wodoru zaadsorbowanego przez 1 gram niklu Raneya,

$V$  = objętość molowa gazu w warunkach normalnych,

$Q$  = ilość elektryczności w kulombach pobrana z elektrody o masie  $m_{NiR}$ ,

$m_{NiR}$  = masa niklu Raneya obecna na elektrodzie,

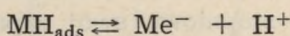
$F$  = stała Faradaya.

W tab. 1 nie zostały podane wyniki pomiaru ilości wodoru zaadsorbowanego na elektrodzie platynowej. Przy pierwszej próbie anodowego obciążenia tej elektrody następował zupełny spadek jej ujemnego potencjału. Można wnioskować, że elektroda platynowa posiada w warunkach doświadczenia stosunkowo bardzo mały zapas wodoru, w każdym razie niewystarczający do podtrzymywania prądu anodowego na tej elektrodzie.

Tab. 1. Wyniki pięciu pomiarów przeprowadzonych na elektrodzie z niklem  
Results of five examinations with a nickel electrode

Nr kol. dośw.	Q A. sek x 10 <sup>-3</sup>	m <sub>NiR</sub> x 10 <sup>-6</sup> g	v <sub>H<sub>2</sub></sub> cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>	A. sek. g <sup>-1</sup>
1	22	35	73	628
2	20	28	83	714
3	17	30	66	567
4	31	42	86	740
5	25	36	81	694
Ś r e d n i o :			78	669

Zarówno elektroda platynowa, jak i magnetyczna z niklem wykazują potencjał elektryczny będący wyrazem stanu równowagi odwracalnej reakcji elektrodowej:



a w stanie równowagi

$$K = \frac{[\text{Me}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{MH}_{\text{ads}}]}$$

Zakładając niezmiennie stężenie jonów wodorowych otrzymamy

$$K_1 = \frac{[\text{Me}^-]}{[\text{MH}_{\text{ads}}]}$$

Każdy ubytek elektronów z metalu wyrównywany jest natychmiast przez dysocjację zaadsorbowanego na tym metalu wodoru zgodnie z prawem działania mas. Od ilości zaadsorbowanego wodoru zależy całkowita ilość elektryczności, którą można z takiego metalu, jako elektrody, pobrać, przy czym potencjał elektrody jest w każdej chwili (w stanie równowagi) liniowo zależny od logarytmu pozostałego na elektrodzie stężenia wodoru zgodnie z wzorem Nernsta:

$$\pi_{\text{el}} = \frac{RT}{F} \ln K_1 - \frac{RT}{F} \ln [\text{MH}_{\text{ads}}]$$

Zasadnicza różnica w ilości wodoru, jaką stwierdziłem na elektrodzie magnetycznej z katalizatorem niklowym i elektrodzie platynowej, wystarczy zupełnie, aby wyjaśnić odmienne zachowanie się tych elektrod podczas pomiarów potencjałów równowagi związków organicznych. Wskutek nikłego zapasu wodoru potencjał elektrody platynowej wykazuje bardzo dużą wrażliwość na najmniejsze, nawet przypadkowe,

zanieczyszczenie badanego roztworu silniejszymi depolaryzatorami (np. tlenem z powietrza). Jednak nawet przy najstaranniejszym uwolnieniu azotu od śladów tlenu obserwuje się ciągły spadek ujemnego potencjału elektrody platynowej, prawdopodobnie wskutek upływu elektronów z elektrody poprzez izolację. Fakty te tłumaczą, moim zdaniem, nieudane dotychczas próby zaobserwowania potencjałów równowag nieodwracalnych układów oksydoredukcyjnych, używając platynizowanej elektrody platynowej jak również i innych podobnych elektrod.

— Jak wynika z moich pomiarów, magnetyczną elektrodę z niklem Raneya można traktować jako elektrodę wodorową „z własnym wodorem”. Bardzo duży zapas wodoru czyni potencjał tej elektrody mało wrażliwym na znaczne ubytki elektronów z jej powierzchni. Elektroda ta zanurzona w odpowietrzonym buforze utrzymywała potencjał spoczynkowy w stanie nie zmienionym w ciągu długiego czasu. Potencjał ten zależał jedynie od stężenia jonów wodorowych buforu i świeżości niklu Raneya, Aktywny katalizator przechowywany w wodzie przy dostępie powietrza tracił stopniowo swój zapas wodoru i w związku z tym wykazywał potem na elektrodzie niższy od teoretycznego potencjał spoczynkowy.

Wprowadzenie do buforu utlenionej postaci organicznego układu redoksy powodowało natychmiastowy spadek ujemnego potencjału elektrody, aż wreszcie, zwykle po kilkunastu minutach, potencjał ustalał się na pewnym, charakterystycznym dla danej substancji poziomie.

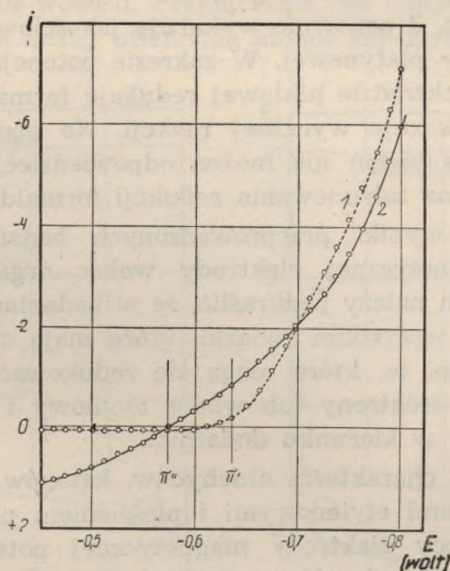
Można przyjąć, że organiczny układ redoksy wykazuje pewne powinowactwo do elektronów, którego miarą jest potencjał oksydacyjny układu. Elektroda z niklem Raneya zanurzona w tym roztworze odznacza się pewną aktywnością elektronów, którego miarą jest potencjał elektrody. Gdy potencjał układu jest niższy od ujemnego potencjału elektrody, wówczas substancja organiczna redukuje się na elektrodzie pobierając z niej elektrody do momentu, w którym obydwa potencjały zrównają się. Taki stan równowagi na elektrodzie nie mógłby się oczywiście ustalić, gdyby elektrodę stale doładowywać czy to z zewnętrznego źródła elektryczności, czy też przeprowadzając pomiary w obecności gazowego wodoru; wodór dysocjując na powierzchni katalizatora na jony wodorowe i elektrody podnosiłby stale ujemny potencjał elektrody, uniemożliwiając tym samym ustalenie się równowagi.

Ponieważ w doświadczeniach dobieierałem wystarczająco duże stężenia reagentów, a elektroda posiadała niewielką ilość katalizatora (rzędu mikrogramów), przeto zmiany stężenia układu spowodowane przejściem reakcji elektrodowej można było pominąć, a zmierzony potencjał równowagi określić jako potencjał utleniający układu.

Aby wykazać, że spadek ujemnego potencjału elektrody z niklem jest rzeczywiście związany z przebiegiem redukcji substancji organicznej na elektrodzie zbadalem amperometrycznie przebieg takiej reakcji na platynizowanej elektrodzie platynowej oraz na magnetycznej elektrodzie z katalizatorem niklowym.

Badanie przeprowadziłem na układzie: formaldehyd (0,1 M) + metanol (0,1 M) w buforze ( $pH = 6,9$ ) stosując polaryzację katodowo-anodową. Przyłożone napięcie zmieniałem skokami co 12,5 mV i po każdej zmianie czekałem przez 5 min. na ustalenie się prądu równowagi.

Przebieg zależności  $i/E$  dla obydwu elektrod przedstawiony jest na ryc. 3.



Ryc. 3. Zachowanie się w buforze z dodatkiem formaldehydu (0,1 M) i metanolu (0,1 M): 1 — elektrody platynowej, 2 — elektrody magnetycznej; przy polaryzacji katodowo-anodowej formaldehyd redukuje się tylko na elektrodzie magnetycznej;  $\Pi'$  = odwracalny potencjał elektrody wodorowej,  $\Pi''$  = mieszany potencjał utleniający układu

Behaviour of: 1 — platinum electrode and 2 — magnetic electrode in buffer with addition of formaldehyde (0.1 M) and methanol (0.1 M); under the conditions of cathodic-anodic polarization formaldehyde is reduced on the magnetic electrode only;  $\Pi'$  — potential of hydrogen electrode,  $\Pi''$  — mixed oxidation potential of the system

Z ryc. 3 wynika, że na elektrodzie z niklem przebiega niewątpliwie reakcja zużywająca elektrony. W zakresie potencjałów  $\Pi'$ — $\Pi''$  reakcją tą może być tylko elektrodowa redukcja formaldehydu, gdyż przy potencjałach bardziej dodatnich od odwracalnego potencjału elektrody wodorowej ( $\Pi'$ ), jony wodorowe nie mogą się redukować na elektrodzie

wysycionej wodorem (a takie są obydwie elektrody w momencie przekraczania potencjału  $II'$ . Pobór elektronów z elektrody magnetycznej przez formaldehyd odbywa się tylko do potencjału  $II''$ , który można interpretować jako mieszany potencjał równowagi całego badanego układu. Przy tym potencjale elektroda magnetyczna widocznie nie pobiera ani nie oddaje elektronów ( $i_{\text{utl}} = i_{\text{red}}$ ).

