


Jan Isydoreczyk

88.2
95.4
87.2
18.2


Aktywność katalityczna a potencjał elektrokinezyzny
układów NiO dotychczas w wodne roztwory elektrolitów.

Praca przedłożona

naucz. Wydziału Chemicznego

Politechniki Śląskiej celem

uzyskania stopnia naukowego

doktora nauk technicznych.

Promotor:

Prof.dr inż. Zdzisław Sokalski

Wzrost

I. Część wstępu.

1. Teoria potencji w zakresie fizjologii i teoretyczna potęgowanie

1.1. Długość życia 5

1.2. Teoria potencji w zakresie fizjologii 9

1.2.1. Teoria potencji w zakresie fizjologii 9

1.3. Teoria potencji w zakresie fizjologii 9

1.3.1. Teoria potencji w zakresie fizjologii 9

1.3.2. Teoria potencji w zakresie fizjologii 13

1.3.3. Teoria potencji w zakresie fizjologii 13

2. Znaczenie teorii potencji

2.1. Kryteria przyjęcia teorii potencji 17

2.2. Teoria potencji w praktyce 25

II. WYKAZ PRAC

1. Część wstępu

1.1. Wykaz prac 27

1.2. Wykaz prac 27

1.3. Wykaz prac 27

1.4. Wykaz prac 27

1.5. Wykaz prac 27

1.6. Wykaz prac 27

1.7. Wykaz prac 27

1.8. Wykaz prac 27

Pracownikowi
Prof. dr inż. Zdzisławowi Sokalskiemu
składam serdeczne podziękowanie za
wybór tematu pracy, pomoc okazaną
w czasie jej wykonywania oraz wszech-
stronną dyskusję wyników.

Spis treści

	str.
WSTĘP	1
I. CZĘŚĆ OGÓLNA	
1. Teoria podwójnej warstwy elektrycznej i koncepcja zeta potencjału	
1.1. Rys historyczny	3
1.2. Teoria zjawisk elektrokinetycznych	5
1.2.1. Mechanizm powstawania warstwy podwójnej	6
1.3. Budowa warstwy podwójnej	9
1.3.1. Model Gouy'a - Chapmana	9
1.3.2. Teoria Sterna	13
1.3.3. Model Grahana'a	15
2. Wyznaczanie zeta potencjału	
2.1. Krytyczny przegląd stosowanych metod pomiarowych	17
2.2. Teoria potencjału przepływu	25
II. BADANIA WŁASNE	
1. Część doświadczalna	
1.1. Preparatyka czystego NiO	27
1.2. Otrzymanie próbek dotowanych	27
1.3. Wyniki analiz próbek substancji	28
1.4. Oznaczanie powierzchni właściwej	30
1.5. Przygotowanie wody i roztworów	31
1.6. Badania aktywności katalitycznej	31
1.7. Sporządzanie kapilar	34
1.8. Pomiar potencjałów elektrokinetycznych	36

1.0.1. Aparatura pomiarowa	36
1.0.2. Metodyka oznaczania oporności elektrycznej układu pomiarowego	37
1.0.3. Analiza metody wyznaczania potencjału przepływu w oparciu o wolną strugę cieczy	42
2. Omówienie wyników	
2.1. Układy NiO dotowany - woda	46
2.2. Wpływ stężenia jonów wodorotlenowych na zmianę potencjału elektrokinetycznego i aktywności katalitycznej	50
2.2.1. Potencjał elektrokinetyczny układów NiO dotowany - wodne roztwory Ni(OH) ₂	51
2.2.2. Wpływ stężenia Ni(OH) ₂ na szybkość rozkładu związków z H ₂ O ₂ w obecności dotowanych tlenków niklu	57
2.3. Interpretacja i ilościowe ujęcie wyników	62
2.4. Własności elektrokinetyczne i katalityczne dotowanych tlenków niklu modyfikowanych próżniowo	71
2.5. Potencjał elektrody proszkowej a aktywność katalityczna badanych substancji	74
2.5.1. Metoda pomiarów potencjałów elektrod proszkowych	75
2.5.2. Wyniki i ich omówienie	77

PODSUMOWANIE 81

LITERATURA CYTOWANA 84

W ostatnich latach u badaczy zajmujących się różnymi aspektami fizykochemii powierzchni, daje się zauważyć nawrót do analizowania zjawisk związanych z podwójną warstwą elektryczną na granicy faz. We wszystkich publikacjach dotyczących tego zagadnienia coraz mocniej podkreśla się znaczenie elektrycznego ładunku powierzchni dla interpretacji własności powierzchni.

Rosnące zainteresowanie tymi zagadnieniami spowodowało oczywiście wzrost liczby publikacji i opracowań z tego zakresu. Z obecnym stanem wiedzy o budowie elektrycznej warstwy podwójnej i jej wpływie na własności powierzchniowe można zapoznać się w monografiach [1, 21, 30, 35], względnie w ciekawych publikacjach przeglądowych [25, 62]. Równocześnie obserwuje się wzrost zastosowań praktycznych zjawisk elektrokineetycznych związanych z istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej.

Duża różnorodność zjawisk natury fizykochemicznej, odbywających się na granicy faz, związana jest z powstaniem podwójnej warstwy elektrycznej. Specyficzne warunki panujące w tej warstwie, a wyrażające się bardzo wysokim gradientem potencjału i dużym stężeniem jonów, muszą niewątpliwie mieć wpływ na przebieg niejednorodnych reakcji katalitycznych z udziałem fazy ciekłej.

Wpływ stężenia jonów, szczególnie wodorowych i wodorotlenowych na szybkość reakcji katalitycznej w układach jednorodnych ma charakter złożony. Wpływ ten jest jeszcze bardziej złożony w układach niejednorodnych. Z uwagi na powyższe w literaturze podkreśla się istotną rolę podwójnej warstwy elektrycznej w zagadnieniach katalizy niejednorodnej z udziałem fazy ciekłej

[66, 92], zaś na podstawie badań elektrokinetycznych usiłuje się wysnuwać pewne wnioski teoretyczne jak i praktyczne dotyczące tych zagadnień [68, 93].

W związku z powyższymi poruszonymi zagadnieniami nasuwa się konieczność prowadzenia badań dotyczących własności podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz katalizator - roztwór.

Celem niniejszej pracy jest przestudiowanie wzajemnej zależności właściwości elektrokinetycznych i zdolności katalitycznej układów NiO dotowany - wodne roztwory NaOH.

I. CZĘŚĆ OGÓLNA

1. Teoria podwójnej warstwy elektrycznej i kondensacja zoba- potencjału

1.1. Rys historyczny

Zjawiska, znane ogólnie pod nazwą efektów elektrokinetycznych, związane są z ruchem cieczy wzdłuż granicy fazy ciał stałych/ciecz w rezultacie przyłożonego gradientu potencjału i odwrotnie - z powstaniem różnicy potencjałów, gdy ciecz płynie wzdłuż granicy fazy.

Reuss [59] w roku 1838 zaobserwował przepływ wody przez diafragmy z gliny lub piasku pod wpływem różnicy potencjałów. To zjawisko, obecnie zwane elektroosmozą, obserwuje się wówczas, gdy przykłada się różnicę potencjałów do elektrod umieszczonych po obu stronach diafragmy porowatej zamurzonej w wodzie lub roztworze elektrolitu. Jeżeli przepływ cieczy jest nieograniczony, trwa on tak długo, jak długo istnieje różnica potencjałów; jeżeli natomiast przepływ jest ograniczony, wytwarza się różnica ciśnień, która powoduje wsteczny przepływ cieczy, równoważący przepływ elektroosmotyczny.

Pomiary ilościowe elektroosmozy, mające na celu znalezienie zależności między ciśnieniem, natężeniem przepływu i różnicą potencjałów, wykonał po raz pierwszy Niedemann [86] około 1850 r. Wykazał on, że ciśnienie równowagowe jest wprost proporcjonalne do różnicy napięć, natomiast niezależne od wymiarów diafragmy w rozpatrywanym systemie; zaś natężenie przepływu przy różnicy ciśnień równej zero jest proporcjonalne do natężenia prądu elektrycznego w obwodzie i również nie zależy od wymiarów diafragmy.

Około 10 lat później Quinke [57] wysunął hipotezę, że zjawisko elektroosmozy powinno zachodzić również w przypadku pojedynczej kapilary, ponieważ diafragma porowatą można traktować jako pęk kapilar. Quinke wykazał również, że podczas przetłaczania cieczy przez pojedynczą kapilarę lub diafragmę porowatą powstaje różnica potencjałów. Zjawisko to jest odwrotne do elektroosmozy, a powstającą różnicę potencjałów nazwano potencjałem przepływu. Ponadto zaobserwował on, że przepływ cieczy podczas elektroosmozy nie zawsze odbywa się w kierunku przepływu prądu. Fakty te doprowadziły do powstania hipotezy, że obserwowane zjawiska są efektem obecności na granicy ciała stałego/ciecz dwóch warstw posiadających przeciwne ładunki elektryczne. Prayłożona różnica potencjałów może więc powodować wzajemne przesunięcie tych naładowanych warstw. Ciecz mogąc swobodnie poruszać się, przepływa dlatego w kierunku odpowiadającym posiadalnemu ładunkowi elektrycznemu. W myśl tej hipotezy potencjał przepływu można tłumaczyć jako rezultat unoszenia ładunków elektrycznych przez ciecz przepływającą wzdłuż powierzchni ciała stałego.

W roku 1880 Dorn [15] stwierdził, że opadające w cieczy cząstki zawiesiny ciała stałego wytwarzają gradient potencjału w kierunku ich ruchu. Zjawisko to, nazwane efektem Dorna lub potencjałem sedymentacyjnym, może być również ilościowo wyjaśnione w oparciu o powyższą hipotezę.

W roku 1892 Linder i Pioton [49] zaobserwowali ruch osąstek koloidalnych pod wpływem pola elektrycznego. Wysznięto na tej podstawie wniosek, że są one naładowane elektrycznie w odniesieniu do osrodka rozpraszającego. Hardy [28] i Burton [9] wykazali, że trwałość koloidów liofobowych jest ściśle

związana z ich zdolnością do poruszenia się w polu elektrycznym. Ustalono w ten sposób zależność trwałości układów koloidalnych od wielkości ładunków elektrycznych posiadanych przez cząstki.

Rozwój teorii podwójnej warstwy elektrycznej datuje się od prac Helmholtza [31] i Smoluchowskiego [64], którzy zakładali istnienie tej warstwy na każdej granicy faz. Helmholtz wyprowadził matematyczną zależność efektów elektrokinetycznych od wielkości zwanej potencjałem elektrokinetycznym /zeta potencjałem/, będącej spadkiem potencjału w ruchomej warstwie cieczy.

1.2. Teoria zjawisk elektrokinetycznych

Począwszy od pionierskiej pracy Helmholtza, teoretyczna interpretacja zjawisk elektrokinetycznych w oparciu o strukturę warstwy podwójnej była szczegółowo opracowywana przez wielu badaczy. Tym niemniej, ścisłe ujęcie ilościowe tego problemu w chwili obecnej nie jest pozbawione wielu trudności i opiera się o szereg przybliżeń, jakkolwiek istotę zagadnienia łatwo sobie uźmysłowić.

Wzamy dla przykładu ciało stałe w zetknięciu z wodnym roztworem elektrolitu. Zgodnie z teorią warstwy podwójnej powierzchnia ciała stałego posiadać będzie ładunek elektryczny o określonej gęstości, którego mechanizm powstawania zostanie wyjaśniony później. Wskutek tego powstaje różnica potencjałów elektrycznych między powierzchnią a wnętrzem cieczy. Ponieważ układ jako całość jest elektrycznie obojętny, ładunek powierzchniowy musi być zrównoważony ładunkiem przeciwnym w fazie ciekłej. Wskutek działania sił elektrostatycznych przeciwny mają tendencję do umiejscowienia się w sąsiedztwie powierzchni

ciała stałego. Jeżeli nie działałyby żadne inne siły, spadek potencjału wzdłuż warstwy podwójnej od powierzchni ciała stałego do warstwy przeciwjonów, byłby gwałtowny. Ponieważ jednak jony w roztworze podlegają siłom rozpraszającym wynikającym z ruchów termicznych, dlatego gradient stężenia przeciwjonów rozciąga się na pewną określoną odległość od powierzchni ciała stałego. Nasz model warstwy podwójnej składa się więc z nieruchomej, naładowanej elektrycznie warstwy powierzchniowej i z warstwy dyfuzyjnej rozciągającej się w kierunku wnętrza cieczy.

Teorię struktury warstwy podwójnej z punktu widzenia rozkładu jonów i gradientu potencjału w pobliżu granicy faz jako pierwsi opracowali niezależnie od siebie Gouy [23, 24] i Chapman [11], a następnie zmodyfikowali Stern [75] i Grahame [25].

1.2.1. Mechanizm powstawania warstwy podwójnej.

Problem mechanizmu powstawania warstwy podwójnej był przedmiotem prac Kruyt'a i jego szkoły [44], Verwey'a [42], Basinskiego [2]. Ogólne ujęcie tego zagadnienia podali Lange i jego współpracownicy [47].

Powstanie warstwy podwójnej wymaga istnienia ładunków elektrycznych na powierzchni ciała stałego. Można wyróżnić trzy mechanizmy powstawania różnicy potencjałów na granicy faz ciało stałe/ciecz:

A/ Krystaliczne ciała stałe mogą posiadać dodatnie lub ujemne ładunki sieciowe związane z defektami sieci krystalicznej. Te ładunki sieciowe kompensowane są przez równoważne ładunki jonowe na powierzchni. Po zetknięciu z wodą jony te przechodzą do fazy ciekłej jako przeciwjony warstwy podwójnej.

Można tu również zaliczyć ciała stałe, posiadające na swej powierzchni grupy zdolne do dysocjacji elektrolitycznej, jak np. polikwasy organiczne.

W omawianym przypadku charakterystycznym jest fakt, że powierzchniowa gęstość ładunków jest stała i niezależna od jonów w otaczającym roztworze.

B/ Jeżeli faza stała o budowie jonowej wchodzi w kontakt z cieczą o własnościach polarnych i ustali się równowaga jonowa, to można naogół określić w roztworze taką parę jonów /kation i anion/, która jest odpowiedzialna za utworzenie się warstwy podwójnej i między-fazowy skok potencjału. Są to jony wchodzące w skład obu faz lub też wchodzące w reakcję elektrochemiczną na granicy faz i ustalające równowagę jonową ciała stałe-ciecz. Potencjał ciała stałego można wówczas określić z warunków równowagi termodynamicznej zgodnie z równaniem Nernsta. Dla AgJ w równowadze z roztworem nasyconym AgJ otrzymany dla przykładu:

$$\psi_0 = A + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+} \quad \text{lub} \quad \psi_0 = B - \frac{RT}{F} \ln c_{J^-} \quad /1/$$

gdzie ψ_0 jest potencjałem ciała stałego w odniesieniu do roztworu, R - stałą gazową, T - temperaturą, F - stałą Faradaya, c - stężeniem /aktywnością/ jonów w roztworze, A i B - wielkościami stałymi. Z równania 1 wynika, że wzrost stężenia jonów srebrowych w roztworze powoduje wzrost wartości

ψ_0 , natomiast ze wzrostem stężenia jonów jodkowych ψ_0 maleje. Tym samym, przy pewnym określonym stężeniu jonów Ag^+ lub J^- potencjał przyjmuje wartość równą zero. Ogólnie potencjał ciała stałego można więc wyrazić równaniem:

$$\psi_0 = \frac{RT}{vF} \ln \frac{c}{c_0}$$

12

gdzie v jest wartością liczbową jonu, a c_0 - stężeniem /aktywnością/ w punkcie zerowym, c_0 niekoniecznie musi odpowiadać punktowi równoważnikowemu, ponieważ jeden z jonów może być silniej adsorbowany od drugiego. Wartość c_0 można dokładnie oznaczyć za pomocą pomiarów elektrokinetycznych.

