CHEMIA z. 48

P.3345/69

JERZY WOJCIECH STROJEK

BADANIE KINETYKI ELEKTROCHEMICZNO – CHEMICZNYCH PROCESÓW PRZY ZASTOSOWANIU PÓŁPRZEWODNIKOWEJ OPTYCZNIE PRZEŹROCZYSTEJ ELEKTRODY

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 236 – GLIWICE 1969

SPIS TREŚCI

Str.

OD AUTORA 3

WSTĘP 5

1. METODY BADANIA KINETYKI CHEMICZNEJ . . . 8

1. 1. Metoda różniczkowa 9

1. 2. Metoda izolowania czynnika 9

1. 3. Metody całkowe 10

1. 4. Metody przepływowe 14

1. 5. Metody relaksacyjne 16

1. 6. Szybkie i ultraszybkie spektrofotometry 20

1. 7. Woltamperometria 21

1. 8. Magnetyczny rezonans jądrowy oraz elektronowy . . 21

2. TEORIA STOSOWANYCH PRZEMIAN ELEKTROCHEMICZNYCH Z NASTĘPCZĄ REAKCJĄ CHEMICZNĄ . . . 22

3. APARATURA 27

4. OPTYCZNIE PRZEŹROCZYSTE ELEKTRODY 30

4. 1. Przegląd piśmiennictwa 30

4. 2. Badania własności optycznie przeźroczystych elektrod półprzewodnikowych. zawierających tlenek cynowy . . 32

5. ELEKTROCHEMICZNE BADANIA O-TOLIDYNY ORAZ N,N' DWUFENYLO P-DWUAMINOFENYLU 35

Ogólne własności o-tolidyny 36

Stałe hydrolizy produktów utleniania o-tolidyny . . . 37

Współczynnik ekstynkcji oraz liczba elektronów reakcji elektrodowych o-tolidyny 39

Współczynnik dyfuzji o-tolidyny 40

Dimer o-tolidyny 41

Stała równowagi o-tolidyny 43

Przykładowe oznaczenie stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu 44

Przykładowy pomiar stałej szybkości reakcji drugiego rzędu 47

Elektrochemiczne przemiany N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenylu 51

6. DYSKUSJA OGÓLNA 52

7. STRESZCZENIE 54

LITERATURA 56

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 236

P.3345/69

JERZY WOJCIECH STROJEK

BADANIE KINETYKI ELEKTROCHEMICZNO – CHEMICZNYCH PROCESÓW PRZY ZASTOSOWANIU PÓŁPRZEWODNIKOWEJ OPTYCZNIE PRZEŹROCZYSTEJ ELEKTRODY

PRACA HABILITACYJNA Nr 86

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 15. X. 1968 r.

GLIWICE 1969

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

p.J 14/69

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakł. 100+190 Ark. wyd. 2,8 Ark. druk. 3,14 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 90 g
Oddano do druku 6. 11. 1968 Podpis. do druku 2. 12. 1968 Druk ukoń. w styczniu 1969
Zam. 1630 6. 11. 1968 K-22 Cena zł 4,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Część doświadczalną niniejszej pracy wykonałem w Case Instytute of Technology w Cleveland w USA.

Profesorowi Theodore Kuwana dziękuję za cenne wskazówki oraz dyskusję wyników pracy.

Docentowi dr Tadeuszowi Pukasowi, Kierownikowi Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej dziękuję za stworzenie sprzyjających warunków do otwarcia przewodu habilitacyjnego.

WSTĘP

W ostatnich latach można zauważyć znaczne zainteresowanie i bardzo szybki rozwój badań kinetyki reakcji chemicznych, a w szczególności kinetyki reakcji bardzo szybkich w fazie ciekłej oraz w fazie gazowej [1]. Jest to niewątpliwie spowodowane z jednej strony potrzebą oznaczania stałych szybkości reakcji do potrzeb badawczych oraz przemysłowych, a z drugiej strony stale doskonalonymi metodami badawczymi oraz rozwojem badań teoretycznych. Praca niniejsza przedstawia opis opracowania jednej z najnowszych metod badania kinetyki niektórych reakcji chemicznych, zachodzących na skutek elektrochemicznego procesu na optycznie przeźroczystej elektrodzie, która stanowi okienko w naczyńku pomiarowym. Dotyczy to przypadku, gdy substancje powstałe w wyniku elektrochemicznego utleniania lub redukcji wywołują następczą reakcję chemiczną. Naczyńko pomiarowe jest jednocześnie prześwietlane światłem z spektrofotometru, który może rejestrować zmiany stężeń reagujących substancji. Ukazywanie się nowych maksimów absorpcji oraz zmiana stężenia substancji wyjściowych pozwala na ustalenie mechanizmu reakcji. Dokładne określenie zmian stężeń substancji w czasie pozwala obliczyć stałe szybkości odpowiednich reakcji. Zastosowana w tej pracy nowa metoda jest szczególnie przydatna w badaniach bardzo szybkich reakcji chemicznych zachodzących w roztworze.

Do opracowania nowej metody doprowadził głównie szybki rozwój elektroniki. A oto charakterystyczne cechy metody. Przechodzący przez naczyńko pomiarowe promień świetlny pada prostopadle do optycznie przeźroczystej elektrody i dostarcza informacji o całkowitej ilości zanikających lub powstających substancji w roztworze. Badane następcze chemiczne reakcje są wywoływane przez produkty powstające w procesach elektrochemicznych,

które są z reguły bardzo szybkie, a ich elektryczna rejestracja stała się łatwa. Płaska elektroda i transport masy reagujących cząsteczek jedynie drogą liniowej dyfuzji umożliwia teoretycznie opracowanie zachodzących procesów.

Metoda elipsometryczna, w której analizujący promień świetlny odbija się od wypolerowanej elektrody, umożliwia również oznaczenie zmian stężeń substancji w roztworze [2], ale obarczona jest licznymi wadami. Najistotniejszą z nich jest to, że należy znać istotę optycznych zmian powierzchni elektrody podczas prowadzonego procesu. Nadto nie jest ona selektywna.

Znaczną część niniejszej pracy poświęciłem opisowi badań zastosowanej optycznie przeźroczystej elektrody półprzewodnikowej. Elektrodę tę dopiero niedawno zaczęto stosować [3]. Natomiast stosunkowo dawno zastosowano jako optycznie przeźroczystą elektrodę cienką metalową warstewkę napyloną na płytce szklanej [4]. Elektroda taka jest mało przeźroczysta, szczególnie w zakresie fal krótkich oraz wykazuje stosunkowo dużą odporność elektryczną. Badania optycznie przeźroczystej elektrody półprzewodnikowej prowadziłem oznaczając pojemność jej warstwy podwójnej w roztworach różnych elektrolitów oraz rejestrując krzywe woltamperometryczne w różnych roztworach wzorcowych.

Otrzymane wyniki porównywałem z wynikami otrzymanymi na elektrodzie platynowej. Za pomocą nowo opracowanej metody zmierzyłem pojemności warstwy podwójnej [5]. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania nawet przy stosunkowo dużym faradajowskim prądzie depolaryzacji.

Do badań mechanizmów szybkich reakcji niezbędne są spektrofotometry z bardzo szybką rejestracją potrzebnego zakresu widma. W pracy opisałem nowe urządzenie o bardzo krótkim czasie rejestracji [6].

Jako przykładowe zastosowanie opisywanej metody w pracy niniejszej opisałem badanie kinetyki utleniania o-tolidyny oraz reakcji następczych produktów jej utleniania. o-Tolidynę stosowano już niejednokrotnie jako związek wzorcowy. W ciągu cyklicznej woltamperometrii powstają dwa maksima prądów jej utleniania oraz dwa szczyty odwracalnej redukcji powstałych produktów.

Maksima absorpcji światła o-tolidyny oraz jej dwu produktów utlenienia leżą w obszarze fal widzialnych i nie pokrywają się. W wyniku opisanych w tej pracy badań wyjaśniłem budowę pierwszego produktu utlenienia o-tolidyny, którym jest jej dimer semiiminodwumetylochinon.

Stosując rejestrację poszczególnych maksimów absorpcji światła podczas cyklicznej woltameperometrii o-tolidyny otrzymałem dane niezbędne do określenia mechanizmu tego procesu.

Przykładem oznaczania stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu może być opisana w tej pracy reakcja sprzęgania drugiego produktu utlenienia o-tolidyny - dwuiminodwumetylochinonu z chloronaftolem, obecnym w nadmiarze w roztworze badanym. Wyprowadzony ogólny wzór opisuje dobrze kinetykę tego procesu. Tak samo okazało się możliwe oznaczenie stałej szybkości reakcji drugiego rzędu przebiegającej między dwuiminodwumetylochinonem a o-tolidyną. Wyprowadzony ogólny wzór również dobrze opisuje zbadaną reakcję. Analogicznie przebiegało elektrochemiczne utlenianie N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenylu.

Ze względu na ograniczoną możliwościami druku objętość, w pracy niniejszej przedstawiłem jedynie zwięźle główne punkty zagadnienia.

1. METODY BADANIA KINETYKI CHEMICZNEJ

Kinetyka chemiczna jest nauką zajmującą się badaniem przebiegu zmian stężeń substancji reagujących w czasie oraz czynnikami od których przebieg ten zależy. Nauka ta rozwinęła się szczególnie w ostatnich kilkunastu latach. Pierwszymi badaniami w tej dziedzinie były prace Kirchhoffa z r. 1812 nad hydrolizą skrobi przez rozcieńczone kwasy oraz prace Thenarda z r. 1818 nad rozkładem nadtlenku wodoru w obecności alkalii. W r. 1850 Wilhelmy opublikował pierwsze pomiary szybkości reakcji. Dopiero w latach 1865-1867 Harcourt i Esson oraz Guldberg i Waage opracowali pierwsze matematyczne ujęcie reakcji chemicznych. W r. 1889 Arrhenius podał zależność stałej szybkości reakcji od temperatury.

Opisując daną reakcję chemiczną należy podać jej rząd oraz cząsteczkowość, stałą szybkości oraz jej zależność od temperatury. Poza tym istotne jest określenie mechanizmu reakcji, czyli poszczególnych stadiów oraz ich wzajemnej zależności.

Badanie mechanizmu reakcji prowadzi się metodami umożliwiającymi określenie własności produktów oraz etapów przejściowych i końcowych. Należy tu wymienić jako główne metody: jakościowe i stereochemiczne określenie produktów reakcji, stosowanie izotopów w celu określenia poszczególnych reakcji przejściowych, badania wolnych rodników za pomocą magnetycznego rezonansu elektronowego itp.

W badaniach kinetyki reakcji chemicznych nie dysponujemy bezpośrednimi metodami pomiarów stałych szybkości reakcji, lecz obliczamy je na podstawie zmian stężeń substratów lub produktów danej reakcji w czasie.

Ogólnie biorąc metody pomiarowe można podzielić na statyczne oraz przepływowe. Metody statyczne, w których stosuje się naczyńko z reagującymi substancjami i śledzi się zmianę ich stężenia, służą do otrzymania głównych informacji o wolno biegnących

reakcjach. Natomiast metody przepływowe, w których reagujące substancje przepływają przez naczyńko zwane reaktorem, stosuje się do szybkich reakcji oraz reakcji przebiegających w roztworach bardzo rozcieńczonych. Poniżej przytaczam kilka ważniejszych metod badań stosowanych w kinetyce chemicznej.

1.1. Metoda różniczkowa, została zaproponowana przez van't Hoffa w r. 1884. Umożliwia ona wyznaczenie rzędu oraz stałej szybkości reakcji. Szybkość reakcji r w prostych przypadkach, gdzie reaguje ze sobą n takich samych cząsteczek, można przedstawić jako prostą funkcję stężenia:

$$r = k \cdot c^n \qquad (1)$$

po obustronnym zlogarytmowaniu otrzymuje się zależność:

$$\log r = \log k + n \log c \qquad (2)$$

Są dwa sposoby wykorzystania tego równania do określenia stałej szybkości reakcji k oraz rzędu n reakcji:

a) W pierwszym wykreśla się funkcję stężenia reagującej substancji w czasie przy różnych stężeniach początkowych. Następnie odczytuje się nachylenie stycznych do tych funkcji w początkowym okresie. Otrzymane wyniki nanosi się na wykres podwójnie logarytmiczny. Otrzymana zależność powinna być linią prostą, której nachylenie podaje rząd reakcji n, podczas gdy stałą szybkości k odczytuje się na osi log r.

b) W drugim wyznacza się jeden przebieg stężenia w czasie, a następnie odczytuje się nachylenia stycznych do tej funkcji przy różnych stężeniach. Wykreślona zależność umożliwia oznaczenie rzędu reakcji oraz stałej szybkości podobnie jak w a).

Jeżeli reakcja przebiega przez kilka etapów pośrednich, to wynik otrzymany na podstawie pierwszego sposobu jest różny od wyniku otrzymanego drugim.

1.2. Metodę izolowania czynnika, zaproponowali już w końcu XIX wieku Harcourt i Esson. Jeżeli weźmie się reakcję, która

jest rzędu n_A względem substancji A, n_B względem substancji B oraz n_C względem substancji C i dobierze stężenia substancji B i C tak, by były one w dużym nadmiarze względem substancji A, to reakcja taka będzie reakcją rzędu pseudo-n_A. Wówczas pomiar rzędu oraz stałej szybkości reakcji bardzo się upraszcza i można go wykonać np. powyżej opisaną pierwszą metodą. Podobnie można "wyizolować" substancję B i C oraz zmierzyć interesujące nas parametry. W przypadku bardzo skomplikowanego przebiegu reakcji, np. reakcji konsekutywnych, wyniki pomiarów szybkości reakcji wypadną tą metodą różnie w zależności od rodzaju izolowanego czynnika.