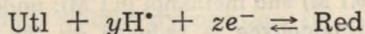
Przy potencjałach bardziej dodatnich kierunek prądu ulega odwróceniu i wówczas elektroda z niklem pobiera elektrony albo z reakcji utleniania metanolu, albo przez dysocjację zaadsorbowanego wodoru i wysyłanie protonów do roztworu lub wreszcie z obydwu tych reakcji równocześnie.

Wykresy na ryc. 3 ponownie wykazują jakościowo odmienne zachowanie się elektrody platynowej. W zakresie potencjałów, przy których stwierdziłem na elektrodzie niklowej redukcję formaldehydu, elektroda platynowa nie wykazuje wyraźnej reakcji. Na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań nie można odpowiedzieć, jaka jest w tym przypadku przyczyna zahamowania redukcji formaldehydu na platynie.

Przedstawiając wyniki przeprowadzonych badań dotyczących zachowania się magnetycznej elektrody wobec organicznych układów oksydoredukcyjnych należy podkreślić, że w badaniach tych brane były pod uwagę przede wszystkim związki, które mają charakter depolaryzatorów katody, tzn. te, które mogą się redukować na niklu Raneya pobierając z niego elektrony lub wodór atomowy i przez to zmieniać potencjał elektrody w kierunku dodatnim.

Dla związków o charakterze aldehydów, ketonów, cukrów prostych, połączeń z wiązaniami etylenowymi i pięścieniem pirydynowym oznaczyłem przy pomocy elektrody magnetycznej potencjały równowagi przy czterech wartościach  $pH$  i wyniki tych pomiarów przedstawione zostały na wykresach jako zależności  $E/t$ . Ponadto wykresy dla każdej grupy związków obrazują zależność potencjałów równowagi od  $pH$  buforów.

Zależność ta, charakterystyczna dla różnych depolaryzatorów, wynika z natury reakcji elektrodowej:



stąd

$$K = \frac{[\text{Utl}] \cdot [\text{H}^+]^y \cdot [e^-]^z}{[\text{Red}]}$$

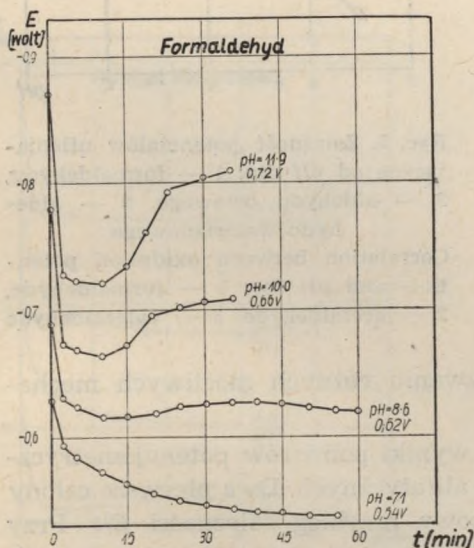
a potencjał elektrody ze wzoru Nernsta:

$$\pi_{\text{el}} = \pi^{\circ} + y \frac{RT}{zF} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Utl}]}{[\text{Red}]} = \pi^{\circ} - 0,059 \frac{y}{z} pH + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Utl}]}{[\text{Red}]}$$

Zależność potencjału elektrody od  $pH$  buforu przyjmie postać:

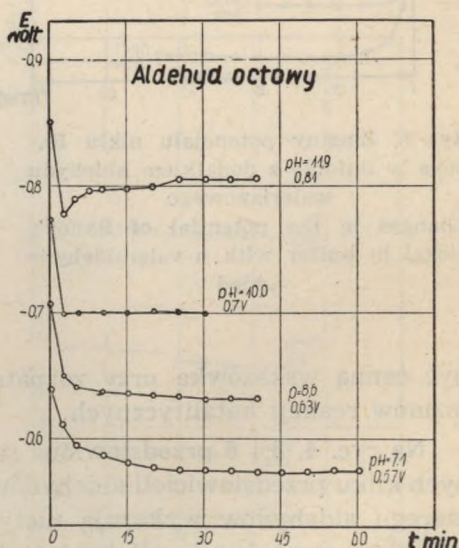
$$\frac{d\pi_{el}}{dpH} = -0,059 \frac{y}{z} \text{ volt}/pH$$

Potencjał elektrody zależy zatem nie tylko od ilości elektronów ( $z$ ) pobieranych przez zredukowaną drobinę, ale i od ilości protonów ( $y$ ) przyłączanych w wyniku reakcji. Ilości te nie muszą być sobie równe, np. w wypadku występowania substratu lub produktu reakcji w stanie całkowicie lub częściowo zdysocjowanym ilość przyłączanych protonów nie jest równa ilości elektronów. Krokiem decydującym o przejściu reakcji oksydoredukcyjnej będzie w każdym wypadku fakt przyłączenia elektronu lub atomu wodoru. Przyłączenie lub oddysocjowanie protonu nie zmienia bowiem liczby utlenienia atomu ani drobin.



Ryc. 4. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem formaldehydu

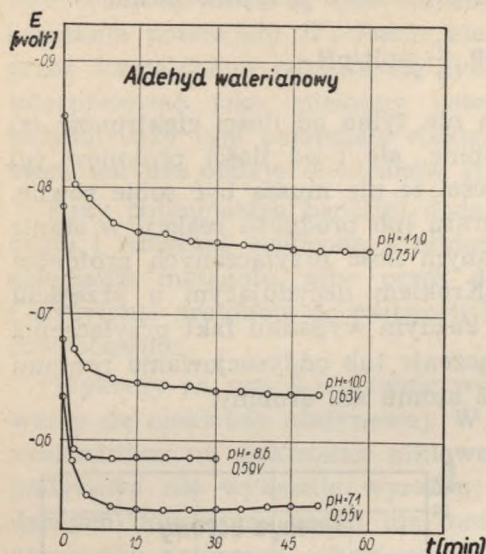
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with formaldehyde added



Ryc. 5. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem aldehydu octowego

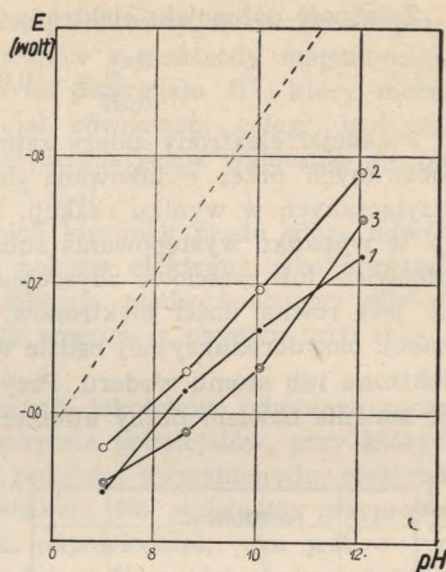
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with acetaldehyde added

Na zależność potencjału elektrody od  $pH$  roztworu posiada wpływ nie tylko ilość przyłączanych protonów, ale również szybkość i sposób ich przyłączania. Przy zahamowaniu procesu przyłączania protonu potencjał równowagi układu może być nawet niezależny od  $pH$ . Z tych względów znajomość stopnia zmian potencjałów równowagi od  $pH$  może



Ryc. 6. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem aldehydu walerianowego

Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with n-valeraldehyde added



Ryc. 7. Zależność potencjałów utleniających od pH dla: 1 — formaldehydu, 2 — aldehydu octowego, 3 — aldehydu walerianowego

Correlation between oxidation potentials and pH for: 1 — formaldehyde, 2 — acetaldehyde, 3 — valeraldehyde

być cenną wskazówką przy rozpatrywaniu różnych możliwych mechanizmów reakcji katalitycznych.

Na ryc. 4, 5 i 6 przedstawione są wyniki pomiarów potencjometrycznych kilku przedstawicieli aldehydów alifatycznych. Dwa pierwsze człony szeregu aldehydów wykazują nietypowy przebieg zależności  $E/t$ . Przy wyższych wartościach pH krzywe te wykazują niespotykane w innych klasach związków minima. Odchylenia te mogą być spowodowane blokowaniem powierzchni katalizatora przez produkty jakiejś ubocznej reakcji przebiegającej na elektrodzie, co uniemożliwia dalszą redukcję grupy aldehydowej na powierzchni niklu. Początkowy spadek napięcia wyrównywany jest stopniowo przez dyfuzję wodoru z głębszych warstw niklu, co powoduje widoczny wzrost potencjału zablokowanej elektrody. Po skończonym pomiarze potencjału formaldehydu zauważyłem, że nikiel Raneya na końcu elektrody był pokryty białym nalotem.

