

Z katedry Chemii Nieorganicznej Wydz. Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz ZAGÓRSKI

**Elektrochemiczne badania kinetyki reakcji uwodorniania
na kontaktach niklowych**

**Электрохимическое исследование кинетики реакции гидрогенизации
на никелевых контактах**

**Elektrochemische Untersuchungen der Kinetik von Hydrierungsreaktion
an Nickelkontakten**

W przypadku prostych, odwracalnych reakcji, obliczanie końcowego stanu równowagi, a przez to i wydajności całego procesu nie nastęrcza większych trudności i zwykle daje się przeprowadzić w oparciu o prawa termodynamiki.

Zupełnie inaczej przedstawia się ta sprawa, gdy rozpatruje się reakcje bardziej skomplikowane. Mam na myśli takie reakcje, które mogą przebiegać w kilku różnych, termodynamicznie możliwych kierunkach lub stanowić łańcuch ściśle ze sobą powiązanych przemian; o ostatecznym składzie mieszaniny poreakcyjnej decydują wówczas przede wszystkim wzajemne stosunki szybkości, z jakimi poszczególne etapy takich reakcji przebiegają. W tych przypadkach obliczanie składu mieszaniny poreakcyjnej wyłącznie przy pomocy metod termodynamicznych nie jest możliwe, gdyż we wzorach termodynamicznych element czasu, a więc i szybkości reakcji nie występuje.

Do skomplikowanych, wieloetapowych reakcji zalicza się również katalizowane przemiany związków organicznych zachodzące w układach wielofazowych. Reakcje takie są obecnie szeroko wykorzystywane w przemyśle chemicznym i tym tłumaczy się duże zainteresowanie nimi zarówno fizykochemików, jak i technologów. Reakcje takie bada się metodami opartymi na zasadach kinetyki chemicznej. Badania kinetyczne wymagają obok metodycznego eksperymentu również możliwie dokład-

nej analizy matematycznej uzyskanych wyników oraz doświadczalnego zbadania tych hipotez, które mogłyby być użyteczne przy matematycznej analizie wyników pomiarów. Pierwszym warunkiem powodzenia analizy kinetycznej bardziej skomplikowanego procesu jest sprowadzenie zagadnienia do możliwie niewielkiej liczby podstawowych reakcji, a następnie opracowanie sposobu dokładnego pomiaru zmian stężenia przynajmniej jednego z reagentów. Wówczas tylko mogą istnieć szanse na teoretyczne obliczenie zależności funkcyjnej stężenia od czasu i na porównanie tej zależności z wynikami pomiarów doświadczalnych. Dyskusja matematyczna otrzymanych funkcji oraz doświadczalne ustalenie zależności zmian wartości współczynników tej funkcji od temperatury i ciśnienia może niekiedy dostarczyć również argumentów przemawiających za takim, czy innym mechanizmem badanej reakcji.

W obecnym stanie opracowania tych zagadnień nie można jeszcze z góry obliczać wyniku reakcji. Technolodzy w dalszym ciągu muszą się posługiwać metodą prób i błędów i na drodze doświadczalnej dobierać takie układy parametrów, które zapewniają najkorzystniejszy przebieg procesów. Jest to metoda na pewno nieekonomiczna, ale w tej chwili jedyna, która może choćby częściowo zaspokoić rosnące wymagania przemysłu.

Reakcje katalitycznego uwodorniania wodorem gazowym w fazie ciekłej w obecności katalizatorów metalicznych są procesami dość często stosowanymi w przemyśle. Wystarczy tu wspomnieć o uwodornianiu tłuszczów, redukcji glikozy oraz wielu innych związków o charakterze nienasyconym. W literaturze naukowej spotyka się jednak stosunkowo niewiele publikacji, które by miały charakter teoretycznych opracowań całości procesu i równocześnie uwzględniały w dostatecznej mierze kinetyczną stronę zagadnienia.

Beck i Gerischer [1] przedstawili bardzo interesujące wyniki badań szybkości uwodornienia substancji organicznych na kontakcie platynowym (platynizowana siatka platynowa) w zależności od stężenia jonów wodorowych roztworu. Szybkość reakcji mierzono w tych doświadczeniach szybkością pochłaniania gazowego wodoru, a dodatkowo mierzono wysokość potencjału elektrycznego siatki platynowej. Z obserwacji wynikało, że obniżka ujemnego potencjału siatki w stosunku do teoretycznego potencjału elektrody wodorowej jest w pewnym stopniu proporcjonalna do szybkości uwodorniania, mierzonej szybkością pochłaniania wodoru. Autorom nie udało się jednak znaleźć zadowalającej zależności funkcyjnej pomiędzy tymi dwoma wielkościami.

Hofmann i Bill [2] podali na przykładzie uwodornienia glikozy wobec niklu Raneya sposób wyprowadzenia wzoru na szybkość tej reakcji. W rozważaniach swoich oparli się oni na ogólnym empirycznym

wzorze podanym przez Y a n g a i H o u g e n a [3], a odnoszącym się do reakcji gazowych przebiegających na stałych kontaktach. Jako dodatkowe założenie upraszczające Hofmann i Bill przyjęli, że ani glikoza, ani sorbit nie adsorbują się na niklu Raneya. Wyprowadzony wzór posłużył autorom do obliczeń związanych z zaprojektowaniem przemysłowego reaktora dla tego procesu.

Kinetyczne problemy związane z uwodornianiem tłuszczów na kontakcie niklowym (z nośnikiem) badał ostatnio C o e n e n [4]. Autor ten doszedł do wniosku, że największy wpływ na szybkość tego procesu posiadają opory związane z transportem substratów do powierzchni katalizatora.

Wszystkie dotychczasowe badania kinetyki reakcji uwodorniania opierały się na pomiarach zmian ciśnienia lub objętości wodoru gazowego zużywanego podczas tego procesu. Metodyka takich pomiarów jest skomplikowana, wymaga złożonej aparatury oraz znacznych ilości substratu i katalizatora a ponadto współczynnik szybkości reakcji obliczony na podstawie takich pomiarów zawiera w sobie współczynniki wszystkich etapów pośrednich. Współczynnik ten jest dlatego w dużym stopniu zależny od sposobu i szybkości mieszania, szybkości dyfuzji wodoru, kształtu reaktora i innych czynników, co znacznie utrudnia wykorzystanie tych pomiarów do badań mechanizmu procesu uwodorniania.

W ostatniej publikacji [5] przedstawiłem wyniki badania zjawisk elektrycznych zachodzących na powierzchni katalizatora niklowego podczas przebiegu reakcji uwodorniania różnych związków organicznych. Stosując specjalnie w tym celu skonstruowaną elektrodę mogłem wykazać, że katalizator niklowy w nieobecności zewnętrznego, gazowego wodoru może redukować niektóre substancje organiczne używając wodoru własnego, wbudowanego w sieć krystaliczną podczas procesu aktywowania. Związane z tym procesem zmiany stężenia wodoru, a tym samym i szybkość reakcji uwodornienia mogłem dokładnie śledzić mierząc zmiany elektrycznego potencjału katalizatora. Ponieważ przez wyeliminowanie z doświadczeń gazowego wodoru proces uwodorniania znacznie się upraszcza, a elektrony, których aktywność mierzyłem potencjometrycznie, są czynnikiem biorącym bezpośredni udział w reakcji przejścia, wyraziłem wtedy przypuszczenie, że badania potencjometryczne przy zastosowaniu elektrody z niklem Raneya mogłyby być przydatne do badań kinetyki reakcji uwodornienia. Celem obecnej pracy jest zbadanie tej możliwości.

Pierwszym problemem, który w związku z tym należało rozwiązać było ustalenie teoretycznej zależności funkcyjnej stężenia (aktywności) elektronów na powierzchni katalizatora od czasu przebiegu reakcji

uwodornienia. Następnym etapem powinno być krytyczne omówienie wyprowadzonych wzorów, porównanie ich z wykresami otrzymanymi w doświadczeniach i zaproponowanie takiego mechanizmu tej reakcji, który by dał się pogodzić zarówno z analizą matematyczną kinetyki procesu, jak i jej rzeczywistym, potencjometrycznym obrazem. Trzecim ważnym etapem powinno być zbadanie charakteru równowagi elektrycznej, która ustalała się na elektrodzie zanurzonej w roztworze związku organicznego zdolnego do redukcji na niklu Raneya.

Punktem wyjścia moich badań było założenie, że reakcje uwodorniania na kontaktach metalicznych w roztworach mają charakter jonowy, tzn. że drobina nienasyconego związku pobiera z katalizatora jedynie elektrony tworząc przejściowy jon o ładunku ujemnym, który następnie przyłącza protony pochodzące z warstwy podwójnej lub roztworu. Hipoteza ta nie stoi w sprzeczności z żadnymi wynikami badań i obserwacji, a w kilku konkretnych przypadkach została udowodniona przez V e t t e r a [6, 7], toteż coraz częściej stosuje się ją przy opisywaniu mechanizmu podobnych reakcji [8].

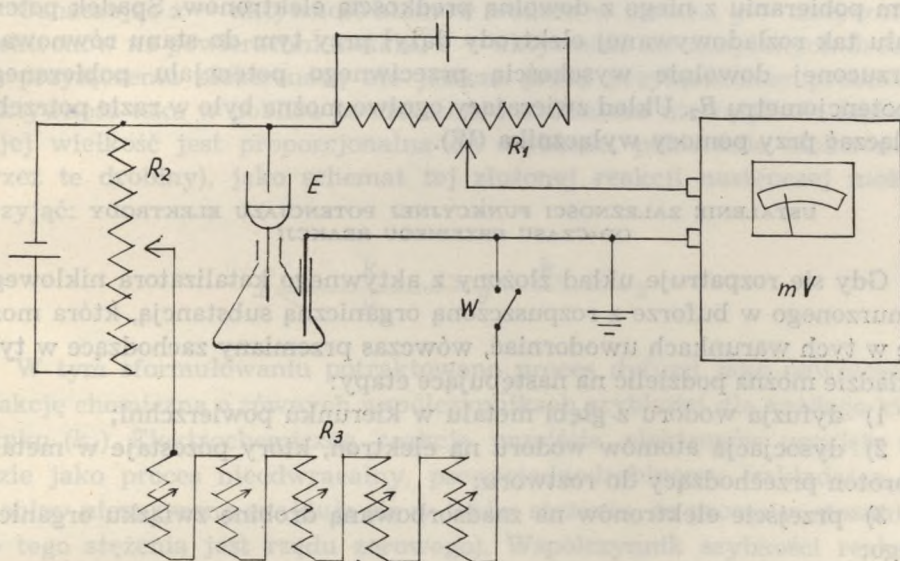
Gdy w pobliżu aktywnego katalizatora niklowego znajdują się drobiny nienasyconego związku, które w warunkach doświadczenia mogą się uwodorniać, wówczas drobiny te będą pobierać z metalu elektrony zakłócając w ten sposób istniejący stan równowagi. Zaburzenie to musi spowodować rozpad atomów wodoru znajdujących się na powierzchni metalu, (na elektron pozostający w metalu i proton przechodzący do roztworu), co z kolei wytworzy różnicę stężeń wodoru pomiędzy powierzchnią ziarna katalizatora a jego wnętrzem. Różnica stężeń spowoduje dyfuzję atomów wodoru z głębi metalu ku powierzchni; dyfuzja ta będzie miała kierunek zmierzający do wyrównania zaburzonej równowagi. Gdy uwodorniające się nienasycone drobiny będą znajdowały się w nadmiarze w pobliżu powierzchni katalizatora, odpływ elektronów z powierzchni nie ustanie, lecz będzie podtrzymywany przez dyfundujące z głębi metalu atomy wodoru, do czasu aż potencjał katalizatora zrówna się z potencjałem utleniającym drobin.