1.3. Metody całkowe, umożliwiają obliczenie tylko stałych szybkości reakcji dowolnego rzędu. W metodach tych obliczenie wykonuje się na podstawie danych eksperymentalnych oraz zależności otrzymanach po scałkowaniu równań różniczkowych danych procesów, przy określonych warunkach początkowych. W przypadku reakcji, w której bierze udział n jednakowych cząsteczek A, dając produkt P

$$nA \longrightarrow P \tag{3}$$

otrzymuje się równanie różniczkowe szybkości reakcji:

$$\frac{dx}{dt} = k(a_o - x)^n \tag{4}$$

Po scałkowaniu, przy początkowych warunkach x = 0 (x - ilość przereagowanej substancji), t = 0, otrzymuje się ogólne równanie na stałą szybkość reakcji:

$$k = \frac{1}{t(n-1)} \frac{1}{(a_o - x)^{n-1}} - \frac{1}{a_o^{n-1}} \tag{5}$$

W przypadku reakcji, w której biorą udział dwie cząsteczki A i B otrzymujemy równanie różniczkowe:

$$\frac{dx}{dt} = k(a_o - x)\ (b_o - x) \tag{6}$$

oraz ogólne równanie całkowe na stałą szybkości reakcji:

$$k = \frac{1}{a(b_o - a_o)} \ln \frac{a_o(b_o - x)}{b_o(a_o - x)} \tag{7}$$

W tablicy 1 podano zestawienie wyprowadzonych w ten sposób zależności, w kilku typowych przypadkach:

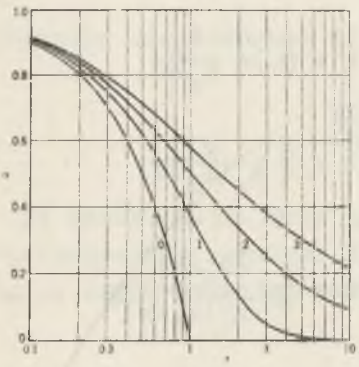
Tablica 1

Równania różniczkowe i całkowe jednokierunkowych reakcji chemicznych

Reakcja	Rząd	Równanie różniczkowe	Równanie całkowe
$A \rightarrow P$	0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$
$A \rightarrow P$	1	$\frac{dx}{dt} = k(a_o-x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_o}{a_o-x}$
$2A \rightarrow P$	2	$\frac{dx}{dt} = k(a_o-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a_o(a_o-x)}$
$3A \rightarrow P$	3	$\frac{dx}{dt} = k(a_o-x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \frac{2a_ox-x^2}{a_o^2(a_o-x)^2}$
$A \rightarrow P$		$\frac{dx}{dt} = k(a_o-x)(x+x_o)$ autokataliza	$k = \frac{1}{(a_o-x_o)} \ln \frac{a_o(x_o+x)}{x_o(a_o-x)}$
$A+B \rightarrow P$	2	$\frac{dx}{dt} = k(a_o-x)(b_o-x)$	$k = \frac{1}{t(b_o-a_o)} \ln \frac{a_o(b_o-x)}{b_o(a_o-x)}$
$A+2B \rightarrow P$	3	$\frac{dx}{dt} = k(a_o-x)(b_o-2x)$	$k = \frac{1}{t(b_o-2a_o)} \ln \frac{a_o(b_o-2x)}{b_o(a_o-2x)}$

a) Metoda tabelaryczna, polega na wielokrotnym obliczeniu stałej szybkości reakcji na podstawie odpowiednich stężeń i czasów otrzymanych z pomiarów oraz odpowiednich wzorów kinetycznych. Następnie porównuje się otrzymane wyniki. Jeśli obliczone wartości na stałą szybkości reakcji są jednakowe - (w granicach pewnego błędu) to znaczy, że stosowano poprawny wzór kinetyczny, a otrzymany wynik jest prawidłowy. Jeżeli wyniki w ten sposób obliczane są różne, to znaczy, że zastosowano niewłaściwą zależność. W takim przypadku obliczenie należy powtórzyć stosując wzór kinetyczny reakcji o innym rzędzie. Jest to niewątpliwie wadą tej metody.

b) Metody graficzne. Przekształcamy kinetyczne równania reakcji (podane w powyższej tablicy) tak, by po podstawieniu danych doświadczalnych do otrzymanej zależności otrzymać wykres w postaci linii prostej. W przypadku wstawienia danych do zależności o niewłaściwym rzędzie reakcji wykres nie będzie linią prostą. Z nachylenia linii można odczytać stałą szybkości reakcji. Do grupy tej należą również metody, w którym stosuje się bezwymiarowe parametry.



Rys. 1. Wykres do graficznej metody Powella

Np. metoda Powella [7], według której wykonuje się wykres, odkładając na jednej osi udział pozostałej jeszcze w roztworze substancji $\alpha = a/a_0$ po czasie t, natomiast na drugiej osi log t. Wykres jest wykonany według parametrów α oraz $\tau = \log tka^{n-1}$ (rys. 1). Znając rząd reakcji n można znaleźć przesunięcie między otrzymaną krzywą oraz krzywą obliczoną, które równa się $\log ka^{n-1}$, a stąd stałą szybkości reakcji k.

c) Metoda połowicznego zaniku polega na oznaczaniu czasu $t_{1/2}$ po którym ilość reagującej substancji zmniejsza się do połowy wartości początkowej a_0. Podstawiając w miejsce ilości przereagowanej substancji x wartość

$a_0/2$, po czasie $t_{1/2}$, do odpowiedniego wzoru kinetycznego, otrzymujemy w kolejnych reakcjach:

pierwszorzędowej:

$$k = 1/t_{1/2} \ln \frac{a_0}{a_0 - a_0/2} \tag{8}$$

$$t_{1/2} = 1/k \ln 2 \tag{9}$$

drugorzędowej:

$$k = \frac{1}{t.(2.a_0/a_0 - a_0/2)} \tag{10}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{a_0 k} \tag{11}$$

n rzędowej:

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n - 1)k.a_0^{n-1}} \tag{12}$$

Podstawiając wartości eksperymentalne do jednego z powyższych wzorów, możemy otrzymać wartości stałej szybkości reakcji k oraz rząd reakcji n. Otrzymane tu wartości stałej szybkości reakcji nie są zbyt dokładne, szczególnie gdy reakcja jest kompleksowa.

d) Metoda Guggenheima [8], może być stosowana tylko do reakcji pierwszorzędowych, w przypadkach gdy nie jest znane początkowe stężenie reagującej substancji. Według tej metody wykonuje się dwie serie pomiarów stężeń produktów reakcji x w czasach t, które winny obejmować przedział kilku okresów połowicznego zaniku substratów reakcji. W drugiej serii pomiarów tak dobieramy czasy, by były one większe o stałą wartość t' od odpowiednich czasów pomiarów stosowanych podczas pierwszej serii.

Równanie kinetyczne reakcji pierwszorzędowej można przedstawić w formie wykładniczej, w przypadku pomiarów w pierwszej serii jako:

$$a_o - x_1 = a_o \exp(-kt) \tag{13}$$

oraz w przypadku pomiarów w drugiej serii jako:

$$a_o - x_1' = a_o \exp(-k(t_1 + t')) \tag{14}$$

Po odjęciu stronami otrzymujemy:

$$x_1' - x_1 = a_o(\exp(-kt_1) - [\exp - k(t_1 + t')]) \tag{15}$$

stąd:

$$x_1' - x_1 = a_o(\exp(-kt_1)[1-\exp(-kt')]) \tag{16}$$

$$\ln(x_1' - x_1) = -kt_1 + \ln(a_o[1-\exp(-kt')]) \tag{17}$$

Jeżeli t' jest wartości stałą, co założyliśmy na wstępie, to dochodzimy do równania opisującego reakcję pierwszego rzędu

$$\ln(x' - x) = -kt + \text{const} \tag{18}$$

Wykonując wykres, w którym na jednej osi odłożymy $\ln(x' - x)$ oraz na drugiej czas t, otrzymamy linię prostą, której nachylenie równa się $-k$.

1.4. Metody przepływowe. Można tutaj wyróżnić dwie możliwości:

a) Według pierwszej w cylindrycznym lub innego kształtu naczyńku pomiarowym przesuwa się reagujący, dobrze wymieszany roztwór, w którym mierzy się stężenia interesujących nas substancji.

Rozpatrzmy element objętości naczyńka dV, przez który przepływa stale ciecz z prędkością u, zawierająca reagujące substraty według n-tego rzędu reakcji, względem składnika i. Ilość cząsteczek tego składnika zanikająca tam w jednostce czasu będzie $kc^n dV$. Natomiast ilość wchodzących cząsteczek będzie uc oraz wychodzących u(c + dc). Porównując otrzymujemy:

$$uc = u(c + dc) + kc^n dV \tag{19}$$

stąd:

$$-\frac{dc}{c^n} = \frac{k}{u}\, dV \tag{20}$$

Równanie (20) należy zcałkować po objętości V oraz stężeniu c(od c_o przy wejściu do reaktora gdzie V = 0, do c_k gdzie: $V = V_o$).

$$\int_{c_k}^{c_o} \frac{dc}{c^n} = \frac{k}{u} \int_{o}^{V_o} dV \tag{21}$$

Rozwiązaniem tej całki w przypadku n-rzędowej reakcji ($n \neq 0$) jest zależność:

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{c_k^{n-1}} - \frac{1}{c_o^{n-1}} = \frac{k}{u} V_o \tag{22}$$

Jeżeli naczyńko pomiarowe było cylindrem o stałym przekroju A i długości l, to równanie to jest analogiczne do równania całkowego (5) w metodzie statycznej. Tutaj parametr czasu zastępuje parametr długości l, natomiast czynnik V_o/u przedstawia średni czas przebywania cząsteczki w reaktorze. Równanie procesu w naczyńkach o budowie bardziej skomplikowanej opisali Hougen i Watson [9] oraz Harris [10].

b) Według drugiej metody [11] roztwór, o stężeniu c_o reagujących substancji, dopływa z prędkością u do komory reaktora

o objętości V_o, w którym podlega stałemu bardzo szybkiemu mieszaniu. Ciecz opuszcza reaktor, stężenie reagującej substancji zmniejsza się do c_k. Układając bilans otrzymujemy:

$$uc_o - uc_k = rV_o \tag{23}$$

stąd:

$$r = \frac{u(c_o - c_k)}{V} \tag{24}$$

Rząd oraz stałą szybkości reakcji można tutaj obliczyć według powyższego wzoru na szybkość reakcji r oraz pomiarów przy różnych stężeniach początkowych oraz szybkościach przepływu.

Wadą metod przepływowych jest konieczność stosowania w pomiarach dużej ilości roztworu. Natomiast zaletą jest możliwość badania skomplikowanych układów. Szczególnie dobra jest metoda b), gdzie nie stosuje się całkowania podczas wyprowadzania wzorów. Należy jednak w tym przypadku znać stężenia wszystkich substratów, produktów pośrednich oraz końcowych produktów reakcji. Ważną zaletą metody pierwszej jest możność stosowania jej do badania bardzo szybkich reakcji. Jeśli zastosować naczyńko o małym przekroju oraz dużą prędkość przepływu cieczy, to wartość czasowego czynnika V/u jest rzędu 1 msek, co umożliwia pomiar stałej szybkości reakcji o połowiczym okresie zaniku 10 msek.

1.5. Metody relaksacyjne. W przypadku pomiaru stałej szybkości bardzo szybkich reakcji metodami przepływowymi, które z dotychczas omawianych umożliwiają pomiar największych stałych, pojawia się problem szybkiego mieszania cieczy.

Jeżeli czas połowicznego zaniku reakcji jest krótszy niż 1 msek. praktycznie nie można tego przeprowadzić. W takich przypadkach bardzo dobre są: metoda współzawodnictwa, w której pozwala się na konkurencję reakcji chemicznej z przemianami fizycznymi, których szybkość jest znana (np. dyfuzja) oraz metoda relaksacyjna, polegająca na pomiarze czasu potrzebnego reakcjom chemicznym na przejście pewnej części drogi (1/e)

z jednego stanu równowagi do drugiego. Ideę zastosowania czasu relaksacji wprowadził po raz pierwszy Maxwell w zjawiskach elektromagnetycznych. Obecnie jest ona często stosowana w chemii [12].

Rozpatrzmy równowagę dwu pierwszorzędowych reakcji:

$$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B \tag{25}$$

Kinetykę tego procesu opisuje równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a_o - x) - k_b\, x \tag{26}$$

gdzie: a_o - całkowita ilość substancji A i B, x - ilość substancji B. Podczas równowagi ilość ta równa się x_r a szybkości obu reakcji są sobie równe:

$$k_f(a_o - x_r) = k_b\, x_r \tag{27}$$

Jeżeli następnie nagle zmienimy warunki równowagi, zmieniając np. ciśnienie lub temperaturę, wówczas układ nie będzie już w stanie równowagi i dąży do nowego stanu zapewniającego mu nową równowagę.
Na początku nowych warunków ilość substancji B będzie x, różna od poprzedniego (w stanie równowagi = x_r) o Δx.

Szybkość procesu będzie teraz:

$$\frac{d\,\Delta x}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_f(a_o - x) - k_b x \tag{28}$$

równanie to po przekształceniu prowadzi do:

$$\frac{d\,\Delta x}{dt} = -(k_f + k_b)\, x \tag{29}$$

Jest to równanie reakcji pierwszego rzędu, które po scałkowaniu przy warunkach: $x = (\Delta x)_o$ gdy $t = 0$ prowadzi do:

$$\ln \frac{(\Delta x)_o}{\Delta x} = (k_f + k_b)t \qquad (30)$$

Jeżeli założymy, że $\frac{(\Delta x)_o}{\Delta x} = 1/e$ to otrzymamym zależność czasi relaksacji t_{rx} od stałych szybkości reakcji k_f i k_b w przypadku reakcji pierwszego rzędu:

$$t_{rx} = \frac{1}{k_f + k_b} \qquad (31)$$

Podobnie można wyprowadzić zależności w przypadkach innych procesów. Tablica 2 podaje zestawienie tych zależności.

Znając czas relaksacji oraz stałą równowagi $K = k_f/k_b$, którą na ogół łatwo zmierzyć lub obliczyć, można wyznaczyć stałą szybkości reakcji. Oczywiście czas, w którym następuje zakłócenie równowagi, musi być znacznie krótszy niż czas realaksacji. Prowadzi się to najczęściej trzema sposobami [13]: metodą skoku ciśnienia, skoku temperatury lub szybkich zmian pola elektrycznego. Metodami tymi praktycznie można zmierzyć czasy relaksacji do 10 μsek., wprowadzając zakłócenie, które zmienia warunki układu w czasie 0,1-1 μsek. Krótsze czasy zmian można otrzymać jedynie przez szybką zmianę natężenia pola elektrycznego. Głównymi metodami umożliwiającymi śledzenie zmian w układzie jest spektroskopia oraz pomiar przewodnictwa. Rejestrację wykonuje się oscylograficznie lub szybkim zapisem magnetycznym z kolejnym powolnym odtworzeniem oraz normalną rejestracją.

W niektórych przypadkach można stosować technikę periodycznych zakłóceń układu, np. falami ultradźwiękowymi lub zmiennym polem elektrycznym. W przypadku stosowania np. fal ultradźwiękowych w układzie następują okresowe zmiany ciśnienia powodujące zmiany w równowadze chemicznej. Rejestrując te zmiany można wyodrębnić składowe zgodne i niezgodne w fazie z przykładanym ciśnieniem. Na podstawie wielkości składowej niezgodnej w fazie

Równanie kinetyczne oraz czas relaksacji dwukierunkowych reakcji chemicznych

Proces	Równanie kinetyczne	Czas relaksacji
$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C$	$\frac{dx}{dt} = k_f(a_o - x) - k_b x$	$\frac{1}{k_f - k_b}$
$2A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C$	$\frac{dx}{dt} = k_f(a - 2x)^2 - k_b x$	$\frac{1}{4k_f a_r + k_b}$
$A+B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C$	$\frac{dx}{dt} = k_f(a_o - x)(b_o - x) - k_b x$	$\frac{1}{k_f(a_r + b_r) + k_b}$
$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C + D$	$\frac{dx}{dt} = k_f(a_o - x) - k_b(x_o+x)(y_o+x)$	$\frac{1}{k_f + k_b/x_r + y_r}$
$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2C$	$\frac{dx}{dt} = k_f(a - \frac{x}{2}) - k_b x^2$	$\frac{1}{1/2k_f + 2k_b x_r}$
$A+B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C + D$	$\frac{dx}{dt} = k_f(a_o-x)(b_o-x)-k_b(x_o+x)(y_o+x)$	$\frac{1}{k_f(a_r+b_r) + k_b(x_r + y_r)}$

gdzie: A i B substraty reakcji; C i D oraz x i y produkty reakcji oraz odpowiednio ich stężenia; x_r i y_r stężenia produktów w równowadze; a_o całkowite stężenie substratów i produktów w roztworze.

można określić absorpcję układu, która jest funkcją czasu relaksacji. Na ogół maksimum absorpcji występuje, gdy częstość zmian jest równa odwrotności czasu relakcacji.