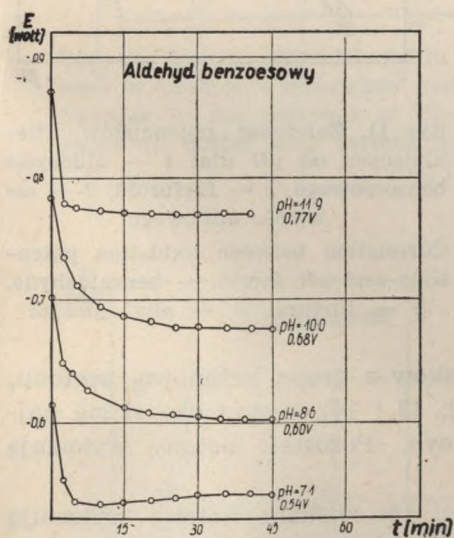
Trudno jest na podstawie wyników dotychczasowych badań określić dokładnie charakter tej ubocznej reakcji elektronowej. Biały nalot, występujący na katalizatorze, wskazuje jednak na możliwość polime-



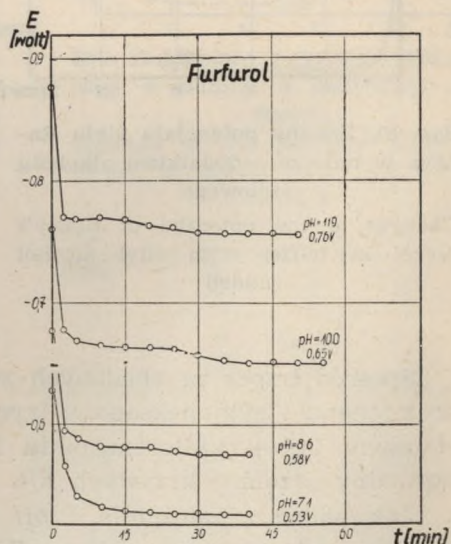
ryzacji. W każdym razie skłonność zbadanych aldehydów do tej reakcji maleje w miarę wydłużania się łańcucha alifatycznego i obniżania  $pH$ . Aldehyd walerianowy wykazuje już prawie normalny przebieg krzywych.

Na ryc. 7 przedstawiona jest zależność potencjałów równowagi trzech zbadanych aldehydów od  $pH$  roztworów, oraz zależność potencjału równowagi od  $pH$  roztworu dla elektrody wodorowej (linia przerywana).

Uzupełniając badania potencjometryczne nad aldehydami przeprowadziłem pomiary na dwu aldehydach o budowie pierścieniowej. Krzywe potencjometryczne dla aldehydu benzoowego i furfurułu (ryc. 8 i 9) wykazują przebieg typowy, chociaż i tu daje się zauważyć wpływ reakcji ubocznej, która jednak nie przeszkadza w ustaleniu się potencjałów równowagi.

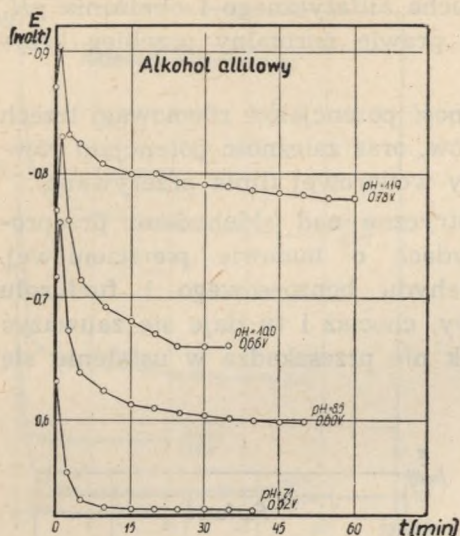


Ryc. 8. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem aldehydu benzoowego  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with benzaldehyde added



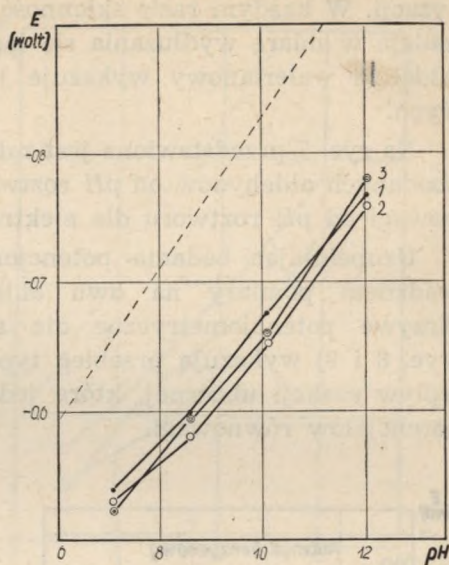
Ryc. 9. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem furfurułu  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with furfural added

Łącznie z aldehydami przedstawiłem wyniki badań alkoholu allilowego (ryc. 10), ponieważ u tego nienasyconego związku występuje możliwość przegrupowania do aldehydu propionowego. Zarówno obydwie aldehydy cykliczne, jak i alkohol allilowy wykazują prawie teoretyczną wartość zależności przyrostów potencjałów równowagi od  $pH$  (ryc. 11).



Ryc. 10. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem alkoholu allilowego

Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with allyl alcohol added



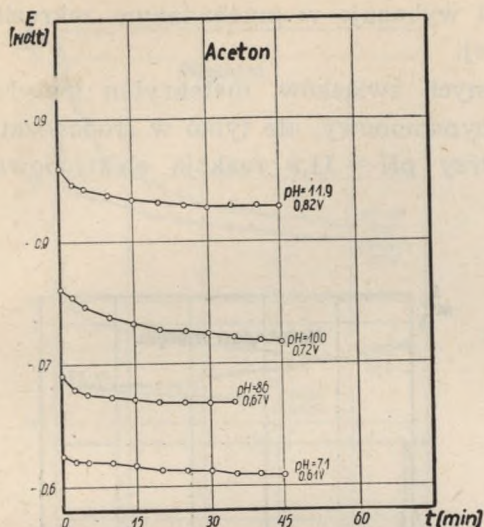
Ryc. 11. Zależność potencjałów utleniających od pH dla: 1 — aldehydu benzoowego, 2 — furfurołu, 3 — alkoholu allilowego

Correlation between oxidation potentials and pH for: 1 — benzaldehyde, 2 — furfural, 3 — allyl alcohol

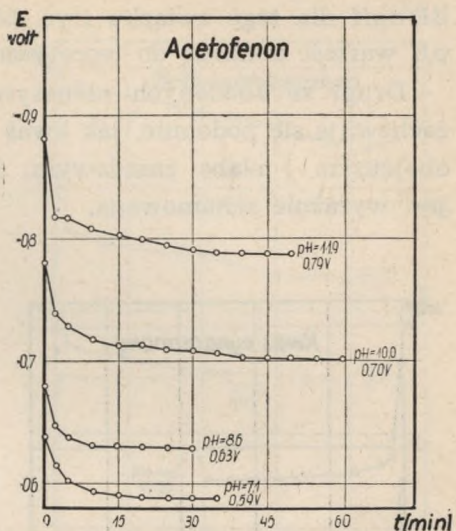
Spośród trzech przebadanych związków z grupą ketonową, acetonu, acetofenonu i cykloheksanonu (ryc. 12, 13 i 14), aceton okazał się najsłabszym depolaryzatorem niklu Raneya. Pozostałe ketony wykazują normalny przebieg krzywych  $E/t$ .

Jak widać z zależności  $E/pH$  (ryc. 15) zbadane ketony wykazują wspólną cechę elektrochemiczną. Zdolność ich do depolaryzowania katalizatora niklowego rośnie mianowicie ze wzrostem  $pH$ , co wskazywałoby, że w środowisku silnie zasadowym ketony te redukowałyby się na niklu Raneya łatwiej niż w środowisku obojętnym.

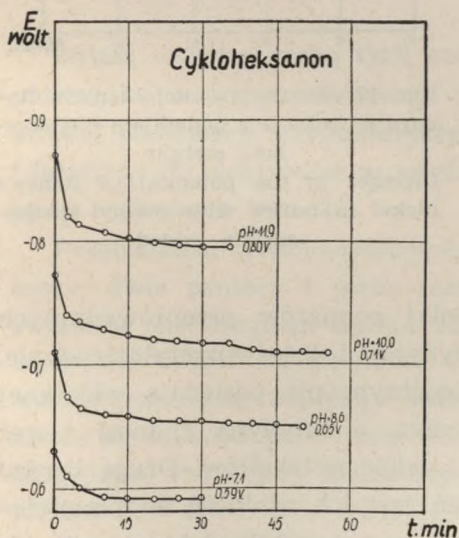
Na ryc. 16 i 17 przedstawione zostały wyniki badań potencjometrycznych dwu przedstawicieli związków z alifatycznymi wiązaniami etylenowymi: kwasu cynamonowego i metakrylanu metyłu. Jak widać z wykresu (ryc. 16), kwas cynamonowy jest doskonałym depolaryzatorem niklu Raneya zarówno w środowisku obojętnym, jak i słabo oraz silnie zasadowym. Związek ten energicznie depolaryzuje elektrodę, która ustala potencjał równowagi już po ok. 10 min. i potencjał ten utrzymuje już przez dłuższy czas bez żadnych wahań. Również zależność



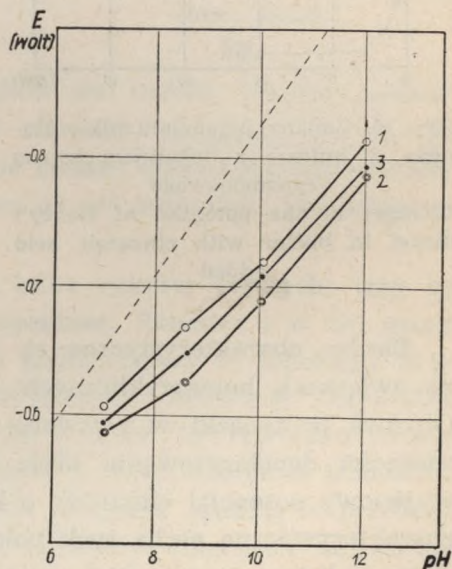
Ryc. 12. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem acetonu  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with acetone added



Ryc. 13. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem acetofenonu  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with acetophenone added