Potencjał elektryczny katalizatora powinien być zatem wypadkową szybkości dwu procesów: dyfuzji wodoru z głębi metalu i pobierania elektronów przez redukujące się drobiny. Ponieważ stała szybkości dyfuzji atomów wodoru w niklu jest dla danego katalizatora wielkością stałą (zależną w danych warunkach tylko od stosunku powierzchni katalizatora do jego masy) i można ją wyznaczyć doświadczalnie, powinna istnieć możliwość obliczenia współczynnika szybkości reakcji uwodornienia danej substancji jedynie na podstawie matematycznej analizy krzywych zmian potencjału katalizatora.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

APARATURA I METODYKA

Wszystkie pomiary potencjometryczne przeprowadzono w ogniwie pomiarowym, złożonym z elektrody z osadzonym na niej niklem Raneya i nasyconej elektrody kalomelowej o dużej powierzchni rtęci. Budowę tego ogniwa i sposób jego zastosowania do badań potencjometrycznych nieodwracalnych układów organicznych opisałem wyczerpująco w poprzedniej publikacji [5] i dlatego pomijam tutaj szczegóły odnoszące się do tego zagadnienia. Jako płyn podstawowy zastosowano we wszystkich badaniach, opisany również poprzednio [5], zmodyfikowany bufor Pridaux i Warda, który posiadał stałą wartość pH równą 6,9. Roztwory oraz naczynko odpowietrzano podczas doświadczeń oczyszczonym azotem; pomiary przeprowadzono w stałej temp. $23^{\circ}C (+0,1)$, utrzymywanej za pomocą termostatu wodnego.



Ryc. 1. Elektryczny układ pomiarowy: E — ogniwo pomiarowe z elektrodą z niklem Raneya, R_1 — dzielnik napięcia o oporze $10\text{ k}\Omega$ z suchym ogniwem $1,4\text{ V}$, R_2 — potencjometr ślizgowy o oporze $8\ \Omega$ z dwuwoltowym akumulatorem ołowiovym, R_3 — pięciodekadowa opornica o całkowitym oporze $100\text{ k}\Omega$, mV — miliwoltomierz, W — wyłącznik.

Elektrische Messschaltung: E — elektrische Messzelle mit Raney-Nickel-Elektrode, R_1 — Spannungsteiler mit $10\text{ k}\Omega$ Widerstand und $1,4\text{ V}$ Trockenzelle, R_2 — Gleitpotentiometer mit $8\ \Omega$ Widerstand und 2 V Bleiakкумулятор, R_3 — regelbarer 5-Dekaden-Widerstand mit Gesamtwiderstand von $100\text{ k}\Omega$, mV — Millivoltmeter, W — Schalter.

ELEKTRYCZNY UKŁAD POMIAROWY

Do pomiaru potencjałów zastosowano miliwoltomierz lampowy o dużym oporze wejścia; zakres wskazań tego przyrządu wynosił 400 mV. Elektryczny układ, z którego korzystałem przy badaniach przedstawiony jest na ryc. 1.

Pomiędzy naczynko pomiarowe (E) a miliwoltomierz (mV) włączano regulowany, przeciwnie skierowany potencjał pobierany z dzielnika napięcia (R_1) o całkowitym oporze 10 k Ω , zasilanego z suchego ogniwa. Ten przeciwnie skierowany potencjał umożliwiawał przesuwanie zakresu przyrządu pomiarowego bez zmniejszania jego czułości.

Ogniwo pomiarowe można było zwierać poprzez pięciodekadowy regulowany opornik (R_3) o łącznym oporze 100 k Ω oraz ślizgowy potencjometr (R_2). Potencjometr ten o oporze 8 Ω zasilany z ołowiowego akumulatora dostarczał regulowanego napięcia przeciwnie skierowanego w stosunku do napięcia ogniwa, pomiarowego.

Układ ten pozwalał na pomiar potencjału niklu Raneya przy jednoczesnym pobieraniu z niego z dowolną prędkością elektronów. Spadek potencjału tak rozładowywanej elektrody dążył przy tym do stanu równowagi narzuconej dowolnie wysokością przeciwnego potencjału pobieranego z potencjometru R_2 . Układ zwierający ogniwo można było w razie potrzeby odłączać przy pomocy wyłącznika (W).

USTALENIE ZALEŻNOŚCI FUNKCYJNEJ POTENCJAŁU ELEKTRODY
OD CZASU PRZEBIEGU REAKCJI

Gdy się rozpatruje układ złożony z aktywnego katalizatora niklowego zanurzonego w buforze z rozpuszczoną organiczną substancją, która może się w tych warunkach uwodorniać, wówczas przemiany zachodzące w tym układzie można podzielić na następujące etapy:

- 1) dyfuzja wodoru z głębi metalu w kierunku powierzchni;
- 2) dysocjacja atomów wodoru na elektron, który pozostaje w metalu i proton przechodzący do roztworu;
- 3) przejście elektronów na zaadsorbowaną drobinę związku organicznego;
- 4) przyłączenie protonów do ujemnego jonu organicznego.

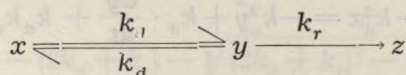
Spośród tych czterech etapów, etap drugi posiada największą szybkość i dlatego nie wpływa na szybkość pozostałych. Na wysokość potencjału elektrycznego zasadniczy wpływ wywierają pozostałe etapy. Etap pierwszy jest na pewno procesem ściśle odwracalnym o współczynnikach szybkości równych dla obydwu kierunków. Reakcja przejścia elektronów może być natomiast procesem odwracalnym albo nieodwracalnym i dlatego w dyskusji matematycznej należy uwzględnić obie te ewentualności. Jeżeli chodzi o ostatni etap przyłączania protonów, to w przypadku odwra-

całości reakcji przejścia ten etap musiałby być procesem nieodwracalnym, gdyż reakcja uwodornienia badanych związków jest jako całość procesem nieodwracalnym. Gdyby przyjąć natomiast założenie, że reakcja przejścia jest nieodwracalna, wówczas przyłączanie protonów mogłoby mieć dowolny charakter. Wszystkie wymienione ewentualności powinny być dyskutowane w powiązaniu z zagadnieniem charakteru równowagi elektrodowej.

Oprócz czasu mierzyłem aktywność elektronów katalizatora i dlatego postanowiłem przede wszystkim ustalić zależność funkcyjną tych zmian od współczynników szybkości poszczególnych etapów reakcji.

Aktywność elektronów na powierzchni katalizatora wyraża się ściśle określonym potencjałem elektrycznym. Wysokość tego potencjału powinna być w każdej chwili zależna od szybkości dwu procesów: 1) szybkości dyfuzji atomów wodoru z głębi metalu w kierunku powierzchni, 2) szybkości pobierania elektronów z powierzchni katalizatora przez redukujące się drobiny.

Oznaczając x = aktywność atomów wodoru w metalu, y = aktywność elektronów na powierzchni metalu, z = aktywność nie nasyconych drobin po przyłączeniu elektronów, ale jeszcze przed przyłączeniem protonów (aktywność taka w pobliżu powierzchni katalizatora niewątpliwie istnieje i jej wielkość jest proporcjonalna do szybkości pobierania elektronów przez te drobiny), jako schemat tej złożonej reakcji następczej można przyjąć:



W tym sformułowaniu potraktowano proces dyfuzji jako odwracalną reakcję chemiczną o równych współczynnikach szybkości dla każdego kierunku (k_d). Elektrochemiczną reakcję przejścia elektronów przyjęto na razie jako proces nieodwracalny, pseudojednodrobinowy (zakładając, że drobiny nienasycone znajdują się w takim stężeniu, że proces w stosunku do tego stężenia jest rzędu zerowego). Współczynnik szybkości reakcji przejścia oznaczono (k_r).

Przy tych założeniach szybkości zmian stężeń poszczególnych partnerów można wyrazić następującymi równaniami różniczkowymi (znak — oznacza spadek stężenia):

$$-v_x = -\frac{dx}{dt} = k_d x - k_d y \quad (1)$$

$$-v_y = -\frac{dy}{dt} = -k_d x + k_d y + k_r y = (k_d + k_r) y - k_d x \quad (2)$$

$$v_z = \frac{dz}{dt} = k_r y \quad (3)$$

Ponieważ równanie (3) jest równe sumie równań (1) i (2), można napisać:

$$-v_x - v_y = v_z \quad (4)$$

Ponieważ potencjał elektryczny niklu Raneya mierzony przy pomocy elektrody jest wielkością proporcjonalną do aktywności elektronów na powierzchni metalu, należało w oparciu o ten układ czterech równań różniczkowych obliczyć najpierw zależność funkcyjną: $y = f(t)$

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0 \quad (5)$$

$$(5),(3) \quad \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + k_r y = 0 \quad (6)$$

$$(2) \quad \frac{dy^2}{d^2t} = k_a \cdot \frac{dx}{dt} - (k_a + k_r) \frac{dy}{dt} \quad (7)$$

$$(7),(1) \quad \frac{dy^2}{d^2t} = -k_a^2 x + k_a^2 y - (k_a + k_r) \frac{dy}{dt} \quad (8)$$

$$(6),(1) \quad -k_a x + k_a y + \frac{dy}{dt} + k_r y = 0 \quad (9)$$

$$(9) \quad -k_a^2 x = -k_a^2 y + k_a \cdot \frac{dy}{dt} + k_a k_r y \quad (10)$$

$$(8),(10) \quad \frac{dy^2}{d^2t} = -k_a^2 y - k_a \cdot \frac{dy}{dt} - k_a k_r y + k_a^2 y - (k_a + k_r) \frac{dy}{dt} \quad (11)$$

$$(11) \quad \frac{dy^2}{d^2t} = -k_a \cdot \frac{dy}{dt} - k_a k_r y - k_a \cdot \frac{dy}{dt} - k_r \cdot \frac{dy}{dt} \quad (12)$$

$$(12) \quad \frac{dy^2}{d^2t} = -(2k_a + k_r) \frac{dy}{dt} - k_a k_r y \quad (13)$$

$$(13) \quad \frac{dy^2}{d^2t} + (2k_a + k_r) \frac{dy}{dt} + k_a k_r y = 0 \quad (14)$$

W wyniku wyrugowania zmiennych x i z otrzymałem liniowe równanie różniczkowe drugiego stopnia o stałych współczynnikach. Takie równanie można scałkować przy pomocy funkcji elementarnych. W celu rozwiązania tego równania posłużyłem się różniczkowym operatorem liniowym:

$$(14) \quad L(y) \equiv y'' + (2k_a + k_r)y' + k_a k_r y = 0 \quad (15)$$

Przyjmując, że funkcja: $y = e^{rt}$ (gdzie r jest dowolną liczbą stałą) spełnia powyższe równanie, można napisać: (16)

$$(16) \quad \begin{aligned} y'' &= r^2 \cdot e^{rt} \\ y' &= r \cdot e^{rt} \end{aligned} \quad (17)$$

$$y = e^{rt}$$

a wobec tego

$$(15),(17) \quad L(e^{rt}) \equiv e^{rt} [r^2 + (2k_d + k_r) \cdot r + k_d k_r] \quad (18)$$

$$(18) \quad L(e^{rt}) \equiv e^{rt} F(r) \quad (19)$$

Liniowy operator $L(e^{rt})$ przybierze wartość 0, gdy

$$(19) \quad F(r) = 0 \quad \text{czyli gdy} \quad (20)$$

$$(18) \quad r^2 + (2k_d + k_r)r + k_d k_r = 0 \quad (21)$$

$$(21) \quad \text{ponieważ} \quad \Delta = (2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r = 4k_d^2 + k_r^2 > 0 \quad (22)$$

przeło równanie (21) ma zawsze 2 pierwiastki:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{-(2k_d + k_r) + \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2} \\ r_2 &= \frac{-(2k_d + k_r) - \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2} \end{aligned} \quad (23)$$

Każdemu pierwiastkowi odpowiada rozwiązanie szczególne równania różniczkowego (14), a rozwiązaniem ogólnym będzie:

$$y_t = C_1 \cdot e^{r_1 t} + C_2 \cdot e^{r_2 t} \quad (24)$$

gdzie C_1 i C_2 oznaczają dowolne stałe.