W złożonym układzie pojawia się kilka czasów relakcacji, które można wyodrębnić i wyznaczyć stałe szybkości, jeśli tylko mechanizm reakcji będzie znany [14].

1.6. Szybkie i ultraszybkie spektrofotometry. W ostatnich latach pojawiły się w literaturze opisy spektrofotometrów, które są w stanie zarejestrować widmo z dużą prędkością (do kilkuset Å na μsek.). Urządzenia te na ogół są zsynchronizowane z układami wywołującymi bardzo szybkie reakcje chemiczne i umożliwiają ustalenie ich mechanizmu, przez określenie ilościowe oraz jakościowe produktów przejściowych i końcowych tych reakcji.

Większość z tych urządzeń działa w ten sposób, że rozszczepione przez siatkę dyfrakcyjną światło pada na obrotowe lusterko, a po odbiciu od niego zostaje rzucone na przysłonę z wyjściową szczeliną. Podczas ruchu lusterka widmo źródła światła porusza się po przysłonie, a częstość przechodzącego przez szczelinę promienia światła zależy od położenia lusterka. Na ogół lusterko takie jest wykonane w formie sześcianu, który obraca się z dużą prędkością (do kilkunastu tys. na min.) [15, 16]. W innym urządzeniu jako źródło światła służy świecąca plamka lampy oscylograficznej, której położenie można łatwo i szybko zmieniać [17]. Światło to po przejściu przez pryzmat pada na przysłonę z szczeliną wyjściową. W zależności od położenia plamki lampy oscylograficznej otrzymuje się promień wyjściowy światła o różnej częstości.

W nowym typie spektrofotometru, opracowanego przez autora oraz Kuwanę [18], wykorzystano galwanometr lusterkowy o bardzo krótkim okresie własnym (ok. 100 μsek.) do zmiany kąta padania światła na siatkę dyfrakcyjną. Zmieniając kąt obrotu lusterka galwanometru, przez zmianę natężenia prądu w jego cewce, otrzymuje się ruch widma źródła światła, a tym samym zmianę częstości promienia świetlnego wychodzącego przez szczelinę. Światło to podlega następnie rozszczepieniu na dwa pro-

mienie, z których jeden jest promieniem odniesienia S_2, podczas gdy drugi jest promieniem pomiarowym S_1. Otrzymane sygnały z dwu fotopowielaczy sterują półprzewodnikowy układ pracujący jako $\log(S_1/S_2)$. Na skutek tego urządzenie wytwarza sygnał do rejestracji wprost w jednostkach absorpcji; urządzenie to zwiększa również stabilność odczytu wyniku.

Wadą spektrofotometrów z obrotowym lusterkiem jest ograniczona możliwość skrócenia czasu rejestracji widma, ze względu na mechaniczny obrót układu lusterek. Poza tym stabilność oraz powtarzalność poszczególnych rejestracji jest nie wystarczająca do prowadzenia dokładnych pomiarów. Natomiast urządzenie z lampą oscylograficzną cechuje małe natężenie światła plamki oraz ograniczony czas rejestracji widma ze względu na poświatę ekranu lampy oscylograficznej. W nowym typie spektrofotometru galwanometr lusterkowy umożliwia skrócenie czasu rejestracji widma, lusterko odbija duże natężenie światła co zapewnia dużą czułość, a układ logarytmujący stosunek sygnałów zabezpiecza dobrą stabilność odczytu.

1.7. Woltamperometria podobnie jak i inne metody elektrochemiczne (kulometria, chronopotencjometria i chronoamperometria) umożliwia śledzenie i pomiar niektórych parametrów procesów elektrochemicznych oraz pewnych następczych reakcji chemicznych [19]. I tak - metoda ta umożliwia łatwe stwierdzenie czy dany proces jest elektrochemicznie odwracalny. Na podstawie zależności łączących wielkość prądu z szybkością zmian napięcia elektrody można również określić liczbę elektronów biorących udział w procesie (najczęściej jednak wykonuje się to za pomocą kulometrii) (patrz część 5 pracy). Można nadto określić tą metodą stałe szybkości niektórych reakcji. Pomiar taki można prowadzić, gdy dany układ jest elektrochemiczne czynny [20].

1.8. Magnetyczny rezonans jądrowy oraz elektronowy pozwalają wykryć istnienie wytworzonych rodników oraz nowych struktur podczas reakcji. Dostarczają one nam również danych, które mogą służyć do oznaczania stałych szybkości bardzo szybkich reakcji [21]. Na skutek zachodzących reakcji w widmie ESR następują zmiany, które zgodnie z równaniem Blocha pozwalają obliczyć

stałe szybkości reakcji [22]. Według innej metody informacje o stałej szybkości reakcji otrzymuje się na podstawie pomiaru szerokości linii widma magnetycznego, podczas i przed reakcją [23].

2. TEORIA STOSOWANYCH PRZEMIAN ELEKTROCHEMICZNYCH Z NASTĘPCZĄ REAKCJĄ CHEMICZNĄ

Stosowana w niniejszej pracy metoda badania mechanizmów reakcji polega, jak to już podałem we wstępie, na prowadzeniu procesu elektrodowego na optycznie przeźroczystej elektrodzie półprzewodnikowej z równoczesnym śledzeniem powstających lub zanikających substancji. Analizę tę wykonuje się za pomocą spektrofotometru. Na optycznie przeźroczystej elektrodzie półprzewodnikowej można prowadzić następujące procesy elektrodowe: 1) chronopotencjometryczny, polegający na rejestracji potencjału elektrody w czasie prowadzenia elektrolizy przy stałym natężeniu prądu; 2) woltamperometryczny, podczas którego rejestrujemy prąd przy liniowo zmieniającym się w czasie potencjale elektrody oraz 3) chronoamperometryczny, polegający na rejestracji prądu w czasie, gdy potencjał elektrody jest stały. Optycznie przeźroczysta elektroda półprzewodnikowa wykazuje pewną oporność elektryczną, zależną od rodzaju i grubości warstwy przewodzącej. Podczas przepływu prądu powoduje ona wytworzenie się spadku napięcia. Zakłócenie to może spowodować w procesie chronopotencjometrycznym oraz częściowo woltamperometrycznym gradient stężeń substancji elektroaktywnych wzdłuż elektrody, a tym samym zmniejszyć dokładność pomiaru. Z tego powodu w niniejszej pracy nie stosowałem procesu chronopotencjometrycznego, a woltamperometrię wykorzystywałem jedynie jako metodę analizy jakościowej.

Poniżej podałem teoretyczne opracowanie procesów chronoamperometrycznych w niektórych przypadkach reakcji opisanych ogólnym równaniem:

$$A \overset{n_1 e^-}{\rightleftharpoons} B + n_2 C \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} n_3 D \qquad (32)$$

Zależności dotyczą następujących przypadków:

1) Jeżeli $k_f = 0$, jest to najprostszy przypadek, w którym elektroaktywna substancja A ulega odwracalnemu procesowi elektrodowemu bez następczej reakcji chemicznej. Ponieważ elektroda jest płaska, a dostarczanie do niej substancji A odbywa się na skutek jedynie dyfuzji, proces jest kontrolowany prawem Ficka (jest to liniowa dyfuzja):

$$\frac{dC_A(x,t)}{dt} = D_A \frac{d^2C_A(x,t)}{dx^2} \tag{33}$$

Po założeniu warunków początkowych:

$$C_A\ (x,0) = C_A^o$$

$$C_A\ (0,t) = 0$$

$$C_A(\infty,t) = C_A^o$$

$$v(x,t) = C_A^o - C_A(x,t)$$

oraz stosując transformację Lamplace'a otrzymujemy:

$$s\bar{v}(x,s) - \bar{v}(x,0) = D_o \frac{d^2\bar{v}(x,s)}{dx^2} \tag{34}$$

Ponieważ $\bar{v}(x,0) = 0$ oraz $\bar{v}(0,s) = C_A^o/s$ i $\bar{v}(\infty,s) = 0$

$$\bar{v}(x,s) = A\ \exp(\frac{s}{D_A}\ x) + B\ \exp(\frac{s}{D_A}\ x) \tag{35}$$

Przy zastosowaniu transformacji odwrotnej dochodzimy do następującego rozwiązania:

$$i = \frac{n_1 FSD^{1/2} C_A^o}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \tag{36}$$

gdzie:

S - powierzchnia elektrody (cm^2),

D_A - współczynnik dyfuzji (cm^2/sek.),

C_A^o - stężenie początkowe substancji A(mol/cm^3).

Absorpcja powstającej substancji równa się:

$$\underline{A}_B(t) = m_B(t) \frac{e_B}{S} = \frac{e_B D_A^{1/2} C_A^o}{\pi^{1/2}} \cdot \int_0^t t^{-1/2} dt \tag{37}$$

$$\underline{A}_B(t) = 2\pi^{-1/2} \cdot D_A^{1/2} \cdot C_A^o \cdot t^{1/2} = K\sqrt{t} \tag{38}$$

2) Jeżeli w równaniu (32) $k_f = k_1$, $k_b < k_f$ oraz $n_2 = 0$ to jest to przypadek gdy elektroaktywna substancja A podczas procesu elektrodowego przechodzi w substancję B, która z kolei na elektrodzie lub w jej pobliżu ulega chemicznej odwracalnej reakcji pierwszego rzędu, dając produkt D. Jeżeli założymy, że substancja ta nie jest elektroaktywna przy istniejącym potencjalne elektrody, to natężenie prądu będzie opisane równaniem (36), analogicznie jak w przypadku procesu bez następczej reakcji chemicznej. Możliwa jest tu jedynie pewna zmiana potencjału elektrody, określona szybkością procesu chemicznego, zmniejszającą stężenie substancji B oraz równaniem Nernsta.

Poniżej rozpatrzyłem szybkość następczej reakcji chemicznej, określając spektrofotometrycznie stężenie jej produktu B:

$$\frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{i(t)}{nFV} - k_f C_B(t) \tag{39}$$

gdzie:

C_B - stężenie produktu elektrodowego procesu B.

Natężenie prądu i(t) jest określone równaniem (36), zatem:

$$\frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{nFSD_A^{1/2}.C_A^o}{\pi^{1/2}\ nFSl} \cdot \frac{1}{t^{1/2}} - k_f C_B(t) \qquad (40)$$

stąd:

$$\frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{D_A^{1/2} \cdot C_A^o}{\pi^{1/2} \cdot 1} \cdot \frac{1}{t^{1/2}} - k_f C_B(t) \qquad (41)$$

Stosując transformację Laplace'a otrzymuje się następujące rozwiązanie

$$C_B(t) = \frac{2\ D_A^{1/2} \cdot C_A^{1/2}}{\pi^{1/2} . 2lk_f^{1/2}} \left[e^{-k_f t} \int_0^{k_f^{1/2} . t^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda \right] \qquad (42)$$

Jeśli obliczymy absorpcję substancji B $\underline{A}_B(t)$, zmieniając w równaniu (42) jednostkę stężenia z mol/cm^3 na mol/dcm^3 to otrzymamy:

$$\underline{A}_B(t) = \frac{2x10^3 eD_A^{1/2}.C_A^{1/2}}{\pi^{1/2} \cdot k_f^{1/2}} \left[e^{-k_f t} \int_0^{k_f^{1/2} . t^{1/2}} e^{\lambda^2}\ d\lambda \right] \qquad (43)$$

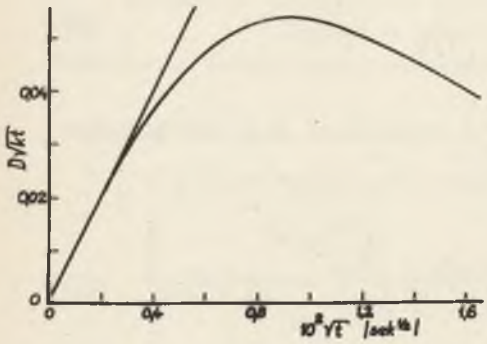
Powyższej całki nie można dokładnie obliczyć. Natomiast wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest znane jako całka Dawsona i zostało numerycznie obliczone [24]. Rysunek 2 przedstawia jego wartości jako funkcji pierwiastka w czasie. Gdy wartość $k_f \longrightarrow 0$ to $\frac{d\underline{A}_B(t)}{dt} \longrightarrow \frac{const}{t^{1/2}}$, co jest zgodnie z równaniem (38).

Do obliczenia wartości stałej szybkości reakcji wykorzystałem następującą własność powyższej funkcji:

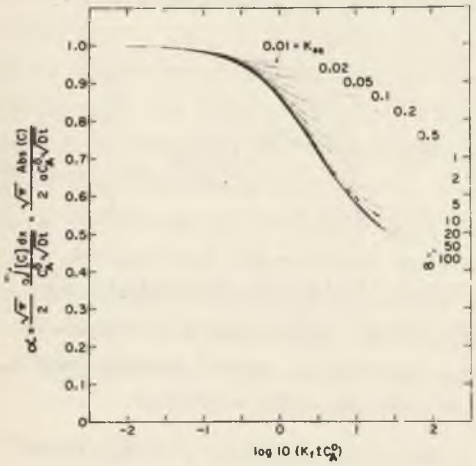
$$k_f t_{max} = 0,92$$

stąd:

$$k_f = \frac{0,84}{t_{max}} \tag{44}$$



Rys. 2. Wartość całki Dawsona



Rys. 3. Metoda graficzna stosowana w pracy

3) Jeżeli w równaniu (32) $k_f \neq 0$ oraz $n_2 = 1$, to jest to przypadek podobny do punktu 2), z tą różnicą, że następoza reakcja chemiczna jest reakcją odwracalną drugiego rzędu. Szybkość następczej reakcji chemicznej podczas tego procesu można przedstawić, określając stężenie substancji B, następującym równaniem:

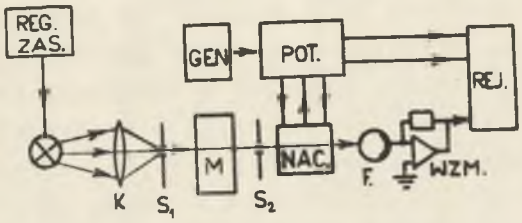
$$\frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{1}{nFV} - k_f C_B(t) C_C(t) + k_b C_D \tag{45}$$

Równania tego nie można rozwiązać dokładnie. Zostało ono określone jedynie w sposób przybliżony, niemniej wystarczający do praktycznego wykorzystania [25]. Przestrzeń, w której odbywa się reakcja, podzielono płasz-

czyznami równoległymi do elektrody. Następnie obliczono sumy bilansów przepływów mas oraz tworzenia się substancji D w każdym z tak otrzymanych przedziałów. Rachunek przeprowadzono za pomocą maszyny matematycznej. Rysunek 3 przedstawia graficzny wynik tych obliczeń. Na osi odciętych naniesiono tu wartości bezwymiarowego parametru α, proporcjonalnego do absorpcji substancji B. Na osi rzędnych naniesiono wartości $\log(k_f C_A t)$. Poszczególne krzywe wykonano przy różnych wartościach stałej równowagi $K = k_f/k_b$. Znając wartość α, stałą równowagi K oraz czas t, można obliczyć stałą szybkości reakcji k.