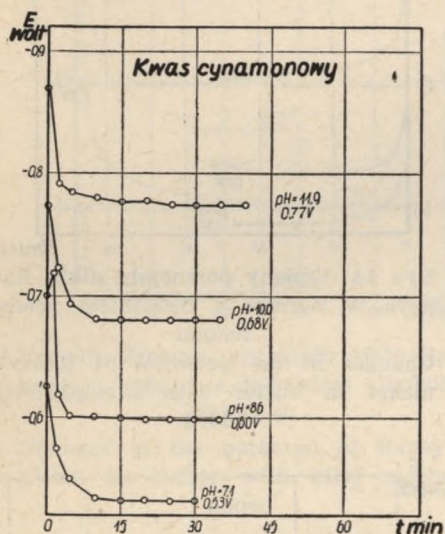
Ryc. 14. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem cykloheksanonu  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with cyclohexanone added



Ryc. 15. Zależność potencjałów utleniających od pH dla: 1 — acetonu, 2 — acetofenonu, 3 — cykloheksanonu  
Correlation between oxidation potentials and pH for: 1 — acetone, 2 — acetophenone, 3 — cyclohexanone

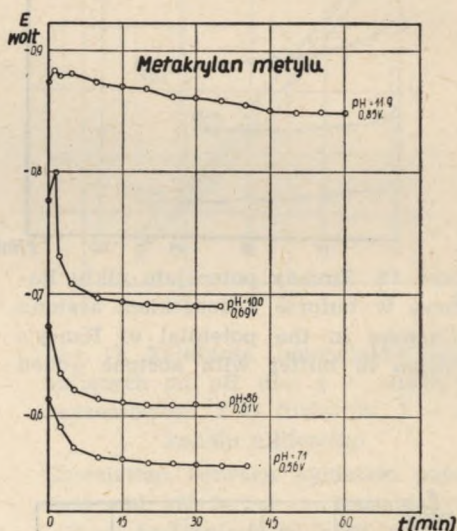
$dE/dpH$  dla tego związku (ryc. 20) wykazuje w przebadanym zakresie  $pH$  wartość zbliżoną do teoretycznej.

Drugi ze zbadanych nienasyconych związków, metakrylan metylu zachowuje się podobnie, jak kwas cynamonowy, ale tylko w środowisku obojętnym i słabo zasadowym. Przy  $pH = 11,9$  reakcja elektrodowa jest wyraźnie zahamowana.



Ryc. 16. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem kwasu cynamonowego

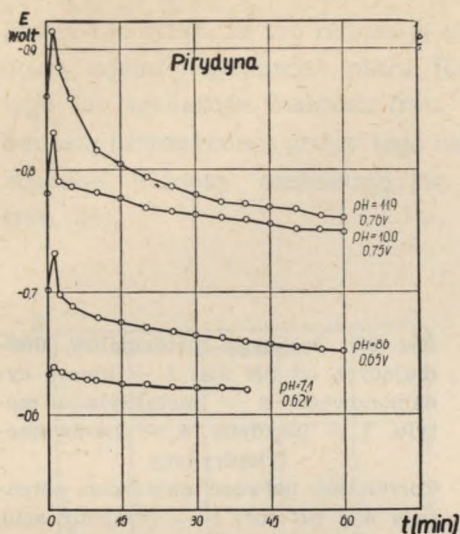
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with cinnamic acid added



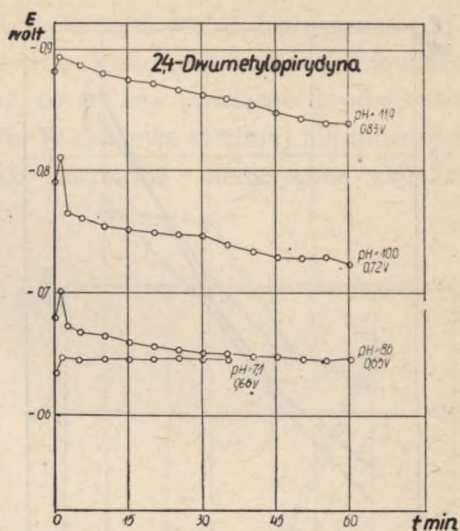
Ryc. 17. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem metakrylanu metylu

Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with methyl methacrylate added

Bardzo charakterystyczne są wyniki pomiarów przeprowadzonych na związkach heterocyklicznych: pirydynie i 2,4-dwumetylopirydynie. Obydwa te związki w roztworze obojętnym nie posiadają widocznej zdolności depolaryzowania niklu Raneya, a lutydyna podnosi nawet wyjściowy potencjał elektrody o kilkanaście miliwoltów. Drugą bardzo charakterystyczną cechą tych połączeń jest ich zdolność do przejściowego podnoszenia potencjału elektrody nawet o kilkadziesiąt miliwoltów w całym przebadanym zakresie  $pH$  (ryc. 18 i 19). Ta zwyżka potencjałów występowała natychmiast po dodaniu tych związków do odpowietrzonego buforu na początku pomiarów.



Ryc. 18. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem pirydyny  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with pyridine added

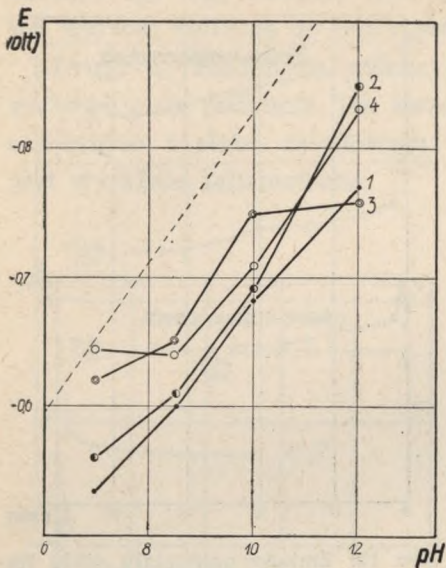


Ryc. 19. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem 2,4-dwumetylo-pirydyny  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with 2,4-dimethyl-pyridine added

Dalszą wspólną cechą tych związków jest bardzo powolne opadanie potencjału, a stany równowagi nie zostały osiągnięte w ciągu godzinnej obserwacji. Charakterystyczne zmiany powinowactwa pirydyny i lutydyny do elektronów w zależności od  $pH$  środowiska przedstawione są na wykresach (ryc. 20).

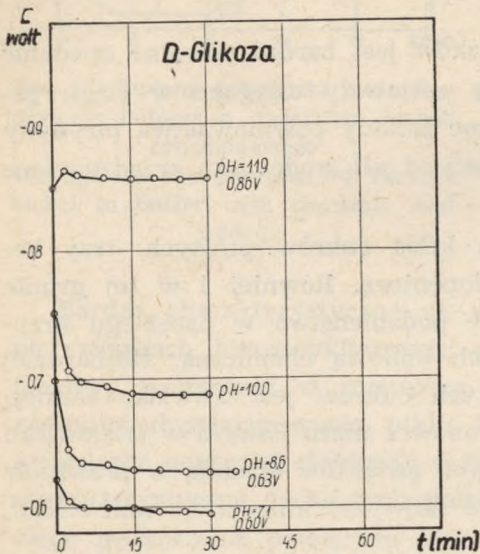
Przebadalem potencjometrycznie kilka cukrów prostych: trzy heksozy, dwie pentozy i jedną metylopentozę. Również i w tej grupie związków stwierdziłem daleko idące podobieństwo w przebiegu krzywych  $E/t$  dające się powiązać z ich budową chemiczną. Najbardziej charakterystyczną wspólną cechą tych cukrów jest zjawisko zmniejszania się łatwości pobierania elektronów z niklu Raneya w środowisku obojętnym. Potencjały równowagi tych związków opadają w przedziale  $pH$  8,5—7,0 zaledwie o kilka lub co najwyżej kilkanaście miliwoltów, zamiast teoretycznych 88 mV.

Drugą charakterystyczną cechą obu aldoheksoz, glikozy i galaktozy (ryc. 21 i 22) jest raptowne pojawienie się własności redukcyjnych tych cukrów w środowisku silnie alkalicznym ( $pH = 11,9$ ). Obydwa te cukry

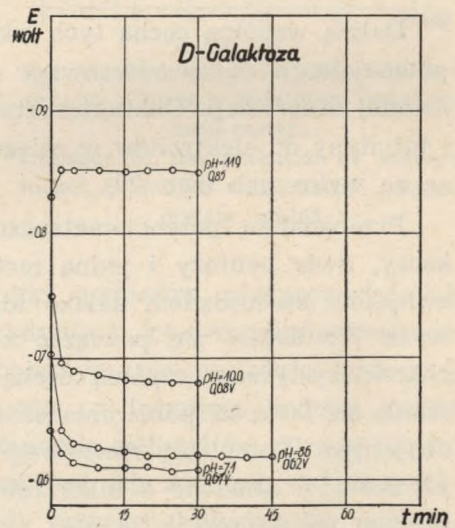


Ryc. 20. Zależność potencjałów utleniających od  $pH$  dla: 1 — kwasu cynamonowego, 2 — metakrylanu metylu, 3 — pirydyny, 4 — 2,4-dwumetylopirydyny

Correlation between oxidation potentials and  $pH$  for: 1 — cinnamic acid, 2 — methyl methacrylate, 3 — pyridine, 4 — 2,4-dimethylpyridine