Aby wyliczyć wartość tych stałych współczynników przyjąłem następujące warunki brzegowe: na początku doświadczenia, w czasie t_0 aktywności wodoru w metalu i elektronów na jego powierzchni są sobie równe i względną ich wartość przyjąłem jako 1.

$$\text{A zatem dla } t_0 = 0 \quad x_0 = y_0 = 1 \quad (25)$$

Wstawiając wartości: $t_0 = 0$ i $y_0 = 1$ w równanie (24) otrzymałem:

$$(24),(25) \quad 1 = C_1 \cdot e^{r_1 \cdot 0} + C_2 \cdot e^{r_2 \cdot 0} = C_1 + C_2 \quad (26)$$

Po zróżniczkowaniu obu stron równania (24) otrzymałem:

$$\frac{dy}{dt} = C_1 \cdot r_1 \cdot e^{r_1 t} + C_2 \cdot r_2 \cdot e^{r_2 t} \quad (27)$$

dla $t_0 = 0$ otrzymałem:

$$\frac{dy}{dt} = C_1 r_1 + C_2 r_2 \quad (28)$$

$$(2), (28) \quad k_d x - k_d y - k_r y = C_1 r_1 + C_2 r_2 \quad (29)$$

Ponieważ w czasie $t_0 = 0$ również $x_0 = y_0 = 1$, przeto

$$(29) \quad C_1 r_1 + C_2 r_2 = -k_r \quad (30)$$

a wobec zależności (26):

$$C_1 = 1 - C_2 \quad \text{i} \quad C_2 = 1 - C_1 \quad (31)$$

$$(30), (31) \quad C_1 = \frac{k_t + r_2}{r_2 - r_1} \quad \text{oraz} \quad C_2 = \frac{k_r + r_1}{r_1 - r_2} \quad (32)$$

Wobec tego, zależność aktywności elektronów katalizatora od czasu, który upłynął od chwili rozpoczęcia pomiarów powinien wyrażać się funkcją:

$$y_t = \frac{k_r + r_2}{r_2 - r_1} \cdot e^{r_1 t} + \frac{k_r + r_1}{r_1 - r_2} \cdot e^{r_2 t} \quad (33)$$

gdzie

$$r_1 = \frac{-(2k_d + k_r) + \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(2k_d + k_r) - \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2}$$

Wartość tej funkcji zależy poza tym od tych wszystkich czynników, od których zależne są współczynniki k_d i k_r , a więc przede wszystkim od temperatury i rodzaju substancji pobierającej z katalizatora elektrony.

Aby poddać tę funkcję sprawdzeniu doświadczalnemu, tzn. porównać ją z wynikami pomiarów potencjometrycznych, należy względne wartości y_t przeliczyć na odpowiadające im wartości potencjałów elektrycznych. Jak wynika z założonych warunków brzegowych wartość funkcji y_t może przyjmować wartości od 1 do 0. Ponieważ wartość potencjału elektrycznego równa się z definicji:

$$E = -\frac{RT}{F} \ln [e^-] = -0,059 \cdot \log y \quad \text{wolt} \quad (34)$$

przyjąłem jako jedność aktywność elektronów katalizatora w chwili t_0 , odpowiadającą spoczynkowemu potencjałowi niklu Raneya mierzonego za

pomocą elektrody; potencjał ten był zawsze zbliżony do odwracalnego potencjału elektrody wodorowej.

Jako wartość zerową przyjąłem tę aktywność elektronów katalizatora, jaka ustalała się po czasie $t = \infty$; wartość ta odpowiadała potencjałowi równowagi na elektrodzie z niklem.

Przy tych założeniach oraz ponieważ

$$(34) \quad [e^-] = 10^{\frac{E}{0,059}} \quad (35)$$

aktywność elektronów katalizatora w czasie t będzie:

$$[e^-]_t = 10^{\frac{E_t}{0,059}} = y_t \left(10^{\frac{E_0}{0,059}} - 10^{\frac{E_r}{0,059}} \right) + 10^{\frac{E_r}{0,059}} \quad (36)$$

a potencjał elektryczny elektrody z niklem Raneya

$$E_t = 59 \log \left[y_t \left(10^{\frac{E_0}{59}} - 10^{\frac{E_r}{59}} \right) + 10^{\frac{E_r}{59}} \right] \text{mV} \quad (37)$$

gdzie: E_t potencjał elektrody po upływie t minut

E_0 potencjał elektrody w czasie t_0

E_r potencjał równowagi

Podstawiając we wzorze (37) wartość funkcji y_t ze wzoru (33) otrzymałem ostatecznie:

$$E_t = 59 \log \left[\left(\frac{k_r + r_2}{r_2 - r_1} \cdot e^{r_1 t} + \frac{k_r + r_1}{r_1 - r_2} \cdot e^{r_2 t} \right) \left(10^{\frac{E_0}{59}} - 10^{\frac{E_r}{59}} \right) + 10^{\frac{E_r}{59}} \right] \text{mV} \quad (38)$$

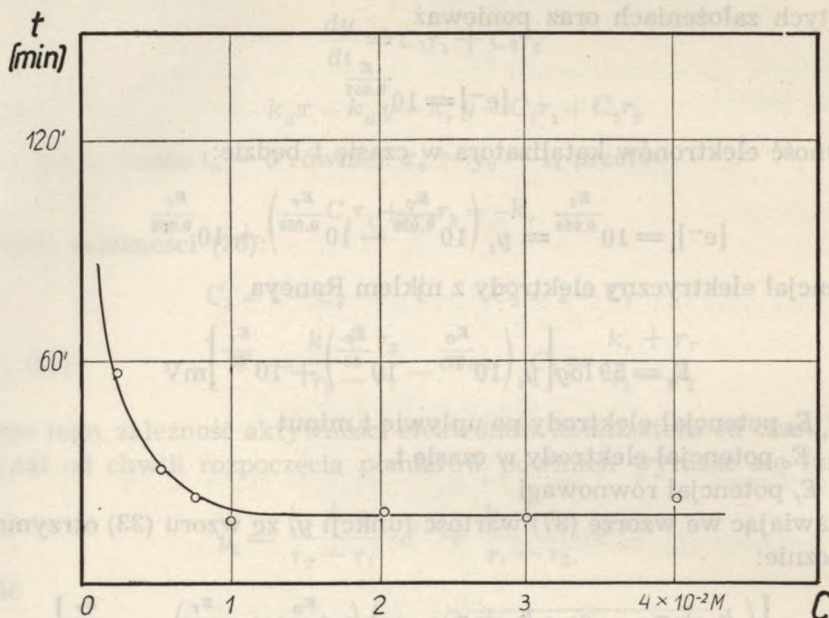
ZBADANIE ZAKRESU STOSOWALNOŚCI FUNKCJI: $E = f(t)$

Wzór ten (38) został wyprowadzony przy następujących założeniach:

1) dyfuzja wodoru w niklu jest procesem odwracalnym pierwszego rzędu i 2) elektrochemiczna reakcja przejścia elektronów z powierzchni katalizatora na nienasyconą drobinę jest reakcją pseudojednodrobinową, a więc warunkowo pierwszego rzędu; przyjąłem ponadto, że reakcja ta jest reakcją nieodwracalną.

Te założenia wymagały sprawdzenia. Jeżeli chodzi o pierwsze założenie, to odwracalność procesu dyfuzji wodoru w metalu jest oczywista, a pierwszy rząd tego procesu wykazali Pilkuhn i Winsel [9]. Jeżeli chodzi o drugie założenie, odnoszące się do elektrochemicznego procesu przejścia, to postanowiłem przede wszystkim ustalić warunki, przy których szybkość ustalania się potencjału równowagi na elektrodzie prze staje być zależna od stężenia organicznego depolaryzatora. W tym celu zbadałem czas potrzebny na ustalenie się potencjału równowagi na elek-

trodzie zanurzonej w buforze z dodatkiem różnych ilości depolaryzatorów. Jako organiczne depolaryzatory użyte zostały: kwas cynamonowy oraz furfurol. Wynik pomiarów przeprowadzonych z kwasem cynamonowym przedstawia ryc. 2.



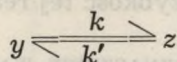
Ryc. 2. Zależność czasu ustalania się potencjału równowagi na elektrodzie z niklem Raneya od stężenia kwasu cynamonowego w buforze ($pH = 6,9$).

Die Abhängigkeit der Zeit der Einstellung des Gleichgewichtspotentials auf der Raney-Nickel-Elektrode von der Konzentration der Zimmtsäure im Puffer ($pH = 6,9$).

Jak widać na wykresie, przy stężeniach wyższych od 0,01 m szybkość osiągnięcia równowagi jest rzędu zerowego w stosunku do stężenia depolaryzatora. Przy takich stężeniach można więc przyjąć, że reakcja przejścia jest reakcją pseudojednodrobinową. Podobne wyniki otrzymałem stosując furfurol jako depolaryzator.

Druga część tego założenia, które przyjmuje, że elektrochemiczna reakcja przejścia jest reakcją nieodwracalną, pozostaje na razie kwestią otwartą. Stwierdziłem jednak doświadczalnie [5] ustalanie się na elektrodzie równowagi we wszystkich zbadanych przypadkach. Można udowodnić, że bez względu na charakter tej równowagi układ będzie do niej dążył zawsze z szybkością proporcjonalną do współczynnika szybkości k_p . Gdyby przemiana ta bowiem miała charakter odwracalny, wówczas współczynnik szybkości k_p byłby sumą współczynników obu reakcji przeciwnych, jak to wynika z następującego rozumowania:

W przypadku odwracalności elektrochemicznej reakcji przejścia jej schemat byłby następujący:



a jej szybkość przy pomiarze spadku aktywności elektronów katalizatora

$$-\frac{dy}{dt} = ky - k'(y_o - y) \quad (39)$$

W stanie równowagi szybkość reakcji równa się 0:

$$-\frac{dy}{dt} = ky_r - k'(y_o - y_1) = 0 \quad (40)$$

stąd

$$k' = k \frac{y_r}{y_o - y_r} \quad (41)$$

po podstawieniu tego wyrażenia do wzoru (39) otrzymałem:

$$-\frac{dy}{dt} = ky - k \frac{y_r (y_o - y)}{y_o - y_r} = k \frac{y_o (y - y_r)}{y_o - y_r} \quad (42)$$

a po scałkowaniu

$$kt = \frac{y_o - y_r}{y_o} \cdot \ln \frac{y_o - y_r}{y - y_r} \quad (43)$$

Po przekształceniu równania (40) można otrzymać:

$$(k + k') y_r = k' y_o \quad (44)$$

a po uwzględnieniu (41):

$$k = (k + k') \frac{y_o - y_r}{y_o} \quad (45)$$

Po wstawieniu tego wyrażenia do wzoru (43) otrzymałem:

$$(k + k')t = \ln \frac{y_o - y_r}{y - y_r} \quad (45)$$

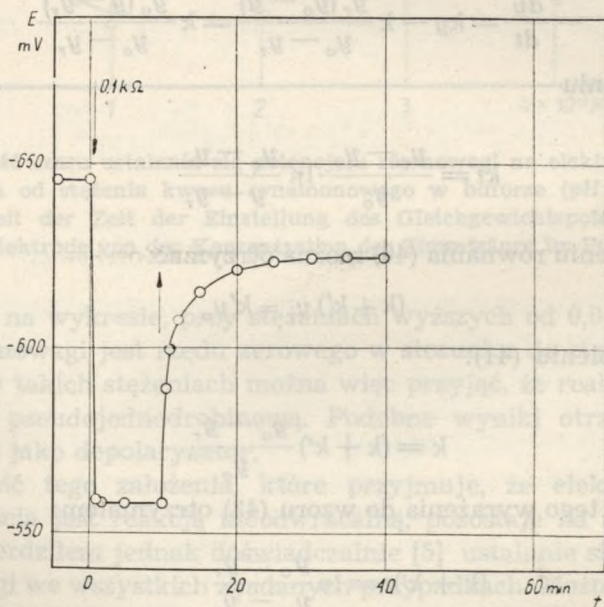
Ze wzoru tego wynika, że w przypadku odwracalności reakcji układ dąży do stanu równowagi z szybkością proporcjonalną do sumy stałych szybkości reakcji przeciwnych. W takim więc przypadku współczynnik k_r byłby sumą dwu współczynników reakcji odwracalnej. Na ogół stwierdzić

trzeba, że współczynnik szybkości reakcji przejścia nie jest czystym współczynnikiem tylko tej przemiany, ale zawarte są w nim wszystkie parametry mające wpływ na szybkość tej reakcji.