Cechą charakterystyczną omawianego typu układów jest fakt, że potencjał powierzchni ciała stałego określony jest stężeniem jonów potencjałotwórczych i nie zależy od obecności innych elektrolitów w roztworze.

Należy podkreślić, że powyższy mechanizm tworzenia się warstwy podwójnej występuje w przypadku większości tlenków lub wodorotlenków metali, przy czym jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ i OH^- .

G/ Jako trzeci mechanizm powstawania ładunków powierzchniowych wymienia się specyficzną adsorpcję jonów z roztworu. Określone jony mogą być adsorbowane dzięki siłom van der Waalsa lub utworzeniu wiązań wodorowych, bądź też chemisorbowane z wytworzeniem kompleksów lub związków powierzchniowych. Specyficzna adsorpcja /wyłączywszy jony potencjałotwórcze/ jest najrzedziej spotykanym mechanizmem tworzenia się warstwy podwójnej, jednak często jest czynnikiem sakłócającym inne mechanizmy. Wielkość adsorpcji, a nawet izotermy adsorpcji można wyznaczać metodami analitycznymi.

1.3. Budowa warstwy podwójnej

1.3.1. Model Gouy'a - Chapmana

Analiza budowy podwójnej warstwy elektrycznej przeprowadzona przez Gouy'a i Chapmana opiera się na następujących założeniach:

- ładunki elektryczne na powierzchni ciała stałego rozmieszczone są w sposób bezładny,
- jony tworzące warstwę dyfuzyjną są ładunkami punktowymi,
- rozpuszczalnik jest ciałem bezpostaciowym, oddziaływającą jedynie poprzez swą stałą dielektryczną

Zasadniczym warunkiem jest, by ładunek przestrzenny warstwy podwójnej spełniał równanie Poissona:

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi \rho}{D} \quad /3/$$

gdzie ∇^2 oznacza operator Laplace'a, ψ - potencjał warstwy podwójnej w punkcie odległym o x od powierzchni ciała stałego, ρ - gęstość objętościową ładunku elektrycznego, D - stałą dielektryczną.

Rozkład jonów w polu elektrycznym można opisać równaniem Boltzmana, analogicznym do prawa barometrycznego:

$$n_1 = n_{10} \exp \left[- \frac{v_1 e \psi}{kT} \right] \quad /4/$$

gdzie n_1 jest stężeniem, a v_1 wartościowością / z uwzględnieniem znaku / jonów rodzaju i w punkcie o potencjale równym ψ , n_{10} jest stężeniem jonów we wnętrzu cieczy, e - ładunkiem elementarnym, a k - stałą Boltzmana.

Objętościowa gęstość ładunku jest wypadkową ze stężeń jonów dodatnich i ujemnych:

$$\rho = \sum v_i n_i \quad /15/$$

Równania 3, 4, i 5 dają równanie różniczkowe

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi}{D} \sum v_i n_{i0} \exp \left(- \frac{v_i e \psi}{kT} \right) \quad /16/$$

przedstawiające wielkość potencjału ψ warstwy podwójnej w odległości x od powierzchni ciała stałego.

Zakładając dla prostoty, że powierzchnia ciała stałego jest płaska, po scałkowaniu równania 6 otrzymujemy:

$$\frac{d\psi}{dx} = - \frac{8\pi n_0 kT}{D}^{1/2} \left[\exp \left(- \frac{v e \psi}{kT} \right) - \exp \left(- \frac{v e \psi_0}{kT} \right) \right] \quad /17/$$

gdzie v jest wartościowością jonu o znaku przeciwnym do ładunku powierzchni, a n_0 - ich stężeniem w głębi cieczy.

Powtórne całkowanie daje ostateczne wyrażenie:

$$x \kappa = \ln \frac{\left[\exp \left(- \frac{v e \psi}{kT} \right) + 1 \right] \left[\exp \left(- \frac{v e \psi_0}{kT} \right) - 1 \right]}{\left[\exp \left(- \frac{v e \psi}{kT} \right) - 1 \right] \left[\exp \left(- \frac{v e \psi_0}{kT} \right) + 1 \right]} \quad /18/$$

gdzie

$$\kappa = \frac{8\pi v^2 e^2 n_0}{DkT}^{1/2} \quad /19/$$

Wielkość κ jest odwrotnością grubości warstwy podwójnej.

Zależność między gęstością powierzchniową ładunków σ , a potencjałem powierzchni ψ_0 otrzymuje się z równania 7, zakładając elektrobojętność układu

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho \, dx \quad /20/$$

Podstawiając równanie 3 można powyższe scałkować:

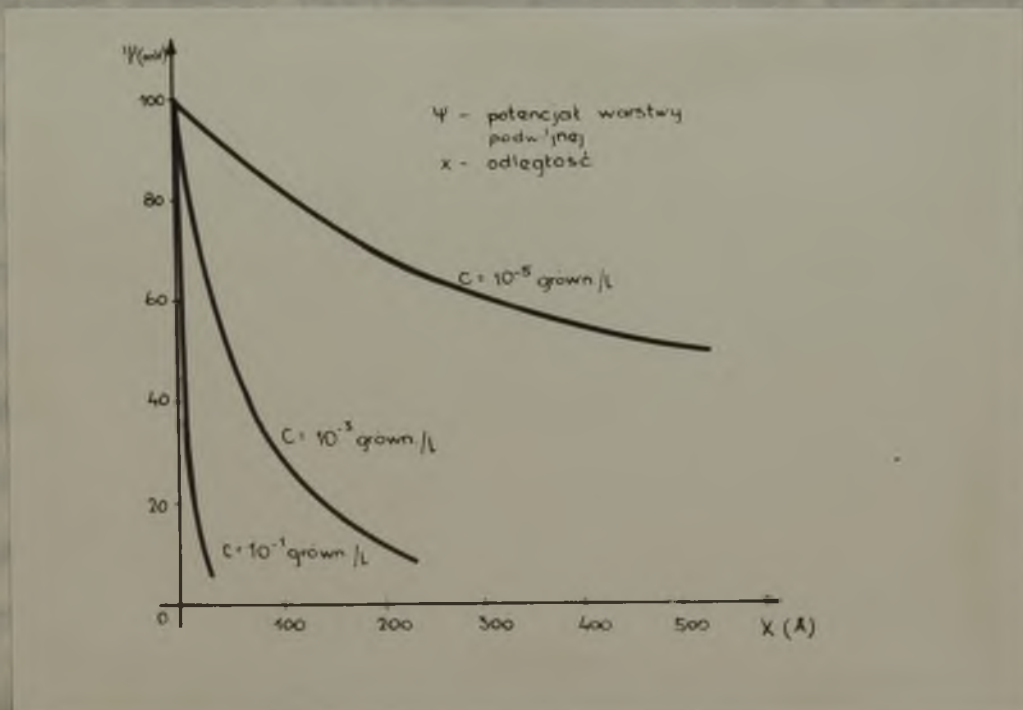
$$\sigma = \frac{D}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = - \frac{D}{4\pi} \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} \quad /11/$$

Uwzględniając równanie 7 otrzymamy:

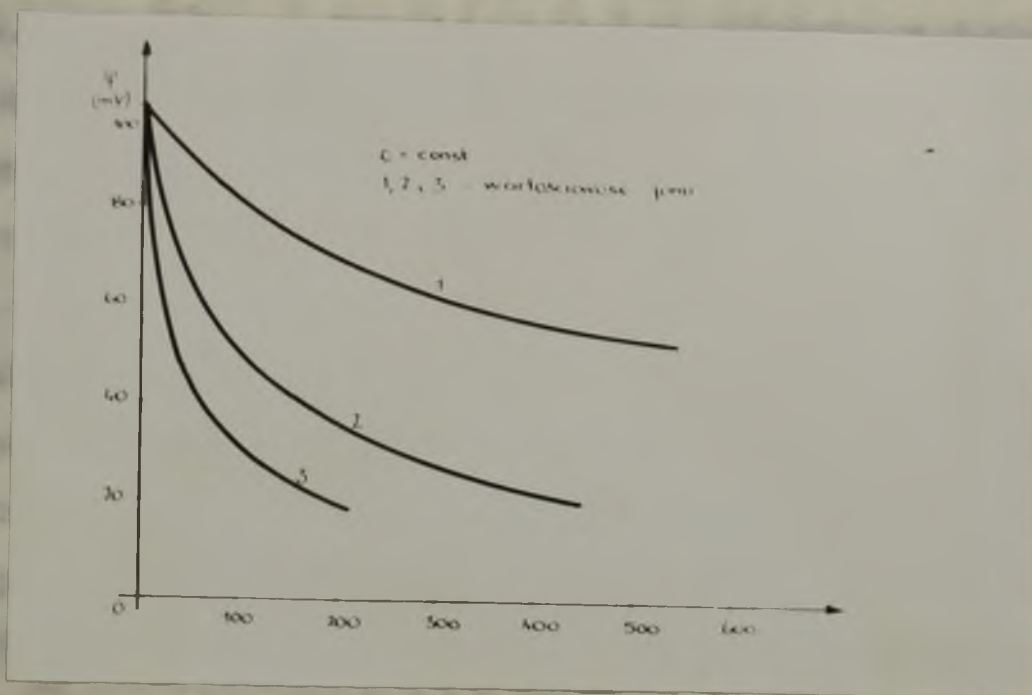
$$\sigma = \sqrt{\frac{DnkT}{2}} \left[\exp\left(\frac{ve\psi_0}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{ve\psi_0}{2kT}\right) \right] \quad /12/$$

Dla powierzchni o stałym potencjale przy dowolnym stężeniu obojętnego elektrolitu równanie 8 przedstawia zmiany potencjału ψ w warstwie podwójnej ze wzrostem odległości od powierzchni granicznej. W przypadku powierzchni o stałym ładunku, wielkość ψ_0 zależy od stężenia elektrolitu /równanie 12/; jeżeli zależność ta jest znana, można stosować równanie 6.

Wpływ stężenia elektrolitu i wartościowości jonów na wielkość ψ jako funkcję x przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



rys.1



rys.2

Mimo pewnych uproszczeń model Gouy'a - Chapmana w szeregu przypadków jest zupełnie sadowalającą. Jednak w rozważaniach dotyczących efektów elektrokapilarnych model ten prowadzi do zbyt dużych pojemności warstwy podwójnej przy wyższych stężeniach elektrolitu lub wyższych potencjałach. Oznacza to, że gęstość powierzchniowa ładunku wynikająca z równania 12 jest za duża. Dla usmysłowienia powyższego rozpatrzmy powierzchnię o potencjale 200 mV w 0,1 N roztworze jednowartościowego elektrolitu. Z równania 4 wynika, że stężenie elektrolitu w pobliżu powierzchni powinno wówczas być równe 300 N, co jest oczywistym nonsensem.

Nieciągłości przed teoretycznego modelu, wynikające z przyjęcia jonów jako nałojów punktowych, zostały usunięte przez Sterna [15].

$$\sigma = \frac{q}{4\pi\epsilon} (\psi_0 - \psi_1)$$

1.3.2. Teoria Sterna.

Stern wyszedł z założenia, że w bezpośrednim sąsiedztwie granicy faz nie można pominąć rozmiarów jonów. Tym niemniej pierwsza warstwa jonów na powierzchni dostatecznie obniża wartość potencjału, tak że do dalszej części można stosować model Gouy'a - Chapmana. Stern przyjął, że przeciwjony są podzielone pomiędzy warstwę dyfuzyjną, gdzie można je traktować jako ładunki punktowe, oraz nieruchomą warstwę o grubości δ mogącą pomieścić pewną maksymalną liczbę przeciwjonów. Po między jonami w roztworze, a jonami w warstwie Sterna ustala się równowaga zgodnie z równaniem adsorpcji typu Langmuira. Na energię adsorpcji składają się energie oddziaływań elektrostatycznych i van der Waalsa. Oznaczając potencjał warstwy Sterna przez ψ_δ i energię oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa przez ϕ - ładunek zasorbowany na jednostce powierzchni wyrazi się zatem równaniem:

$$\sigma = \frac{n \sigma_m}{n + \Lambda \exp \left(- \frac{ve\psi_\delta}{kT} + \phi \right)} \quad /13/$$

gdzie σ_m jest ładunkiem odpowiadającym monowarstwie przeciwjonów. Wypadkowa gęstość powierzchniowa ładunków przeto:

$$\sigma = \sigma_\delta + \sigma_0 \quad /14/$$

gdzie σ_0 jest gęstością wynikającą z modelu Gouy'a, jeżeli w miejsce ψ_0 wprowadzi się ψ_δ .

Całkowity ładunek powierzchniowy można wyrazić również jako

$$\sigma = \frac{D}{4\pi\delta} (\psi_0 - \psi_\delta) \quad /15/$$

przyjmując warstwę Sterna jako kondensator o stałej dielektrycznej D^* .

Ostatecznie, równanie modelu warstwy podwójnej według Sterna jest zatem następujące:

$$\frac{D^*}{4\pi\delta} (\psi_0 - \psi_\delta) = \frac{n\sigma_m}{n + A \exp\left(-\frac{ve\psi_\delta}{kT}\right) + \phi} + \left(\frac{DnkT}{2\pi}\right)^{1/2} \left[\exp\left(\frac{ve\psi_\delta}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{ve\psi_\delta}{2kT}\right) \right] / 16$$

Jeżeli znane są D^* , δ i σ_m równanie powyższe opisuje warstwę podwójną w przypadku powierzchni, których potencjał ψ_0 spełnia równanie 2. Pomiar pojemności warstwy podwójnej na podstawie efektów elektrokapilarnych [25] wykazały, że wartość D^* jest rzędu 3-6, a δ około $5 \cdot 10^{-8}$ cm; σ_m można oznaczyć znając promień jonu uwodnionego. Dla powierzchni o stałym ładunku elektrycznym lewa strona równania 16 jest constanta tzn. że ψ_0 i ψ_δ zmieniają się o taką samą wielkość przy określonej zmianie stężenia elektrolitów.

Model Sterna wyjaśnia właściwości warstwy podwójnej wynikających z danych doświadczalnych, dotyczących pojemności warstwy podwójnej. Ponadto model ten stanowi podstawę interpretacji zeta potencjału wyznaczonego w oparciu o pomiary elektrokinetyczne.

Do teorii zjawisk elektrokinetycznych wprowadzono pojęcie płaszczyzny poślizgu umiejscowionej w określonej odległości od powierzchni ciała stałego, w modelu Gouy'a - Chapmana

plaszczyna poólingu jest pojściem niejasnym, prowadzącym do pewnych sprzeczności. W modelu Sterna natomiast, obecność takiej plaszczyny jest logicznie usasadniona. Jest prawdopodobne, że zeta potencjał odpowiada mniej lub bardziej dokładnie potencjałowi warstwy Sterna. Dokładne ustalenie powyższej korelacji jest tak trudne, jak trudno jest uzyskać dobrą odwzajemność stanu elektrokinetycznego powierzchni, warunkującego dokładne oznaczenie zeta potencjału.

1.3.3. Model Grahama'a

Rozwinięcie teorii Sterna stanowi model zaproponowany przez Grahama'a [25].