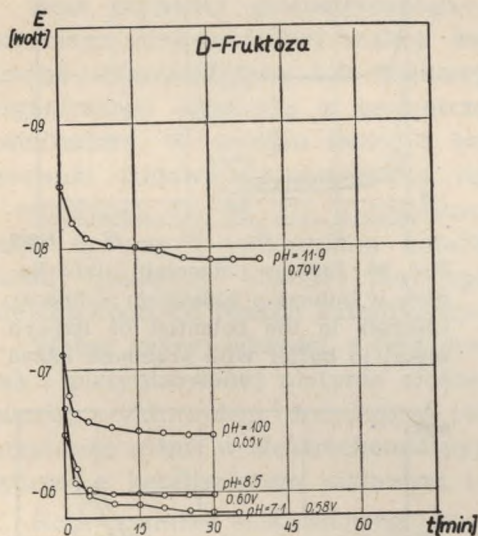


Ryc. 21. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem glikozy  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with glucose added

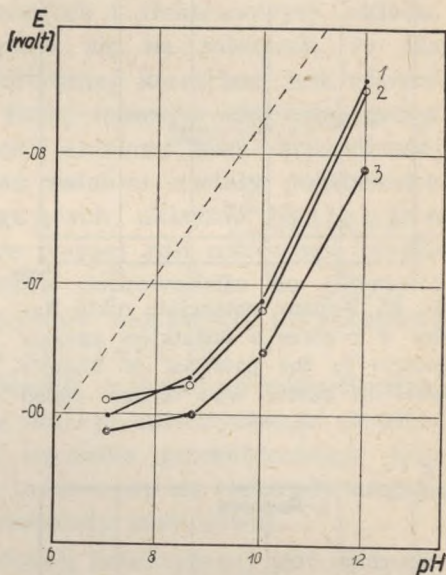


Ryc. 22. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem galaktozy  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with galactose added

proste nie tylko, że nie redukują się w tym środowisku, ale jeszcze podnoszą ujemny potencjał niklu Raneya o kilka miliwoltów. Zjawiska tego nie wykazuje fruktoza (ryc. 23), co można powiązać z odmienną budową nienasyconej grupy tego cukru. W zakresie średniej alkaliczności zbadane heksozy zachowują się jak normalne nienasycone związki (ryc. 24).

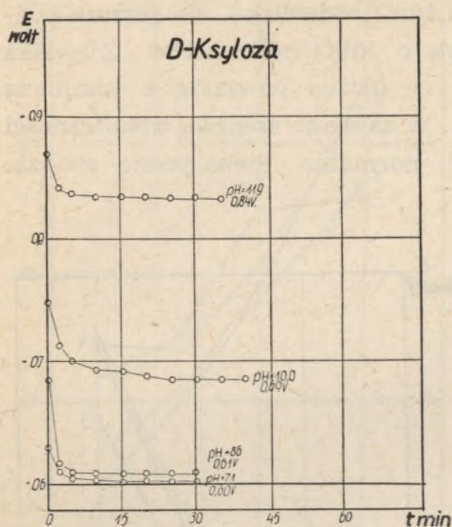


Ryc. 23. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem fruktozy  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with fructose added

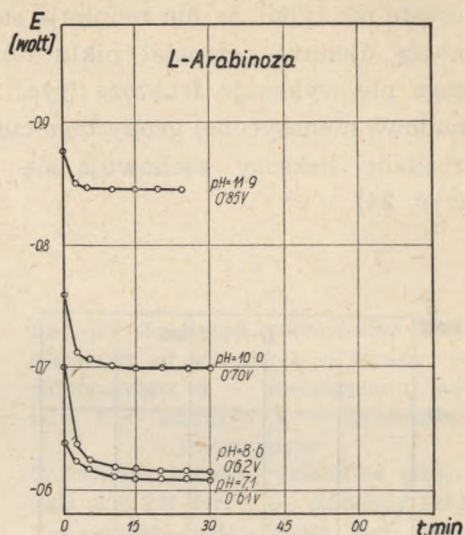


Ryc. 24. Zależność potencjałów utleniających od pH dla: 1 — glikozy, 2 — galaktozy, 3 — fruktozy  
Correlation between oxidation potentials and pH for: 1 — glucose, 2 — galactose, 3 — fructose

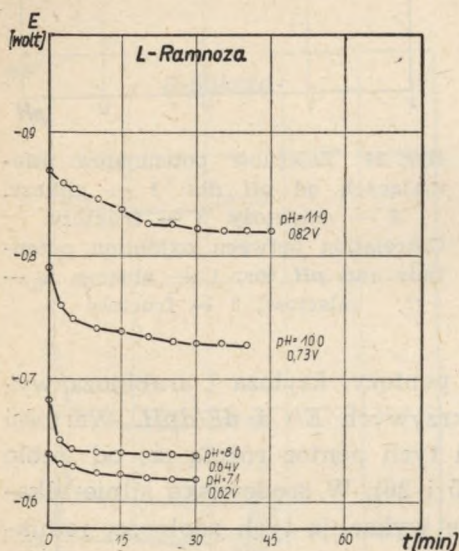
Obydwie przebadane przeze mnie pentozy, ksyloza i arabinoza wykazują prawie identyczny przebieg krzywych  $E/t$  i  $dE/dpH$ . Wartości odpowiednich potencjałów równowagi tych pentoz różnią się od siebie zaledwie o 1 do 2 miliwoltów (ryc. 25 i 26). W środowisku silnie alkalicznym ani ksyloza, ani arabinoza nie wykazują tych zdolności redukcyjnych, jakie zaobserwowane były u glikozy i galaktozy (ryc. 25 i 26). Przebieg krzywych  $E/t$  dla ramnozy nie odbiega zasadniczo od przebiegu tych krzywych dla zbadanych pentoz. Jedynie w środowisku silnie alkalicznym ramnoza wykazuje zwolniony liniowy spadek potencjału (ryc. 27, 28).



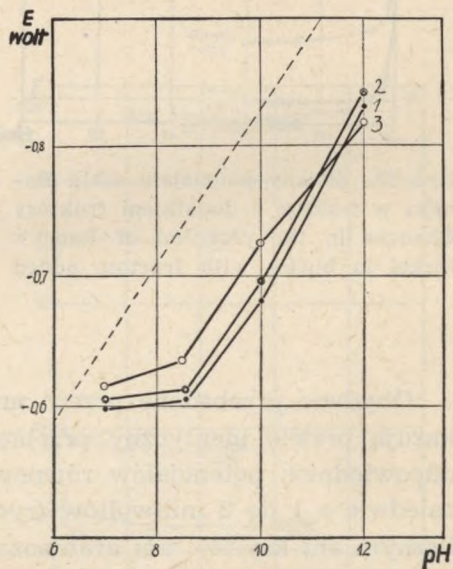
Ryc. 25. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem ksylozy  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with xylose added



Ryc. 26. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem arabinozy  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with arabinose added



Ryc. 27. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze z dodatkiem ramnozy  
Changes in the potential of Raney's nickel in buffer with rhamnose added



Ryc. 28. Zależność potencjałów utleniających od pH dla: 1 — ksylozy, 2 — arabinozy, 3 — ramnozy  
Correlation between oxidation potentials and pH for: 1 — xylose, 2 — arabinose, 3 — rhamnose



## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przedstawione wyżej elektrochemiczne właściwości elektrody magnetycznej są niewątpliwie związane z wysoką aktywnością katalityczną niklu Raneya.

Przy omawianiu mechanizmu katalitycznych reakcji oksydoredukcyjnych, przebiegających na kontaktach metalicznych, przyjęto obecnie odróżniać wpływ czynników geometrycznych i elektronowych układu.

Rola czynnika geometrycznego opiera się na założeniu, że dla przebiegu niejednorodnej reakcji katalitycznej konieczne jest równoczesne zetknięcie dwu lub większej liczby atomów aktywnej grupy organicznego substratu z zewnętrznymi atomami sieci krystalicznej katalizatora. W wyniku licznych badań ustalone zostały podstawowe warunki budowy geometrycznej reagujących układów [Bałandin i współprac. 15, 16, 17], a rozpoznanie ważnej roli morfologii reagującej drobiny i powierzchni katalizatora doprowadziło do przyjęcia zasady „matrycy” również przy opisywaniu niektórych przynajmniej niejednorodnych reakcji katalitycznych [Seifert 18].

Wobec znanej łatwości, z jaką przebiegają zarówno na niklu Raneya, jak i platynizowanej platynie niektóre reakcje katalitycznego uwodornienia, wykluczyłem decydującą rolę czynnika geometrycznego jako przyczynę różnic w elektrochemicznym zachowaniu się elektrody magnetycznej z katalizatorem niklowym i elektrody platynowej.

Rola czynnika elektronowego w redukcji katalitycznej jest skomplikowana i do tej pory nie została w pełni wyjaśniona.

Przy rozpatrywaniu mechanizmu uwodorniającej redukcji przebiegającej na powierzchni katalizatora metalicznego coraz częściej spotyka się sformułowania przyjmujące dwuetapowe przyłączanie każdego atomu wodoru, przy czym redukująca się drobina pobierałaby od katalizatora jedynie elektrony, protonów natomiast dostarczałby roztwór z jonów hydroksoniowych lub drobin wody. Pogląd ten został najpierw wyrażony przez Vettera [19, 22] w odniesieniu do redukcji katodowej, a v. Stackelberg [21] rozszerzył go również na reakcje uwodornienia przebiegające na kontaktach metalicznych. Znikanie jonów wodorowych z bezpośredniego otoczenia elektrody kroplowej podczas elektrochemicznej redukcji stwierdzili doświadczalnie Kemula i Grabowski [22] obserwując występowanie różowego zabarwienia fenolftaleiny dodawanej w tym celu do elektrolizowanego roztworu.