DOŚWIADCZALNE WYZNACZENIE WARTOŚCI LICZBOWEJ
WSPÓLCZYNNIKA SZYBKOŚCI DYFUZJI WODORU W NIKLU

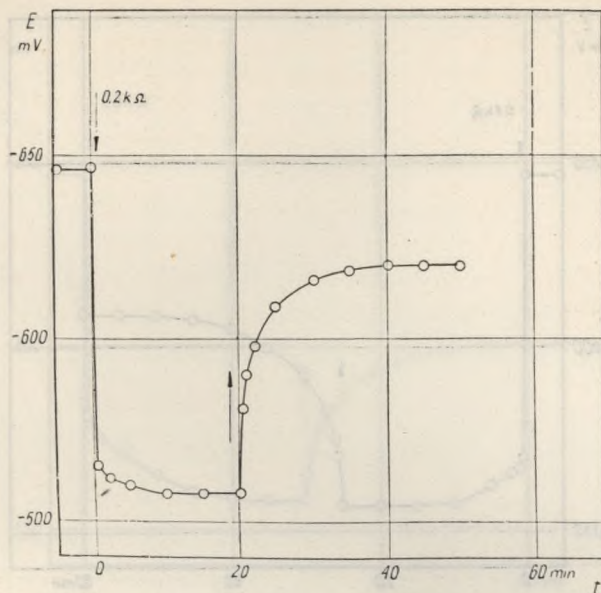
Aby ze wzoru (38) obliczać współczynnik szybkości reakcji przejścia należy we wzorze tym uprzednio wyznaczyć wartość drugiego współczynnika. Współczynnik ten, k_d , jest stałą szybkości procesu dyfuzji wodoru w niklu. Ponieważ bez znajomości wielkości krystalitów niklu Raneya wartości bezwzględnej tego współczynnika wyliczyć nie można, postanowiłem wyznaczyć go na drodze doświadczalnej. W tym celu należało tak zaplanować doświadczenie, aby uzyskać możliwość pomiaru zmiany aktywności elektronów katalizatora zależnej wyłącznie od szybkości dyfuzji wodoru z głębi krystalitów niklu. Takie warunki doświadczenia stworzyłem przez odpowiednie wykorzystanie układu elektrycznego przedstawionego na ryc. 1.

Elektrodę z niklem Raneya, wykazującą trwały potencjał równowagi, rozładowywałem przez regulowany opornik dekadowy (R_3) przy włączo-



Ryc. 3. Spadek potencjału niklu Raney na elektrodzie rozładowywanej przez opór $0,1\text{ k}\Omega$ oraz wzrost potencjału po odłączeniu oporu.

Die Abnahme des negativen Potentials der Raney-Nickel-Elektrode während der Entladung durch einen $0,1\text{ k}\Omega$ Widerstand und Anstieg des Potentials nach der Unterbrechung der Entladung.



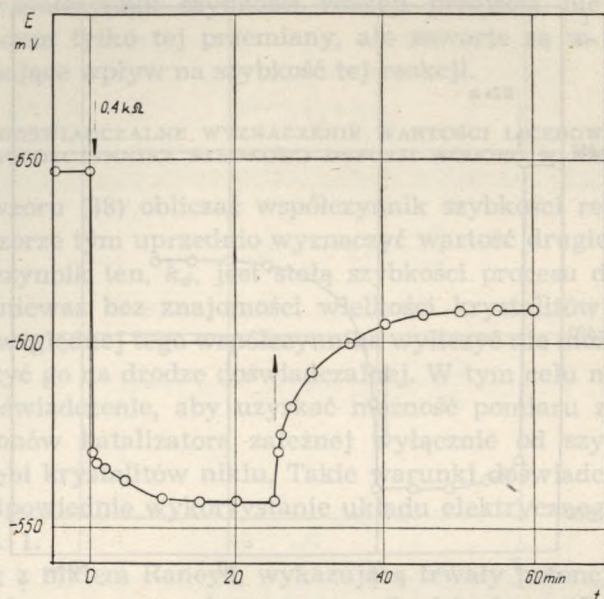
Ryc. 4. Spadek potencjału niklu Raneya na elektrodzie rozładowywanej przez opór $0,2\text{ k}\Omega$ oraz wzrost potencjału po odłączeniu oporu.

Die Abnahme des negativen Potentials der Raney-Nickel-Elektrode während der Entladung durch einen $0,2\text{ k}\Omega$ Widerstand und Anstieg des Potentials nach der Unterbrechung der Entladung

nym przeciwnym napięciu pobieranym z potencjometru R_2 i tak dobranym, aby całkowita zmiana potencjału elektrody pomiarowej wyniosła 100 mV . Po zwarciu elektrody potencjał jej opadał, zbliżając się do nowego, narzuconego jej stanu równowagi. Szybkość tego spadku zależna była od wielkości zwierającego oporu (R_3). Gdy potencjał elektrody osiągnął stan równowagi odłączałem układ zwierający przy pomocy wyłącznika W i wtedy potencjał elektrody wykazywał wzrost zależny już tylko od szybkości dopływu wodoru na powierzchnię katalizatora z głębi ziarn metalu. Tę zarejestrowaną część krzywej wykorzystałem do obliczania współczynnika szybkości dyfuzji wodoru.

Na ryc. 3, 4, 5, 6 i 7 przedstawiłem wyniki pięciu pomiarów przeprowadzonych przy zastosowaniu pięciu różnych wartości oporu zwierającego: $0,1\text{ k}\Omega$, $0,2\text{ k}\Omega$, $0,4\text{ k}\Omega$, $0,8\text{ k}\Omega$ i $1,6\text{ k}\Omega$.

We wszystkich tych doświadczeniach włączałem wraz z oporem przeciwnie skierowany potencjał, którego wielkość była równa -550 mV . Potencjał ten sztucznie narzucał elektrodzie potencjał równowagi, gdyż brak było organicznego depolaryzatora.



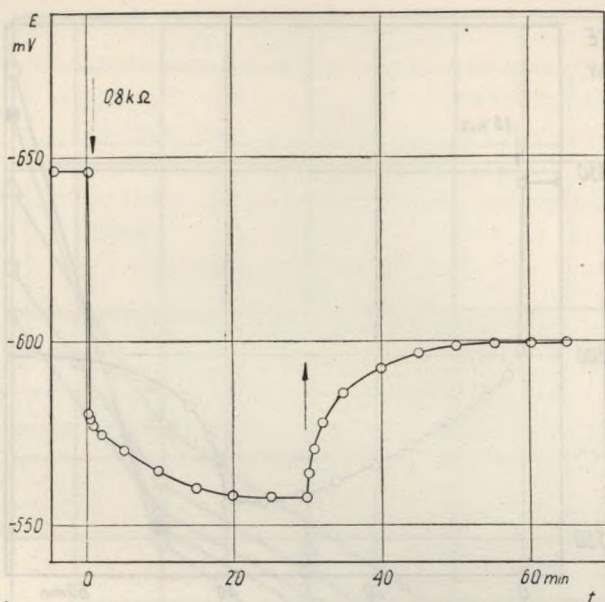
Ryc. 5. Spadek potencjału niklu Raneya na elektrodzie rozładowywanej przez opór 0,4 k Ω oraz wzrost potencjału po odłączeniu oporu.

Die Abnahme des negativen Potentials der Raney-Nickel-Elektrode während der Entladung durch einen 0,4 k Ω Widerstand und Anstieg des Potentials nach der Unterbrechung der Entladung.

Jak widać na wykresach, po odłączeniu zwierającego oporu, potencjał elektrody wykazywał wzrost, który mógł pochodzić jedynie od wodoru dyfundującego z głębi ziarn niklu. Szybkość wzrostu tego potencjału powinna więc być proporcjonalna do szybkości dyfuzji. Z otrzymanych w ten sposób wyników pomiarów obliczyłem wartości współczynnika szybkości dyfuzji wodoru w niklu Raneya. Przy tych obliczeniach korzystałem z metody wyznaczania współczynnika szybkości reakcji pierwszego rzędu podanej przez G u g g e n h e i m a [10]. Przy tej metodzie nie jest potrzebna znajomość ani stężenia początkowego, ani też końcowego, co

Tab. 1. Zapisy zmian potencjału elektrody z niklem po odłączeniu zwierającego oporu (0,2 k Ω)

t min.	$-E$ mV	$10^E \approx y_t$	$t + 10$ min.	$-E$ mV	$10^E \approx y_t$	$y_{t+10} - y_t$	$\log(y_{t+10} - y_t)$
0	258	1811	10	316	2070	259	1 413
2	301	1993	12	317	2070	72	0 857
4	307	2028	14	319	2084	56	0 748
6	311	2047	16	320	2089	43	0 633
8	313	2056	18	320	2089	33	0 513



Ryc. 6. Spadek potencjału niklu Raneya na elektrodzie rozładowywanej przez opór 0,8 kΩ oraz wzrost potencjału po odłączeniu oporu.

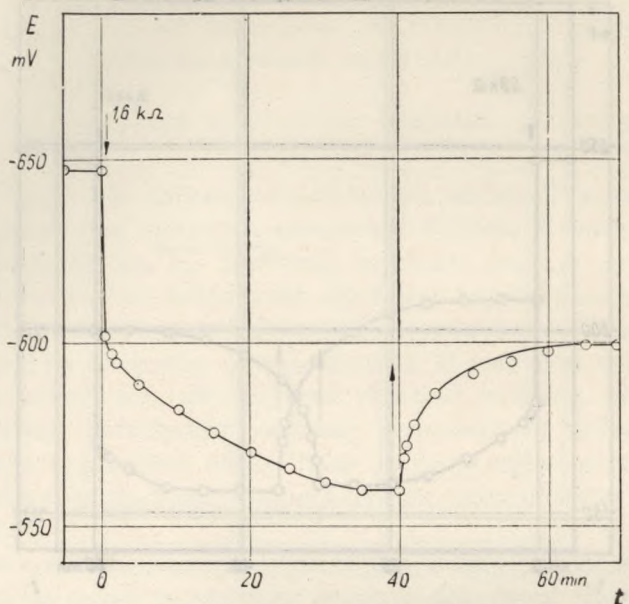
Die Abnahme des negativen Potentials der Raney-Nickel-Elektrode während der Entladung durch einen 0,8 kΩ Widerstand und Anstieg des Potentials nach der Unterbrechung der Entladung.

znacznie upraszcza procedurę pomiarów i obliczeń. Aby wyznaczyć współczynnik szybkości reakcji zestawia się w pary po dwa wyniki pomiarów aktywności tak, aby te wyniki różniły się o stałą wartość czasu. Logarytmy różnic tych aktywności dają na wykresie w stosunku do czasu linię prostą, przy czym tangens kąta nachylenia tej krzywej jest szukanym współczynnikiem szybkości.

W tab. 1 zestawilem wyniki pomiarów uzyskane w jednym z doświadczeń oraz pokazałem sposób obliczenia współczynnika. W kolumnach 2 i 5 podano wartości potencjałów wprost odczytane z galwanometru nie uwzględniając poprawki. W kolumnach 3 i 6 podano wartości $N \log E$ proporcjonalne do aktywności elektronów, nie uwzględniając znaków.