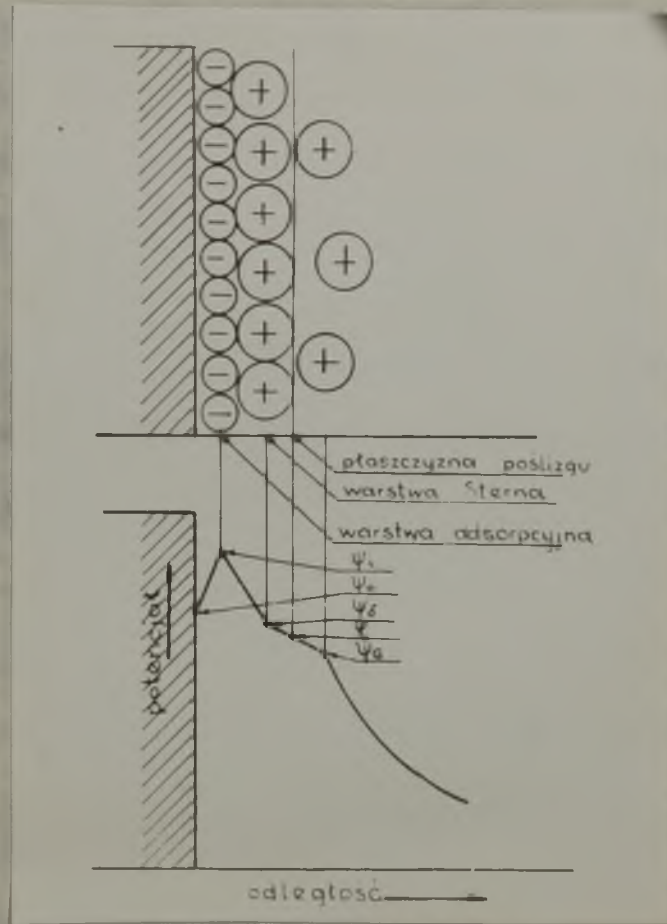
Biorąc pod uwagę, że zarówno aniony jak i kationy mogą adsorbować na powierzchni nie tylko dzięki siłom elektrostatycznym, należy podkreślić, że aniony nieorganiczne ulegają w znacznym stopniu hydratacji niż kationy. Dlatego, według Grahama'a, oddziaływania typu van der Waalsa lub chemiczne są znacznie silniejsze w przypadku pozbawionych warstwy hydratacyjnej anionów, które mogą być adsorbowane nawet na powierzchni o ujemnym ładunku elektrycznym.

Skutkiem tego warstwa adsorpcyjna Sterna rozpada się na dwie części:

- względnie cienką warstwę powierzchniową / o różnym stopniu pokrycia /silnie adsorbowanych anionów, których środki ładunków leżą w odległości x_1 od powierzchni /wewnętrzna warstwa Helmholtza
- warstwę Sterna utworzoną przez zhydratowane przeciwny /zewewnętrzna warstwa Helmholtza/, których środki ładunków leżą w odległości δ od powierzchni, i których stężenie jest określone

przez teorię Sterna /równanie 13/, Do odległości x większych od δ stosuje się model Gouy'a - Chapmana.

Model Grahame'a jest przedstawiony schematycznie na rys. 3.



rys.3

Jest oczywiste, że w tak przyjętym modelu warstwy podwójnej część dyfuzyjna rozpoczyna się w odległości x_G od powierzchni ciała stałego większej od δ .

znacząc efektywną średnicę anionu jako d_a , kationu - d_k , dla ujemnego ψ_0 otrzymamy:

$$x_G = \delta + d_k$$

$$x_1 = \frac{d_a}{2} \quad ; \quad \delta = d_a + \frac{d_k}{2}$$

$$x_p = d_a + d_k \quad ; \quad x_G = d_a + \frac{3}{2} d_k$$

gdzie x_p jest odległością płaszczyzny poólizgu od powierzchni ciała stałego.

Ponieważ przedstawiony model warstwy podwójnej pozwala zlokalizować położenie płaszczyzny poólizgu, można na jego podstawie wyprowadzić zależności dotyczące zeta potencjału. Należy również podkreślić, że model ten wymaga istnienia energii aktywności ^{adsorpcji} chemicznej jonów na powierzchni posiadającej ładunek tego samego znaku.

Z innych prób modyfikacji modelu warstwy podwójnej na uwagę zasługują prace Bolta [6], uwzględniające wzajemną zależność stałej dielektrycznej i potencjału.

2. Wyznaczenie zeta potencjału.

2.1. Krytyczny przegląd stosowanych metod pomiarowych.

Wszystkie metody pomiaru zeta potencjału oparte są o zjawiska wynikające z istnienia różnicy potencjałów lub ciśnień w badanym układzie. I tak na przykład, mierząc szybkość poruszania się cząstek koloidalnych w polu elektrycznym można z odpowiednich równań wyliczać potencjał elektrokinetyczny /elektroforeza/. Jeżeli faza stała jest nieruchoma, wielkością stanowiącą podstawę wyznaczania zeta potencjału jest natężenie przepływu cieczy /elektroosmoza, potencjał przepływu/. Jeżeli nieruchome są zarówno faza stała i cieka, wówczas do określenia zeta stosuje się wytworzoną w układzie pomiarowym różnicę ciśnień

/ciśnienie elektroosmotyczne/.

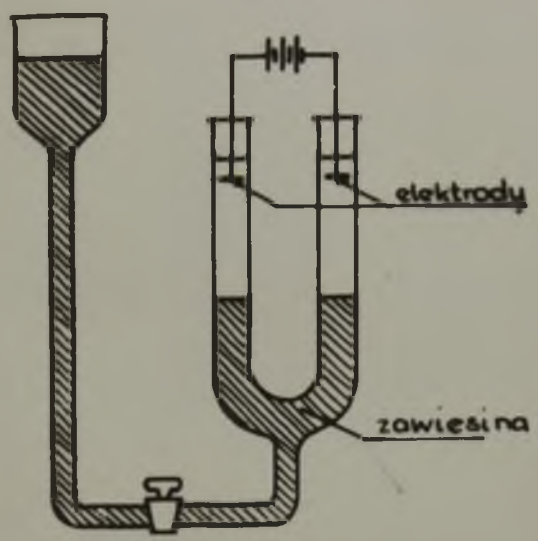
Zestawienia obciążenie klasycznych metod wyznaczania potencjału elektrokinetycznego dokonano w tabelicy 1.

Tablica 1.

Nazwa metody		Wielkość mierzona	Faza ruchoma
elektroforeza	ruchliwość elektroforetyczna	szybkość poruszenia się cząstek zawiesiny	cząstki zawiesiny
	mikroelektroforeza		
	elektroforetyczne liczby przenoszenia		
potencjał przepływu		różnica potencjałów	ciecz
potencjał sedymentacyjny			faza stała
elektro-osmoza		ciśnienie	-
		natężenie przepływu	ciecz

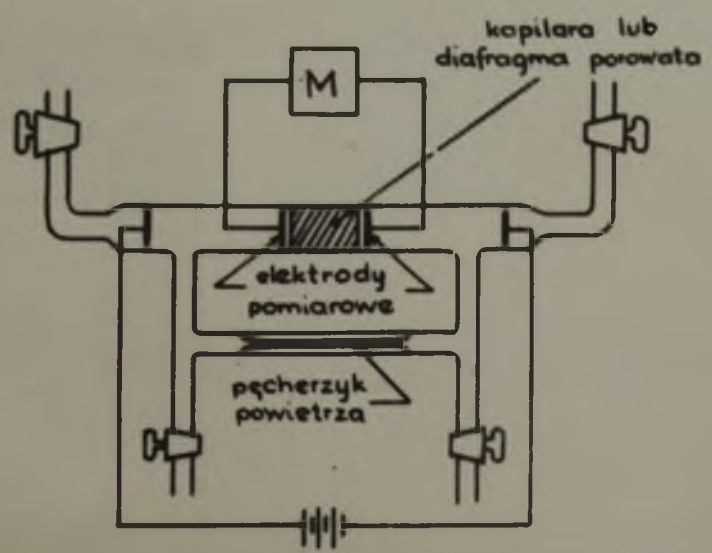
Schematy ideowe aparatów pomiarowych przedstawiono na rysunkach 4, 5, 6, 17.

Elektroforeza



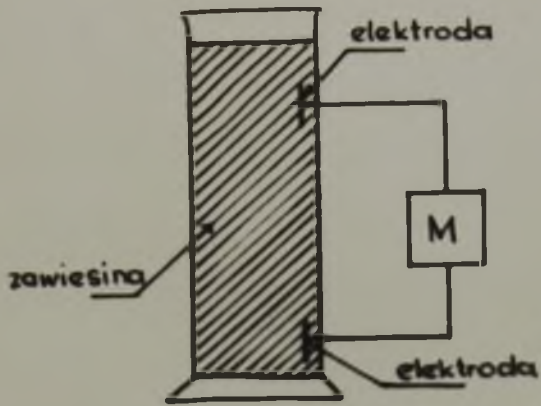
Rys. 4

Elektroosmoza



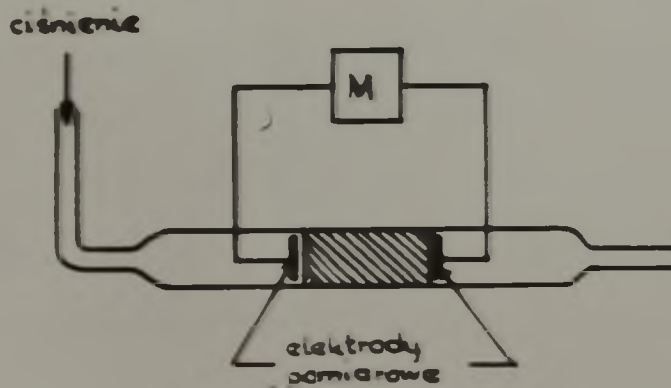
Rys. 5

Potencjał sedymentacyjny



Rys.6

Potencjał przepływu



Rys.7

Obszernej dyskusję zagadnienia wyznaczenia zeta potencjału różnymi metodami można znaleźć w podręcznikach Butlera [10], Lewisa [48] oraz w pracy Monaghans, White'a i Urbana [51].

Analityczne ujęcia zjawisk elektrokinetycznych, prowadzące do równań pozwalających obliczać zeta potencjał, oparte są o szereg uproszczeń. Należy je więc traktować jako pierwsze przybliżenie i podchodzić do nich z dużą ostrożnością.

W praktyce, najprościej jest zachować warunki laminarności przepływu cieczy. Pewne niedokładności mogą wystąpić jedynie w przypadku pomiarów potencjału przepływu pod wysokimi ciśnieniami.

Bardzo istotnym problemem w pomiarach elektroosmozy i potencjału przepływu jest przewodnictwo elektryczne układu pomiarowego ze względu na występowanie zjawiska przewodzenia powierzchniowego. Podstawowe znaczenie przewodnictwa powierzchniowego w pomiarach elektrokinetycznych podkreślali w swych pracach Szoluchowski [33], Urban i White oraz współpracownicy [81, 83 - 85], Rutgers i współpracownicy [60, 61] i inni [4, 7, 8, 17, 58]. Również występowanie maksimów na krzywych zależności zeta od stężenia elektrolitu przypisywane jest przewodnictwu powierzchniowemu [60, 4]. Szereg badaczy modyfikowało metody pomiarowe celem uzyskania poprawnych wartości zeta potencjału. I tak, Bikerman [5] powołując się na prace Fairbrothera i Balkina [16] oraz na wcześniejsze prace Kamakari, zaleca wprowadzenie poprawek na dodatkowe przewodnictwo powierzchniowe warstw cieczy stykających się z fazą stałą. Poprawki te można jednak stosować tylko w przypadku jednorodnych kapilar.

W przypadku niejednorodnych kapilar, zeta potencjału można obliczyć z użyciem

Rutgers [61] dokonywał pomiarów potencjału przepływu przy użyciu dwóch kapilar o różnych promieniach i wyliczał dla nich odpowiednie wartości potencjału elektrokinetycznego ζ' i ζ'' . Następnie wyznaczał rzeczywisty potencjał elektrokinetyczny z zależności dotyczącej mierzonych wielkości zeta i promieni kapilar r' i r'' :

$$\zeta = \frac{\zeta' \zeta'' \frac{1/r' - 1/r''}{\zeta'/r' - \zeta''/r''}}$$

Sposób wyznaczania przewodnictwa elektrycznego w pomiarach potencjału przepływu przy użyciu pojedynczych kapilar została dokładnie rozwiązana przez Sokalskiego [67]. Zastosował on metodę ładowania kondensatora elektrycznego do oznaczenia wypadkowej oporności układu pomiarowego. Do tej pory nie opracowano zagadnienia wpływu przewodnictwa powierzchniowego w przypadku diafragm porowatych.

Dokładne wartości zeta potencjału w eksperymentach z diafragmą porowatą uzyskuje się tylko wówczas, gdy można zaniedbać przewodnictwo powierzchniowe.

Równanie wyrażające zależność ruchliwości elektroforetycznej od wielkości zeta potencjału wyprowadzono w oparciu o założenie, że przewodnictwo ^{powierzchniowe} ~~zewnętrzne~~ nie zakłóca zewnętrznego pola elektrycznego /efekt relaksacyjny/ oraz pomijając grubość warstwy podwójnej w porównaniu z rozmiarami cząstek zawiesiny. Uproszczenia te nie zawsze są słuszne. Wyznaczenie wielkości efektu relaksacyjnego, przedstawiające trudny problem matematyczny i teoretyczny, nie jest do tej pory zadowalająco rozwiązane. Z rozważań Overbeeka wynika, że efekt ten jest niewielki jedynie w przypadku elektrolitów jednowartościowych przy stosunku promienia cząstki do grubości warstwy podwójnej większym od 10^2 .

Henry [32, 33] wprowadza do równania elektroforezy poprawkę f_H , będącą funkcją stosunku promienia cząstki zawiesziny do grubości warstwy podwójnej:

$$v_E = f_H \left(\frac{DE\xi}{4\pi\eta} \right) \quad /18/$$

gdzie v_E jest ruchliwością elektroforetyczną, a E -gradientem potencjału. Równanie 18 stosuje się jednak tylko do cząstek kulistych i cylindrycznych oraz dla $\xi \leq 25$ mV. Wartość f_H dla cząstek kulistych zmienia się od 2/3 do 1.

Powinno być we wszystkich ilościowych opracowaniach zjawisk elektrokinetycznych traktuje się granicę fazy jako powierzchnię płaską. Założenie to jest w większości zagadnień praktycznych dopuszczalne i nie pociąga za sobą większych błędów. Tym niemniej w pomiarach ruchliwości elektroforetycznej zawiesin koloidalnych koniecznym jest uwzględnienie krzywizny podwójnej warstwy elektrycznej. Również w elektroosmotycznych pomiarach zeta potencjału pomija się grubość warstwy podwójnej w porównaniu z rozmiarami por diafragmy. Okazuje się jednak, że struktura kapilarnie diafragmy pomiarowej ma decydujący wpływ na uzyskiwane efekty elektrokinetyczne. Zagadnienie powyższe było przedmiotem studiów doświadczalnych i teoretycznych Bokalskiego i Dziewiczkiego [70, 71] . Poprawna interpretacja wyników pomiarowych dla układów mikrooporowatych wymaga znajomości analitycznego wyrażenia potencjału warstwy podwójnej jako funkcji odległości od granicy fazy.

Badania odnoszące się do wyznaczania zeta potencjału w oparciu o efekt Dorna i ruchliwość elektroforetyczną zawiesin budzą ponadto zastrzeżenia ze względu na efekt elektrowiskozyjny.

Planaszyana poaligau przebiega bowiem w obszarze mniejszej lub więcej gwałtownych zmian lepkości cieczy, wynikających z wyso-
kiej koncentracji jonów o tym samym ładunku w warstwie podwójnej,
a jak wiadomo, do tej pory nie znaleziono ilościowego powiązania
między lepkością a zeta potencjałem [29].

Stosunkowo najmniej zarzutów wysuwa się pod adresem wyzna-
czenia potencjału elektrokinetycznego w oparciu o pomiar po-
tencjału przepływu lub prądu przepływu [89], zaś metody te są
na ogół uważane za najbardziej dokładne i racjonalne [26].
Należy podkreślić, że obydwie wyżej wymienione metody były wielo-
krotnie modyfikowane w kierunku ich udoskonalenia; tym niemniej
jednak, pomiar potencjału przepływu wydaje się posiadać prze-
wagę nad pomiarem prądu przepływu ze względu na dwa istotne
momenty:

- metoda pomiaru potencjału przepływu, jako jedyna, posiada kryterium osiągnięcia równowagi elektrokinetycznej w badanym układzie /możliwość śledzenia zmian potencjału w czasie/;
- zarówno metodyką jak i aparaturę do wyznaczenia potencjału przepływu cechuje duża prostota.