3. APARATURA

Przedstawione powyżej teoretyczne opracowanie praktycznie sprawdziłem za pomocą kilku procesów, podczas których przemiany elektrochemiczne poprzedzają reakcje chemiczne.



Rys. 4. Schemat aparatury. Opis w tekście

Rysunek 4 przedstawia schemat pierwszego typu stosowanej aparatury. Pozwalała ona prowadzić procesy elektrodowe (woltamperometryczny oraz chronoamperometryczny) z równoczesnym spektrofotometrycznym śledzeniem jednej substancji oraz rejestrować napięcie i prąd optycznie przeźroczystej elektrody półprzewodnikowej oraz prąd fotopowielacza.

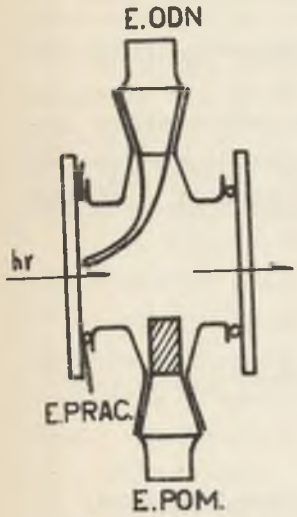
Wolframowa żarówka była zasilana prądem z sieci poprzez regulowany prostownik tak, że jej światło nie zmieniło się w czasie pomiaru (poza wolną ciągłą zmianą spowodowaną odparowywa-

niem włókna. Światło żarówki było skupiane kwarcowym kolimatorem K na szczelnie S_1. Następnie przechodziło poprzez monochromator M, pracujący w zakresie 200 do 800 nm. Szczelina S_2 służyła do ograniczania natężenia światła do tego stopnia, by było ono jeszcze dobrze rejestrowane, a równocześnie możliwie małe, ze względu na reakcje fotochemiczne. Następnie jednobarwne już światło przechodziło poprzez naczyńko elektrochemiczne i w końcu padało na fotokatodę fotopowielacza. Stosowałem fotopowielacz firmy EMI typ 9592B, wykazujący dużą czułość, mały prąd tła oraz stosunkowo szeroką i równo charakterystykę. Prąd fotopowielacza wzmacniał tranzystorowy operacyjny wzmacniacze firmy Philbrick typ P85, pracujący w układzie wtórnika prądowego. Sygnał po wzmocnieniu sterował jeden z czterech kanałów rejestratora firmy Midwestern typ 800R. Przyrząd ten pozwalał na optyczną rejestrację sygnałów o częstości do 10 ko/s na papierze poruszającym się z prędkością do 2,5 m/sek. Rejestrację najszybszych przebiegów prowadziłem rejestrującym obraz oscylografem firmy Tektronix 564.

Naczyńko elektrochemiczne podłączałem poprzez trzy elektrody (pracującą, odniesienia oraz prądową) do potencjostatu sterowanego generatorem. Przyrząd ten, firmy Hewlet-Packard 3302, może wytwarzać ciągłe zmienne napięcie o kształcie trójkątnym lub jednoimpulsowe prostokątne przebiegi o nastawialnych okresie, fazie i amplitudzie. Potencjostat ten [26] utrzymywał napięcie pomiędzy optycznie przeźroczystą elektrodą półprzewodnikową i roztworem o amplitudzie i czasie identycznym jak przebieg wytworzony przez generator. Układ ten obciążony wykazywał "czas odpowiedzi" około 20 μsek., co zapewniało otrzymywanie nawet bardzo krótkich (do 5 msek) i dokładnych impulsów na elektrodzie pracującej.

Naczyńko elektrochemiczne przedstawia rysunek 5. Płytka z warstwą przewodzącą stanowiła jedno z okienek naczyńka, podczas gdy drugie wykonałem z carbofluorenu przepuszczającego promieniowanie aż do 200 nm. Naczyńko wyposażyłem w dwa szlifowane króćce utrzymujące elektrody: prądową oraz odniesienia. Jako elektrodę odniesienia stosowałem nasyconą elektrodę kalomelową. Uszczelnienie pomiędzy okienkami oraz obudową naczyń-

ka zapewniały dwa pierścienie wykonane z gumy krzemowej, odpornej na chemikalia oraz rozpuszczalniki organiczne (np. acetonitryl, stosowany jako rozpuszczalnik w pomiarach w roztworach bezwodnych). W celu zapewnienia dobrego oraz niskoomowego styku pomiędzy optycznie przeźroczystą elektrodą półprzewodnikową oraz doprowadzeniem stosowałem pierścień z blaszki miedzianej. Wewnętrzna jego średnica była równa średniej średnicy pierścienia uszczelniającego. Po zmontowaniu naczyńka, między pierścień przylegający do optycznie przeźroczystej elektrody półprzewodnikowej, przyciskany zewnętrznymi śrubami, a samą elektrodę wpuszczałem srebrną farbę przewodzącą. Pierścień gumowy był dostatecznie szeroki tak, że swoją zewnętrzną stroną przyciskał pierścień miedziany, podczas gdy jego wewnętrzna część uszczelniała naczyńko.



Rys. 5. Elektrochemiczne naczyńko

Stosowałem również naczyńko z doprowadzeniami do odpowietrzania roztworu [27]. Naczyńko to stosowałem wówczas, gdy rozpuszczony w roztworze tlen przeszkadzał w pomiarach.

Stosowałem również aparaturę za pomocą której mogłem rejestrować absorpoję światła jednocześnie dwu substancji [26]. Przechodzące wówczas poprzez naczyńko światło było białe. Następnie podlegało ono rozszczepieniu na dwa promienie. Każdy z nich był monochromatyzowany i rzucany na katodę osobnego fotopowielacza. Prądy fotopowielaczy po wzmocnieniu sterowały osobne kanały rejestratora.

Wskazania monochromatorów cechowałem za pomocą monochromatycznych filtrów, których długości przepuszczanego światła znałem.

Przed każdym pomiarem mierzyłem rejestratorem zerowy prąd fotopowielacza I_0. Następnie nie zmieniając warunków pracy kompensowałem ten prąd, zwiększałem odpowiednio czułość reje-

stratora i wykonywałem pomiar. Powstała podczas procesu zmiana stężenia analizowanej substancji powodowała zmianę absorpcji światła, a tym samym przesunięcie plamki rejestrującej o wartość d. Absorpcję liczyłem jako log $\frac{I_o}{I_o - d}$. Stabilność oraz czułość aparatury pozwalała mierzyć jeszcze wartości absorpcji rzędu 0,001 z błędem $\pm$ 0,0001.

Potencjostat wraz z generatorem cechowałem woltomierzem cyfrowym firmy Hewlett Packard typ 3430A, podłączając wówczas do zacisków wyjściowych dwa szeregowo połączone oporniki o wartościach 1 kohm.

4. OPTYCZNIE PRZEZROCZYSTE ELEKTRODY

4.1. Przegląd piśmiennictwa

W ostatnich latach ukazały się liczne publikacje o opracowaniach i stosowaniu cienkich warstw przewodzących prąd elektryczny oraz przepuszczających równocześnie światło. W większości prac jako główny składnik tych warstw wymieniany jest tlenek cynowy z różnymi dodatkami. Jako podłoże stosuje się najczęściej płytki szklane. Tylko w nielicznych opracowaniach [28] warstwy te sporządzono z cienkiego filmu z metali, jak Au, Pt, Ag, Cu, Fe, Ni oraz ich stopów; tlenków: ZnO, Al_2O_3, Ag_2O, PbO, Au_2O, Cu_2O lub z PbS, $PbBr_2$, MgF_2, $AgCl_2$, Sb_2S_3. W dziesiątkach opracowań, stosujących półprzewodnikowe warstwy z tlenku cynowego można wyróżnić dwa główne typy proponowanych metod ich sporządzania: 1) na szklaną płytkę rozgrzaną do temperatury 300 do 1000°C (w zależności od metody i gatunku stosowanego szkła), rozpyla się roztwór zawierający $SnCl_4$ lub $SnCl_2$ oraz dodatki: substancje organiczne (głównie wyższe alkohole), HCl, HF i inne.

W tych warunkach odparowujący $SnCl_2$ hydrolizuje i utlenia się głównie do SnO_2. Grubość wytworzonych warstw waha się od setek do tysięcy Å [29]. 2) Druga metoda polega na katodowym napylaniu metalicznej cyny lub jej stopów na płytki w atmosferze rozrzedzonej mieszaniny tlenu z argonem. Powstająca tu

warstewka zawiera głównie SnO_2, a jej grubość wynosi od dziesiątek do setek Å [30].

Oporności elektryczne półprzewodnikowych warstw wykonanych z tlenku cynowego są różne, zależne od ich grubości, składu oraz sposobu przyrządzania, jednak zawsze większe niż 100 do 200 ohmów na jednostkę powierzchni. Zmniejszenie oporności uzyskuje się przez dodatek małych ilości Sb, Cd, Cu, P [31]. Najczęściej jednak do tego celu stosuje się Sb, który zmniejsza oporność do 10 razy. Natomiast dodatek In, Al, F zwiększa oporność warstewki wykonanej z tlenku cynowego [32].

Przewodzące półprzewodnikowe warstwy tlenku cynowego znalazły bardzo szerokie zastosowanie. Z głównych należy wymienić: 1) produkcja okien i okienek, które ogrzewane prądem elektrycznym nie pokrywają się mgłą lub lodem. Ma to zastosowanie w samochodach i samolotach oraz niektórych instrumentach pomiarowych. Przeźroczyste okienka są również stosowane jako ekrany elektrostatyczne w przyrządach i urządzeniach wytwarzających lub czułych na pola elektrostatyczne [33]; 2) produkcja różnego typu grzałek i oporników wysokowatowych o dużej stabilności oraz o możliwym ujemnym współczynniku temperaturowym [34]; 3) czujniki mechanicznych naprężeń z ujemnym, ale 10-krotnie większym niż w przypadku metali współczynnikiem temperaturowym [35]; 4) jako elektrody z przełączanymi dwukolorowymi filtrami elektrochemicznymi oraz jako pasmowe lustra odbijające promieniowanie cieplne ($\lambda > 2,5\ \mu$) [36]; i w końcu 5) jako elektrody stosowane w różnych procesach elektrochemicznych (potencjometria, amperometria i inne) [37].

Badania własności warstw półprzewodnikowych wykonanych z tlenku cyny prowadzono różnymi metodami [38], np. gęstość nośników elektryczności, określającą przewodnictwo danego materiału, mierzono za pomocą efektu Halla oraz Seebecka [39]. Substancje o dobrym przewodnictwie (zawierające dodatek antymonu) zawierają około 10^{20} nośników na 1 cm^3. Ta ogromna gęstość nośników powoduje, że półprzewodniki te zachowują się nieomal jak metale [40]. Przeprowadzone badania wskazują również, że przewodnictwo tych materiałów jest szeroko pasmowe typu n. Pomiar energii dysocjacji materiałów bez dodatku antymonu wskazuje

wartość, 1 eV podczas gdy z dodatkiem antymonu tylko 0,1 do 0,2 eV. Tę dużą zmianę tłumaczy się zastąpieniem jonów Sn^{4+} w sieci krystalicznej jonami Sb^{5+}, które mają bardzo zbliżony promień jonowy (ok. 0,74 Å) [40]. Przesunięcie linii K_{α_1} przy rozproszeniu promieniowania X na Sn-SnO, Sn-SnO_2 oraz SnO-SnO_2 wskazuje na kowalencyjny typ wiązania w SnO oraz w SnO_2^+ [41].

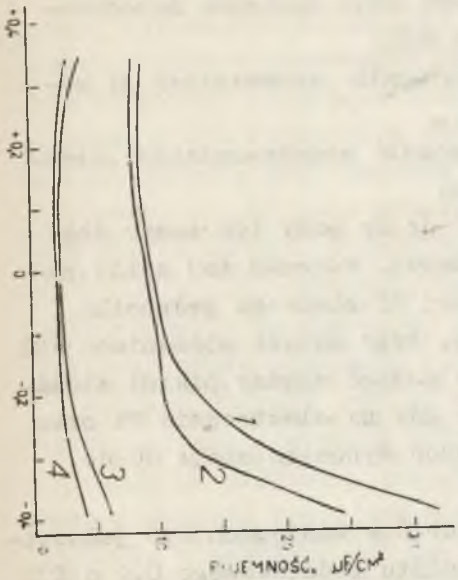
4.2. Badania własności optycznie przeźroczystych elektrod półprzewodnikowych zawierających tlenek cyny

Poniżej opisałem badania przeprowadzone na optycznie przeźroczystych elektrodach półprzewodnikowych wykonanych z tlenku cyny i stosowanych w tej pracy. Elektrody te są produkowane przez dwie firmy: Corning Class Co. oraz Libbey Glass Co. w USA. Płytki produkowane przez pierwszą firmę wykazują oporność od 6 do 35 omów na jednostkę powierzchni oraz gęstość nośników około $10^{20}/cm^3$, płytki drugiej firmy oporność 30 do 300 omów na jednostkę powierzchni oraz gęstość nośników około $10^{19}/cm^3$. Badania obejmowały pomiar pojemności tych elektrod w roztworach elektrolitów oraz określenie przydatności i warunków pracy tych płytek jako elektrod pracujących w procesach elektrochemicznych (woltamperometrycznym oraz chronoamperometrycznym).

Pomiar pojemności prowadziłem następującą nową metodą [5]. W naczyńku elektrochemicznym (rysunek 4) montowałem badaną płytkę, następnie umieszczałem w odległości około 0,5 mm od niej końcówkę elektrody odniesienia. Jako elektrodę pomocniczą stosowałem siatkę platynową. Naczyńko napełniałem różnymi elektrolitami podstawowymi (KCl, Na_2SO_4, $KClO_4$) o stężeniach 0,02 do 2n oraz o pH 1 do 6, nastawionymi odpowiednim do danej soli kwasem. Naczyńko tak przygotowane podłączałem do potencjostatu sterowanego dwoma generatorami. Jeden z nich wytwarzał falę o małej amplitudzie około 5mV i częstości około 200 Hz, podczas gdy drugi zmieniał,wolno napięcie elektrody pracującej w badanym zakresie, zwykle od -0,5 do +0,5 V.