Obliczone w ten sposób logarytmy różnic aktywności wodoru w stosunku do czasu przedstawiłem na wykresie (ryc. 8). Z wyjątkiem pierwszego punktu wszystkie pozostałe leżą na prostych, co wskazuje również na pierwszy rząd procesu dyfuzji wodoru w niklu. Współczynniki szybkości dyfuzji wyliczyłem według Guggenheima [10] z wzoru:

$$k = 2k_d = \frac{2,303 \Delta \log (y_{t+10} - y_t)}{\Delta t}$$



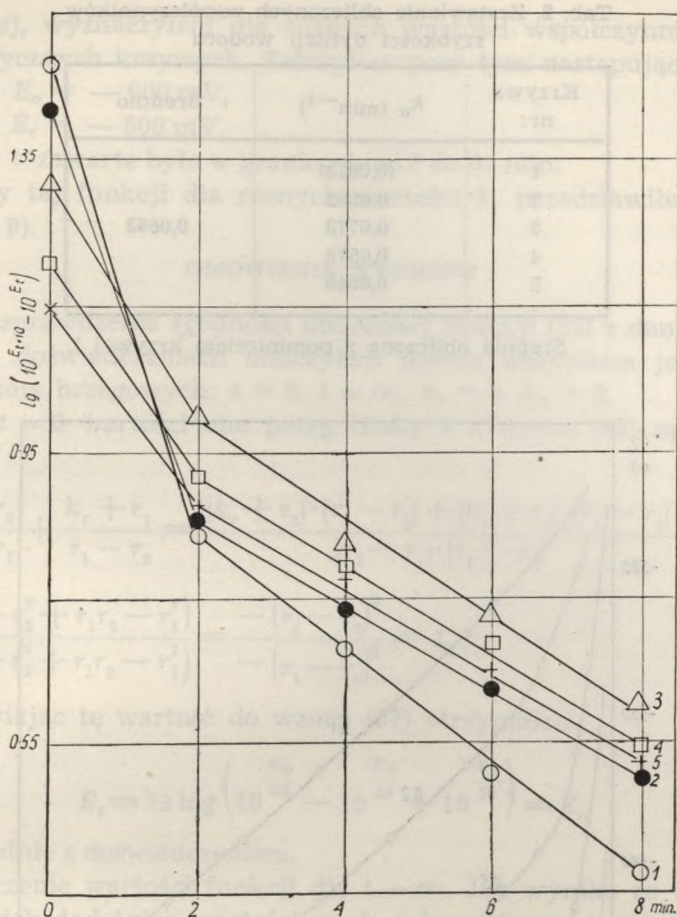
Ryc. 7. Spadek potencjału niklu Raneya na elektrodzie rozładowywanej przez opór 1,6 kΩ oraz wzrost potencjału po odłączeniu oporu.
Die Abnahme des negativen Potentials der Raney-Nickel-Elektrode während der Entladung durch einen 1,6 kΩ Widerstand und Anstieg des Potentials nach Unterbrechung der Entladung.

Ponieważ dyfuzja wodoru w niklu jest procesem odwracalnym, dlatego obliczone współczynniki są sumami współczynników dla obydwu kierunków procesu; wobec równości współczynników dla każdego kierunku, będzie

$$k_d = \frac{k}{2}$$

Wartość bezwzględna współczynnika k_d jest zależna od temperatury, rodzaju stopu niklowo-glinowego i sposobu jego aktywowania. Im mniejsze są rozmiary krystalitów niklu, tym krótszą mają drogę do przebycia atomy wodoru dyfundujące ku powierzchni i dlatego w jednostce czasu większa ich ilość może tam być dostarczona. Objawia się to większym współczynnikiem szybkości dyfuzji; problem ten jednak nie był przeze mnie szczegółowo badany.

Jak widać z wykresu, nachylenie krzywych nie zależy w większym stopniu od rozładowania katalizatora. Większe nachylenie krzywej 1 można wytłumaczyć tym, że nie ustalił się jeszcze jednakowy spadek stężenia wodoru w całej masie niklu wskutek zbyt krótkiego czasu rozła-



Ryc. 8. Krzywe zależności $\log(10^{E_t+I_0} - 10^{E_t})$ od czasu; krzywa 1 odnosi się do części wstępującej z ryc. 4 (szczegóły w tab. 1), 3 — do ryc. 5, 4 — do ryc. 6, 5 — do ryc. 7.

Abhängigkeit des Ausdruckes $\log(10^{E_t+I_0} - 10^{E_t})$ von der Zeit. Die Kurve 1 bezieht sich auf den aufsteigenden Teil der Kurve in Abb. 3, 2 — auf Abb. 4, 3 — auf Abb. 5, 4 — auf Abb. 6, und 5 — auf Abb. 7.

dowywania elektrody (ryc. 3). Współczynniki szybkości dyfuzji obliczone dla każdej krzywej zestawilem w tab. 2.

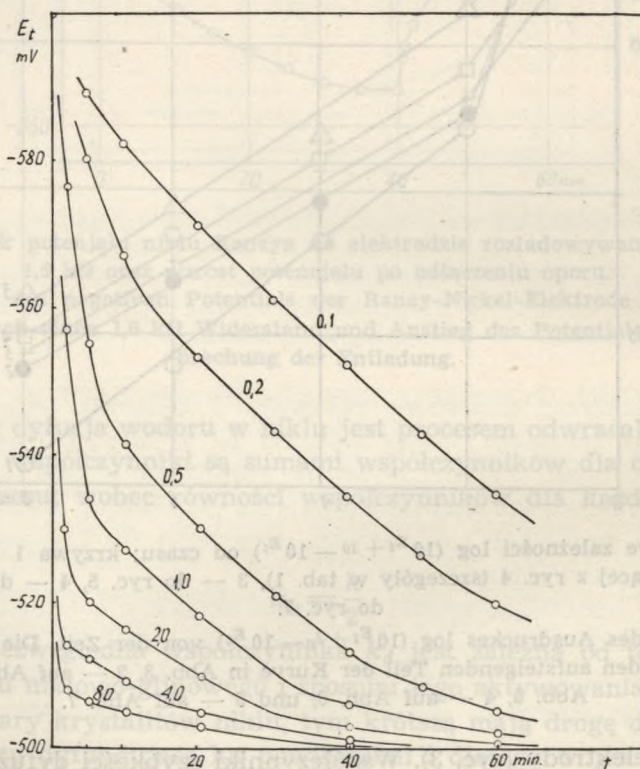
Po podstawieniu do wzoru (38) za k_d obliczonej wartości tego współczynnika otrzymałem zależność funkcyjną potencjału elektrody od czasu już tylko z jednym parametrem k_r , którego wartość zależy od rodzaju uwodornianego związku.

Aby się przekonać, w jakim stopniu ta obliczona funkcja teoretyczna odpowiada krzywom potencjometrycznym uzyskanym na drodze do-

Tab. 2. Zestawienie obliczonych współczynników szybkości dyfuzji wodoru

Krzywa nr:	k_d (min^{-1})	Średnio
1	(0,0913)	
2	0,0662	
3	0,0773	0,0663
4	0,0578	
5	0,0640	

Średnia obliczona z pominięciem krzywej 1.



Ryc. 9. Teoretyczne krzywe spadku potencjału niklu Raneya obliczone przy pomocy funkcji (38); $E_0 = -600$ mV, $E_r = -500$ mV, $k_d = 0,0664$ min^{-1} , $k_r = 0,1$ min^{-1} , $0,2$ min^{-1} , $0,5$ min^{-1} , $1,0$ min^{-1} , $2,0$ min^{-1} , $4,0$ min^{-1} , $8,0$ min^{-1} .

Theoretische Kurven der Abnahme des negativen Potentials einer Raney-Nickel-Elektrode, die mit der Funktion (38) errechnet wurden. Der Rechnung wurden folgende Werte zugrunde gelegt: $E_0 = -600$ mV, $E_r = -500$ mV, $t = 0 - 60$ Min, $k_d = 0,0664$ Min^{-1} (Tab. 2), $k_r = 0,1$ Min^{-1} , $0,2$ Min^{-1} , $0,5$ Min^{-1} , $1,0$ Min^{-1} , $2,0$ Min^{-1} , $4,0$ Min^{-1} , $8,0$ Min^{-1} .

świadczalnej, wyznaczyłem dla różnych wartości współczynnika k_r siedem teoretycznych krzywych. Założyłem przy tym następujące warunki brzegowe: $E_o = -600$ mV,

$$E_r = -500 \text{ mV,}$$

t zawarte było w granicach od 0 do 60 min.

Wykresy tej funkcji dla różnych wartości k_r przedstawiłem na wykresie (ryc. 9).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W celu sprawdzenia zgodności obliczonej funkcji (38) z danymi otrzymanymi w doświadczeniach obliczyłem przede wszystkim jej wartości dla warunków brzegowych: $t = 0$, $t = \infty$, $k_r = 0$, $k_d = 0$.

1. Dla $t = 0$ wartości obu potęg liczby e z wzoru (33) są równe 1, a zatem

$$\begin{aligned} y_t &= \frac{k_r + r_2}{r_2 - r_1} + \frac{k_r + r_1}{r_1 - r_2} = \frac{(k_r + r_2) \cdot (r_1 - r_2) + (k_r + r_1) \cdot (r_2 - r_1)}{(r_2 - r_1) \cdot (r_1 - r_2)} = \\ &= \frac{(r_2 r_1 - r_2^2 + r_1 r_2 - r_1^2)}{(r_2 r_1 - r_2^2 + r_1 r_2 - r_1^2)} = \frac{-(r_1 - r_2)^2}{-(r_1 - r_2)^2} = 1 \end{aligned}$$

Podstawiając tę wartość do wzoru (37) otrzymałem:

$$E_t = 59 \log \left(10^{\frac{E_o}{59}} - 10^{\frac{E_r}{59}} + 10^{\frac{E_r}{59}} \right) = E_o \quad (47)$$

a zatem zgodnie z doświadczeniem.

2. Obliczenie wartości funkcji dla $t \rightarrow \infty$. Jak wynika ze wzoru (23) dla wszystkich dodatnich wartości na k_d i k_r zarówno r_1 , jak i r_2 przyjmują wartości ujemne, można więc wzór (24) przedstawić w dogodniejszej do dyskusji postaci:

$$y_t = \frac{C_1}{e^{-r_1 t}} + \frac{C_2}{e^{-r_2 t}}$$

gdzie $-r_1$ i $-r_2$ przedstawiają już wartości dodatnie; gdy t dąży do nieskończoności, obydwa mianowniki dążą również do nieskończoności, a ponieważ C_1 i C_2 są liczbami stałymi, przeto wartości obu ułamków dążą do 0. Można zatem napisać:

$$\text{gdy } t \rightarrow \infty \text{ wówczas } y_t \rightarrow 0$$

Po podstawieniu tej wartości na y_t do wzoru (37) otrzymałem:

$$E_t = 59 \log \left(0 + 10^{\frac{E_r}{59}} \right) = E_r \quad (48)$$

również zgodnie z doświadczeniem.

3. Obliczenie wartości funkcji przy założeniu, że współczynnik szybkości reakcji $k_r = 0$, np. w nieobecności depolaryzatora w roztworze. Ze wzoru (23) i przy założeniu $k_r = 0$ otrzymałem:

$$r_1 = \frac{-2k_d + \sqrt{4k_d^2}}{2} = \frac{-2k_d + 2k_d}{2} = 0$$

$$r_2 = \frac{-2k_d - \sqrt{4k_d^2}}{2} = \frac{-2k_d - 2k_d}{2} = -2k_d$$

a ze wzoru (32)

$$C_1 = \frac{-2k_d}{-2k_d} = 1 \quad \text{oraz} \quad C_2 = \frac{0 + 0}{2k_d} = 0$$

po podstawieniu tych wartości do wzoru (24) otrzymałem na wartość funkcji:

$$y_t = 1 \cdot e^{0 \cdot t} + 0 = 1 \quad (49)$$

Gdy $k_r = 0$, wówczas dla wszystkich wartości na t , wartość funkcji jest stała i wynosi 1, a potencjał elektrody wykazuje niezmienny potencjał wyjściowy, zgodnie z doświadczeniem.