Uwzględniając zalety i wady obecnie stosowanych metod pomia-
rowych zeta potencjału, zdecydowano w niniejszej pracy wyzna-
czać potencjał elektrokinetyczny metodą pomiarów potencjału
przepływu, opracowaną przez Sokalskiego [68]. Szczegółowy
opis zastosowanej metodyki badań przedstawiono w części doświad-
czalnej.

2.2. Teoria potencjału przepływu.

Potencjał przepływu E_p jest to różnica potencjałów powstająca na końcach kapilary lub diafragmy porowatej wskutek przetłoczenia przez nią cieczy pod wpływem ciśnienia P . Zależność między E_p, P i zeta potencjałem można wyprowadzić dla laminarnego przepływu przez kapilarę o przekroju kołowym, którego średnica jest znacznie większa od grubości warstwy podwójnej.

Liniowa szybkość przepływu cieczy w warstwie podwójnej nie jest wielkością stałą zmienia się ona od zera w płaszczyźnie pobliżu do maksimum w osi kapilary. Szybkość cieczy v_x w odległości x od płaszczyzny pobliżu można wyrazić równaniem:

$$v_x = \frac{P/2rx - x^2/4\eta L}{4\eta L} \quad /19/$$

gdzie r jest promieniem kapilary, zaś L -jej długością.

Objętość cieczy przepływająca w jednostce czasu wyniesie zatem

$$dV = 2\pi /r - x/ v_x dx = \frac{2\pi P}{4\eta L} /2rx - x^2/ /r - x/ dx$$

Wielkość unieszonego w jednostce czasu ładunku elektrycznego /prąd przepływu/ przedstawia zależność:

$$I = \int_0^R \rho dV \quad /20/$$

Podstawiając równanie 3 i równanie 12 do równania 20, oraz zakładając, że x można pominąć w porównaniu z r otrzymamy:

$$I = \frac{\pi R^2}{4\eta L} \int_0^R x \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \quad /21/$$

Jeżeli równanie 21 scałkujemy przez części, przyjmując warunki brzegowe tak, że dla $x = 0$, $\psi = \xi$; i dla $x = r$

$\psi = 0$, $\frac{d\psi}{dx} = 0$ wówczas:

$$I = \frac{PDr^2}{4\eta L} \xi \tag{22}$$

W warunkach ustalonego przepływu cieczy prąd przepływu równoważony jest przez tzw. prąd wsteczny. Przyjmując, że stosuje się on do prawa Ohma otrzymamy:

$$I = \frac{E_D}{W} \tag{23}$$

gdzie W jest opornością elektryczną słupka cieczy między elektrodami pomiarowymi.

Podstawiając równanie 23 do równania 22

$$E_D = \frac{PDr^2 W}{4\eta L} \xi \tag{24}$$

Równanie 22 i 24 stanowią podstawowe zależności w zagadnieniach wyznaczania zeta potencjału w oparciu o pomiar potencjału przepływu lub prądu przepływu.

II. Badania własne

1. Część doświadczalna

1.1. Preparatyka czystego NiO

Substancją podstawową służącą do otrzymywania czystego NiO był zasadowy węgiel nikielowy otrzymywany w sposób gwarantujący jego wysoką czystość [63]. Produktami wyjściowymi były: $\text{Ni}/\text{NO}_3/2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ czda produkcji P.O.Ch. oraz kwaśny węgiel miedzi produkcji P.O.Ch.

Rostwór wodny azotanu nikielowego sadawano 10 %-owym nadmiarem stałego NH_4HCO_3 . Otrzymany osad po dekantacji i kilkakrotnym przemyciu aż do zaniku reakcji na jony NO_3^- odsączono i suszono w temperaturze 110°C przez 5 godzin.

Otrzymany w ten sposób zasadowy węgiel niklu prażono w temperaturze 900°C w przeciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu, próbkę tlenku nikielowego rozcierano w moździerzu porcelanowym i przesiewano przez sito o średnicy oczek $0,0175$ cm.

1.2. Otrzymywanie próbek dotowanych

Przez dodawanie domieszek obcych atomów /litu i żelaza/, zastępujących atomy NiO w sieci krystalicznej, uzyskiwano zwiększenie charakteru nadmiarowego, bądź niedomiarowego NiO jako półprzewodnika. Warunkiem możliwości zastąpienia atomu metalu przez atom domieszki są, oczywiście, zbliżone rozmiary atomowe i jonowe obu metali.

A. Próbki NiO dotowane litem otrzymywano w następujący sposób:

Sprowadzono zasadowy węgiel nikielowy, strącając go z roztworu azotanu nikielowego czda przy pomocy kwaśnego węgla miedziowego.

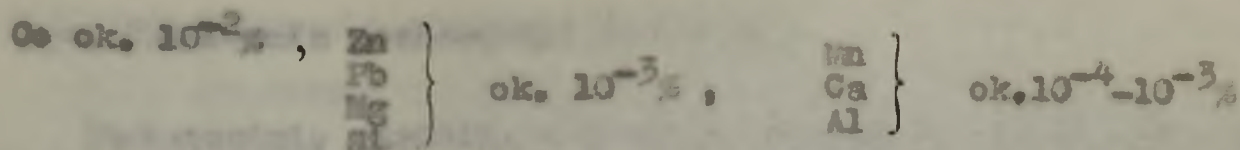
po przemyciu i odsączeniu oraz wysuszeniu oznaczano zawartość NiO w otrzymanym zasadowym węglanie. Określoną naważkę zasadowego węgla nikielowego zadawano odpowiednią ilością roztworu węgla litu, zawierającego 10,0 g Li_2CO_3 w litrze. Mieszaninę suszono przy ciągłym mieszaniu, po czym węglany rozkładano w atmosferze powietrza w temperaturze 1000°C celem zapewnienia przeniknięcia Li do wnętrza sieci [3], prażąc je przez 2 godziny. Tak otrzymane próbki ochłodzono, po czym rozdrabniano i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,0175 cm.

B. Próbki NiO dotowane żelazem otrzymywano w sposób następujący:

Przygotowywano mieszaninę roztworów azotanów nikielowego i żelazowego, rozpuszczając sole czysta produkcji POCh w wodzie. Ilości $\text{Ni}/\text{NO}_3/2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}/\text{NO}_3/3/2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, jakie powinny być użyte, by otrzymać NiO o żądanej zawartości domieszki, obliczano zakładając całkowite strącenie jonów metali z roztworu. Strącenie /równoczesne/ wodorotlenków przeprowadzano przy pomocy wodorotlenku amonu. Otrzymany osad odsączono i po przemyciu suszono w temp. około 100°C , po czym prażono w temp. 1000°C w piecu elektrycznym przez 2 godziny. Po ochłodzeniu próbkę rozdrabniano i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,0175 cm.

1.3. Wyniki analiz próbek substancji

Czysty NiO poddano jakościowej analizie spektrograficznej celem zorientowania się w przybliżonej zawartości zanieczyszczeń. Analizę wykonano w I.Ch.N. w Gliwicach na spektrografie G-24 w łuku prądu zmiennego, otrzymując następujące wyniki:



Próbki dotowane poddano analizie ilościowej celem określenia zawartości domieszki. Umaczenie zawartości litu wykonano metodą fotometrii płomieniowej, stosując płomień acetylenowo-powietrzny. Zawartość żelaza określono metodą wagową, oddzielając je od niklu według metody podanej w "Analizie ilościowej i Technicznej" Strużyńskiego [76].

Poniżej przedstawiono otrzymane wyniki. Zawartość domieszki wyrażone w procentach atomowych, określających ile procent kationów w idealnej sieci krystalicznej czystego NiO zostało zastąpione atomami domieszki. Cyfry 1,2,3,4 po lewej stronie oznaczają oczekiwany procent atomowy domieszki, po prawej zaś podano rzeczywisty procent atomowy domieszki otrzymany na podstawie analizy.

NiO dotowany Li		NiO dotowany Fe	
1	0,94	1	1,06
2	1,92	2	2,13
3	2,91	3	3,10
4	3,82	4	3,96

Celem zachowania przejrzystości w dalszej części pracy podano wartości 1,2,3 i 4 % at. zamiast wartości rzeczywistych ujętych powyżej, oczywiście w tych tylko wypadkach, w których podanie dokładnej zawartości domieszki nie jest istotne.

2.4. Oznaczenia powierzchni właściwej

Powierzchnię właściwą preparatów oznaczano metodą BET stosując adsorpcję CO_2 w temperaturze mieszaniny metanol + suchy lód. Przed adsorpcją próbkę odgazowywano przy ciśnieniu 10^{-5} mm Hg w temperaturze $150^\circ C$ przez 3 godz.

Uzyskane wyniki zestawiono w poniższej tabelicy:

preparat	NiO cz.	NiO+1%Fe	NiO+2%Fe	NiO+3%Fe
pow.wł.n ² /g	5,0	1,9	1,8	1,8
preparat	NiO+1%Li	NiO+2%Li	NiO+3%Li	NiO+4%Li
pow.wł.n ² /g	1,7	1,4	1,3	1,3

Wyniki te sugerują, że wbudowanie domieszki do sieci NiO powoduje obniżenie powierzchni właściwej. Pokrywa się to z obserwacjami Kejers [37] oraz Dry i Stone'a [16]. Autorzy ci stwierdzili, że powierzchnia właściwa tlenku niklu maleje wskutek wprowadzenia litu.

Zmiany powierzchni właściwej w przypadku próbek dotowanych z jakimś inny do czynienia są niewielkie /w granicach błędu doświadczalnego/. Dla uzyskania więc obrazu zmian pozostałych właściwości fizykochemicznych tych próbek można prowadzić dyskusję zakładając, że ich powierzchnia jest stała.

2.4. Wpływ domieszki na właściwości

Wpływ domieszki na właściwości fizykochemiczne tlenku niklu zależy od rodzaju i ilości domieszki. W przypadku tlenku litu [37, 38] obserwuje się zmniejszenie powierzchni właściwej. Jako rezultat obserwacji można stwierdzić, że

1.5. Przygotowanie wody i roztworów.

Woda, stosowana w badaniach, przygotowywano z wody destylowanej, otrzymanej w wielkolaboratoryjnej aparaturze destylacyjnej wykonanej ze stali nierdzewnej. Wodę tę poddawano dwukrotnej redestylacji z nacyną ze szkła Jena G20. Odbieralnikiem były butle szklane pokryte wewnątrz warstwą specjalnie oczyszczonej parafiny. Celem usunięcia z wody rozpuszczonego CO_2 przedmuchiwano ją następnie azotem. Azot, służący do przedmuchiwania, oczyszczano przepuszczając go przez szereg płuczek wypełnionych kolejno: kwasem siarkowym, wapnem sodowym, węglem aktywnym oraz watą. Przedmuchiwanie azotem prowadzono przez trzy do czterech dni, stosując szybkość przepływu 1-2 banki azotu na sekundę. Otrzymana w ten sposób woda posiadała przewodnictwo właściwe od 1,0 do $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Woda o wyższej czystości, przechowywane w butlach wyparafinowanych i odcięta od powietrza systemem płuczek jak przy oczyszczeniu azotu, nie zmienia swego przewodnictwa w ciągu około dwóch miesięcy [54] .

Roztwory wodne NaOH , stosowane w badaniach, sporządzano przez rozcieńczenie roztworu 0,01 molowego, otrzymanego w kolbie miarowej ze szkła jenańskiego G20 przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości NaOH czysta produkcji POCh w wodzie przygotowanej w sposób opisany powyżej.

1.6. Badanie aktywności katalitycznej

Aktywność dowolnego katalizatora w odniesieniu do danej reakcji bada się często w oparciu o pomiary aktywności w reakcjach testowych [14, 41] prowadzonych w fazie ciekłej lub gazowej. Jako reakcje testowe stosuje się katalityczne utlenia-

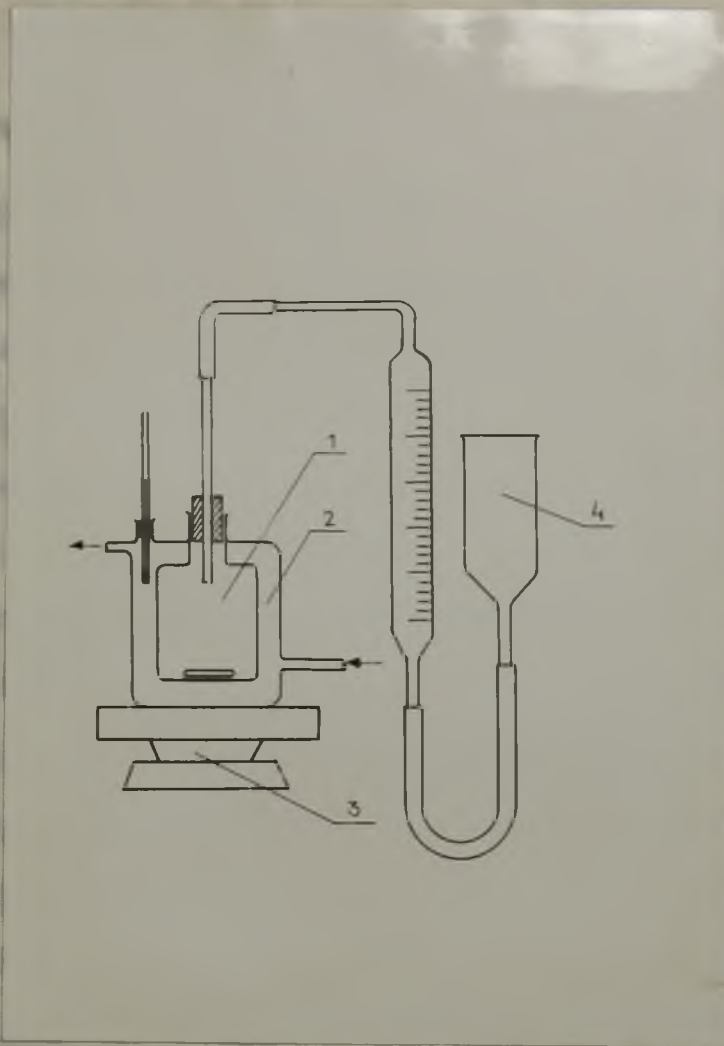
nie indygokarminu, rozkład nadtlenku wodoru, utlenianie benzyny i inne. Testowy sposób oceny aktywności wydaje się szczególnie przydatny w badaniach podstawowych nad katalizatorami z uwagi na osiągnięto korzyści teoretyczne [27, 40] .

Aktywność katalityczną czystego i dotowanych tlenków niklu badano, śledząc kinetykę rozkładu 1,0 %-owego roztworu nadtlenku wodoru w temperaturze 20°C. Pomiarę kinetyczne oparto o wyznaczenie objętości wydzielonego tlenu w funkcji czasu.