Otrzymane w ten sposób krzywe pojemności przedstawia rysunek 6. Otrzymane wartości pojemności są małe, od 5 do 10$\mu F/cm^2$

zmieniają się niewiele wraz ze zmianą napięcia polaryzacji elektrody, szybko zaś maleją w zakresie pH powyżej 6, szczególnie w przypadku elektrod wysokoomowych. Proces ten jest nieodwracalny. Jeśli sporządzić wykres zależności odwrotności kwadratu pojemności względem napięcia, to otrzymuje się linię prostą. Wskazuje to na usuwanie elektronów z naładowanej warstwy [42]. Natomiast małą wartość zmierzonej pojemności oraz małą jej zmianę względem napięcia elektrody można wytłumaczyć zakładając, że wynik pomiaru przedstawia wartość pojemności wypadkowej dwu kondensatorów: pojemności warstwy podwójnej oraz szeregowo z nią połączonej pojemności wewnętrznej półprzewodnika. Ta ostatnia, jak wiadomo, jest mała i niewiele zmienia się wraz ze zmianą warunkków zewnętrznych [38]. Natomiast spadek pojemności w roztworach zasadowych i bardzo silnie kwaśnych wskazuje, że na powierzchni elektrody następują nieodwracalne procesy chemiczne, wytwarzające warstewkę izolującą.



Rys. 6. Pojemność warstwy podwójnej optycznie przeźroczystej elektrody półprzewodnikowej. Krzywe: 1 i 2 - elektroda o oporności 100 ohmów/jedn.pow., 3 i 4 - elektroda o oporności 35 ohmów/jedn.pow., Krzywe: 1 i 3 - elektrolit 0,03 m KCl, 2 i 4 - elektrolit 0,3 m KCl. Potencjał elektrody pracującej względem NEK

Po zbadaniu tych własności elektrod przeprowadziłem drugą część badań, która polegała na wyznaczaniu woltamperometrycznych krzywych wzorcowych depolaryzatorów na badanych optycznie przeźroczystych elektrodach półprzewodnikowych. O charakterze zachodzących na tych elektrodach procesów wnioskowałem z różnicy napięć między zarejestrowanymi pikami redukcji i

utleniania elektrodowego stosowanych depolaryzatorów oraz porównania ich z krzywymi uzyskanymi z tego samego roztworu na elektrodzie platynowej. Jako wzorcowe roztwory stosowałem: jako depolaryzator żelazocyjanek potasowy oraz siarczan żelazawo-amonowy. Roztworem podstawowym był KCl.
pH nastawiałem kwasem solnym, a następnie sprawdzałem je pehametrem.

Z kolei zbadałem własności optycznie przeźroczystych elektrod półprzewodnikowych zmieniając:

1) stężenie KCl w zakresie 0,02 do 2n przy tym samym stężeniu depolaryzatora oraz pH roztworu. Podczas tej serii pomiarów elektrody o oporności powyżej 35 ohmów na jednostkę powierzchni wykazywały dużą zmianę. Przy małych stężeniach KCl - poniżej 0,05 n - wartość różnicy napięć między pikami stawała się większa niż 100 mV, podczas gdy na elektrodzie Pt oraz innych elektrodach półprzewodnikowych wynosiła stale 50 do 60 mV;

2) pH roztworów w zakresie 0,5 do 8 w odstępach 0,5 jednostki pH, przy stałym stężeniu elektrolitu podstawowego 0,2 n KCl oraz stężeniu depolaryzatora $5x10^{-4}n$. Podczas tej serii pomiarów optycznie przeźroczyste elektrody półprzewodnikowe o oporności 6 do 10 ohmów na jednostkę powierzchni wykazywały praktycznie nieistotne zmiany przebiegu krzywych woltamperometrycznych w zakresie pH 1 do 5.
Następowało tu jedynie przesunięcie całej krzywej spowodowane zmianą stężenia jonów wodorowych, co można było również stwierdzić na krzywych uzyskanych na elektrodzie platynowej. Natomiast inne elektrody wykazywały dużą zmianę różnicy napięć między pikami, szczególnie w zakresie pH około 6. Wszystkie elektrody, a szczególnie wysokooporowe wykazywały bardzo dużą zmianę wartości różnicy napięć między pikami dochodzącą do 200 mV, a nawet więcej w zakresie pH 0,5 do 1,0,

3) stężenia depolaryzatora - żelazocyjanku potasowego w zakresie $4x10^{-4}$ do 0,1 n, utrzymując równocześnie stałe stężenie roztworu podstawowego - 2n KCl oraz pH roztworu równe 3,5.
W całym zakreskie stężeń znalazłem proporcjonalność między wy-

sokością piku na krzywej woltamperometrycznej a stężeniem depolaryzatora.

Zachowując warunki podane w punkcie 3 oraz maksymalne stężenie żelazocyjanku (0,1 n) ostatni pomiar wykonałem z równoczesnym silnym mieszaniem roztworu wokół optycznie przeźroczystej elektrody półprzewodnikowej. Początkowa część krzywej była liniowa i nie wykazywała żadnych zniekształceń. Dopiero gdy napięcie wzrosło dostatecznie tak, że cała ilość dostarczanego żelazocyjanku ulegała procesowi elektrodowemu, natężenie prądu już nie wzrastało, a jego wahania były zależne od nierównomierności mieszania roztworu. Natężenie to wynosiło około 80 mA/cm^2. Doświadczenie to wskazuje, że w danych warunkach nie można osiągnąć prądu nasycenia elektrody półprzewodnikowej.

Opisane powyżej wyniki doświadczeń wskazują, że optycznie przeźroczystą elektrodę półprzewodnikową o oporności poniżej 15 ohmów na jednostkę powierzchni można z powodzeniem stosować jako elektrodę pracującą w procesach elektrodowych, przy pH roztworu w zakresie 1,0 do 6,0.
Natomiast elektrody o większej oporności można stosować w węższym zakresie pH oraz przy mniejszych stężeniach depolaryzatora.

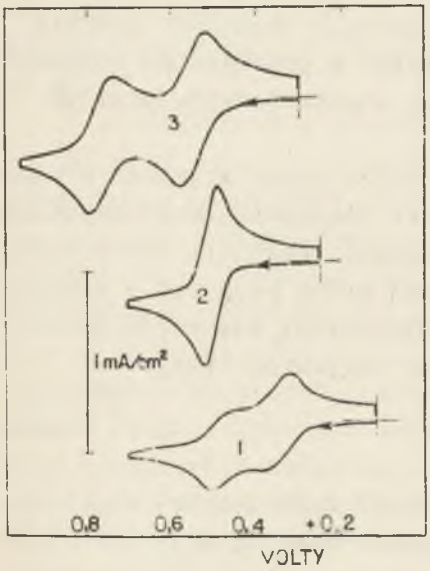
Ogólnie biorąc przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że opisane elektrody półprzewodnikowe można stosować w dowolnym zakresie napięć, stosowanych w elektrochemii roztworów niewodnych, a w wodnych - z ograniczeniami opisanymi wyżej.

5. ELEKTROCHEMICZNE BADANIA O-TOLIDYNY ORAZ N,N' DWUFENYLO-p-DWUAMINOFENYLU

o-Tolidynę oraz N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenyl zastosowałem jako wzorcowe związki w przykładowych badaniach mechanizmu procesu elektrochemicznego (chronoamperometrycznego) z następczą reakcją chemiczną. o-Tolidyna oraz N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenyl utleniają się dwustopniowo, tworząc produkty, których maksima absorpcji światła nie nakładają się nawzajem, jak również nie koincydują z maksimami związków wyjściowych. Umożliwia

to łatwe spektrofotometryczne śledzenie podczas reakcji w roztworze stężenia zarówno substratów jak również powstałych z nich produktów.

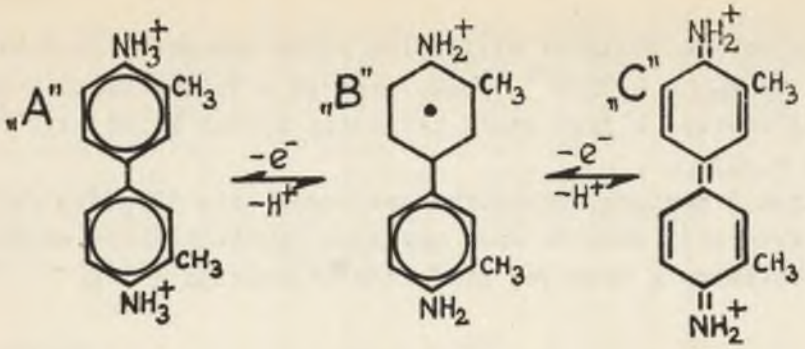
Ogólne własności o-tolidyny. o-Tolidyna, inaczej dwumetylobenzydyna, jest białą substancją stałą o ciężarze cząsteczkowym około 212, słabo rozpuszczalną w wodzie, lepiej w kwasach, natomiast doskonale w rozpuszczalnikach organicznych. W handlu znajduje się jako czysta substancja lub jako jej dwuchlorowodorek. Można ją łatwo oczyszczać przez krystalizację z roztworu HCl lub przez sublimację. Stosowaną w niniejszej pracy o-tolidynę oczyszczono dodatkowo na kolumnie chromatograficznej. o-Tulidyna, będąca dwuaminą aromatyczną, jest stosunkowo mocną zasadą. Podlega ona dwustopniowej protonacji w kwaśnych roztworach. Potencjometryczne miareczkowanie [43] oraz prace prowadzone przez autora nad spektrofotometryczną analizą kwaśnych roztworów o-tolidyny wskazują, że pH obu stopni leżą blisko siebie i są równe 4,2.



Rys. 7. Woltamperometryczne krzywe o-tolidyny o stężeniu $5x10^{-4}$m. Krzywe: 1 - pH 4,0; 2 - pH 2,0; 3 - roztwór acetonitrylowy. Potencjał elektrody pracującej (Pt) względem NEK

o-Tolidyna podlega stosunkowo łatwemu chemicznemu oraz elektrochemicznemu dwustopniowemu utlenieniu w roztworach wodnych oraz bezwodnych.

Rysunek 7 przedstawia krzywe woltamperometryczne o-tolidyny w roztworach wodnych o pH 4,0 i 2,0 oraz w acetonitrylu. W roztworach bezwodnych oraz wodnych o pH 4,0 utlenia się ona dwustopniowo odwracalnie według schematu:



Pierwszy produkt utleniania B jest semiiminodwumetylochinonem, którego budowy dotąd dokładnie nie ustalono. Powstaje on przy napięciu pierwszego piku. Drugi produkt C jest dwuiminodwumetylochinonem. Powstaje on przy napięciu drugiego piku. Natomiast w roztworach wodnych o pH 2,0 o-tolidyna utlenia się odwracalnie jednostopniowo odrazu do produktu C, dwuiminodwumatylochinonu. W roztworach bezwodnych oraz wodnych istnieje równowaga między o-tolidyną i jej dwoma produktami utlenienia:

$$A + C \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B + H^+ \qquad (46)$$

Stała równowagi $K = k_f/k_b$ zależy od rodzaju rozpuszczalnika, a w roztworach wodnych również od wartości pH.

Stałe hydrolizy produktów ultlenienia o-tolidyny. o-Tolidyna w pozbawionych tlenu roztworach wodnych jest trwała, podczas gdy przy dostępie powietrza powoli się utlenia. Natomiast oba jej produkty utlenienia B i C powoli hydrolizują do dwumetylohydrochinonu. Stałe tych reakcji można łatwo wyznaczyć śledząc przebieg absorpcji przez roztwory produktów B lub C w czasie:

$$B \text{ (lub C)} + H_2O \xrightarrow{k_{OH}} \text{produkt}$$

$$r_{OH} = \frac{dC_B}{dt} = k_{OH} \cdot C_B \cdot C_{H_2O} \qquad (47)$$

$$k_{OH} = \frac{dC_B}{C_B} \cdot \frac{1}{dt \cdot C_{H_2O}} \qquad (48)$$

Z wykonanych pomiarów obliczyłem stałą hydrolizy produktu B; wynosi ona $k_{OH} = 4,9x10^{-4}$ 1/sek. przy pH = 3,5. Produkt C jest bardziej trwały, a jego stała hydrolizy wynosi $k_{OH}=1,4x10^{-4}$ 1/sek przy pH = 3,5.

Tablica 3 zawiera spektrofotometryczne dane długości fal maksimów absorpcji światła oraz wartości współczynników ekstynkcji o-tolidyny A oraz jej produktów utlenienia B i C.

Tablica 3

Spektrofotometryczne dane o-tolidyny oraz dwu jej produktów utlenienia

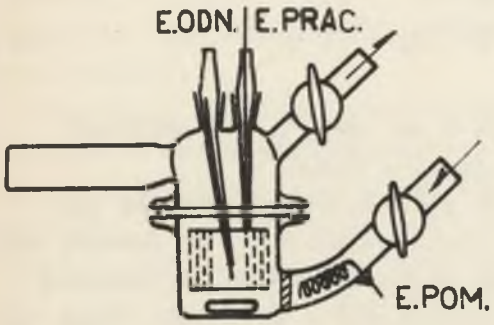
	λ_{abs} Å	$\varepsilon x10^{-4}$ (cm^2/mol)	Roztwór pH
AH_2^{++}	2050	6,5	wodny <4,0
	2470	2,6	" "
AH^+	2080	6,5	" ok. 4,2
	2750	3,1	" "
A	2800	3,2	" >4,0
	2100	6,6	acetonitryl
	2850	3,2	"
B_2 x)	3670	2,82	wodny >2,0
	3690	2,82	acetonitryl
	6300	4,76	"
	6400	4,76	"
C	4370	6,2	wodny
	4420	6,2	acetonitryl

x) Zastosowałem tu znak B_2, ponieważ - jak wykazały poniżej przedstawione badania - produkt B występuje jako dimer, co jest istotne przy ustaleniu wartości współczynnika ekstynkcji.

Współczynnik ekstynkcji oraz liczba elektronów reakcji elektrodowych o-tolidyny. Z kolei zająłem się pomiarami współczynnika ekstynkcji oraz liczby elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej o-tolidyny. Przygotowałem w tym celu specjalne naczyńko, które umożliwiało prowadzenie szybkiej elektrolizy badanego roztworu, z jednoczesnym pomiarem widma absorpcji. Zgodnie z równaniem [19]:

$$\frac{c_t}{c_o} = 10^{-kt} \qquad (49)$$

gdzie: C_o - stężenie początkowe, C_t - stężenie po czasie t, $k = -25{,}8 \frac{DA}{dV}$, D - współczynnik dyfuzji w cm^2/sek., A - powierzchnie elektrody w cm^2, d - grubość warstwy dyfuzyjnej w cm oraz V - objętość roztworu w cm^3; szybkość wyczerpywania się depolaryzatora w badanym roztworze, podczas procesu chronoamperometrycznego, zależy od stosunku powierzchni elektrody pracującej A do objętości roztworu V oraz od grubości warstwy dyfuzyjnej d, która z kolei zależy od intensywności mieszania. Do pomiarów zastosowałem jako elektrodę pracującą siatkę platynową o powierzchni około 30 cm^2, umieszczoną w specjalnym naczyńku o objętości 5 cm^3.