Sądzę, że wszystkie moje obserwacje, poczynione przy badaniach z elektrodą z niklem Raneya, dadzą się pogodzić z takim właśnie sformułowaniem zasadniczego mechanizmu uwodorniającej redukcji przebiegającej na granicy faz metal — roztwór.

Przy tym sformułowaniu, rola elektronów, ich ilość i aktywność, mierzona ujemnym potencjałem elektrody, nabierają zasadniczego znaczenia.

Obydwie elektrody, zarówno magnetyczna, jak i platynowa posiadają prawdopodobnie niezbyt wielką ilość wolnych elektronów, a zasadniczy proces uwodornienia odbywa się dzięki elektronom powstającym dopiero podczas reakcji z dysocjacji atomowego wodoru zaadsorbowanego w metalu elektrody. Ilość tego wodoru oraz szybkość, z jaką może on być dostarczony na powierzchnię katalizatora powinny decydować o elektrochemicznej charakterystyce każdej z tych elektrod.

Istnieją zasadniczo dwa sposoby oznaczania całkowitej ilości wodoru zaadsorbowanego na metalicznym katalizatorze: 1) przez odpompowanie gazu w zmniejszonym ciśnieniu i ewentualnie podwyższonej temperaturze oraz pomiar jego objętości, 2) przez anodową polaryzację elektrody sporządzonej z takiego katalizatora, przy czym z ilości pobranej z elektrody elektryczności wylicza się ilość obecnego w elektrodzie wodoru.

Wyniki pomiarów ilości wodoru w niklu Raneya uzyskane metodą pierwszą podali: Raney [23], Smith, Chadwell i Kirslis [24], Broeder, Reijen, Sachtler i Schuit [25] oraz Pilkuhn i Winsel [26]. Zawartość wodoru zmierzili przy pomocy polaryzacji anodowej: Podwyazkin i Schlygin [27] oraz Pilkuhn i Winsel [26]. Wyniki podane przez tych autorów zamykają się w granicach od około  $50 \text{ cm}^3$  (Broeder i współprac.) do około  $230 \text{ cm}^3$  wodoru na  $1 \text{ g}$  niklu (Pilkuhn i Winsel), przy czym wyniki uzyskane sposobem elektrochemicznym są na ogół wyższe od wyników otrzymanych przez odpompowanie. Moje wyniki (tab. 1), zamykające się w granicach od  $73$  do  $86 \text{ cm}^3$ , zbliżają się do wyników Broedera.

W związku ze stwierdzeniem tak istotnych różnic w zawartości wodoru w poszczególnych próbkach katalizatora nasuwa się pytanie, w jakim stopniu potencjał spoczynkowy katalizatora zależy od bezwzględnego stężenia wodoru w metalu.

Problem ten badali Pilkuhn i Winsel [26] na dwuszkieletowej elektrodzie Justiego [28]. Elektroda taka, w postaci płytki o grubości kilku milimetrów powstaje przez wprasowanie w niklową siatkę mieszaniny sproszkowanego stopu Al/Ni z karbonylką niklu, spieczenie powstałej kształtki w redukującej atmosferze i wreszcie wyługowanie glinu w roztworze zasady. Taka dwuszkieletowa elektroda naładowana katodowo wykazywała, podobnie jak w moich doświadczeniach, teoretyczny potencjał elektrody wodoro-  
rowej, mimo że stężenia wodoru w tych elektrodach różniły się blisko

trzykrotnie. Pilkuhn i Winsel [26] stwierdzili ponadto, że ich elektroda pozbawiana stopniowo wodoru wykazywała za każdym razem potencjał proporcjonalny do logarytmu pozostałego jeszcze w elektrodzie stężenia wodoru, zgodnie ze wzorem Nernsta.

Tę pozorną sprzeczność, moim zdaniem, można wytłumaczyć, przyjmując różny stan energetyczny wodoru znajdującego się na katalizatorze. Zasadnicze znaczenie dla poznania stanu wodoru w metalu posiadają obecnie trzy metody: 1) badanie przewodnictwa elektrycznego ultracienkich, przezroczystych filmów metali w zależności od ilości zaadsorbowanych atomów wodoru [Suhrmann, Wedler 29]; 2) pomiary zmian potencjału wyjścia elektronu z takich powierzchni, czystych i obsadzonych wodorem [Mignolet 30]; 3) badanie zmian podatności magnetycznej katalizatora w zależności od stopnia obsadzenia powierzchni atomami wodoru [Moore, Selwood 31].

Chemisorpcja wodoru na niklu, polegająca na zaangażowaniu elektronów, uwidocznia się w zmianie przewodnictwa elektrycznego, potencjału wyjścia elektronu i własności magnetycznych metalu. Kierunki i wielkości tych zmian pozwalają wnioskować o naturze wiązań powstających w wyniku sorpcji. Przyjmuje się obecnie, że wodór związany jest z powierzchnią niklu graniczącą z fazą gazową przy pomocy wiązań homeopolarnych, nieznacznie tylko spolaryzowanych (para elektronów przesunięta w kierunku wodoru) — Broeder i współprac. [25], Rienacker i Hansen [32] i Eley [33].

W odniesieniu do stanu energetycznego wodoru na metalu zanurzonego w elektrolicie posiadamy znacznie mniej pewnych wiadomości. Pierwsze doświadczalne badania w tym kierunku poczynili Harding i Smith [34], mierząc przewodnictwo elektryczne drutu palladowego polaryzowanego katodowo. Z przebiegu zmian oporu wywnioskowali, że wodór w palladzie znajduje się przynajmniej w dwu stanach energetycznych (wodorki i roztwór w metalu). Frumkin i Schlygin [35] stwierdzili różny stan związania wodoru analizując przebieg anodowej krzywej polaryzacji elektrody z zaadsorbowanym wodorem. Breiter, Kammermaier i Knorr [36] wykazali, że zależność pojemności warstwy podwójnej od potencjału elektrody wodorowej ładowanej katodowo posiada trzy maksima, co wskazuje na różną energię wiązania wodoru na platynie. Śmiałowski [37] na podstawie przeprowadzonych badań doszedł do wniosku, że w pierwszym etapie katodowej polaryzacji wodór wnika do metalu jako jon tworząc prawdopodobnie intermetaliczny związek z metalem (stały roztwór), który przy większych stężeniach rozpada się tworząc wolne atomy wodoru. Kagan [38] badał szybkość i warunki adsorpcji

wodoru gazowego na niklu Raneya i wykazał, że wodór adsorbuje się w trzech etapach różniących się potencjałem elektrycznym.

Resumując wyniki tych badań można przyjąć, że wodór występuje w niklu Raneya stykającym się z elektrolitem, częściowo w postaci homeopolarnego związku z niklem, a częściowo jako wolne atomy lub protony wbudowane w sieć krystaliczną metalu, gdzie jednak mają pewną swobodę ruchu [Śmiałowski, Foryst 39].

Ponieważ można przyjąć, że spośród wielu możliwych stanów energetycznych wodoru sorbowanego przez metal jedynie niektóre postaci zdolne są do dysocjacji elektrolitycznej, a zarówno z moich badań, jak i z badań przeprowadzonych przez Pilkuhna i Winsela [26] wynika, że nikiel Raneya można całkowicie pozbawić wodoru pobierając z niego jedynie elektrony (na przykład przez polaryzację anodową), wynika stąd wniosek, że pomiędzy wszystkimi rodzajami połączeń chemicznych i fizycznych wodoru z metalem oraz wolnymi elektronami katalizatora istnieć musi stan kinetycznej równowagi.

Podczas badań mogłem stwierdzić, że gdy z magnetycznej elektrody pobierze się przez polaryzację anodową pewną ilość elektronów, to elektroda ta po przejściowym spadku potencjału wykazuje już po kilku minutach potencjał pierwotny. Przy głębszym rozładowaniu elektrody potencjał nie powraca do poprzedniej wysokości, ale ustala się na nieco niższym poziomie, jednak również już po upływie kilku, a najwyżej kilkunastu minut. Pilkuhn i Winsel [26] po przeprowadzeniu podobnych pomiarów na dwuszkietowej elektrodzie Justiego podają, że na ustalenie się potencjału równowagi na tej elektrodzie należało czekać dłuższy czas, nawet do kilku tygodni, zwłaszcza gdy elektroda ta była już w dużym stopniu rozładowana. Autorzy ci tłumaczą to zjawisko powolnym procesem dyfuzji wodoru z głębszych warstw elektrody na powierzchnię, gdzie dopiero może nastąpić proces jego dysocjacji.

Sądzę, że główną cechą, która decyduje o szybkości ustalania się potencjału spoczynkowego na elektrodzie jest stosunek aktywnej powierzchni elektrody do jej masy. Gdy stosunek ten ma dużą wartość, jak w przypadku elektrody magnetycznej z niklem Raneya, wówczas można przyjąć, że prawie cały ładunek wodoru znajduje się na powierzchni elektrody lub może być dzięki dyfuzji w krótkim czasie tam dostarczony, powodując szybkie ustalenie się równowagi. W przypadku dwuszkietowej elektrody Justiego, albo platynizowanej elektrody platynowej stosunek ten ma małą wartość i stąd, moim zdaniem, wynika nieprzydatność tych elektrod do pomiarów stanów równowagi. Od tych elektrod odróżniają elektrodę magnetyczną jeszcze dwie ważne cechy: 1) znikoma masa bezwzględna warstwy kataliza-

tora na elektrodzie (rzędu  $10^{-5}$  g) praktycznie nie powoduje zmiany stężeń w badanym układzie, wskutek czego przy jej pomocy można wykonywać pomiary w niewielkiej ilości roztworów; 2) każdy pomiar wykonywany jest przy pomocy świeżego, o pełnej aktywności, katalizatora, co mi pozwoliło wyeliminować niepożądany objaw blokowania, czy zatruwania aktywnej warstwy elektrody.