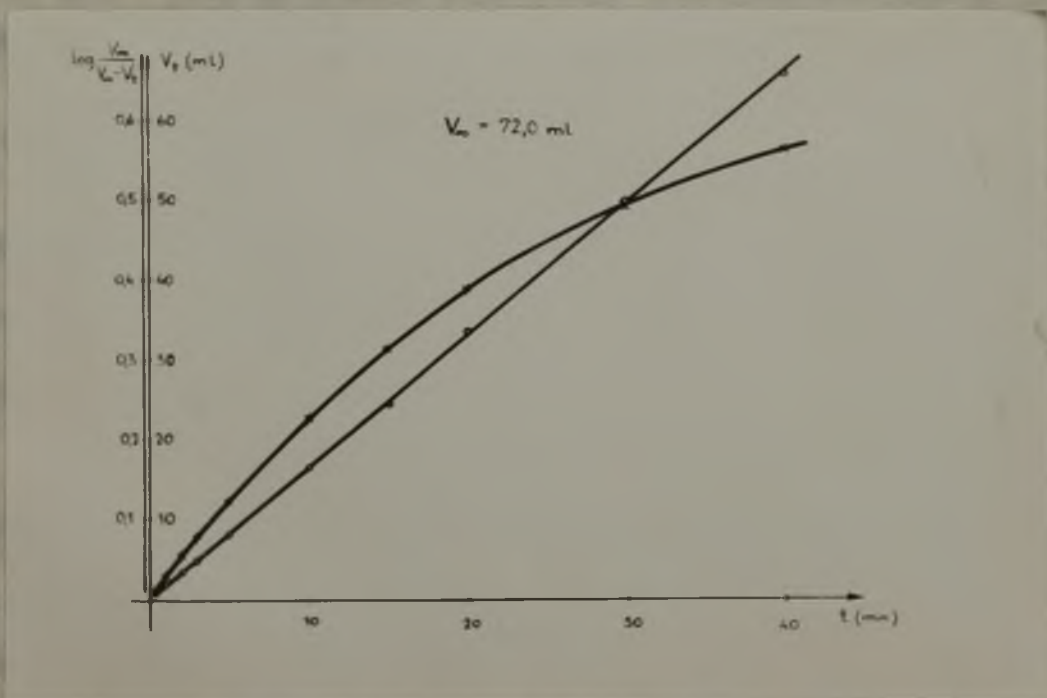
Aparatura do pomiarów kinetyki katalitycznego rozkładu H_2O_2 której schemat przedstawiono na rysunku 8, składała się z reaktora 1 stożkowego płaszczyzną wodnym 2, podłączonym do ultratermostatu. Do reaktora wprowadzono każdorazowo 20 ml roztworu wodnego H_2O_2 i 0,5 g tlenku niklu. Zawartość reaktora energicznie mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego 3. Wydzielający się tlen zbierano w burecie gazowej, połączonej z naczynkiem poziomowym wyrównawczym 4.

Na rysunku 9 przedstawiono przykładowo wyniki uzyskane dla czystego NiO w postaci zależności $V_t = f/t$ oraz $\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = f/t$, gdzie V_t jest objętością tlenu po sakwaczeniu rozkładu nadtlenku wodoru. Za V_∞ przyjmowano objętość tlenu odczytaną po 24 godzinach od momentu rozpoczęcia pomiaru.

Jak wynika z rysunku 9, rozkład H_2O_2 w obecności tlenków niklu przebiega według równania kinetycznego pierwszego rzędu. Na podstawie opisanych wyżej pomiarów obliczono stałe szybkości reakcji katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru. Wartości stałej k przyjęto jako miarę aktywności katalitycznej badanych substancji.



Rys. 8



Rys. 9

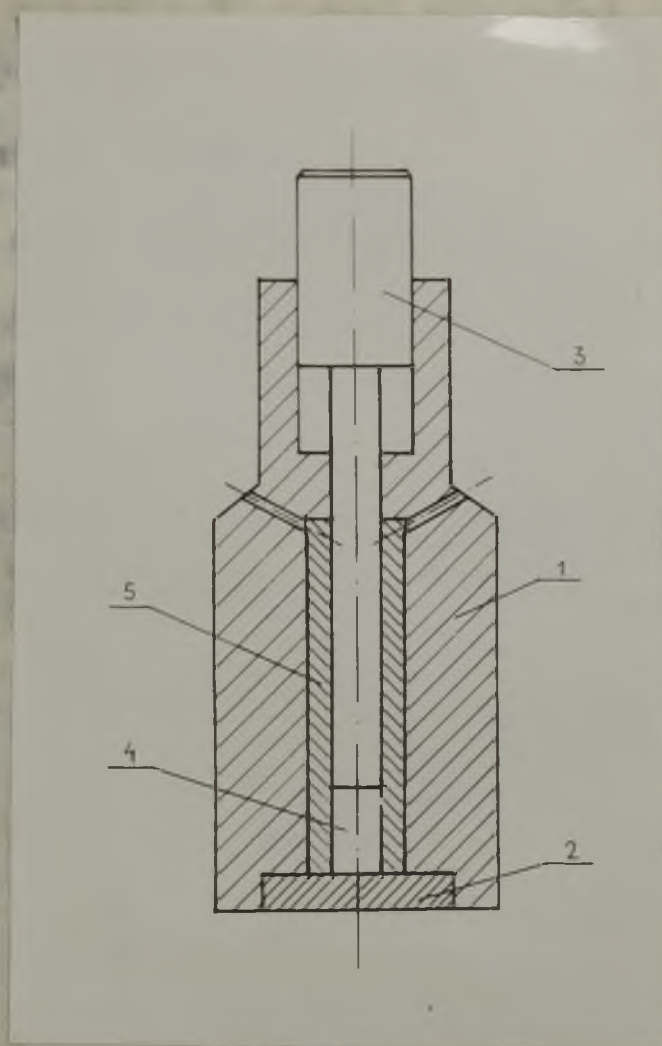
1.7. Sporządzanie kapilar

Kapilary do badań elektrokinetycznych metodą pomiarów potencjału przepływu wykonano z czystego i dotowanego tlenków niklu drogą stłaczenia, spiekania, a następnie przewiercenia otrzymanych kształtek cylindrycznych.

Ponieważ substancje, będące w niniejszej pracy tworzywem do wykonania kapilar, w warunkach normalnych są proskami, należało pokonać szereg trudności występujących przy sporządzaniu kapilar. Znany sposób tłoczenia, a następnie wytłoczenia tłocznikiem gotowej kształtki z matrycy zawodzi w przypadku wymienionych wyżej tworzyw ze względu na bardzo duży współczynnik tarcia między kształtką a ścianą matrycy, przy stosunkowo małej wytrzymałości mechanicznej kształtki. Na skutek tych właściwości tworzywa, kształtka ulega rozkruszeniu przy wytłoczeniu jej z matrycy. Ponieważ kształtki miały być używane do pomiarów właściwości fizyko-chemicznych, nie można było zastosować dodatków zwiększających ich wytrzymałość mechaniczną, bądź ułatwiających poślizg w matrycy.

Po wielu próbach opracowano i opatentowano [74] urządzenie i sposób tłoczenia kształtek służących do wykonania kapilar. Proszki tlenków niklu tłoczono w urządzeniu, którego ściana wewnętrzna scopatrzona była w wykładzinę ze stopu metalicznego topiącego się w niskiej temperaturze np. stopu Wooda.

Urządzenie, schematycznie przedstawione na rysunku 10 stanowi stalowa matryca 1 zamknięta od dołu krążkiem 2 oraz tłocznik 3. Średnica wytłoczenia osłowego matrycy w części stanowiącej komorę 4, w której odbywa się tłoczenie i której odpowiada cięśca oszczęd tłoczniaka, jest większa niż średnica tej części tłoczniaka, wobec czego między wewnętrzną ścianą



Rys. 10

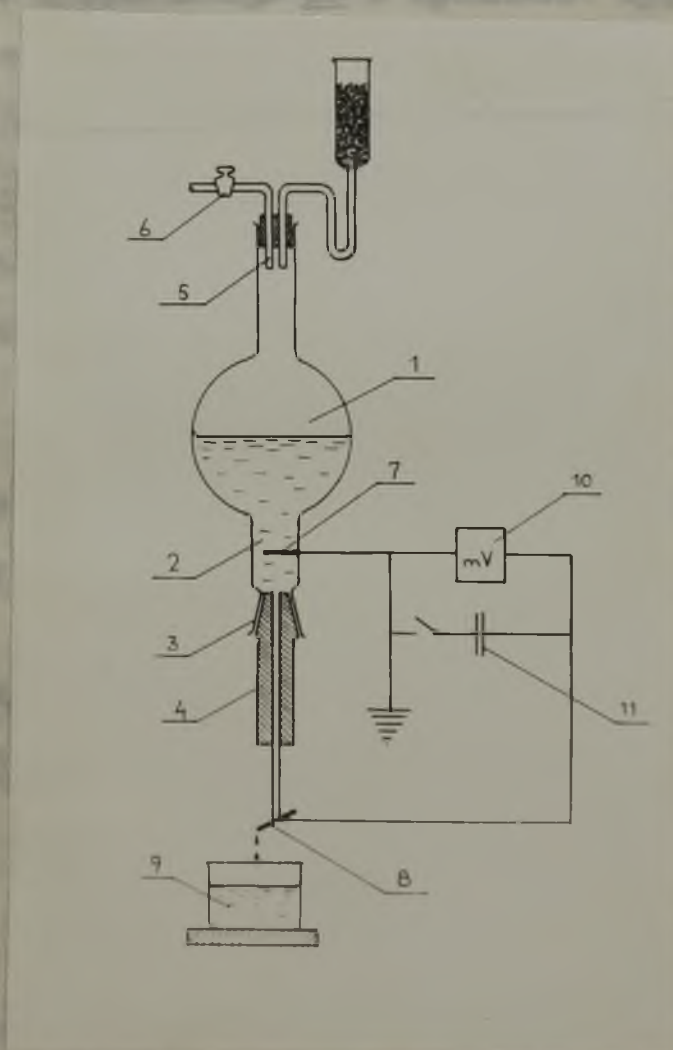
matrycy, a tłocznikiem posiada przestrzeń pierścieniową, w której po wypełnieniu kawatą topliwym stopem powstaje wykładzina 5.

Po ukończeniu tłoczenia nie wytłaczano wykonanej kawatki, lecz ogrzewano matrycę do wytopienia wykładziny w celu uwolnienia kawatki. Otrzymaną kawatkę, dla polepszenia własności mechanicznych, spiekano w temperaturze 500°C przez 3 godziny, a następnie przewiercano wiertłem o średnicy $0,5\text{ mm}$. Średnicę przewodu kapilary wyznaczano metodą pomiaru masy szupka rtęci wychodzącej całą długość kapilary.

1.8. Pomiar potencjałów elektrokinetycznych

1.8.1. Aparatura pomiarowa

Do badań elektrokinetycznych zastosowano metodę pomiarów potencjałów przepływu opartą o wolną strugę cieczy, opracowaną przez Malarskiego i Gostkowskiego [50], a zmodyfikowaną przez Sokalskiego [68]. Aparatura pomiarowa stosowana w niniejszej pracy opisana jest w pracach Sokalskiego i współpracowników [54, 67-69]. Jej schemat przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11

Aparatura składa się ze zbiornika 1 ze szkła jenańskiego G20, którego rurka odpływowa 2 zakończona była szlifem 3. U wylotu tej rurki osadzone kapilary 4. Inną część zbiornika 1 zamknięto szczelnie korkiem gumowym, zaopatrzonym w absorber

wypełnionym wapnem sadowniczym dla odciążenia od zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu atmosferycznym /głównie CO₂/. Ciecz badaną prowadzono do naczynia rurką 5 i regulowano jej dopływ kurkiem 6, utrzymując stały jej poziom w zbiorniku. W rurce odpływowej wlotowana była elektroda 7 w postaci drutu platynowego. Struga cieczy wypływająca z kapilary uderzała w elektrodę platynową 8 i z niej kroplami spływała do naczynia 9 ustawionego na płycie parafinowej. Potencjał przepływu mierzono za pomocą elektrometru dynamicznego 10 o oporności wyjściowej 10¹⁵ om. Równoległe do elektrometru włączono baterię kondensatorów 11, co umożliwiało bezpośredni pomiar oporności elektrycznej układu kapilara - ciecz metodą ładowania kondensatora.

W doświadczeniach stosowano elektrody platynowe 7 i 8, których potencjały w badanych roztworze nie różniły się więcej niż o 5 mV.

1.8.2. Metodyka oznaczania oporności elektrycznej układu pomiarowego.

Wynikający z równań Helmholtza i Poiseuille'a potencjał elektrokinetyczny wyraża się równaniem:

$$\xi = \frac{4\eta L E_p}{P r^2 W} \quad (25)$$

gdzie ξ oznacza potencjał elektrokinetyczny, η - współczynnik lepkości cieczy, L - długość kapilary, E_p - potencjał przepływu, P - ciśnienie tłoczące ciecz przez kapilarę, D - stałą dielektryczną, r - promień kapilary, W - opór elektryczny układu kapilara - ciecz.

W przypadku kapilar o przekroju kołowym, wykonanych z materia-

łów nieprzewodzących, opór elektryczny W można utożsamiać z oporem słupka cieczy wypełniającej przewód kapilarny:

$$W = \frac{L}{r^2 \pi \kappa} \quad /26/$$

gdzie κ oznacza przewodnictwo właściwe cieczy. Zatem:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta E_D \kappa}{FD} \quad /27/$$

Wszystkie wielkości, ze wyjątkiem κ i W , występujące po prawej stronie znaku równości w równaniach 25 i 27 łatwo jest określić ilościowo. Większość badaczy za κ przyjmuje przewodnictwo właściwe cieczy wchodzącej lub wychodzącej z kapilary. Stosując tę metodę Clark [12], Krzyż [42] i van der Willigen [43], Lachs i Biezyk [46] otrzymywali wyniki nieporównywalne i niepowtarzalne. Pomiar tego rodzaju nie mogą więc być uważane za dokładne. Błędy te wynikają z zaniedbania faktu, że przewodnictwo cieczy wypełniającej kapilarę lub system kapilar jest większe od przewodnictwa równoważnej objętości cieczy. Zjawisko powyższe jest rezultatem istnienia przewodnictwa powierzchniowego związanego z obecnością nadmiar jonów w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz kapilara-ciecz.

W nowszej literaturze [26, 90] za κ przyjmuje się sumę przewodnictwa właściwego objętościowego κ_v i powierzchniowego

$$\kappa_s \quad \kappa = \kappa_v + \kappa_s \quad /28/$$

Skorygowana wartość potencjału elektrokinetycznego ζ^o wyrazi się zatem równaniem:

$$\xi^{\circ} = \frac{4 \pi \eta E_p}{FD} / \kappa_v + \kappa_s / \quad /29/$$

Z równań 27 i 29 wynika prosta zależność matematyczna między wielkością seta potencjału mierzona w oparciu o przewodnictwo objętościowe cieczy, a rzeczywistą /skorygowaną/ wartością ξ° :

$$\xi^{\circ} = \alpha \xi \quad /30/$$

gdzie α jest współczynnikiem efektywności układu kapilarnego:

$$\alpha = \frac{\kappa_v + \kappa_s}{\kappa_v} \quad /31/$$

Metodykę pomiarów wypadkowej oporności elektrycznej układów kapilara - ciecz opracował Sokalski [67]. Metoda ta, opisana w szeregu prac [67, 72, 73] polega na ładowaniu kondensatora elektrycznego o pojemności C prądem przepływu. Prawo ładowania kondensatora w tym przypadku można wyrazić równaniem:

$$\frac{E_{max}}{E_{max} - E} = \exp \left/ \frac{t}{CR} \right/ \quad /32/$$

gdzie E_{max} oznacza napięcie na okładkach kondensatora po czasie nieskończenie długim /potencjał przepływu/, E - napięcie na okładkach po czasie t od momentu rozpoczęcia ładowania, a C - pojemność kondensatora.