Rys. 8. Naczyńko elektrochemiczne do pomiarów kulometrycznych

Rysunek 8 przedstawia schemat tego naczyńka, które było wyposażone w elektrody odniesienia i pomocniczą, mieszadełko magnetyczne oraz króćce do odpowietrzania roztworu. Elektroda pomocnicza znajdowała się w osobnej przestrzeni, poza gęstym ceramicznym filtrem. Naczyńko było wyposazone w spektrofotometryczny zbiorniczek, umo-

żliwiający badanie absorpcji znajdującego się w naczyńku roztworu, natychmiast po procesie elektrodowym. Czas elektrolizy 99% substancji wynosił około 200 sek. Przy tak szybkim pomiarze możliwe procesy hydrolizy produktów utlenienia o-tolidyny nie miały praktycznego znaczenia.

Podczas elektrolizy rejestrowałem wielkość przepływającego przez naczyńko ładunku elektrycznego, całkując natężenie prądu tranzystorowym intergratorem. Znając ten ładunek oraz liczbę moli reagującego depolaryzatora, łatwo wyznaczyłem liczbę elektronów biorących udział w procesie.

Prowadząc elektrolizę przy napięciu pierwszego piku woltamperometrycznego otrzymałem liczbę elektronów biorących udział w pierwszym procesie n=1 (A → B), natomiast przy napięciu drugiego piku liczbę elektronów biorących udział w drugim procesie n=2 (A → C). Jednocześnie mierzyłem absorpcję światła przez badane roztwory, co umożliwiło mi obliczenie współczynników ekstynkcji produktów B i C.

Współczynnik dyfuzji o-tolidyny. Do oznaczania stałej szybkości reakcji potrzebna jest dokładna wartość współczynnika dyfuzji. Oznaczyłem go na drodze elelektrochemicznej z danych otrzymanych w procesie woltamperometrycznym oraz chronoamperometrycznym. Wartość natężenia prądu piku w procesie woltamperometrycznym jest określona równaniem [19]:

$$i_p = 2{,}72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^o v^{1/2} \qquad (50)$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji w $cm^2.sek^{-1}$, v - szybkość zmian napięcia elektrody pracującej w $V.sek^{-1}$.

Jeśli wykonać serię pomiarów podczas której zmienia się przy każdym pomiarze szybkość zmian napięcia v, to otrzyma się serię pików prądów i_p. Wykonany następnie wykres zależności wartości prądu piku względem pierwiastka z szybkości zmian napięcia powinien dać linię prostą, której nachylenie określa współczynnik dyfuzji.

Zależność tę wykorzystałem do pomiaru współczynnik dyfuzji o-tolidyny. Otrzymałem wartość $D = 0{,}66 \times 10^{-5}$ cm. $sek.^{-1}$. Współ-

czynnik dyfuzji obliczyłem również z pomiaru chronoamperometrycznego. Prąd podczas tego procesu określa równanie (36). Do elektrod naczyńka zawierającego roztwór o-tolidyny przyłożyłem napięcie drugiego piku i zarejestrowałem przebieg prądu. Sporządziłem następnie wykres zależności: prąd względem odwrotności pierwiastka z czasu. Wykres jest linią prostą, której nachylenie określa współczynnik dyfuzji.
Otrzymałem wartość $D = 0,64 \times 10^{-4} cm.sek^{-1}$ [27].

Dimer o-tolidyny. Podczas obliczania liczby elektronów, biorących udział w procesie elektrochemicznym oraz współczynnika ekstynkcji z pomiarów kulometrycznych, wyłoniło się zagadnienie czy cząsteczka pierwszego produktu utlenienia o-tolidyny B jest monomerem czy dimerem. Adams i współpracownicy stwierdzili [44], że związek ten mimo teoretycznych przewidywań, nie wykazuje w roztworze wodnym sygnału rezonansu paramagnetycznego. Badanie problemu rozpocząłem od powtórzenia tego doświadczenia. Zastosowałem tym razem metodę przepływową z umieszczeniem naczyńka elektrochemicznego, wytwarzającego stale nowe produkty utlenienia o-tolidyny, wewnątrz komory pomiarowej przyrządu. Stosując acetonitrylowy roztwór o-tolidyny znalazłem słaby sygnał świadczący o rodnikowej budowie tego produktu. Natomiast w wodnym roztworze mimo nawet szybkiego przepływu utlenionego roztworu i dużego natężenia prądu, nie wykryłem sygnału, wskazującego obecność wolnych rodników. Założyłem więc, że związek ten w roztworze wodnym występuje w formie sprzężonych dwu cząsteczek B (sandwich).

Następnie starałem się potwierdzić doświadczalnie tę tezę. W tym celu spektrofotometrycznie śledziłem równowagę (46) o-tolidyny z jej dwoma produktami utleniania, podczas rozcieńczania roztworu. Zastosowałem tu dwa sposoby postępowania. Pierwszy polegał na sporządzeniu możliwie czystych buforowych roztworów o-tolidyny A o pH 4,0 oraz drugiego jej produktu utleniania C, o tych samych stężeniach. Następnie do czystego buforowego roztworu dodałem roztworów A i C w stosunkach 1:1 oraz 2:1, po czym w sporządzonych roztworach spektrofotometrycznie określiłem stężenie substancji A, B i C. Według drugiego sposobu, do

czystego buforowego roztworu o pH 4,0 dodałem roztworów A i C w stosunkach 1:1, a następnie otrzymany roztwór rozcieńczyłem mierząc spektrofotometrycznie stężenia substancji B i C przed i po rozcieńczeniu. Otrzymane wyniki zestawiłem w tablicy 4.

Tablica 4

Wartości absorpcji o-tolidyny oraz jej produktów utleniania, otrzymane podczas rozcieńczania roztworów ich mieszaniny

Roztwór	Absorpcja światła substancji:		
	A	B	C
a) 2:1	0,629	0,481	0,146
1:1	0,363	0,185	0,109
b) 1:1	-	0,960	0,666
po rozcieńczeniu	-	0,345	0,400

Zgodnie z równaniem (46) stała równowagi tego układu po założeniu monomerowej budowy cząsteczki B, wynosi:

$$K = \frac{C'^{2}_{B} \cdot C_{H^+}}{C'_{A} \cdot C'_{C}} = \frac{C''^{2}_{B} \cdot C_{H^+}}{C''_{A} \cdot C''_{C}} \qquad (51)$$

a po założeniu budowy dimerowej

$$K = \frac{C'_{B} \cdot C_{H^+}}{C'_{A} \cdot C'_{C}} = \frac{C''_{B} \cdot C_{H^+}}{C''_{A} \cdot C''_{C}} \qquad (52)$$

Wartości początkowych stężeń roztworów o-tolidyny C^{o}_{A} oraz jej drugiego produktu utlenienia C^{o}_{C} są jednakowe. Podczas ustalenia się równowagi, zgodnie z równaniem (46) jedna cząsteczka A reaguje z jedną cząsteczką C, wskutek tego końcowe stężenie A jest równe stężeniu C tak przed rozcieńczeniem

$C'_A = C'_C$, jak i po rozcieńczeniu $C''_A = C''_C$. Można zatem napisać w przypadku założenia monomerowej budowy cząsteczki B:

$$\frac{C'^{2}_B}{C'^{2}_C} = \frac{C''^{2}_B}{C''^{2}_C} \qquad (53)$$

oraz w przypadku dimerowej cząsteczki B_2:

$$\frac{C'_{B_2}}{C''^{2}_C} = \frac{C''_{B_2}}{C''^{2}_C} \qquad (54)$$

Dane z części a) tablicy 4 wstawiłem do równań (51) i (52) oraz z części b) do równań (53) i (54). Potwierdziły one jednoznacznie dimerową strukturę pierwszego produktu utleniania o-tolidyny.

Stała równowagi o-tolidyny. Na podstawie wartości stężeń o-tolidyny oraz obu jej produktów utleniania, będących w równowadze i danych w części a) tablicy 4 oraz po uwzględnieniu współczynnika ekstynkcji i pH roztworu, określającego stężenie jonów wodorowych, można obliczyć stałą równowagi tych reakcji. Stała ta przy pH = 4,0 wynosi K = 10,5.

Stałą równowagi chemicznej można również obliczyć z danych termodynamicznych. Przy potencjale pierwszego woltamperometrycznego piku zachodzi reakcja:

$$A \longrightarrow B + e^- \qquad E^o_1$$

oraz przy potencjale drugiego piku:

$$B \longrightarrow C + e^- \qquad E^o_2$$

Do każdego z tych procesów można napisać równanie według zależności Nernsta. W pierwszym jako reduktor wystąpi o-tolidyna, natomiast jako utleniacz substancja B. W drugim jako

reduktor substancja B, a jako utleniacz substancja C. Jeśli napisać powyższe równania, przy tym samym potencjale punktu na krzywej woltamperometrycznej, leżącym pomiędzy pikami, a następnie odjąć je stronami, to otrzyma się następującą zależność:

$$E_2^0 - E_1^0 = RT/nF.\ln K \qquad (55)$$

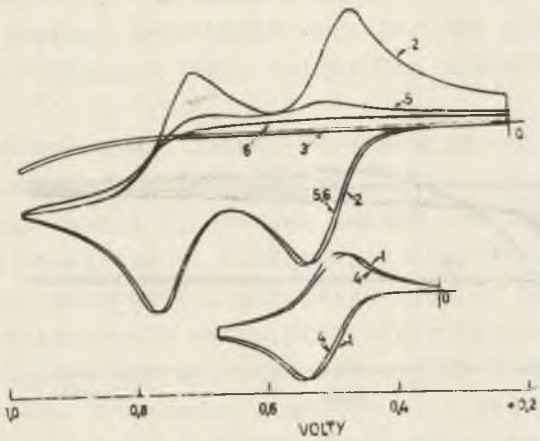
W celu otrzymania danych do obliczenia wartości stałej równowagi na podstawie tej zależności, wykonałem woltamperometryczną rejestrację roztworu o-tolidyny o pH = 4,0. Następnie odczytałem wartości napięć w połowie wysokości pików. Ich różnica wynosiła 60 mV. Na podstawie tej wartości oraz po założeniu, że n = 1 otrzymałem wartość stałej równowagi K = 10,5.

Przykładowe oznaczenie stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu, metodą opisaną w części teoretycznej pracy, wykonałem na pseudo-pierwszorzędowej reakcji między drugim produktem utlenienia o-tolidyny dwuiminodwumetylochinonem a 4-chloro-1-naftolem z tym, że drugi związek znajdował się w roztworze w nadmiarze. Chloronaftol wybrałem z wielu możliwych związków, gdyż spełnia on kilka podstawionych tu warunków: reaguje on z dwuiminodwumetylochinonem stosunkowo szybko. Związek ten oraz produkt tej reakcji nie podlegają procesowi elektrodowemu w stosowanym zakresie potencjałów. Maksima absorpcji światła tego związku oraz powstającego produktu nie nakładają się z maksimem absorpcji światła dwuiminodwumetylochinonu. Obie substancje są rozpuszczalne w acetonitrylu (taki rozpuszczalnik wybrałem jako korzystny do prowadzenia tego procesu).

4-Chloro-1-naftol stosowany do pomiarów oczyszczano przez kilkakrotną krystalizację z roztworu alkoholowego.

Rysunek 9 przedstawia zespół krzywych prądów, które otrzymałem podczas procesów woltamperometrycznych występujących na elektrodzie platynowej w roztworze acetonitrylowym, zawierającym jako elektrolit podstawowy nadchloran czteroetylenoaminy. Krzywe 1 i 2 przedstawiają wykresy prądów utlenienia i redukcji o-tolidyny o stężeniu 5×10^{-4} m; krzywa 3 wykres prądu

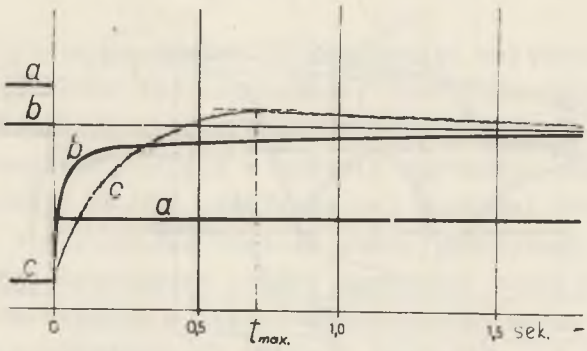
4-chloro-1-naftolu o stężeniu 10^{-2}m; krzywe 4 i 5 wykresy prądów o-tolidyny o stężeniu $5x10^{-4}$m + 4-chloro-1-naftol o stężeniu 10^{-3}m oraz krzywa 6 wykres prądu o-tolidyny o stężeniu $5x10^{-4}$m + 4-chloro-1-naftol o stężeniu 10^{-2}m.



Rys. 9. Woltamperometryczne krzywe na elektrodzie Pt. Opis w tekście. Potencjał elektrody pracującej względem NEK

Do oznaczenia stałej szybkości tej reakcji wykorzystałem przedstawione w części drugiej niniejszej pracy teoretyczne opracowanie procesu chronoamperometrycznego z następczą chemiczną reakcją pierwszego rzędu oraz wyprowadzone tam zależności (43) i (44). Doświadczenia wykonałem za pomocą aparatury opisanej w części aparaturowej (część 3 pracy). Do pomiaru zastosowałem roztwór acetonitrylowy zawierający: 1) nadchloran czteroetylenoamonowy o stężeniu 0,2n, 2) o-tolidynę o stężeniu 10^{-3}n oraz 3) 4-chloro-1-naftol o stężeniu $5x10^{-2}$n. Roztworem tym napełniłem naczyńko pomiarowe (wg rys. 5), którego elektrody podłączyłem do potencjostatu. Monochromator w spektromonitorze nastawiłem na przepuszczanie światła o długości 4370 Å, przy którym następuje maksimum absorpcji drugiego produktu utlenienia o-tolidyny. Następnie uruchomiłem rejestrator oraz generator, wytwarzający napięcie drugiego woltamperometrycznego piku o-tolidyny (+0,9V wzgl. NEK). Rysunek 10 przedstawia za-

jestrowane krzywe: a) potencjału elektrody pracującej, b) prądu oraz c) transmisji światła w czasie.