4. Obliczyłem również wartość funkcji przy założeniu, że szybkość procesu dyfuzji wodoru z głębi niklu na powierzchnię równa się 0, czyli gdy $k_d = 0$. Przy tym założeniu ze wzoru (23) otrzymałem:

$$r_1 = \frac{-k_r + \sqrt{k_r^2}}{2} = \frac{-k_r + k_r}{2} = 0$$

$$r_2 = \frac{-k_r - \sqrt{k_r^2}}{2} = \frac{-k_r - k_r}{2} = -k_r$$

a ze wzoru (32)

$$C_1 = \frac{k_r - k_r}{-kr} = 0 \quad \text{i} \quad C_2 = \frac{k_r + 0}{k_r} = 1$$

wobec tego wartość funkcji ze wzoru przyjmie postać (24):

$$y_t = 0 + \cdot e^{-k_r t} = e^{-k_r t} \quad (50)$$

Funkcja (50) przedstawia w formie scałkowanej funkcję charakterystyczną dla jednorodzinowej reakcji pierwszego rzędu. Do takiej postaci zbliża się funkcja (38) również wtedy, gdy $k_r \gg k_d$, jak to wyraźnie widać na ryc. 9 dla krzywej obliczonej dla $k_r = 8,0$. Zanika wtedy, widoczna na pozostałych krzywych, środkowa, prawie prostoliniowa część

ich przebiegu. Zupełnie podobny obraz krzywych znajdujemy na ryc. od 3 do 7. Krzywe te, uzyskane na drodze doświadczalnej przy rozładowywaniu elektrody poprzez różnej wielkości opory, wykazują również zmniejszanie się, a wreszcie zanik środkowej, prawie prostoliniowej części przy zwiększaniu szybkości reakcji.

Krzywe te wykazują jednak pewne różnice w porównaniu z krzywymi obliczonymi teoretycznie. Wyrażną różnicę stanowi bardziej stromy spadek potencjału na krzywych doświadczalnych w pierwszych 2 min. obserwacji. Różnice te mogą mieć następującą przyczynę — z chwilą, kiedy rozpoczyna się pobieranie elektronów z niklu, wówczas zaczyna się równocześnie proces dyfuzji wodoru z głębi katalizatora i dysocjacja atomów wodoru znajdujących się na powierzchni metalu. Powstałe w wyniku dysocjacji jony wodorowe wysyłane są do roztworu, gdzie zwiększają istniejące już stężenie jonów wodorowych, a ten zwiększony ładunek dodatni wiąże dodatkowe ilości elektronów na powierzchni niklu zmniejszając tym samym ich aktywność i ujemny potencjał elektrody. Ten dodatkowy spadek potencjału nie występuje oczywiście na krzywych obliczonych. Gdy elektrodę rozładowywałem przy pomocy organicznych depolaryzatorów, które w reakcji uwodorniania pobierają równoważne ilości elektronów i protonów z warstwy podwójnej, nie obserwowałem tego zjawiska.

Odwrotne w stosunku do opisanego zjawisko powtarzało się natychmiast po przerwaniu pobierania elektronów z elektrody. Wstępujące części krzywych na ryc. od 3 do 7 są również zbyt wysokie i zbyt strome, niżby to wynikało z obliczenia. Również na ryc. 8 wydaje się, że współczynniki szybkości dyfuzji są kilkakrotnie większe w pierwszych 2 min. obserwacji niż w pozostałych. W tym wypadku wyjaśnienie tego zjawiska może być podobne: nagłe zahamowanie dysocjacji wodoru umożliwia odpływ nadmiaru protonów z pobliża elektrody do roztworu, a przez to i zwolnienie części związanych poprzednio elektronów, co objawia się dodatkowym wzrostem potencjału.

Przy kinetycznej analizie krzywych doświadczalnych, otrzymanych przy pomocy elektrody z niklem w obecności depolaryzatorów organicznych, wziąłem pod uwagę następujące momenty:

1. Funkcja teoretyczna została wyprowadzona przy założeniach, że obydwa współczynniki, tzn. zarówno współczynnik szybkości dyfuzji wodoru w niklu, jak i współczynnik szybkości reakcji przejścia zachowują przez cały czas doświadczenia wartość stałą.

2. Elektrochemiczna reakcja przejścia elektronów z metalu jest reakcją nieodwracalną — jedynie w celu obliczenia przebiegu krzywych teoretycznych założyłem sztuczny stan równowagi przez przyjęcie potencjału równowagi we wzorze (38).

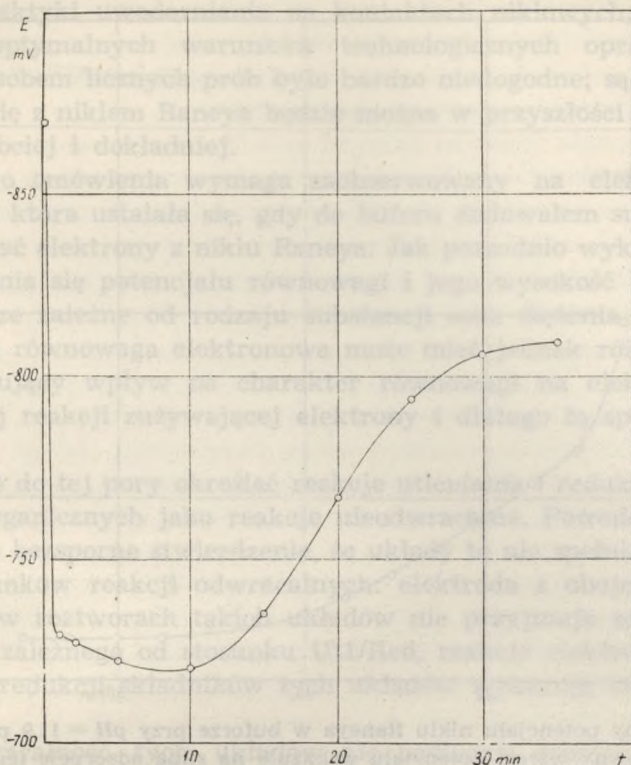
W rzeczywistym przebiegu reakcji uwodornienia związków organicznych w obecności niklu Raneya na elektrodzie z tych założeń prawdopodobnie tylko niezmiennosc wartości współczynnika szybkości dyfuzji wodoru z głębi metalu na powierzchnię jest zachowana. Wartość współczynnika szybkości reakcji przejścia może natomiast ulegać zmianom i to zapewne z różnych powodów, a odwracalność lub nieodwracalność reakcji przejścia jest na razie sprawą dyskusyjną.

Zmienność współczynnika szybkości reakcji przejścia może wynikać z rozmaitych przyczyn:

1. Elektrochemiczna reakcja przejścia jest w rzeczywistości reakcją dwudrobinową, mimo iż dla pewnego zakresu stężeń depolaryzatora i dla stanu równowagi elektrodowej określiłem warunki, przy których tę reakcję można traktować jako reakcję pseudojednodrobinową i dlatego tylko w tych warunkach można mówić o stałości współczynnika szybkości tej reakcji. Warunki te jednak nie są zachowane w pełni w pierwszych chwilach pomiarów; na początku stężenie zredukowanych drobin jest jeszcze równe 0, a całą dostępną powierzchnię katalizatora zajmują tylko drobinny postaci utlenionej. W miarę postępu reakcji na powierzchni katalizatora zwiększa się stężenie drobin zredukowanych, a zmniejsza stężenie utlenionych, aż wreszcie ustala się stan równowagi pomiędzy stężeniami tych obu postaci. W fazie początkowej szybkość reakcji przejścia zależy zarówno od aktywności elektronów, jak i od zmiennego stężenia postaci utlenionej, czyli reakcja ta jest w pierwszych chwilach reakcją dwudrobinową, nie stosującą się w pełni do wyprowadzonej funkcji. Ta zmiana rzędu reakcji wyraża się pewną deformacją początkowych części krzywych potencjometrycznych.

2. W niektórych wypadkach zmiana wartości współczynnika szybkości reakcji przejścia może mieć inną przyczynę. Gdy np. obok normalnej reakcji uwodornienia przebiega na powierzchni katalizatora inna reakcja uboczna, której produkty pozostają na powierzchni i w miarę postępu tej reakcji blokują całą czynną powierzchnię, wówczas stężenie drobin utlenionych ciągle maleje, w krańcowych przypadkach aż do 0 (ryc. 10).

Wykres dotyczy zmian potencjału niklu Raneya w czasie w obecności formaldehydu w buforze przy $pH = 11,9$. Po początkowym szybkim spadku potencjału katalizatora, związanym z energiczną reakcją uwodornienia formaldehydu, obserwuje się zahamowanie biegu reakcji, a następnie znaczny wzrost potencjału katalizatora. Ten wzrost potencjału można wytłumaczyć tylko dysocjacją wodoru napływającego przez dyfuzję z głębi metalu przy zupełnie zahamowanym odpływie elektronów z powierzchni katalizatora. Najciekawsze jest tutaj stwierdzenie, że zupełne zablokowanie powierzchni katalizatora, uniemożliwiające przebieg reakcji uwodornienia, nie hamuje w widocznym stopniu innej reakcji katali-



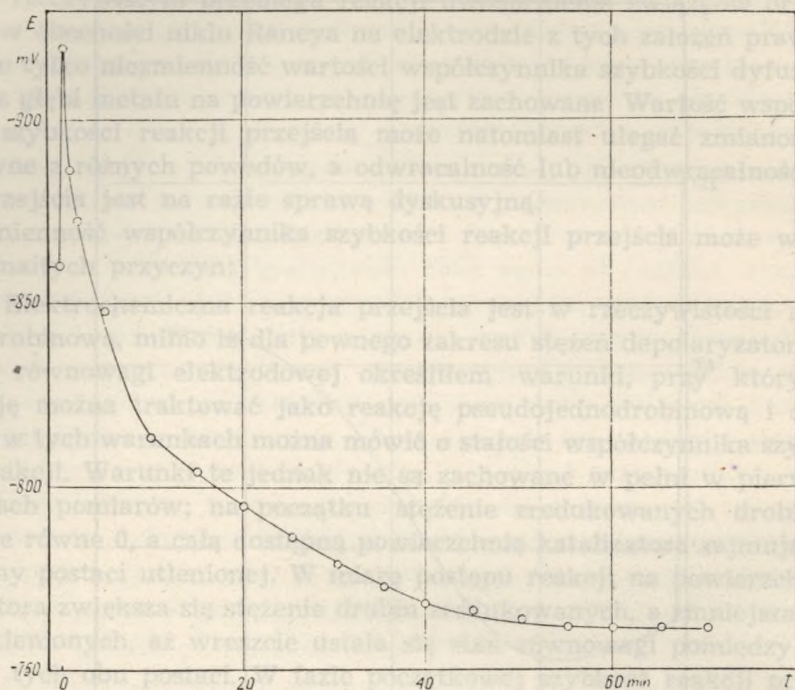
Ryc. 10. Krzywa potencjometryczna zachowania się potencjału niklu Raneya w obecności formaldehydu ($pH = 11,9$); widoczne zahamowanie procesu uwodornienia wskutek zablokowania powierzchni katalizatora produktami ubocznej reakcji.

Veränderungen des Potentials einer Raney-Nickel-Elektrode die in eine Formaldehydlösung ($pH = 11,9$) eintaucht; die Hemmung der Hydrierungsreaktion kam zustande als Folge einer Blockierung der Katalysatoroberfläche durch Produkte einer Nebenreaktion.

tycznej, mianowicie: dysocjacji wodoru. Czy zjawisko to wskazuje na inny mechanizm przebiegu tych procesów, czy też jest związane ze znaczną różnicą wielkości protonu i drobiny formaldehydu, trudno w tej chwili rozstrzygnąć. Wykres ten wykazuje jednak, że pomiary potencjometryczne przy użyciu elektrody niklowej mogą w dużej mierze ułatwić badania zjawisk powierzchniowych w przebiegu reakcji uwodornienia.

3. Inny rodzaj zaburzeń, zaobserwowany na doświadczalnych krzywych, związany jest prawdopodobnie ze zjawiskiem adsorpcji.

Na wykresie (ryc. 11) widoczny jest raptowny wzrost potencjału katalizatora występujący natychmiast po dodaniu pirydyny. Zjawisko to można wytłumaczyć tylko silną adsorpcją tego związku na powierzchni



Ryc. 11. Zmiany potencjału niklu Raneya w buforze przy $pH = 11,9$ po dodaniu pirydyny; gwałtowny wzrost potencjału wskazuje na silną adsorpcję tego związku na powierzchni katalizatora.