Krzywa ładowania w układzie współrzędnych $x = t$,

$y = \log \frac{E_{max}}{(E_{max} - E)}$ okazują się więc prostymi zgodnie z równaniem:

$$y = /CR \ln 10 \sqrt{1} x \quad /33/$$

Opór elektryczny R oblicza się, wyznaczając z wykresu wartość

współczynnika kierunkowego prostej A, z poniższego wzoru, wynikającego z równania 33:

$$W = \frac{1}{AG \ln 10}$$

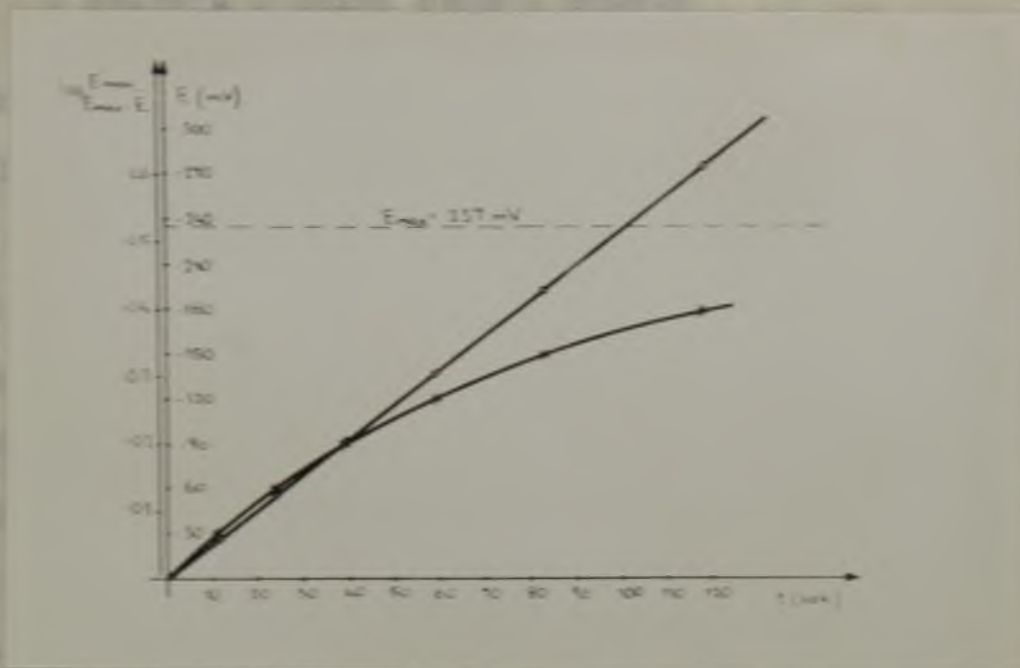
134W

Dla zobrazowania wyników w tabelicy 2 podano jeden z licznych pomiarów jako przykładowy.

Tablica 2

E /mV/	t /s/	$\frac{E_{max}}{E_{max} - E}$	$\log \frac{E_{max}}{E_{max} - E}$
30	11,7	1,145	0,059
60	24,1	1,340	0,127
90	39,5	1,613	0,207
120	58,9	2,025	0,306
150	82,7	2,73	0,436
180	117,7	4,16	0,618

Na podstawie tej tabelki sporządzono krzywą ledowania przedstawioną na rysunku 12.



Rys. 12

Wstawiając dane doświadczalne dla powyższego przykładu, tj. $C = 9,145 \cdot 10^{-8}$ F, $A = 5,16 \cdot 10^{-3}$ do wzoru 34, otrzymamy:

$$W = \frac{1}{2,303 \cdot 5,16 \cdot 10^{-3} \cdot 9,145 \cdot 10^{-8}} = 9,15 \cdot 10^8 \text{ cm}$$

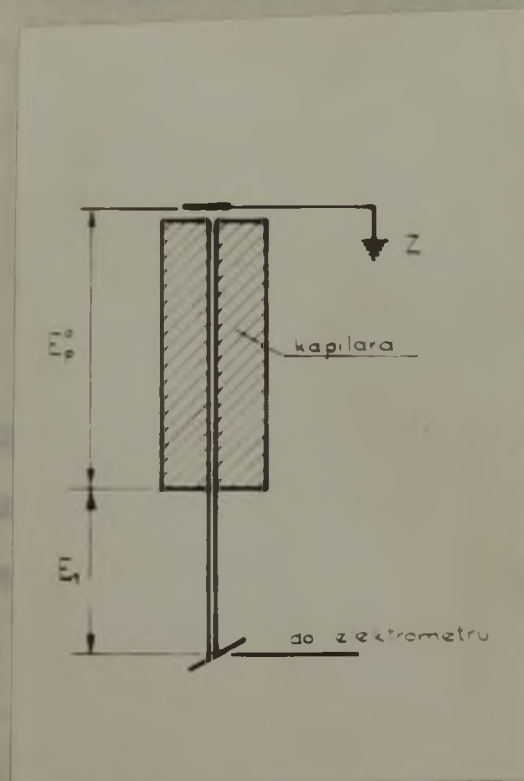
Należy podkreślić również fakt, że prostoliniowy przebieg krzywych ładowania w układzie półlogarytmicznym stanowi spras-
dzian ustalenia się równowagi elektrokinetycznej w układzie pomiarowym.

1.8.3. Analiza metody wyznaczenia potencjału przepływu w oparciu o wolną strugę cieczy

Stosowana w niniejszej pracy metoda wyznaczenia potencjału elektrokinetycznego, posiadająca szereg bardzo istotnych zalet, różni się od innych metod opartych o pomiar potencjału przepływu istnieniem wolnej strugi cieczy w układzie pomiarowym. Z uwagi na powyższe celem było przeprowadzenie analizy układu pomiarowego od strony teoretycznej. Niektóre rozważania dotyczące tego zagadnienia przedstawiono w pracy Izidorowicza i Sokalskiego [34], a w tym miejscu rozszerzono je na układy kapilarna - wolna struga elektrolitu.

Potencjał elektrokinetyczny wznacza się na podstawie pomiaru potencjału przepływu w oparciu o równanie 25 /str.37/

$$\varphi = \frac{4 \eta L}{\rho D r^2 w} E_p$$



Rys. 13

Rozpatrując schemat układu pomiarowego przedstawiony na rys. 13 należy zauważyć, że mierzony potencjał przepływu E_p

jest sumą różnicy potencjałów E_p^0 na obu końcach kapilary i różnicy potencjałów E_1 na końcach wolnej strugi cieczy:

$$E_p = E_p^0 + E_1$$

135/

Wielkość potencjału E_p^0 zdeterninowana jest rzeczywistą wartością potencjału elektrokinetycznego na granicy fazy kapilarna - ciecz.

Tak więc wartość potencjału do jakiego ładuje się podczas wykonywania doświadczeń elektroda pomiarowa zależy od dwóch rodzajów czynników. Jeden stanowić będą czynniki związane z rodzajem i własnościami badanych substancji, a drugi - czynniki określające stałą aparaturową.

Chcąc, zatem, badać wpływ własności badanej substancji na wartość potencjału elektrokinetycznego, należy czynniki drugiej grupy ustalić na jednakowym poziomie we wszystkich doświadczeniach.

Podstawiając równanie 35 do równania 25 otrzymamy:

$$\xi = \frac{4L\eta}{PDr^2 w} / E_p^0 + E_1 /$$

$$\xi = \frac{4L\eta}{PDr^2 w} E_p^0 + \frac{4L\eta}{PDr^2 w} E_1$$

136/

Jeżeli we wszystkich doświadczeniach stosuje się kapilary o jednakowej długości L i średnicy r , to samo ciśnienie P tłoczące wodę przez kapilarę, stałą długość wolnej strugi cieczy i czystą wodę o stałym elektrycznym przewodnictwie właściwym, wówczas:

$$\frac{4L\eta}{PDr^2 w} E_1 = \text{const}$$

137/

Zatem

$$\zeta = \zeta^{\circ} + \text{const} \quad /38/$$

gdzie ζ oznacza potencjał elektrokinetyczny wynikający z mierzonego potencjału przepływu E_p , ζ° jest rzeczywistą wielkością potencjału elektrokinetycznego określoną wzorem:

$$\zeta^{\circ} = \frac{4L\eta}{FDr^2} E_p^{\circ} \quad /39/$$

Po zróżniczkowaniu równania 38 otrzymujemy

$$d\zeta = d\zeta^{\circ} \quad /40/$$

Stosując, zatem, metodę pomiaru potencjału przepływu opartą o wolną strugę cieczy i zachowując wyżej wymienione warunki prowadzenia pomiaru, wyznaczane znizny wartości potencjału poprawnie odzwierciedlają znizny własności powierzchni badanych substancji. Powyższe stwierdzenie wynika bezpośrednio z równania 40.

Oddzielnego potraktowania wymaga kwestia wyznaczania zeta potencjału dla układów kapilarna - wodne roztwory elektrolitów. W tych bowiem przypadkach oporność elektryczna układu pomiarowego jest funkcją stężenia elektrolitu c :

$$W = f(c) \quad /41/$$

Równanie 38 należy zatem przekształcić do postaci

$$\zeta = \zeta^{\circ} + \frac{\text{const}'}{W} \quad /42/$$

Po zróżniczkowaniu otrzymamy:

$$\frac{d\zeta}{dc} = \frac{d\zeta^{\circ}}{dc} - \frac{\text{const}'}{W^2} \left(\frac{dW}{dc} \right) \quad /43/$$

Wielkość oporności W w badanych układach była rzędu od 10^9 Ω dla czystej wody do 10^7 Ω dla roztworów o stężeniu 10^{-4} mól/l. Należy również wziąć pod uwagę, że metoda oparta o wol-

na stronę, cieczy stwarza możliwość regulacji tej wielkości w stosunkowo szerokich granicach. Z uwagi na powyższe można drugi człon wyrażenie po prawej stronie znaku równości we wzorze 43 pominąć jako dostatecznie mały /odwrótnie proporcjonalny do v^2 /. Otrzymamy więc:

$$\frac{d\zeta}{ds} = \frac{d\zeta^0}{ds}$$

144

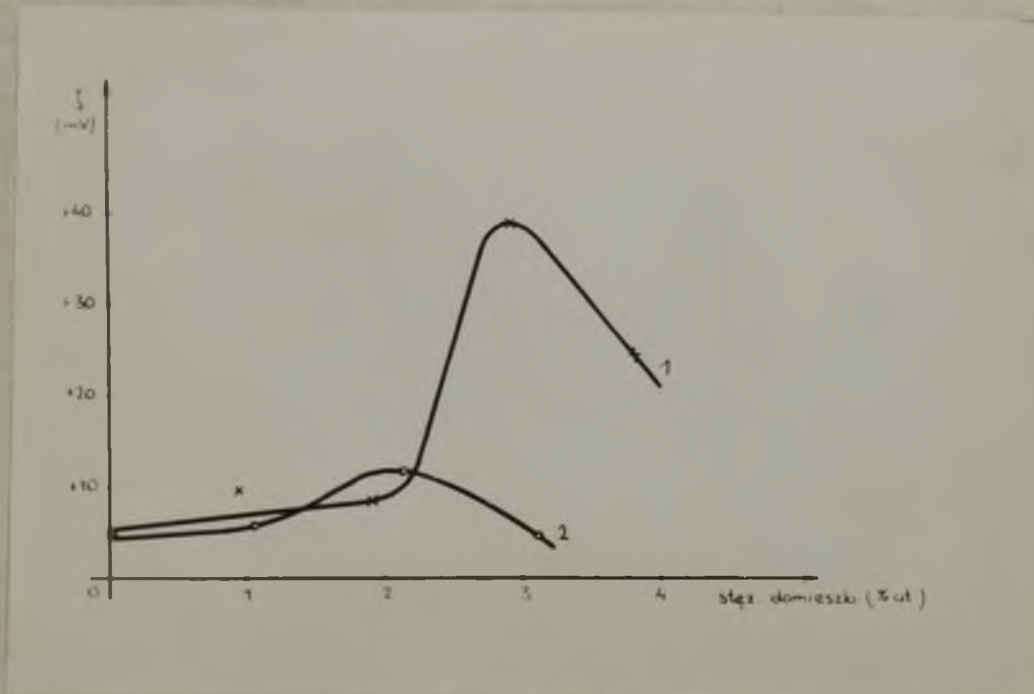
Zatem stosowana metoda pomiarowa daje rzeczywisty obraz zmian potencjału elektrokinetycznego wywołanych zmianami stężenia elektrolitu w roztworze.

Rozrzut między poszczególnymi wartościami potencjału elektrokinetycznego, otrzymanymi za pomocą przedstawionej metodyki pomiarowej, wahał się w granicach 10-15 %. Zgodnie z opinią różnych autorów można to uznać za dobrą powtarzalność. W omówieniu wyników tej pracy nie ograniczono się do pojedynczych pomiarów, lecz brano pod uwagę wartości średnie z 3-4 pomiarów.

2. Omówienie wyników

2.1. Układy NiO dotowany - woda

Rezultaty badań doświadczalnych zmian potencjału elektrokinetycznego wywołanych wzrostem stężenia domieszki /Li lub Fe/ w tlenku niklu przedstawiono graficznie na rysunku 14.

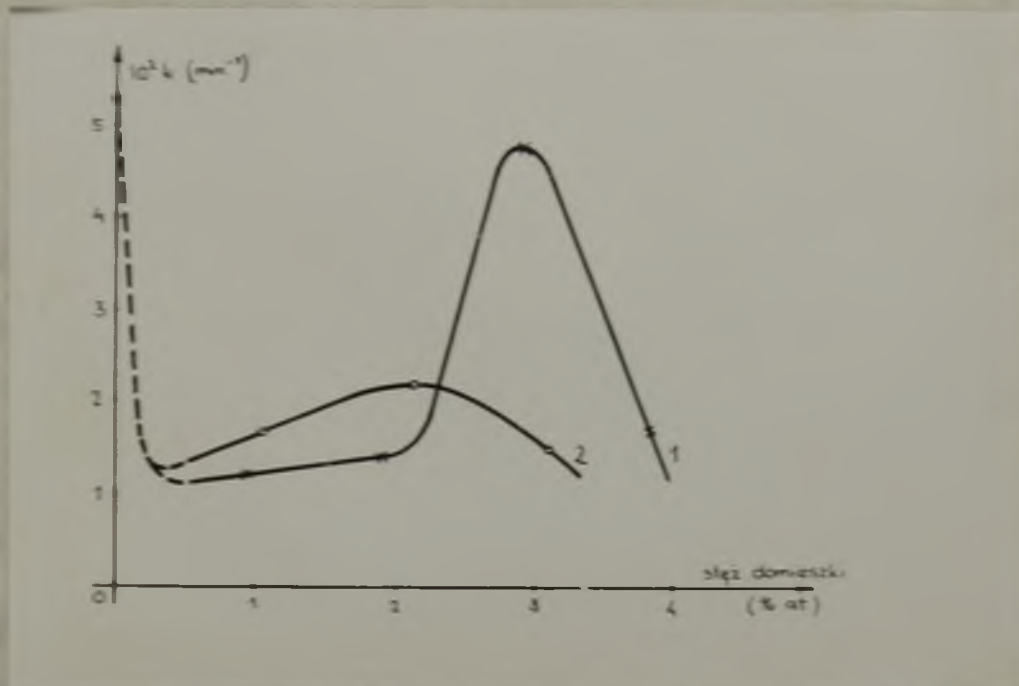


Rys. 14

Krzywa nr 1 dotycząca NiO dotowanego litem wykazuje, że wprowadzenie domieszki w ilości do 2% st. nie powoduje większych zmian zeta potencjału tlenku niklu. Przy stężeniu domieszki około 3% st. na krzywej $\zeta = f(\text{stęż. domieszki})$ występuje ostre maksimum. Dalszy wzrost stężenia powoduje spadek wielkości zeta potencjału.

Krzywa nr 2 przedstawia zmiany potencjału elektrokinetycznego NiO ze wzrostem stężenia domieszkowego żelaza. Krzywa ta, przebiegająca również jak i krzywa nr 1 w obszarze dodatnich wartości potencjału, wykazuje dyskretne maksimum przy stężeniu domieszki około 2% st.