Fakt depolaryzowania naładowanego katalizatora niklowego przez związki organiczne, oraz zaobserwowane prawidłowości zmian jego potencjału na magnetycznej elektrodzie wykazują już obecnie, że procesy katalityczne można w sposób dogodny badać metodami elektrochemicznymi. Prosta zależność potencjału elektrycznego od powinowactwa chemicznego reagentów i ustalającej się na kontaktach niklowych równowagi oksydoredukcyjnej może pozwolić w przyszłości na dokładniejsze ustalanie parametrów procesów technologicznych. Można chyba teraz już przyjąć, że decydujący czynnikami, od których zależy przebieg reakcji uwodornienia czy redukcji jest aktywność elektronów na metalu, wyrażająca się jego potencjałem elektrycznym, oraz powinowactwo chemiczne substratu do tych elektronów, którego liczbową wartością jest potencjał utleniający związku.

Dotyczy to prawdopodobnie w jednakowym stopniu procesów elektrolitycznych, jak i katalitycznych, a nawet redukcji przy pomocy ortęci sodowej czy innych metali. We wszystkich tych przypadkach faza metaliczna uzyskuje ładunek elektronów, bądź to ze źródła prądu stałego, bądź to z dysocjacji wodoru lub sodu, albo innego metalu, którego miarą jest potencjał elektryczny tej fazy metalicznej. Wokół naładowanej fazy metalicznej powstaje elektryczna warstwa podwójna, a w niej dzięki atomowym odstępom ładunków duże spadki potencjału rzędu  $10^7$  V/cm. Tak duże spadki potencjału są według H o i j t i n k a [40] przede wszystkim odpowiedzialne za efekty chemiczne zachodzące na granicy tych faz.

Obserwowany na magnetycznej elektrodzie potencjał równowagi jest wypadkowym potencjałem wszystkich możliwych w danych warunkach rodzajów równowagi chemicznej i z tego względu nie zawsze może być wiązany z jakąś jedną konkretną przemianą. Ten fakt trzeba mieć na uwadze przy interpretowaniu krzywych  $E/t$  takich układów, o których z góry wiadomo, że mogą reagować w różnych kierunkach, albo jeżeli przebieg krzywych wskazywał na taką możliwość.

Badana przeze mnie grupa związków typu aldehydów i ketonów odznacza się szczególną zdolnością do reagowania w różnych kierunkach w zależności od warunków środowiska. Reakcje te prowadzić mogą do nieodwracalnego blokowania powierzchni katalizatora, lub do nie

kontrolowanej zmiany stężeń reagentów i jonów wodorowych w pobliżu elektrody.

Delepine i Horeau [47, 48] badali szczegółowo szybkość uwodorniania i zachowanie się wobec niklu Raneya szeregiem związków z grupami aldehydowymi i doszli do wniosku, że reakcji uwodorniania na powierzchni katalizatora towarzyszy stale reakcja Cannizzaro. W odniesieniu do acetonu również Beck i Gerischer [12] stwierdzili szybki spadek prędkości uwodorniania tego związku na kontakcie platynowym i tłumaczą to zjawisko blokowaniem powierzchni katalizatora przez jakieś produkty reakcji. Także w moich badaniach aceton okazał się bardzo słabym depolaryzatorem, co może wskazywać na hamowany przebieg reakcji na elektrodzie.

W grupie związków z wiązaniem etylenowym kwas cynamonowy odznaczał się najregularniejszym przebiegiem krzywych w całym zakresie  $pH$ , tak że mógłby być stosowany jako wzorcowy depolaryzator elektrody, zwłaszcza że wykazuje również prawie teoretyczną zależność przyrostów potencjałów równowagi od zmian  $pH$  środowiska. Ester metylowy kwasu metakrylowego zachowuje się podobnie, dopiero w środowisku silnie alkalicznym uwidocznia się na wykresie  $E/t$  raptowne zmniejszenie szybkości reakcji. Przy omawianiu alkoholu allilowego biorę pod uwagę możliwość przegrupowania się tego związku do aldehydu propionowego, na co zwrócili już uwagę podczas katalitycznej redukcji tego związku Freidlin, Adidowa i Sułtanow [41]. W takim wypadku krzywa byłaby wynikiem ustalania się na elektrodzie równowagi redukcji grupy karbonylowej i wiązania etylenowego.

Analizując przebieg krzywych uwodornienia pirydyny i lutydyny wykazałem, że związki te widocznie bardzo silnie adsorbują się na niklu Raneya, skoro podnoszą przejściowo potencjał elektrody o blisko 80 mV. Szczególne zachowanie się pirydyny wobec niklu Raneya stwierdził również Hemptinne [42], który zaobserwował, że związek ten jest inhibitorem reakcji uwodorniania ketonów na tym katalizatorze. Przebieg krzywych  $E/pH$  tych związków pozwolił mi również stwierdzić, że pierścień pirydynowy po wprowadzeniu do niego dwu grup metylowych zwiększa swą zdolność do uwodorniania się na niklu Raneya przy wyższych wartościach  $pH$ .

Wyniki badań, które przeprowadzone zostały na sześciu cukrach prostych mogą stanowić dobrą elektrochemiczną interpretację znanego zachowania się tych związków przy ich uwodornianiu. Z licznych publikacji wiadomo, że glikoza słabo uwodornia się w środowisku kwaśnym i większość technologicznych rozwiązań tej reakcji zaleca środowisko słabo alkaliczne. Zestawienia literatury tego problemu przedstawili:

Szewczyk, Treszanowicz i Chmielewska [43], Hoffmann i Biel [44] oraz Nawojski [45]. Podawano różne tłumaczenia tego zjawiska, jednak żadne nie jest całkowicie wystarczające. Yosumura [46] przyjmuje, że w środowisku wodnym zasadowym następuje enolizacja grupy karbonylowej glikozy, przy czym podwójne wiązanie pomiędzy węglami takiego diolu łatwiej ulega uwodornieniu. Wobec stwierdzenia, że dodatek alkaliów przyspiesza uwodornienie prawie wszystkich związków z grupą karbonylową, również tych, które nie ulegają enolizacji [41, 42], wyjaśnienie to można uznać za niewystarczające. Również zaobserwowany przeze mnie fakt, że glikoza w środowisku silnie alkalicznym ponownie zmniejsza swe własności utleniające, świadczy przeciwko przypuszczeniom Yosumury.

Omawiając wyniki badań uzyskane przy pomocy magnetycznej elektrody z niklem Raneya ograniczyłem się do przedstawienia zaobserwowanych faktów i skonfrontowania ich z istniejącymi obecnie poglądami, które mogą mieć związek z mechanizmem katalitycznej redukcji.

Istnieją jednak możliwości wykorzystania tych wyników również do badań kinetyki niejednorodnych reakcji katalitycznych. Mówiąc o potencjałach równowagi należy zdawać sobie sprawę, że równowagi te nie mogą dotyczyć reakcji uwodornienia jako całości, gdyż reakcje te są nieodwracalne, a więc nie dążą do stanów równowagi termodynamicznej. Zakładając jednak złożony charakter tych procesów, można przyjąć, że przynajmniej jeden z etapów tych reakcji, np. etap przejścia ładunku lub chemisorpcja na niklu może mieć charakter odwracalny i wówczas obserwowane potencjały równowagi można by odnosić do tego właśnie etapu. Podobnie zależność potencjałów równowagi od  $pH$  będzie można rozważać w oparciu o kinetykę tych procesów.

Zbadanie wpływu temperatury na szybkość ustalania się i wysokość potencjałów równowagi, jak również i na zależność tych potencjałów od  $pH$  powinno umożliwić lepsze poznanie mechanizmu procesów oksydoredukcyjnych.

#### WNIOSKI

1. Elektroda magnetyczna z katalizatorem niklowym umożliwia bezpośredni pomiar potencjałów utleniających substancji organicznych.
2. Wysokość tych potencjałów, szybkość ich ustalania się oraz stopień zależności od  $pH$  środowiska są charakterystyczne dla poszczególnych depolaryzatorów.
3. Elektroda magnetyczna może być pożyteczna przy badaniach kinetyki i mechanizmu procesów uwodorniania na kontaktach metalicznych.