Veränderungen des Potentials einer Raney-Nickel-Elektrode unmittelbar nach Zusatz von Pyridin ($pH = 11,9$); beträchtlicher Potentialanstieg weist auf eine starke Adsorption dieser Verbindung an der Oberfläche des Katalysators hin.

niklu. Zaadsorbowane drobiny mogą zmniejszać pojemność warstwy podwójnej katalizatora w dwojaki sposób: 1) przez rozsuniecie ładunków elektrycznych, 2) przez zmniejszenie stałej dielektrycznej ośrodka; obydwa te działania wyrażają się we wzroście potencjału katalizatora. Podobnie zachowują się niektóre inne związki [5]. Zjawisko to wykazuje dużą zależność od stężenia jonów wodorowych. W przypadku pirydyny można obserwować wyraźnie zaznaczające się pewne prawidłowości, które wiążą stopień adsorpcji, pH i współczynnik szybkości reakcji przejścia. Przy $pH = 11,9$ zarówno adsorpcja, jak i szybkość reakcji są największe, przy malejącym pH obydwa te wielkości równolegle maleją, a w środowisku obojętnym i szybkość reakcji, i adsorpcja pirydyny mają wartości bliskie 0. Wskazywać to może na wspólną, elektrochemiczną naturę obu tych zjawisk.

4. Duży wpływ na wartość współczynnika szybkości reakcji przejścia wywiera stężenie jonów wodorowych ośrodka [5]. Jest to zjawisko dobrze

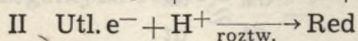
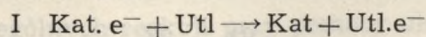
znane z praktyki uwodorniania na kontaktach niklowych; do tej pory ustalanie optymalnych warunków technologicznych opracowywanych reakcji sposobem licznych prób było bardzo niedogodne; sądzę, że stosując elektrodę z niklem Raneya będzie można w przyszłości te parametry ustalać szybciej i dokładniej.

Osobnego omówienia wymaga zaobserwowany na elektrodzie stan równowagi, która ustalała się, gdy do buforu dodawałem substancje mogące pobierać elektrony z niklu Raneya. Jak poprzednio wykazałem, szybkość ustalania się potencjału równowagi i jego wysokość były w stałej temperaturze zależne od rodzaju substancji oraz stężenia jonów wodorowych. Ta równowaga elektronowa może mieć jednak różne pochodzenie. Decydujący wpływ na charakter równowagi na elektrodzie musi mieć rodzaj reakcji zużywającej elektrony i dlatego tą sprawą zająłem się bliżej.

Przyjęto do tej pory określać reakcje utleniania i redukcji większości układów organicznych jako reakcje nieodwracalne. Powodem tej klasyfikacji było bezsporne stwierdzenie, że układy te nie spełniają podstawowych warunków reakcji odwracalnych: elektroda z obojętnego metalu zanurzona w roztworach takich układów nie przyjmuje zdefiniowanego potencjału zależnego od stosunku Ut1/Red, reakcje elektrodowego utlenienia lub redukcji składników tych układów wykazują znaczne nad napięcie itd.

Nieodwracalność tych układów nie podlegała dyskusji, jak długo przyjmowano, że reakcje uwodornienia lub odwodornienia związków organicznych są reakcjami prostymi, jednoetapowymi, polegającymi na przyłączaniu czy odrywaniu atomów wodoru.

Z chwilą jednak gdy się przyjmie, że reakcja np. katalitycznego uwodornienia jest reakcją złożoną, składającą się z oddzielnej reakcji pobrania elektronu z powierzchni katalizatora i oddzielnej reakcji przyłączenia protonu pochodzącego z roztworu, wówczas sprawa nieodwracalności tej reakcji jako całości może być dyskutowana. Stwierdzenie bowiem, że jakaś złożona reakcja jest procesem nieodwracalnym orzeka jedynie, że przynajmniej jeden z etapów tego procesu ma charakter nieodwracalny. Gdy przyjąć następujący, uproszczony schemat katalitycznego uwodornienia jako reakcji złożonej:



wówczas można rozważać przynajmniej trzy różne możliwości; reakcja katalitycznego uwodornienia będzie jako całość reakcją nieodwracalną gdy:

a) reakcja przejścia będzie reakcją nieodwracalną a reakcja przyłączenia protonów reakcją odwracalną;

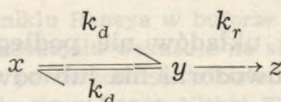
b) reakcja przejścia będzie reakcją nieodwracalną i reakcja przyłączenia elektronów będzie reakcją nieodwracalną;

c) reakcja przejścia elektronów będzie reakcją odwracalną, a reakcja przyłączenia protonów reakcją nieodwracalną.

Dopóki badania kinetyki procesu katalitycznego uwodorniania opierały się na pomiarach szybkości zużycia gazowego wodoru, dopóty istniały niewielkie szanse na zdobycie doświadczalnych argumentów przemawiających za takim czy innym mechanizmem tej reakcji. Na drodze pomiędzy gazowym wodorem a uwodornioną drobiną istnieje zbyt wiele etapów i każdy z nich może mieć udział w nieodwracalności całego procesu.

Za pomocą elektrody z niklem Raneya mierzy się w przebiegu reakcji uwodornienia zmiany aktywności elektronów zachodzące na powierzchni katalizatora. Ponieważ elektrony biorą bezpośredni udział w reakcji przejścia, dlatego badania opierające się na pomiarach ich stężenia mogą w większym stopniu przyczynić się do poznania mechanizmu tego procesu.

Zebrane do tej pory wyniki pozwalają ogólnie spojrzeć na sprawę odwracalności tego procesu. Możliwości a) i b): reakcja przejścia jest reakcją nieodwracalną, pseudojednodrobinową. Schemat reakcji elektrodowej będzie następujący:



Schemat ten przyjąłem już poprzednio przy wyprowadzaniu wzoru funkcji $y = f(t)$. Dyskusję stanu równowagi elektrodowej dla tego przypadku opieram o wzory różniczkowe, od (1) do (4). W stanie równowagi szybkość zmian potencjału elektrody i aktywności elektronów na powierzchni niklu powinna być równa 0,

$$\text{czyli } \frac{dy}{dt} \approx 0,$$

a wobec tego z równania (4):

$$-\frac{dx}{dt} \approx \frac{dz}{dt}$$

Z tego wyrażenia wynika, że w stanie równowagi proces uwodornienia na elektrodzie nie ustaje, ale może przebiegać dalej, z tym że zapotrzebowanie katalizatora na elektrony pokrywane jest wyłącznie i całkowicie dyfuzją wodoru z głębi metalu. Wytwarzający się wtedy na elektrodzie

stan równowagi można by określić jako pozorną równowagę przepływu. Dla tego stanu równowagi spełniona być powinna zależność wynikająca z równań (1) i (3):

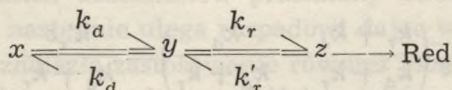
$$k_d y + k_r y \approx k_a x$$

a stąd:

$$\frac{y}{x} \approx \frac{k_a}{k_d + k_r}$$

Z tego ostatniego wyrażenia wynika, że w stanie równowagi stosunek aktywności elektronów w metalu do aktywności wodoru w masie katalizatora powinien być wielkością stałą, zależną od wartości współczynnika, szybkości dyfuzji wodoru i reakcji przejścia. Ponieważ, jak to już wykazałem, w stanie pozornej równowagi reakcja uwodornienia będzie dalej zużywając na ten cel atomy wodoru dyfundujące z głębi niklu, przeto ich aktywność w metalu powinna stale spadać, a z nią również i aktywność elektronów na powierzchni katalizatora. Wyrazem elektrycznym tego stanu byłby nieustanny spadek potencjału katalizatora aż do 0 (w stosunku do nasyconej elektrody kalomelowej). Teoretycznie przy założeniu nieodwracalności reakcji przejścia mógłby się wytworzyć trwały stan równowagi elektrodowej tylko wtedy, gdyby w katalizatorze przyjąć nieskończenie wielki zapas wodoru lub, gdyby nikiel stale doładowywać, np. gazowym wodorem; taka równowaga miałaby jednak charakter przypadkowy i byłaby zależna od wielu czynników zewnętrznych. Jak wynika z tych rozważań, przy założeniu, że reakcja przejścia jest reakcją nieodwracalną, nie mógłbym uzasadnić przyczyn wytwarzania się trwałego stanu równowagi elektrodowej, którą obserwowałem za każdym razem, gdy elektrodę depolaryzowałem stosując organiczne substancje uwodorniające się na katalizatorze niklowym.

Możliwość c): reakcja przejścia jest reakcją odwracalną, a reakcja przyłączenia protonu reakcją nieodwracalną. Schemat takiego zespołu reakcji można przedstawić następująco:



a szybkości poszczególnych reakcji przy pomocy układu równań różniczkowych:

$$-v_x = -\frac{dx}{dt} = k_a x - k_d y \quad (51)$$

$$-v_y = -\frac{dy}{dt} = -k_a x + k_d y + k_r y - k'_r z \quad (52)$$

$$v_z = \frac{dz}{dt} = k_r y - k'_r z \quad (53)$$

W stanie równowagi na elektrodzie szybkość zmian potencjału równa się 0, a zatem i

$$v_y \approx 0$$

Ponieważ zachodzi równość:

$$-v_x - v_y = v_z \quad (54)$$

więc w stanie równowagi będzie

$$-v_x = v_z \quad \text{czyli} \quad k_d x - k_d \bar{y} = k_r \bar{y} - k'_r z \quad (55)$$

Przekształcając ten wzór otrzymałem

$$k_d x + k'_r z = (k_r + k_d) \bar{y} \quad (56)$$

oraz

$$\bar{y} = \frac{k_d}{k_d + k_r} x + \frac{k'_r}{k_d + k_r} z \quad (57)$$

Ponieważ proces dyfuzji wodoru w niklu jest reakcją odwracalną o równych współczynnikach dla obydwu kierunków, dlatego gdy aktywność elektronów dąży do określonego stanu równowagi, wówczas i aktywność wodoru w niklu musi dążyć do tego samego stanu równowagi, a więc:

$$\text{gdy } y \longrightarrow \bar{y} \quad \text{również } x \longrightarrow \bar{y}$$

Po wprowadzeniu tej zależności do wzoru (57) otrzymałem:

$$\bar{y} = \frac{k_d}{k_d + k_r} \bar{y} + \frac{k'_r z}{k_d + k_r} \quad (58)$$

a stąd

$$\bar{y} \left(1 - \frac{k_d}{k_d + k_r} \right) = \frac{k'_r z}{k_d + k_r} \quad (59)$$

$$\bar{y} \left(\frac{k_r + k_d}{k_d + k_r} - \frac{k_d}{k_d + k_r} \right) = \frac{k'_r z}{k_d + k_r} \quad (60)$$

$$\bar{y} = \frac{k'_r (k_d + k_r)}{k_r (k_d + k_r)} z = \frac{k'_r}{k_r} z \quad (61)$$

Ponieważ $\frac{k_r}{k'_r}$ jako stosunek współczynników szybkości reakcji przeciwnych jest równy stałej równowagi odwracalnej reakcji przejścia K_r , otrzymałem:

$$\bar{y} = \frac{z}{K_r} \quad (62)$$

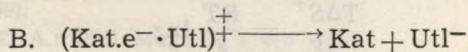
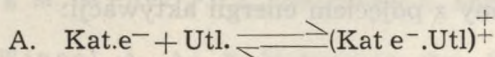
Ponieważ y jest równe z z definicji aktywności elektronów na powierzchni niklu Raneya, więc potencjał równowagi na elektrodzie będzie:

$$E_{równ.} = -\frac{RT}{F} \ln \bar{y} = \frac{RT}{F} \ln K_r - \frac{RT}{F} \ln z \quad (63)$$

Wzór ten w zadowalający sposób pozwala interpretować obserwowane zależności potencjału równowagi od różnych parametrów reakcji uwodornienia. Na przykład gdy proces łączenia się ujemnych jonów organicznych (z) z protonami jest procesem szybkim, wówczas zwiększenie stężenia jonów wodorowych powinno powodować spadek stężenia (z) na powierzchni katalizatora, a tym samym spadek ujemnego potencjału elektrody i to o 59 mV na jednostkę pH , co wielokrotnie mogłem stwierdzić. Gdy ulegnie zahamowaniu reakcja łączenia (z) z protonami, wówczas potencjał równowagi będzie coraz mniej zależny od pH , co również zostało stwierdzone [5]. Stężenie jonów wodorowych może wpływać również na stałą równowagi reakcji przejścia i wówczas potencjał równowagi powinien być wypadkową tych dwu mechanizmów.