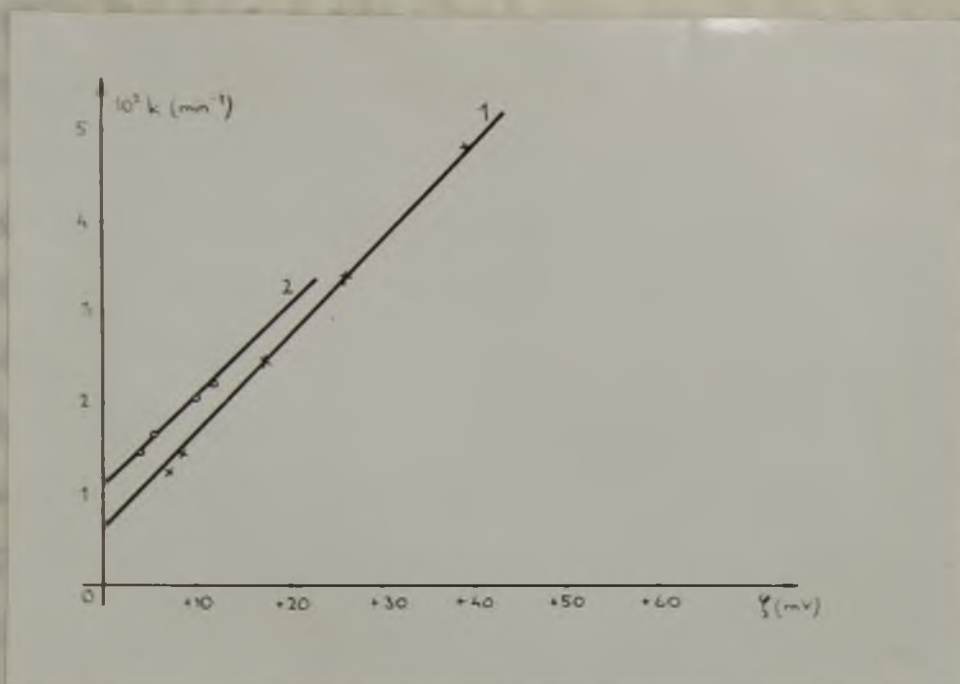
Na Rysunku 15 przedstawiono graficznie rezultaty badań katalitycznych, wyrażonych stałą szybkości k rozpadu nadtlenku wodoru przy użyciu dotowanych tlenków niklu jako katalizatorów. Krzywe nr nr 1 i 2 dotyczą NiO dotowanego odpowiednio litem i talersem.



Rys. 15

Porównując dane ujęte na rysunkach 14 i 15 łatwo zauważyć, że przebieg odpowiadających sobie krzywych doświadczalnych $\xi = f / \text{stęż. domieszki} /$ i $k = \psi / \text{stęż. domieszki} /$ dla zawartości domieszki większych od ok. 1 % at., jest bardzo zbliżony.

Celem stwierdzenia wzajemnej zależności stałej szybkości i stała potencjału ujęto wykresy w układzie współrzędnych $k - \xi$, przedstawione na rysunku 16.



Rys.15

krawya 1 - NiO dotowany Li
 krawya 2 - NiO dotowany Fe

Zależności funkcyjne omawianych zmian przybierają postać prostych. W wyniku powyższego można je opisać równaniem:

$$k = a \varphi + b$$

145/

Wyniesione wartości stałych a i b, jeżeli k i φ wyraża się odpowiednio w min^{-1} i mV, przedstawiają się następująco:

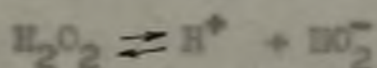
	a	b
NiO dot. Li	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
NiO dot. Fe	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,65 \cdot 10^{-2}$

Ta prosta zależność matematyczna między k i φ była podstawą przyjęcia hipotezy roboczej, w myśl której w badanym zakresie stężeń domieszek w NiO reakcja katalitycznego rozkładu H_2O_2 przebiega w dyfuzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz katalizator - roztwór. W myśl powyższego, mechanizm rozkładu nadtlenu wodoru w rozważanym przypadku przed-

stałaby się następująca:

Potencjały elektrokinetyczne układów NiO dotowany - woda przyjmują wartości dodatnie. W dyfuzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej istnieje więc nadmiar ujemnych ładunków elektrycznych w postaci jonów wodorotlenowych, których stężenie jest tym samym wyższe niż przeciętne w roztworze. Gęstość ładunku elektrycznego /stężenie jonów/ w warstwie dyfuzyjnej jest ściśle związane ze spadkiem potencjału w tej części podwójnej warstwy elektrycznej czyli z potencjałem elektrokinetycznym.

Biorąc pod uwagę, że nadtlenek wodoru ma charakter słabego kwasu, należy w odniesieniu do kinetyki jego rozkładu uwzględnić dysocjację elektrolityczną [38]. W roztworach wodnych H_2O_2 dysocjuje według równania:



Stała dysocjacji według Kargina [36] w temperaturze $20^\circ C$ wynosi $1,5 \cdot 10^{-12}$.

Trwałość jona wodoronadtlenowego HO_2^- jest niewielka; ulega on szybkiemu rozpadowi na jon wodorotlenowy OH^- i tlen atomowy. Zwiększenie zasadowości środowiska jakie ma miejsce w dyfuzyjnej części warstwy podwójnej przesunęła równowagę dysocjacji w kierunku powstawania jonów HO_2^- , co musi znaleźć odbicie we wartości szybkości rozkładu H_2O_2 .

Tak więc, w omawianym przypadku reakcję rozkładu nadtlenu wodoru można praktycznie uważać za reakcję homogeniczną o mechanizmie jonowym, zachodzącą w dyfuzyjnej części warstwy podwójnej.

Biorąc pod uwagę przedstawioną charakterystykę elektrokinetyczną badanych substancji jako katalizatorów rozkładu H_2O_2

/Równanie 45/ można kinetykę tego rozkładu, w układach będących przedmiotem rozważań, opisać następującymi równaniami:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{a} \zeta + b / [\text{H}_2\text{O}_2] \quad /46/$$

2.2. Wpływ stężenia jonów wodorotlenowych na zmianę potencjału elektrokinetycznego i aktywności katalitycznej

Rezultaty badań elektrokinetycznych i katalitycznych przedstawione w poprzednim rozdziale doprowadziły do sformułowania hipotezy roboczej dotyczącej mechanizmu rozkładu H_2O_2 w obecności dotowanych tlenków niklu, otrzymanych przez termiczny rozkład węglików lub wodorotlenków w atmosferze powietrza. Biorąc pod uwagę założenie tej hipotezy, traktując rozkład H_2O_2 w rozważanym przypadku jako reakcję w zasadzie jednorodną, katalizowaną nadmierowymi jonami OH^- warstwy dyfuzyjnej, celem wydawało się rozwinięcie dalszych badań w kierunku ustalenia wpływu zmian stężenia jonów OH^- w roztworze na własności elektrokinetyczne i katalityczne badanych substancji. Na tej bowiem drodze wyłaniają się możliwości znalezienia dalszych potwierdzeń słuszności przyjętej hipotezy roboczej.

Równocześnie należy podkreślić, że struktura dyfuzyjnej części warstwy podwójnej, tzn. rozkład potencjału i ładunków /jonów/ w myśl obowiązujących teorii podwójnej warstwy elektrycznej jest jednocześnie określona wielkością i znakiem potencjału elektrokinetycznego. Fakt ten posiada istotne znaczenie dla interpretacji dalszych wyników.

2.2.1. Potencjał elektrokinetyczny układów NiO dotowany - - wodne roztwory NaOH.

Badania dotyczące wpływu elektrolitów na zjawiska elektrokinetyczne przeprowadził po raz pierwszy Ferrin [56], a następnie Krzyt [42], Freundlich i współpracownicy [19, 20] Malarski i Gostkowski [22, 50], Miśniskiewicz [54] i inni. Prace te dotyczyły głównie układów szkło-wodne roztwory elektrolitów. Dane literaturowe odnośnie tego zagadnienia wykazują, że pomiary elektroforezy, elektroosmozy i potencjału przepływu prowadzą na ogół do jednokowych wyników.

Dostępne rezultaty badań pozwoliły na wyciągnięcie pewnych uogólnień dotyczących wpływu elektrolitu na zeta potencjał, które znaleźć można w szeregu podręczników. Okazuje się, że wpływ ten zależy od natury zarówno fazy stałej jak i elektrolitu, przy czym jony o ładunku przeciwnym do ładunku elektrycznego powierzchni są w większym stopniu odpowiedzialne za zmiany potencjału elektrokinetycznego niż jony o tym samym znaku ładunku. Jony o wyższej wartościowości wywierają o wiele silniejszy wpływ na zjawiska elektrokinetyczne niż jony o niższej wartościowości. Wyjątkami są tu jony H^+ i OH^- . Ponadto oddziaływanie jonów zależy w pewnej mierze od sposobu przygotowania powierzchni fazy stałej.

Przytoczone stwierdzenia mają charakter bardzo ogólnikowy i nie prowadzą do ilościowego ujęcia zagadnienia. Ilościowe opracowanie wpływu elektrolitów na zeta potencjał napotyka na szereg trudności wynikających ze złożoności procesów elementarnych decydujących o strukturze warstwy podwójnej. W rozważaniach tych bowiem należy uwzględnić adsorpcję elektrostatyczną jonów, adsorpcję specyficzną, warunki równowagi jonowej na granicy faz

ciało stałe - ciecz w przypadku substancji o własnościach jonogennych, jak również zmiany grubości warstwy podwójnej związane ze zmianą stężenia elektrolitu.

Istotną próbę ilościowego ujęcia zagadnienia wpływu elektrolitu na potencjał elektrokinetyczny stanowi praca Gostkowskiego [22]. Rozpatrując rezultaty własne oraz innych autorów ustalił on i uzasadnił na drodze teoretycznej zależność:

$$\frac{\zeta_1}{\zeta_2} = K \frac{\lambda_{\infty}''}{\lambda_{\infty}'}$$
 dla $c = \text{const}$ /47/

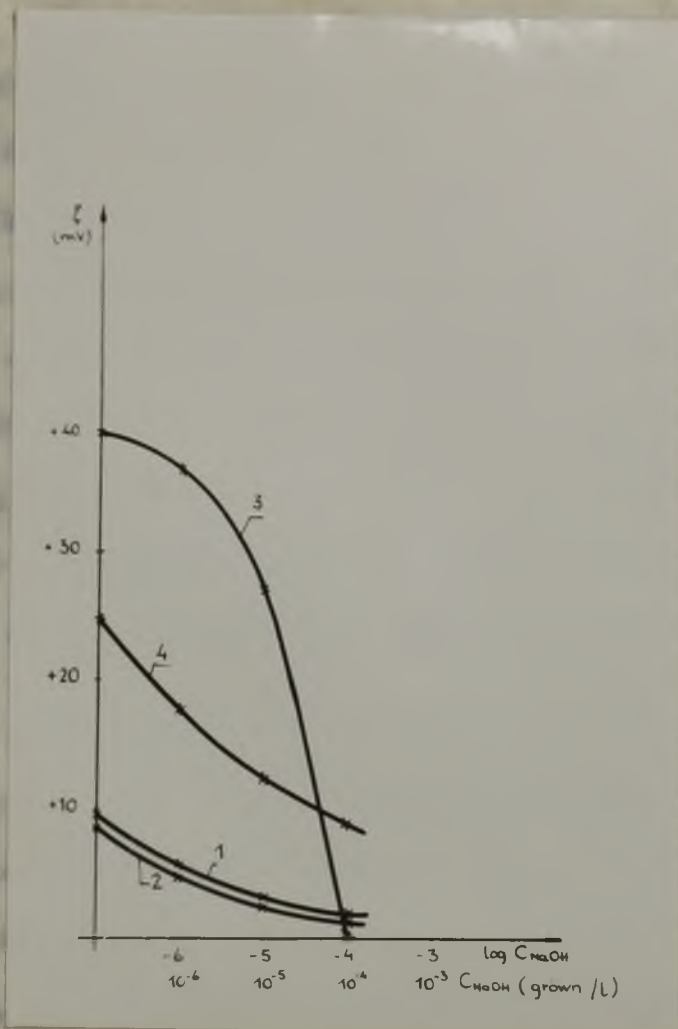
gdzie ζ_1 i ζ_2 są mierzonymi potencjałami elektrokinetycznymi dla dwóch różnych elektrolitów, których graniczne przewodnictwa równoważnikowe wynoszą odpowiednio λ_{∞}' i λ_{∞}'' , zaś c jest stężeniem badanych roztworów.

Na uwagę zasługują również wyniki uzyskane przez Miśniakiewicza [54], który na drodze eksperymentalnej doszedł do prostych zależności matematycznych opisujących wpływ stężenia niektórych elektrolitów na zmianę zeta potencjału wybranych związków organicznych.

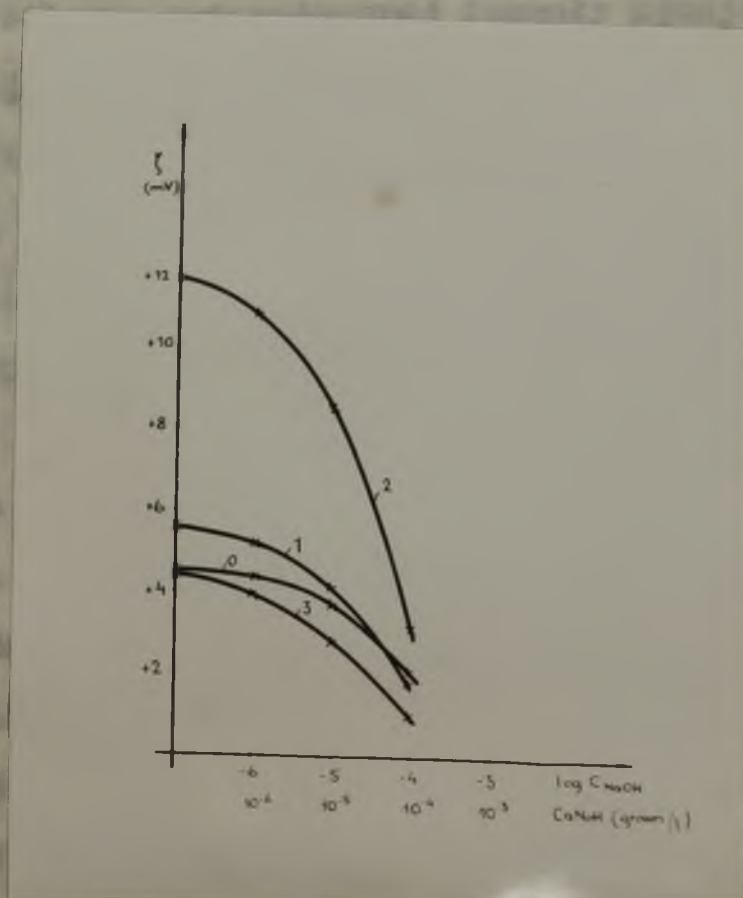
Rezultaty własnych badań nad wpływem stężenia NaOH w roztworze wodnym na zmiany potencjału elektrokinetycznego tlenków niklu przedstawiono na rysunkach 17 i 18.

Krzywe na rysunku 17 dotyczą próbek dotowanych litem, zaś krzywe na rysunku 18 - NiO czystego i próbek dotowanych żelazem. Cyfry 0, 1, 2, 3, 4 którymi oznaczono poszczególne krzywe reprezentują przybliżoną zawartość domieszki w % at.

Pierwsze wnioski wynikające z przedstawionych krzywych doświadczalnych, można ująć w następujące punkty:



rys. 17



- 1/ krzywe doświadczalne w badanym zakresie stężeń NaOH nie wykazują ekstremów;
- 2/ w przypadku zarówno czystego NiO jak i preparatów dotowanych żelazem zmiany zeta potencjału stają się znaczniejsze ze wzrostem stężenia elektrolitu /krzywe wypukłe/;
- 3/ w przypadku tlenków niklu dotowanych litem, z wyjątkiem próbki o 3%-owej zawartości Li, niższym stężeniem NaOH towarzyszą większe zmiany potencjału elektrokinetycznego, a ze wzrostem stężenia krzywe asymptotycznie dążą do zera.

Powyższe stwierdzenia świadczą o tym, że wprowadzenie żelaza do NiO nie powoduje zmian charakteru oddziaływań między powierzchnią a jonami OH^- . Natomiast przebieg krzywych $\zeta = f/\log c_{\text{NaOH}}$ dla próbek dotowanych litem wskazują na inny charakter tych oddziaływań. Interesującym jest fakt, że powierzchnia NiO zawierająca około 3 % at. Li zachowuje się w stosunku do jonów OH^- roztworu podobnie jak preparaty czyste i dotowane żelazem.

Celem ustalenia matematycznej formuły ujmującej zależność zeta potencjału od stężenia NaOH dla próbek zawierających 1, 2 i 4 % at. litu wykonano wykresy w układzie $\log \zeta - \log c$ przedstawione na rysunku 19.