## PIŚMIENICTWO

1. Müller E., Schwabe K.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem., **35**, 165 (1929).
2. Müller E., Schwabe K.: Kolloid-Z., **52**, 163 (1930).
3. Schwabe K.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **61**, 744 (1957).
4. Tomassi W.: Przemysł Chem., **32**, 603 (1953).
5. Tomassi W., Zieleniewski W.: Przemysł Chem., **39**, 421 (1960).
6. Vielstich: W.: Chemie Ing. Technik, **35**, 325 (1963).
7. Sokolski D. W., Druz W. A.: Dokł. Akad. Nauk SSSR, **73**, 949 (1950).
8. Sokolski D. W.: Trudy Inst. Chim. Nauk Akad. Nauk Kazachskoi SSR, t. II (1958).
9. Schlygin A. I., Manzhelei M. E.: C. A., 10102 (1955).
10. Podwyazkin J. A., Schlygin A. I.: Vestnik Moskow. Uniw. **12**, 131 (1957).
11. Schlygin A. I.: C. A., 10094 (1955).
12. Beck F., Gerischer H.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **65**, 504 (1961).
13. Prideaux E. S., Ward A. T.: J. Chem. Soc., **125**, 426 (1924).
14. Meyer F. R., Rouge G.: Angew. Chem., **52**, 637 (1939).
15. Bałandin A. A.: Z. Physik. Chem. B, **2**, 289 (1929).
16. Bałandin A. A.: Ucen. Zapiski Mosk. Gos. Uniwersiteta, **175**, 97 (1956).
17. Bałandin A. A.: Biochemia, **23**, 475 (1958).
18. Seifert H.: Chem. Ing. Technik, **33**, 210 (1961).
19. Vetter K.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem. **56**, 797 (1952).
20. Vetter K.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem. **55**, 121 (1951).
21. v. Stackelberg M., Weber P.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem., **56**, 806 (1952).
22. Kemula W., Grabowski Z. R.: Roczniki Chem., **25**, 350—358 (1951).
23. Raney M.: Ind. Eng. Chem., **32**, 1190 (1940).
24. Smith H. A., Chadwell A. J., Kirslis S. S.: J. Physik. Chem., **59**, 820 (1955).
25. Broeder J. J. i współprac.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **60**, 838 (1956).
26. Pilkuhn M., Winsel A.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **63**, 1056 (1959).
27. Podwyazkin Y. A., Schlygin A. J.: Ž. Fiz. Chim., **31**, 1306 (1957).
28. Justi E. i współprac.: Naturwiss., **47**, 289 (1960).
29. Suhrmann R., Wedler G.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **63**, 748 (1959).
30. Mignolet J. C. P.: J. Chim. Phys., **54**, 19 (1957).
31. Moore L. E., Selwood P. W.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 697 (1956).
32. Rienäecker G., Hansen N.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **60**, 887 (1956).
33. Eley D. D.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **60**, 797 (1956).
34. Harding E. A., Smith D. P.: J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1508 (1918).
35. Frumkin A., Schlygin A.: Acta Physicochim. SSSR, **3**, 791 (1935).
36. Breiter M., Kammermeier H., Knorr C. A.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **60**, 37 (1956).



37. Śmiałowski M.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, 4, 43—47 (1956).
38. Kagan H.: Compt. rend., 253, 1050 (1961).
39. Śmiałowski M., Foryst J.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, 2, 349—352 (1954).
40. Hoijtink G. J.: Rec. trav. chim., 76, 887 (1957).
41. Freidlin I. Kh., Adidowa M. F., Sułtanow A. S.: Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. chim. Nauk, 22, 498 (1958).
42. Xavier de Hemptinne: Mem. Acad. Belg., 32, No 7, 44 (1961).
43. Szewczyk J., Treszanowicz E., Chmielewska J.: Prace Głównego Inst. Chem. Przemysłowej, Warszawa, 2, 25 (1951).
44. Hoffmann H., Biel W.: Chemie Ing. Technik, 31, 81 (1959).
45. Nawojski A.: Praca doktorska, Zakł. Technol. Chem. Środków Lecz. Akad. Med., Wrocław (1961).
46. Yosumura J.: J. Soc. Org. Synthetic. Chem. (Japan), 10, 174 (1952).
47. Delepine M., Horeau A.: Bull. soc. chim. France, 5° ser., t. 4, 31 (1937).
48. Delepine M., Horeau A.: Bull. soc. chim. France, 5° ser., t. 4, 1524 (1937).

---

## РЕЗЮМЕ

В настоящей статье автор использовал оригинальный никелевый электрод с помощью которого можно производить измерения окислительного потенциала необратимых органических систем. Электродом является никелевый изолированный палиамидом провод, приспаянный к постоянному магниту. На открытый нижний конец провода накладывается никелевый активный катализатор (Raney), который в количестве 20—30  $\mu\text{g}$  удерживается вследствие ферромагнитных свойств никеля. В буферном растворе никелевый электрод выказывает потенциал водородного электрода, в присутствии органических деполаризаторов потенциал электрода зависит от введенного органического соединения и от pH раствора.

Приведено результаты измерения окислительного потенциала 19 органических соединений с разной функциональной группой и при разном pH.

---

## SUMMARY

The author describes the construction of a nickel electrode of his own invention; it makes possible directly to measure the oxidation potentials of irreversible organic systems.

The electrode is very simple; it is made of a piece of nickel wire welded with one end to a permanent magnet and coated on its whole

surface with polyamide. The Raney active nickel in the amount of 20—30  $\mu\text{g}$  is attached to the other exposed end of the wire, and it stays there thanks to the ferromagnetic properties of nickel.

When pure buffer is used, the electrode has the same potential as the hydrogen electrode; in the presence of organic depolarizers it assumes the equilibrium potential, which depends on hydrogen ion concentration and on the kind of the organic compound used.

The author presents his data on oxidation potentials of 19 organic compounds with various functional groups at different pH values.



ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN — POLONIA

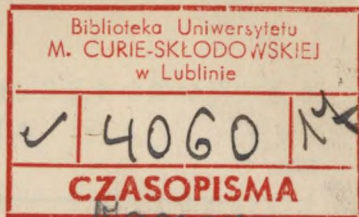
VOL. XVI

SECTIO AA

1961

1. A. Waksmundzki, M. Kowalczyk, Z. Ratajewicz: Zmiany potencjału elektrycznego i napięcia powierzchniowego w układzie trójskładnikowym woda-pirydyna-n-heksanol.  
Changes of the Electric Potential and of the Surface Tension in the Ternary System: Water-Pyridine-n-Hexanol.
2. M. Dąbkowska: Oscylopolarograficzne badania w roztworach bezwodnego ciekłego amoniaku nadchloranu litu. Część I. Jony  $Zn^{2+}$ ,  $JO_3^{1-}$  i  $JO_4^{1-}$  w ANL.  
Oszillopolarographische Untersuchungen in wasserfreien Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniakat. Teil I.  $Zn^{2+}$ ,  $IO_3^{1-}$  und  $IO_4^{1-}$  Ionen in Lithiumperchloratammoniakat.
3. M. Dąbkowska: Oscylopolarograficzne badania w roztworach bezwodnego ciekłego amoniaku nadchloranu litu. Część II. Jony  $Cr^{3+}$  oraz  $CrO_4^{2-}$  w ANL.  
Oszillopolarographische Untersuchungen in wasserfreien Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniakat. Teil II.  $Cr^{3+}$  und  $CrO_4^{2-}$  Ionen in Lithiumperchloratammoniakat.
4. J. Matysik: Oscylopolarograficzne oznaczanie molibdenianów wobec fenoli.  
Oszillographische Bestimmung von Molybdaten in Gegenwart von Phenolen.
5. J. Matysik: Oscylopolarograficzne oznaczanie uranu wobec fenoli.  
Oszillographische Bestimmung des Urans in Gegenwart von Phenolen.
6. W. Hubicki, A. Stasiewicz: Polarograficzna redukcja niektórych jonów nieorganicznych w ciekłym amoniaku rodanku amonu.  
Polarographische Reduktion von einigen anorganischen Ionen im flüssigen  $NH_4NCS \cdot nNH_3$ .
7. A. Stasiewicz: Spektrofotometryczne badania roztworów niektórych rodanków metali w ciekłym amoniaku rodanku amonu.  
Spektrophotometrische Untersuchungen der Lösungen einiger Metallrhodanide in flüssigem  $NH_4NCS \cdot nNH_3$ .
8. A. Stasiewicz: Spektrofotometryczne i polarograficzne badania reakcji kobaltu z  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolem w ciekłym amoniaku rodanku amonu.  
Spektrophotometrische und polarographische Untersuchungen zur Reaktion von Co und  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol in flüssigem  $NH_4NCS \cdot nNH_3$ .
9. W. Hubicki, A. Stasiewicz: Reakcje  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  i  $Co^{+3}$  z  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolem w ciekłym amoniaku.  
Reaktionen von  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  und  $Co^{+3}$  mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol in flüssigem  $NH_4NCS \cdot nNH_3$ .

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE  
LUBLIN — POLOGNE  
VOL. XVI  
SECTIO AA



10. M. Piłat: O rozchodzeniu się fal w falowodach cylindrycznych o przekroju prawie kołowym.  
On the Propagation of the Waves in Cylindrical Wave Guides with the Nearly Circular Cross Section.
11. S. Król, M. Piłat: Drgania dwuwarstwowej lepkiej kropli.  
The Oscillations of a Two-Layered Liquid Viscous Sphere.
12. J. Marciak-Kozłowska, M. Piłat: Podstawowe drgania prawie kołowej pierścieniowej membrany.  
Principal Vibrations of the Nearly Circular Annular Membrane.
13. S. Jusiak, J. Matysik: Badania voltamperometryczne i oscylopolarograficzne w stopionych solach.  
Voltamperometrische und oszillopolarographische Untersuchungen in geschmolzenen Salzen.
14. E. Soczewiński, A. Waksmundzki: Some Differences and Analogies in Linear, Radial and Reversed Phase Chromatography.  
Różnice i analogie w chromatografii liniowej, krążkowej i odwróconych faz.
15. W. Żuk, L. Gładyszewski, J. Zinkiewicz: An Isotopic Analysis of Potassium and Rubidium Using a Thermal Ionization Source.  
Analiza izotopowa potasu i rubidu przy zastosowaniu źródła jonów pracującego na zasadzie termoemisji jonowej.

Adresse:

**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ**  
**BIURO WYDAWNICTW**  
**LUBLIN**      **Plac Litewski 5**      **POLOGNE**