Rys. 10. Chronoamperometryczne krzywe mieszaniny o-tolidyny oraz 4-chloro-1-naftolu. Opis w tekście

Kształt otrzymanej krzywej transmisji światła, który ze względu na małą wartość transmisji odpowiada krzywej absorpcji, jest podobny do krzywej przedstawionej na rysunku 2, a tym samym zgodny z równaniem (43). Przebieg ten w początkowej swojej części wzrasta zgodnie z równaniem (38) ($i = K.1/\sqrt{t}$), następnie po osiągnięciu maksimum zaczyna opadać. Z początku bowiem natężenie prądu oraz ilość wytwarzanej substancji C są duże, a szybkość reakcji mała, następnie zaś szybkość reakcji rośnie, w miarę zwiększania stężenia wytwarzanej substancji, a prąd i ilość wytwarzanego produktu maleją, gdyż grubość warstwy dyfuzyjnej rośnie. Czas w którym pojawia się maksimum absorpcji jest jednoznacznie określony tylko wartością stałej szybkości reakcji. Znalazłem wartość t_{max} = 0,8 sek. Zgodnie z równaniem (44) stała szybkości reakcji jest równa k=0,84/0,8= = 1,05 l/sek. Podobną wartość (1,2 l/sek) otrzymałem przez oznaczenie czasu po którym wysokość woltamperometrycznego piku reakcji redukcji produktu C zmalała do połowy w porównaniu z pi-

kiem uzyskanym gdy w roztworze nie było chloronaftolu. Wartość tę wyszukałem prowadząc woltamperometryczne procesy przy różnych prędkościach zmian potencjału elektrody pracującej.

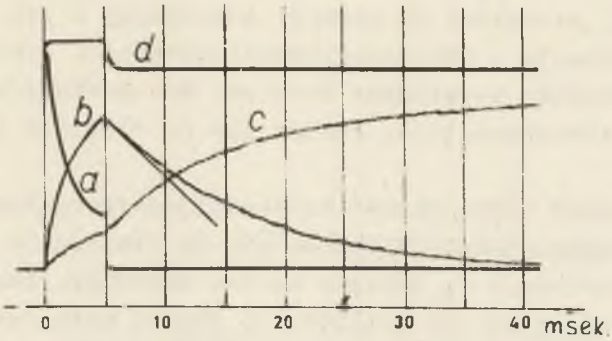
Przykładowy pomiar stałej szybkości reakcji drugiego rzędu, według schematu, który opracowałem w części teoretycznej niniejszej pracy, wykonałem na reakcji o-tolidyny z jej drugim produktem utlenienia - dwuiminodwumetyluchinonem. Jest to układ równowagi chemicznej o-tolidyny oraz jej dwu produktów utleniania zgodnie z równaniem (46). Pomiar ten prowadziłem dwoma sposobami.

Pierwszy sposób można nazwać relaksacyjno-zróżniczkowym. W początkowym bowiem okresie wytwarza się tu elektrochemicznie pewna ilość substancji C, podczas bardzo krótkiego impulsu napięciowego, a następnie po rozłączeniu obwodu naczyńka śledzi zmiany stężenia substancji, gdy układ dąży do stanu równowagi. W tym celu przygotowałem wodne roztwory o-tolidyny o stężeniu $3x10^{-4}$m. Napełniłem nim naczyńko wyposażone w króćce do odpowietrzania roztworu. Usunąłem z roztworu tlen przez przedmuchiwanie argonem o czystości 0,99995. Podłączyłem elektrody naczyńka do potencjostatu.

Nastawiłem monochromatory spektromonitora na fale o długościach: λ_1 = 4370 oraz λ_2 = 6300 Å, odpowiadające absorpcjom obu produktów utlenienia o-tolidyny. Następnie uruchomiłem rejestrator oraz generator wytwarzający 5-milisekundowy impuls o napięciu drugiego woltamperometrycznego piku o-tolidyny (+0,7 V wzgl. NEK). Rysunek 11 przedstawia zarejestrowane przebiegi: krzywa a) prąd elektrody, krzywa b) transmisja światła λ_1 = 4370 Å, c) transmisja światła λ_2 = 6300 Å oraz d) potencjał elektrody.

Ze względu na napięcie drugiego woltamperometrycznego piku podczas 5-milisekundowego impulsu wytwarza się na elektrodzie pracującej tylko drugi produkt C utlenienia o-tulidyny. Niemniej jednak zarejestrowany wykres wskazuje na wytwarzanie się wówczas również pewnej ilości pierwszego produktu utlenienia o-tolidyny B_2. Spowodowane to jest rozpoczęciem dyfuzji produktu C do głębi roztworu, gdzie spotyka on cząsteczki o-tolidyny z którymi rozpoczyna się reakcja wytwarzające produkt B_2.

Po wyłączeniu prądu proces elektrodowy zostaje zatrzymany, a produkt C, który już nie jest wytwarzany, w dalszym ciągu dyfundując do głębi roztworu i mieszając się z o-tolidyną wytwa-



Rys. 11. Chronoamperometryczne krzywe o-tolidyny o stężeniu 3.10^{-4}m, pH 4,0

rza następne porcje substancji B_2 tak długo, aż nie zostanie osiągnięty nowy stan równowagi. Zmianę stężenia produktu C w warstewce reakcyjnej można opisać równaniem:

$$\frac{dC_c}{dt} = k_f C_c C_A - k_b C_{B_2} \tag{56}$$

Ponieważ w początkowym okresie $C_c > C_{B_2}$ obliczenie stałej szybkości reakcji k_f upraszcza się do:

$$k_f = \frac{dC_c}{dt \cdot C_c} \cdot \frac{1}{C_A} \tag{57}$$

Stosunek dC_C/C_C jest równy stosunkowi zmiany absorpcji dA_C do absorpcji A_C, które należy odczytać w początkowym okresie czasu relaksacji z krzywej spektrofotometrycznej. Natomiast przybliżoną wartość stężenia o-tolidyny C_A można łatwo otrzymać zakładając w warstewce reakcyjnej liniowy jego rozkład (między zerową wartością stężenia na powierzchni elektrody-

- proces chronoamperometryczny - a maksymalną wartością stężenia w głębi roztworów). Stąd $C_A = C_A^o/2$. Tablica 5 zawiera średnie z danych, które otrzymałem podczas pomiarów oraz obliczone wartości stałej k_f, z zastosowaniem roztworów o różnych wartościach pH (od 2,5 do 5,5).

Tablica 5

Wartości absorpcji światła drugiego produktu utlenienia o-tolidyny podczas chronoamperometrycznego procesu oraz stałe szybkości reakcji o-tolidyny z drugim produktem jej utlenienia

pH	$dA_C \times 10^3$	$A_C \times 10^2$	$k_f \times 10^{-5}$
2,5	0,66	3,30	0,27
3,0	0,90	1,88	0,68
3,5	1,38	1,49	1,23
4,0	1,45	1,37	1,45
4,5	1,60	1,58	1,37
5,0	1,85	1,75	1,43
5,5	1,50	1,60	1,25

Drugi sposób polega na zastosowaniu graficznego rozwiązania przebiegu tego procesu (rysunek 3). Wykonałem tu rejestrację absorpcji światła drugiego produktu utlenienia o-tolidyny A_C, podczas krótkotrwałego impulsu chronoamperometrycznego. Na podstawie otrzymanych wartości absorpcji oraz wartości współczynników dyfuzji o-tolidyny (opis pomiaru podałem w części 3 pracy) obliczyłem bezwymiarowe parametry

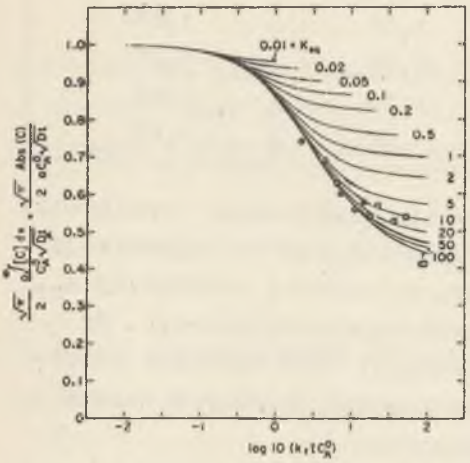
$$\alpha = \frac{\pi^{1/2} A_C}{2C_A^o (D_A t)^{1/2}}$$

Znając wartości oraz stałą równowagi K (opis pomiaru i obliczenia podałem w części 5 pracy) wyszukałem z wykresu wartości $\log(k_f t C_A^o)$, z których następnie obliczyłem stałe szybkości reakcji k_f. Tablica 6 zawiera dane oraz wyniki obliczeń.

Tablica 6

Wartości absorpcji światła oraz parametrów służących do obliczenia stałej szybkości reakcji o-tolidyny z drugim produktem jej utlenienia według metody graficznej

Czas msek	$A_C x10^2$	α	$\log(k_f t C_A)$	$\log k_f$	przeliczone $\log(k_f t C_A)$
10	1,39	0,60	0,99	5,7	0,87
20	1,92	0,58	1,12	5,5	1,17
30	2,24	0,56	1,27	5,5	1,35
50	2,77	0,53	1,56	5,6	1,57
80	3,57	0,54	1,45	5,3	1,77
			średnio 5,6±0,1		



Rys. 12. Wyniki pomiarów stałej szybkości reakcji o-tolidyny

W ostatniej kolumnie tablicy umieściłem wartości $\log(k_f t C_A^0)$ obliczone na podstawie otrzymanej średniej wartości k_f oraz odpowiednich czasów. Dane te naniosłem na wykres przedstawiony na rysunku 12, w celu przedstawienia rozrzutu popełnionych błędów.

Wynik stałej szybkości reakcji k_f otrzymany pierwszym sposobem obarczony jest niewątpliwie większym błędem, niż wynik otrzymany drugim sposobem. Założenie bowiem w pierwszym sposobie liniowego rozkładu stężeń w warstwie dyfuzyjnej jest tylko dużym przybliżeniem. Stężenie o-tolidyny jest tam niewątpliwie mniejsze, a tym samym i wynik na k_f winien być większy. Poza normalnym rozkładem stężeń spowodowanym dyfuzją o-tolidyny do elektrody, następuje tutaj również jej reakcja z produktem C, co zmniejsza jej stężenie. Również wy-

niki otrzymane metodą drugą obarczone są błędem, wynikającym z dużej liczby parametrów (C_A, D_A, t), które otrzymuje się przez odpowiednie pomiary i od których zależy ich wartość.

Elektrochemiczne przemiany N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenylu. Związek ten jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, dlatego wszystkie pomiary wykonałem w roztworze acetonitrylowym. Może on również dwustopniowo utleniać się na elektrodzie, podobnie jak o-tolidyna. W pierwszej fazie tworzy się rodnik, który jest stabilnym monomerem. N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenyl z jego produktami utlenienia tworzą chemiczną równowagę, podobnie jak o-tolidyna. Stałą szybkości tej reakcji wyznaczyłem metodą graficzną. Niezbędne dane wyznaczyłem podobnie jak w przypadku pomiarów z o-tolidyną. Stałą równowagi K obliczyłem z pomiarów woltamperometrycznych, wyznaczając różnicę napięć między pikami. Wynosi ona K = 250. Maksimum absorpcji światła pierwszego produktu utlenienia przypada przy λ = 7000 Å. Pomiaru współczynnika ekstynkcji dokonałem za pomocą kulometrii. Wynosi on $\varepsilon = 1{,}1 \times 10^4\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Wartość ta jest zgodna z literaturą [45]. Do śledzenia reakcji wybrałem pierwszy produkt utlenienia, gdyż tylko on ma niemaskowane maksimum absorpcji światła A_B. W tym przypadku bezwymiarowy parametr α oblicza się z zależności:

$$\alpha = 1 - \frac{\pi^{1/2} A_B}{2 \varepsilon C_A^o (D_A t)^{1/2}} \qquad (58)$$

Współczynnik dyfuzji obliczyłem z danych otrzymanych podczas pomiarów woltamperometrycznych oraz chronoamperometrycznych. Wynosi on $D = 1{,}66 \times 10^{-5}\ cm^2 sek^{-1}$. Obliczona w ten sposób stała szybkości tej reakcji wynosi $\log k_f = 6{,}36 \pm 0{,}04$.

6. DYSKUSJA OGÓLNA

Optycznie przeźroczysta elektroda półprzewodnikowa, którą stosowałem w pracy, wykonana była z SnO_2 z dodatkiem Sb, odznaczała się ona zawartością dużej liczby nośników elektryczności w jednostce objętości (około $10^{20}/cm^3$), a tym samy bardzo małą opornością właściwą. Płytki szklane były pokryte substancją o grubości kilku tysięcy Å i wykazywały oporność od 5 do 35 ohmów/jedn.pow. Tak mały opór pytek pozwalał stosować je z dużym powodzeniem jako elektrody nawet w takich procesach elektrodowych jak chronoamperometria. Jak opisałem w pracy, metodę tę stosowałem z wyzyskaniem tych elektrod do prowadzenia reakcji elektrodowych, poprzedzających następcze reakcje chemiczne, których stałe szybkości mierzyłem. Podczas prowadzenia pomiaru chronoamperometrycznego w początkowym okresie powstają duże prądy spowodowane rozładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej oraz wyczerpywania substancji z warstwy dyfuzyjnej. Mogą one wytworzyć na opornościach elektrod duże spadki napięć, zakłócając liniową dyfuzję, a tym samym uniemożliwiają przeprowadzenie obliczeń teoretycznych. Elektrody te zapewniały równocześnie dobrą transmisję światła w stosunkowo szerokim zakresie fal (od 300 do 2500 nm).

Właściwość ta umożliwiała ich stosowanie do spektrofotometrycznego śledzenia powstających lub zanikających produktów reakcji elektrodowych lub chemicznych. Natomiast wadą tych elektrod była stosunkowo mała odporność na roztwory o odczynie zasadowym. Wytwarzała się wówczas na ich powierzchni, jak wykazałem w pracy, warstewka izolująca pogarszająca kontakt elektroda-roztwór. W związku z powyższym stosowanie elektrod do procesów prowadzonych w roztworach o pH > 6,0 jest niewskazane. Natomiast w roztworach bezwodnych (np. acetonitrylowym) elektrody te pracują doskonale.

Zbadana w pracy o-tolidyna (dwu-o-metylobenzydyna), jako przykład badania mechanizmu reakcji jest stosunkowo mocną zasadą, podlega protonacji dopiero w roztworach o małych pH. Pomiary spektrofotometryczne wskazywały, że pK obu stopni są bardzo bliskie siebie i wynoszą ok. 4,2. Potencjometryczne

oraz spektrofotometryczne pomiary produktów protonacji o-tolidyny w roztworach o pH w zakresie 1 do 12 wskazywały na tylko jedno przejście przy pH pk. 4,2.

W zależności od stopnia protonacji o-tolidyna utlenia się według dwu różnych mechanizmów. W roztworach o pH > 3,5, gdy większość związku występuje jako wolne cząsteczki, powstają - podczas woltamperometrycznego utlenienia - dwa maksima prądowe. Przy napięciu pierwszego piku o-tolidyna przechodzi, podobnie jak w roztworach bezwodnych, np. acetonitrylowym, w jej pierwszy produkt utlenienia rodnik - semiiminodwumetylochinon. Od jednej z grup aminowych o-tolidyny zostaje wówczas odszczepiony elektron oraz proton. Powstały układ jest nietrwały i może odbierać elektron od sąsiedniej cząsteczki węgla. Charakter nienasycony spowodowany istnieniem rodnika może przemieszczać się dalej do innych cząsteczek węgla z pierścienia benzenowego. Związek ten w roztworach wodnych podlega natychmiastowej dimeryzacji. Pomiar paramagnetycznego rezonansu elektronowego nie wykazuje tutaj sygnału, jeśli nawet wytwarzałem ten produkt bezpośrednio w komorze pomiarowej aparatu metodą przepływową. W roztworach natomiast bezwodnych rodnik ten jest stosunkowo trwały. Jednak nawet bardzo mała zawartość wody, np. około 0,01% w roztworze znacznie zmniejszała stężenie monometru, a tym samym sygnał ESR. Prawdodpodobnie dwie cząsteczki tego związku łącząc się tworzą równoległy układ (sandwich) i w ten sposób uzupełniają swoje braki elektronowe. Spektrofotometryczne pomiary wodnych roztworów pierwszego produktu utlenienia o-tolidyny potwierdziły dimerową jego budowę.