Przyjęcie założenia, że reakcja jest reakcją odwracalną, powoduje, że reakcję następną, przyłączenia protonów, trzeba uznać za proces nieodwracalny. Takie poglądy były wypowiedzane już dawniej [8]; v Stackelberg uważa, że konieczność przyłączenia protonu do atomu węgla jest zawsze procesem hamowanym i powoduje nieodwracalność przemiany. Moje rozważania mogłyby stanowić argument popierający takie stanowisko.

Stan równowagi elektrodowej rozpatrywałem również z punktu widzenia teorii stanu przejściowego. Teoria ta, zwana również teorią aktywnego zespołu, podana została w r. 1935 prawie równocześnie przez Eyringa oraz Evansa i Polanyiego [11]. Według niej w przebiegu niektórych reakcji chemicznych występuje przejściowo związek złożony ze wszystkich uczestników przemiany zwany zespołem aktywnym. Związek ten następnie ulega rozpadowi dając w rezultacie produkty reakcji. Teoria ta znalazła zastosowanie również przy badaniu reakcji katalitycznych. Według niej reakcja przejścia miałaby następujący schemat:



(symbolem \ddagger oznaczyłem wszystkie wielkości odnoszące się do stanu aktywnego). Przyjmuje się w teorii stanu przejściowego, że pierwszy

etap tej reakcji, czyli proces tworzenia zespołu aktywnego, jest przemianą odwracalną. Stała równowagi tej przemiany będzie miała postać:

$$K_r^\ddagger = \frac{[\text{Kat} \cdot e^- \cdot \text{Utl}]^\ddagger}{[\text{Kat} \cdot e^-] \cdot [\text{Utl}]} = \frac{z^\ddagger}{y \cdot \text{Utl}} \quad (64)$$

Stałą równowagi tworzenia zespołu aktywnego można przedstawić również w innej postaci wykorzystując zależność termodynamiczną:

$$K^\ddagger = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (65)$$

W tym wyrażeniu — H^\ddagger jest energią aktywacji, a S^\ddagger entropią aktywacji. Po zlogarytmowaniu obu stron i pomnożeniu przez RT otrzymałem:

$$RT \cdot \ln K^\ddagger = T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger \quad (66)$$

Energia aktywacji jest tutaj wyrażona w kaloriach, można ją jednak wyrazić w jednostkach elektrycznych korzystając z zależności:

$$H = -nFE$$

Po podstawieniu tego wyrażenia do wzoru (66), po podzieleniu obu stron przez nF i po przeniesieniu otrzymałem:

$$E^\ddagger = \frac{RT}{nF} \ln K^\ddagger - \frac{T\Delta S^\ddagger}{nF} \quad (67)$$

Wzór ten, określający potencjał aktywacji reakcji tworzenia zespołu aktywnego, a więc i całej reakcji przejścia, jest bardzo zbliżony do wzoru, który wyprowadziłem na podstawie zupełnie innego rozumowania dla określenia potencjału równowagi na elektrodzie; przytaczam ten wzór dla porównania (63):

$$E_{\text{równ.}} = \frac{RT}{F} \ln K_r - \frac{RT}{F} \ln z \quad (67)$$

Z zestawienia obu wzorów wynika, że potencjał równowagi jest bardzo blisko związany z pojęciem energii aktywacji:

$$\frac{T\Delta S^\ddagger}{nF} = \frac{RT}{F} \ln z \quad (68)$$

Po pomnożeniu dwu stron przez $\frac{nF}{T}$ otrzymałem wyrażenie:

$$\Delta S^\ddagger = nR \cdot \ln z \quad (69)$$

Gdyby przyjąć, że potencjał równowagi jest odpowiednikiem elektrycznym energii aktywacji, wówczas zmiana entropii układu byłaby proporcjonalna do logarytmu ze stężenia ujemnych jonów organicznych na powierzchni katalizatora. Tylko dalsze badania, zwłaszcza uwzględniające zmiany temperatury, mogą to wyjaśnić.

WNIOSKI

1. Największą zgodność wyników doświadczeń z analizą kinetyczną procesu uwodornienia na kontaktach niklowych uzyskuje się wówczas gdy się przyjmie założenie, że reakcja przejścia elektronów jest reakcją odwracalną, nieodwracalny jest natomiast proces przyłączenia protonów.

2. Przez porównanie teoretycznych krzywych z krzywymi doświadczalnymi można wyciągnąć wnioski odnoszące się do niektórych zagadnień związanych z mechanizmem uwodornienia związków organicznych.

3. Badania stosujące opisaną metodykę elektrochemiczną mogą być pożyteczne przy ustalaniu optymalnych warunków prowadzenia procesów technologicznych na kontaktach niklowych.

4. Bliskie związki pomiędzy potencjałem równowagi a niektórymi wielkościami termodynamicznymi związków organicznych pozwalają przypuszczać, że okres zastosowania elektrody z niklem Raneya zostanie rozszerzony również i na te zagadnienia.

PIŚMIENNICTWO

1. Beck F., Gerischer H.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 65, 504 (1961).
2. Hofmann H., Bill W.: Chem. Ing. Technik, 31, 81 (1959).
3. Yang K. H., Hougén O. A.: Chem. Engn. Progr., 46, 146 (1950).
4. Coenen J. W. E.: Proceedings of the Symposium on the Mechanism of Heterogeneous Catalysis. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam (1960).
5. Zagórski K.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XVII, 13 (1962).
6. Vetter K.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem., 55, 121 (1951).
7. Vetter K.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem., 56, 797 (1952).
8. v. Stackelberg M., Weber P.: Z. Elektrochem. u. Angew. Physik. Chem., 56, 806 (1952).
9. Pilkuhn M., Winsel A. A.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 63, 1056 (1959).
10. Guggenheim E. A.: Phil. Mag., (7) 2, 538 (1926).
11. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H.: The Theory of Rate Processes. New York 1941.

РЕЗЮМЕ

Автор представляет попытку кинетического анализа во время гидрогенизации органических соединений на никелевых контактах.

Принимая, что восстанавливаемая частица берет с катализатора только электроны, а присоединение протона происходит в растворе без катализатора, установлена функциональная зависимость активностей электронов на поверхности катализатора от коэффициента скорости диффузии водорода в зернах катализатора (k_d) также от коэффициента скорости реакции перехода (k_r).

Принимая во внимание береговые условия, перемены потенциала катализатора можно выразить при помощи следующей функции времени:

$$E_t = 59 \log \left[\left(\frac{k_r + r_2}{r_2 - r_1} e^{r_1 t} + \frac{k_r + r_1}{r_1 - r_2} e^{r_2 t} \right) \cdot \left(10^{\frac{E_0}{59}} - 10^{\frac{E_r}{59}} \right) + 10^{\frac{E_r}{59}} \right] \text{ mV}$$

$$\text{где: } r_1 = \frac{-(2k_d + k_r) + \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(2k_d + k_r) - \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2}$$

E_0 = первоначальный потенциал неподвижный катализатора.

E_r = окончательный потенциал равновесия катализатора.

Значение коэффициента в скорости диффузии водорода в никеле (k_d) для исследованного катализатора определено экспериментально, также высчитан ход функций для разных значений k_r . Вычисленные значения указывают на соответствие с действительным ходом экспериментальных кривых.

Вследствие математической дискуссии доказано, что опубликованные раньше [5] результаты потенциометрических измерений можно удовлетворительно объяснить только при помощи предположения, что процесс гидрогенизации необратимых органических систем является двухэтапным процессом, причем электрохимическая реакция перехода имеет характер обратимый, а необратимым является этап присоединения протона.

Выведена кинетическая формула протенциала равновесия катализатора и сопоставлена с формулой, основанной на предположении теории переходного состояния Evansa и Polanyi.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser untersuchte die Kinetik der Vorgänge, die sich während einer Hydrierungsreaktion an einem Nickel-Kontakt in Abwesenheit des äusseren gasförmigen Wasserstoffs abspielen. Unter der Annahme, dass die sich reduzierende Molekel aus dem Katalysator nur Elektronen entnimmt und die Protonen sich erst nachher, aus der Lösung, an das negative Ion anschliessen, wurde die funktionelle Abhängigkeit der Elektronenaktivität auf der Katalysatoroberfläche von der Geschwindigkeitskonstante der Difusion von Wasserstoff im Nickelkatalysator (k_d), sowie von der Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion (k_r) errechnet.

Nach der Berücksichtigung der Randbedingungen konnten die Änderungen des elektrischen Potentials des Katalysators als nachstehende Funktion der Reaktionszeit dargestellt werden:

$$E_t = 59 \log \left[\left(\frac{k_r + r_2}{r_2 - r_1} e^{r_1 t} + \frac{k_r + r_1}{r_1 - r_2} e^{r_2 t} \right) \cdot \left(10^{\frac{E_0}{59}} - 10^{\frac{E_r}{59}} \right) + 10^{\frac{E_r}{59}} \right]$$

$$r_1 = \frac{-(2k_d + k_r) + \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(2k_d + k_r) - \sqrt{(2k_d + k_r)^2 - 4k_d k_r}}{2}$$

wo:

E_0 = das anfängliche Ruhepotential des Katalysators

E_r = das Gleichgewichtsendpotential des Katalysators

Der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante der Diffusion von Wasserstoff im Nickel wurde für den untersuchten Katalysator experimentell ermittelt und der Verlauf der Funktion für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion (k_r) errechnet. Die errechneten Kurven stimmen mit den Experimentalkurven gut überein.

An Hand der mathematischen Diskussion wurde gezeigt, dass die Ergebnisse, der schon früher veröffentlichten potentiometrischen Untersuchungen [5], sich nur dann befriedigend erklären lassen wenn man annimmt dass die katalytische Hydrierung von nicht umkehrbaren organischen Systemen eine Zweistufenreaktion ist, wobei die elektrochemische Durchtrittsreaktion stets umkehrbar, nicht umkehrbar dagegen die folgende Anlagerung von Protonen ist.

Es wurde eine kinetische Gleichung für das Gleichgewichtspotential des Katalysators hergeleitet und mit der Gleichung, die aus der Theorie des Übergangszustandes von Evans und Polanyi hervorgeht, verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Hydrolyse von N-Acetylserinonitril (AS) unter Verwendung von Nickel-Nickel-Phosphat-Katalysator (Ni-Ni-PO₄) wurde die Kinetik der Hydrolyse untersucht. Die Hydrolyse von AS ist eine zweites Ordnung Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse (k₁) wurde durch die Methode der Anfangswerte bestimmt. Die Kinetik der Hydrolyse von AS wurde durch die Methode der Anfangswerte untersucht. Die Hydrolyse von AS ist eine zweites Ordnung Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse (k₁) wurde durch die Methode der Anfangswerte bestimmt. Die Kinetik der Hydrolyse von AS wurde durch die Methode der Anfangswerte untersucht.

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0 [B]_0}{[A]_0 [B]_0 - [AB]_t}$$

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0 [B]_0}{[A]_0 [B]_0 - [AB]_t}$$

Die Hydrolyse von AS ist eine zweites Ordnung Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse (k₁) wurde durch die Methode der Anfangswerte bestimmt. Die Kinetik der Hydrolyse von AS wurde durch die Methode der Anfangswerte untersucht. Die Hydrolyse von AS ist eine zweites Ordnung Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse (k₁) wurde durch die Methode der Anfangswerte bestimmt. Die Kinetik der Hydrolyse von AS wurde durch die Methode der Anfangswerte untersucht.