Utlenianie N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenolu, który jest podobny do o-tolidyny (po jednym z wodorów grup aminowych zastąpiono tu grupą benzenową) prowadziło do otrzymania znacznie trwalszego rodnika. Zastąpienie następnego wodoru grup aminowych tego związku grupą benzenową, prowadziło po utlenieniu do otrzymania bardzo trwałego rodnika. Grupy benzenowe osłaniają bowiem atom azotu w tym związku.

Przy napięciu drugiego piku woltamperometrycznego o-tolidyna oraz pierwszy produkt jej utlenienia w roztworach o pH > 3,5 przechodzą w drugi produkt utlenienia - dwuiminodwumetylochi-

non. Następuje tu odszczepienie elektronu oraz protonu od drugiej grupy aminowej. Powstały związek przegrupowuje się natychmiast w trwały układ chinonowy. W przypadku utleniania roztworów wodnych o pH < 3,5, gdy większość cząsteczek pobrała proton, o-otolidyna nie utlenia się przy napięciu pierwszego piku woltamperometrycznego. Przy napięciu drugiego piku przechodzi ona bezpośrednio w drugi produkt utlenienia.
Pomiary spektrofotometryczne, które przeprowadziłem wykazały, że jest to ten sam dwuiminodwumetylochinon.

o/Tolidyna oraz dwa jej produkty utlenienia tworzą równowagą chemiczną podczas której wchodzi ona w związek z drugim produktem utlenienia, tworząc pierwszy produkt utlenienia. Reakcja ta zależy od pH roztworu. Wykonana zależność logarytmu ze stałej równowagi od pH roztworu wskazuje, że w reakcji tej bierze udział jeden proton. Za pomocą metody opisanej w pracy wykonałem z powodzeniem pomiar stałej szybkości drugorzędowej reakcji tej równowagi. Stała ta wynosi $5,6 \times 10^5$ dm^3/mol.sek. Opracowałem w ten sposób nową metodę umożliwiającą pomiar stałych szybkości reakcji o tak dużej wartości. Pomiary wykonane w różnych temperaturach pozwoliły również obliczyć z zależności Arrheniusa ΔH tego procesu. Wynosi ona 4,6 kcal/mol [18], co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi.

Dużą usługę oddał nowy opisany w pracy spektrofotometr z bardzo szybką rejestracją widma. Największa szybkość rejestracji wynosiła 100 μsek. przy przejściu od 350 do 750 nm. Umożliwił on zbadanie mechanizmu elektrochemicznego utleniania zbadanych związków organicznych.

7. STRESZCZENIE

Przedstawiona praca podaje nową metodę badania niektórych typów szybkich reakcji, a mianowicie reakcji chemicznych następujących po procesach elektrodowych. Podano przegląd ważniejszych metod stałych szybkości reakcji. Zwrócono szczególną uwagę na metodę relaksacyjną jako najbardziej podobną do meto-

dy zastosowanej w pracy. Podano literaturę ostatnich opracowań optycznie przeźroczystych elektrod. Wymieniono również główne ich zastosowania. Badania tych elektrod skupiono głównie nad pojemnością warstwy podwójnej oraz warunkami i możliwościami ich zastosowania. Podano opis nowej opracowanej przez autora metody pomiaru pojemności warstwy podwójnej dającej poprawne wyniki nawet w przypadku stosunkowo dużych prądów procesów elektrodowych.

Zastosowana przeźroczysta elektroda półprzewodnikowa umożliwia prowadzenie procesu elektrodowego z równoczesnym spektrofotometrycznym śledzeniem zmian stężeń reagujących substancji. Promień światła pada prostopadle do tej elektrody i przechodząc przez roztwór zawiera informacje o całkowitej ilości zanikających lub powstających tam substnancjach. Pomiar maksimów absorpcji światła umożliwia ustalenie rodzaju nowo powstających cząsteczek oraz mechanizm reakcji. Ilościowe zmierzenie tych zmian pozwala obliczyć stałe szybkości tych reakcji.

Opisano zasadę działania znanych spektrofotometrów z bardzo szybką rejestracją widma oraz opis nowego spektrofotometru opracowanego przez autora.

Opisano możliwości zastosowania nowej metody pomiaru stałej szybkości reakcji w przypadku następczych chemicznych reakcji pierwszego i drugiego rzędu. Metodę sprawdzono na przykładzie reakcji utleniania o-tolidyny oraz N,N'-dwufenylo-p-dwuaminofenylu. o-Tolidynę zastosowano ze względu na jej wyraźny proces elektrodowy oraz proste widmo, występujące w zakresie fal widzialnych. Ponadto zmierzono współczynniki dyfuzji, liczby elektronów procesu elektrodowego oraz współczynniki ekstynkcji badanych związków. W końcu na podstawie przeprowadzonych badań podano mechanizmy reakcji oraz oceniono wady i zalety zastosowanej metody.

LITERATURA

[1] Leidler K.J.: Chemical kinetics. Mc Graw-Hill Book Co. 2 wydanie 1965.

[2] Reddy A.K.N., Bockris J.OM.: Proceedings of the Symposium on the Elipsometer and its use in the Measurment of Surfaces and Thin Films. J. Research. Natl. Bur. Standards 1963, s. 229.

[3] Kuwana T., Dadington R.K., Leedy D.W.: Anal. Chem. 36, 2023 (1964).

[4] Copelund A.W., Black O.D., Garrett A.B.: Chem. Revs. 31, 177 (1942).

[5] Strojek J.W.: Roczniki Chemii w druku.

[6] Strojek J. W. Kuwana T.,: Anal. Chem. w druku.

[7] Frost A.A., Pearson R.G.: Kinetics and Mechanism. 2 wydanie 1961.

[8] Guggenheim E.A.: Phil. Mag. 1, 538 (1926).

[9] Hougen O.A., Watson K.M.: Chemical Process Principles. J. Weiley and Sons Inc. New York 1947, s. 834.

[10] Harris G.M.: J. Phys. and Colloid Chem. 51, 905 (1947).

[11] Denbigh K.G.: Discussion Faraday Soc. 2, 263 (1947).

[12] Mayer L.De: Elektrochem. 64, 65 (1960).

[13] Tamm K.: Elektrochem. 64, 73 (1960); M. Eigen, K. Kustin IOSU Rev. 5, 97 (1963).

[14] Alberty R.A., Hammes C.C.: Elektrochem. 64, 124 (1960).

[15] Hill R.A., Fellerhoff R.D.: Apl. Opt. 5, 241 (1966).

[16] Liberman J., Church Ch.H., Asars J.A.: Appl. Opt. 6, 279 (1967).

[17] Grabowski Z.R., Koszewski J.: Patent PRL Nr 52182, dn. 22. II. 1965.

[18] Strojek J.W., Kuwana T.: J. Am. Chem. Soc. w druku.

[19] Delahay P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience 1966.

[20] Nicholson R.S., Shain J.: Anal. Chem., 36, 706 (1964); ibid. 37, 178 (1965).

[21] Carrington A., Melechlan A.D.: Intoduction to Magnetic Resonance. Harper and Row. New York 1967.

[22] Mc Connel H.M.: J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).

[23] Pearson R.G., Palmer J.W., Anderson M.M., Allred A.L.: Elektrochem. 64, 100 (1960).

[24] Handbook of Mathematical Functions, NBS Applied Math. Series 55, 319 (1964).

[25] Feldberg S.W., Auerbach C.: Anal. Chem. 36, 505 (1964).

[26] Kuwana T.,Strojek J.W.:Discussion Faraday Soc.45,134(1968).

[27] Strojek J.W., Kuwana T.:J.Electroanal.Chem. 16, 47 (1968).

[28] Cobert H., Weinreich A.R., Morgan W.L.: USA patent Nr 2628027 dn. 17. II. 1953.

[29] Kryczanowski B.P.: Żurn. Techn. Fiz. 28, 1489 (1958); Susuma Namba: Rikaguku Kenkynsko Hokoku 35, 183 (1959).

[30] Jachimowski M., Leja E.: Acta Phys. Pol. 30 (1), 45 (1966).

[31] Isamu Imai, J. Phys. Soc. Japan 15, 937 (1960); Kuzniecow T., Pafamowa L.A., Kalinina L.M.: Zawodskaja Lab. 23, 1497 (1957).

[32] Fischer A.: Z. Naturforsch., 9a, 508 (1954); Kuzniecow A.Ya, Kruglowa A.V., Kryczanowski B.P.: Żurn. Prikt. Chim. 32, 1161 (1959).

[33] Young T.K.: Libbey-Ovens-Fordglass Co. USA patent Nr 2703767 dn. 8. III. 1955.

[34] Burkett R.H.W.: Brit. Commun. Electron. 10 (6), 447 (1965); Walter P.: Elektrotech. Z. A78, 500 (1957); Kryczanowski B.P., Kuzniecow A.Ya.: Pribory Techn. Eksperimenta 4, 76 (1958).

[35] Teichgraber M., Straubel H.: Z. Naturforsch. 12a, 524 (1957).

[36] Miłoskowski V.K., Ljassenko S.P.: Optika i Spektroskopija 8, 868 (1960).

[37] Zacharewski M.S., Iwane T.I., Kuźniecowa I.N., Kryczanowski B.P.: Zawodskaja Lab. 30 (10), 1196 (1964).

[38] Halmes P.J.: The Electrochemistry of Semicounductors, Academic Press, New York, 1962; Efimow E.A., Erusalmchik J.K.: Electrochemistry of Germanium and Silicon, the Sigma Press, Washington 1963.

[39] Kuzniecow A.Ya., Pafomowa L.A., Kalinina: L.M.: Zawodstaja Lab. 23, 1497 (1957).

[40] Ishiguro Kazo, Sasaki Taizo, Arai Toshkiro, Imai Isamu: J. Phys. Soc. Japan 13, 246 1957.

[41] Gokhale B.G., Cheder R.B., Boehm F.: Phys. Rev. Lett. 18, 957 (1967).

[42] Gerischer H.: Advances in Electrochemistry, edited by P.Delahay 1961.

[43] Clark W.M.: Oxidation-reduction Potentials of Organic System, The Williams and Wilkis Co., Baltimore 1960 s. 397.

[44] Piette L.H., Ludwing P., Adams R.N.: J. Am. Chem. Soc. 83 3909 (1961).

[45] Linschitz H., Ottolenghi M., Bensasson R.: J. Am. Chem. Soc. 89, 4592 (1967).

Р е з ю м е

Настоящая работа приводит новый метод исследований некоторых типов быстрых химических реакций, выступающих после электродных процессов.

Приведен обзор важнейших методов определения постоянных скоростей реакций. Особое внимание обращалось на релаксационный метод как самый похожий методу, применяемому в настоящей работе. Указана библиография последних разработок оптически прозрачных электродов, а также их основное применение. Исследование этих электродов сосредоточалось главным образом на проблеме ёмкости двойного слоя, а также условиях и возможности их применения.

Приведено описание нового, разработанного автором метода измерения ёмкости двойного слоя, дающего положительные результаты даже в случае сравнительно больших токов электродных процессов.

Применённый прозрачный полупроводниковый электрод позволяет провести электродный процесс с одновременным спектрофотометрическим наблюдением изменений концентраций реагирующих веществ.

Световой луч падает вертикально к этому электроду и, проходя через раствор, содержит информации о полном количестве исчезающих или возникающих веществ.
Измерение максимумов пиков абсорбции света позволяет установить вид возникающых молекул, а также механизм реакции. Количественное измерение этих изменений позволяет вычислить постоянные скорости этих реакций.

В настоящей работе указано принцип действия быстродействующих спектрофотометров, после чего даётся описание нового спектрофотометра, разработанного автором.

Описаны возможности применения нового метода измерения постоянной скорости реакции в случае последовательных реакций первого и второго порядка. Этот метод в последствие был проверен автором для реакций окисления о-толидина, а также

N,N' - дефинил- n - двуаминофенила. о-Толидин применялся из-за мало сложного электродного процесса во время её окисления и простых спектров, появляющихся в диапазоне видимых волн. Кроме того, измерены коэффициенты диффузии, число электродов электродного процесса, а также коэффиценты экстинкции, исследуемых соединений. В конце работы на основании проведенных исследований приведены механизмы реакций, а также оценены недостатки и достоинства примененного метода.

SUMMARY

The presented thesis shows a new method of investigating some types of fast chemical reactions, i.e. such as follow the electrode processes. There was presented a review of the more important methods for determinating the rate constance of fast reactions. Special attention was paid to the relaxation methods, as the one which is most similar to the method used in this work. Presented was also the literature of the last developments of optical transparent electrodes. Their main applications were mentioned too. The study of these electrodes focussed on the double layer capacity and on the conditions and possibility of their applications. A new method was presented, developed by the author, for measuring the double layer capacity, which method works well even in the case of a great current of the electrode process.

The applied optical transparent electrode, coated with a semiconductor, makes it possible to run the electrode process and determining at the same time spectrophotometrically the concentration changes of the reacting species. The light beam falls perpendicularly to the surface of the electrode; passing through a solution it provides informations about the total amount of the appearing and disappearing species there. The observation of the peaks of light absorption enables us to establish both the type of the appearing species and the mechanizm of the reactions. The quantitive measurment of these changes allows to calculate the rate constance of these reactions.

The author describes the principle of the used rapid scan spectrophotometers as well as the new one, developed by him.

The thesis deals with the possibility of using the new method for measuring the rate constance in cases of the first and second order of following chemical reactions. The method was verified on oxidation reactions of o-tolidine and N,N'-diphenyl-p-diaminephenyl. o-Tolidine has been used because of its clear electrode process and its simple spectrum in the visible region.

Moreover, there were determined the diffusion coeficients, the electron numbers of the electrode processes and the extinction coeficients. Finally, the mechanisms of reactions were presented, basing on the investigations carried out by the author, after which the advantages and imperfactions of the applied method were avaluated.

ET

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ukazują się w następujących seriach:

A. AUTOMATYKA
B. BUDOWNICTWO
Ch. CHEMIA
E. ELEKTRYKA
En. ENERGETYKA
G. GÓRNICTWO
IS. INŻYNIERIA SANITARNA
MF. MATEMATYKA-FIZYKA
M. MECHANIKA
NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,90
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8.—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4;—
Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3345/69

Cena zł 4,-