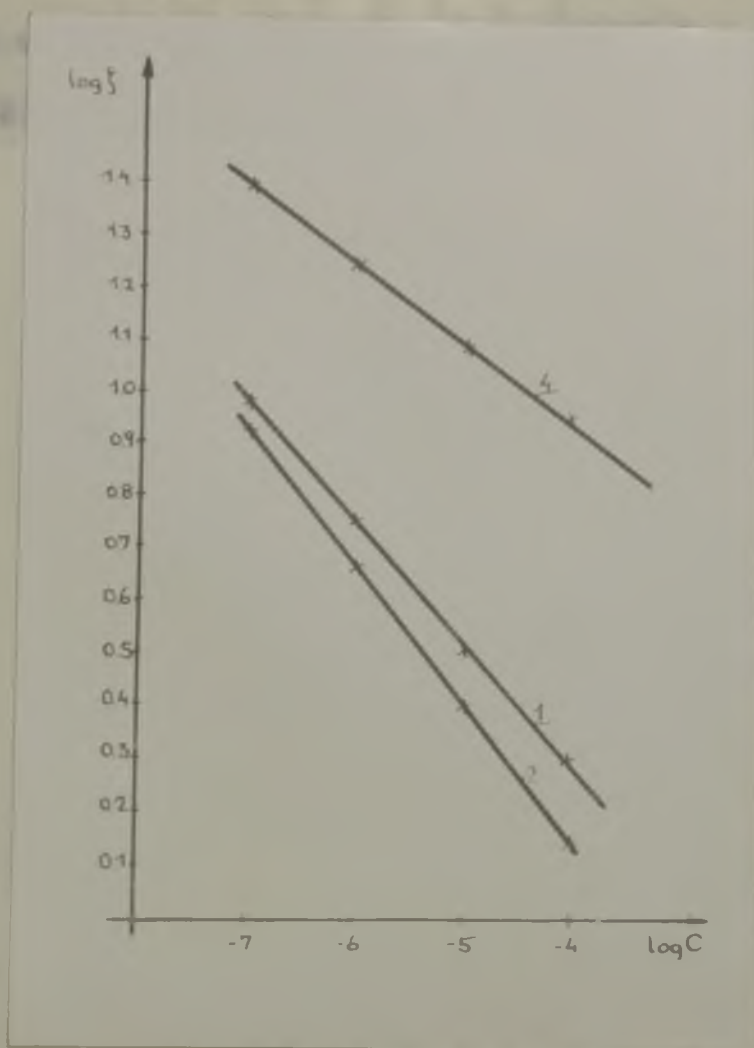
Zgodnie z liniowym przebiegiem zmian $\log \zeta = f / \log c$ zależność funkcyjną ζ od c można przedstawić w postaci równania:

$$\zeta = ac^n \quad /48/$$

gdzie a i n są wielkościami stałymi.

Wyznaczając z wykresu wartości a i n otrzymano następujące równania doświadczalne:

dla NiO + 1 % Li	$\zeta = 0,235 c^{-0,23}$	/49/
dla NiO + 2 % Li	$\zeta = 0,125 c^{-0,26}$	/50/
dla NiO + 4 % Li	$\zeta = 2,15 c^{-0,15}$	/51/



Rys.19

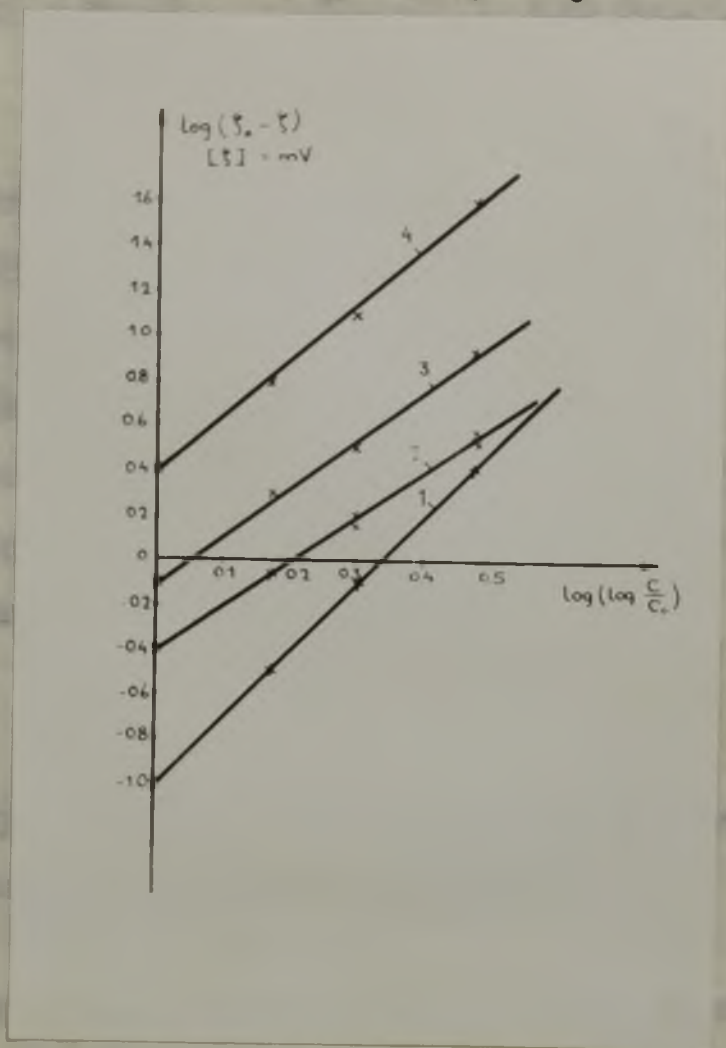
prosta 1 - NiO + 1 % Li, prosta 2 - NiO + 2 % Li,
 prosta 3 - NiO + 4 % Li.

Analiza krzywych przedstawionych na rysunku 18 i krzywej nr 3 z rysunku 17 prowadzi do wniosku, że zależność zeta potencjału od stężenia NaOH dla czystego NiO, próbek dotowanych żelazem oraz próbki zawierającej 3 % at. Li jest dobrze odwzorowana równaniem:

$$\zeta = \zeta_0 - \alpha \left(\log \frac{c}{c_0} \right)^{n'}$$

gdzie ζ_0 jest wartością potencjału elektrokinetycznego danej próbki dla czystej wody, c_0 - stężenia jonów OH^- w czystej wodzie $/10^{-7}$ gjon na l, α i n' - wielkościami stałymi.

Równanie 52 uzyskano, przedstawiając graficznie dane doświadczalne w układzie współrzędnych $\log / \zeta_0 - \zeta / - \log / \log \frac{c}{c_0} /$



Rys. 20

prosta 1 - NiO cz.

prosta 3 - NiO + 2 % Fe

prosta 2 - NiO + 1 i 3 % Fe

prosta 4 - NiO + 3 % Li

Przytoczone na rysunku 20 proste pozwoliły wyznaczyć wartości współczynników α i n w równaniu 52. Dla poszczególnych przypadków otrzymano następujące równania doświadczalne:

dla NiO cz.
$$\zeta = \zeta_0 - 0,1 / \log \frac{c}{c_0} /^{3,0} \quad /53/$$

dla NiO + 1 i 3 % Fe
$$\zeta = \zeta_0 - 0,4 / \log \frac{c}{c_0} /^{2,0} \quad /54/$$

$$\text{dla NiO} + 2\% \text{ Fe} \quad \xi = \xi_0 - 0,8 / \log \frac{c}{c_0} / 2,1 \quad /55/$$

$$\text{dla NiO} + 3\% \text{ Li} \quad \xi = \xi_0 - 2,6 / \log \frac{c}{c_0} / 2,5 \quad /56/$$

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki doświadczalne i ich analityczne opracowanie nasawiają przypuszczenie, że w rozważanym przypadku mamy do czynienia z minimalną ilością procesów cząstkowych stanowiących o przebiegu całości zjawiska. Świadczą o tym proste zależności matematyczne dobrze opisujące zagadnienie wpływu stężenia wodnego roztworu NaOH na potencjał elektrokinetyczny badanych substancji.

2.2.2. Wpływ stężenia NaOH na szybkość rozkładu H_2O_2 w obecności detowanych tlenków niklu.

Uzyskane rezultaty badań zmian szybkości rozkładu H_2O_2 spowodowanych zmianami stężenia NaOH w mieszaninie reakcyjnej zebrane w tabeli nr 3. w tabeli tej podano średnie z trzech pomiarów wartości stałej szybkości rozkładu H_2O_2 przy określonym stężeniu NaOH w roztworze zawierającym 0,5 g tlenku niklu w 20 ml.

Graficznie zilustrowano wyniki rysunkami 21 i 22 na których dla większej przejrzystości podano zależność względnych zmian stałej szybkości $\frac{k}{k_0}$ od logarytmu stężenia NaOH /k oznacza stałą szybkości przy określonym stężeniu NaOH, zaś k_0 - stałą szybkości przy stężeniu NaOH równym zero/.

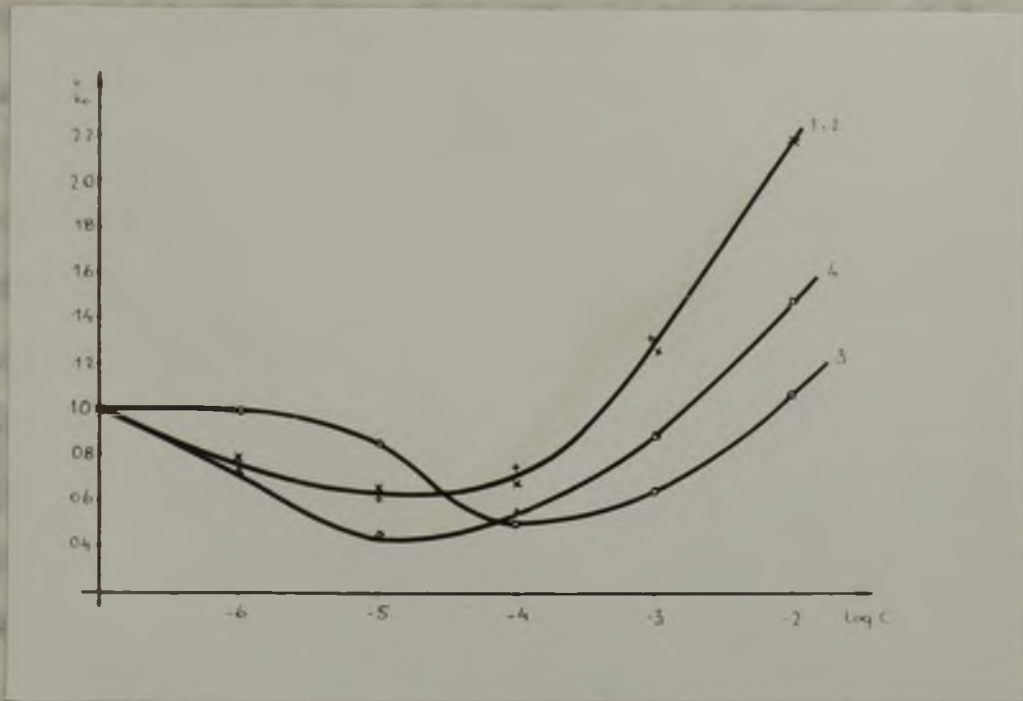


Рис. 21

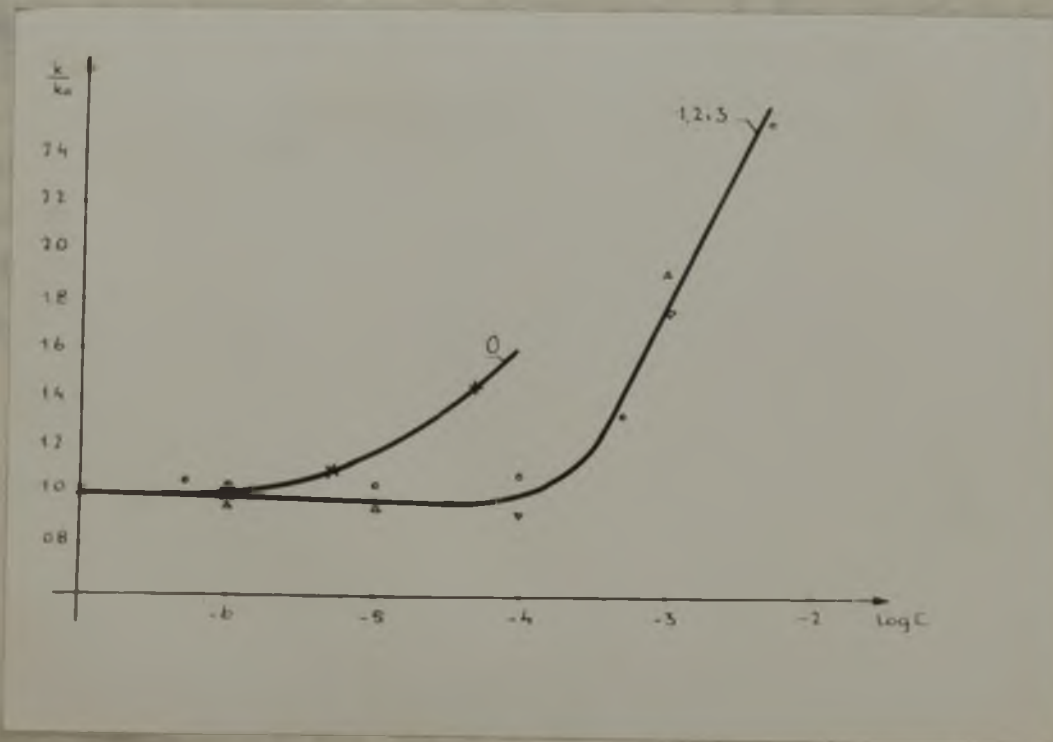


Рис. 22

Krzywe na rysunku 21 dotyczą NiO dotowanego litem, zaś krzywe na rysunku 22 - NiO dotowanego żelazem. Cyfry 0, 1, 2, 3, 4, którymi oznaczano poszczególne krzywe reprezentują przybliżoną zawartość domieszki w % st.

Przebiegi krzywych dla NiO dotowanego litem i żelazem różnią się od siebie w sposób zasadniczy przy stężeniach NaOH mniejszych od 10^{-4} grówn/litr. Dla próbek dotowanych litem obserwuje się wyraźne minima stałej szybkości przy stężeniach rzędu 10^{-4} - 10^{-3} grówn/l. Okazuje się zatem, że zróżnicowanie właściwości elektrokinetycznych układów NiO dotowany - wodne roztwory NaOH, omówione w poprzednim rozdziale, odbija się na zdolnościach katalitycznych tych układów w odniesieniu do reakcji rozkładu H_2O_2 .

Przy stężeniach NaOH przekraczających 10^{-3} grówn/l obserwuje się we wszystkich wypadkach wzrost szybkości rozkładu H_2O_2 . Wynika to ze zwiększenia się udziału reakcji przebiegającej w całej objętości roztworu i katalizowanej jonami OH^- .

Tablica 3

Wartości stałych szybkości k katalitycznego rozkładu H_2O_2 /w min⁻¹/

próbka stęż. H_2O_2 /gr ₀ na 1/	H_{10} cz.	H_{10+1Fe}	H_{10+2Fe}	H_{10+3Fe}
0	$5,32 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-7}$	-	$1,79 \cdot 10^{-2}$	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$5,91 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
$1 \cdot 10^{-5}$	-	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
$1 \cdot 10^{-4}$	-	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-4}$	-	$2,26 \cdot 10^{-2}$	-	-
$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	$4,21 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-3}$	-	$4,31 \cdot 10^{-2}$	-	-

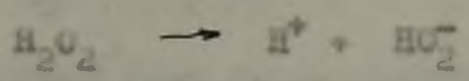
c.d. "Tablicy 3"

próbka stęż. NaOH /grówn na l/	N10+1,1A	N10+2,1A	N10+3,1A	N10+4,1A
0	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-6}$	$0,96 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$0,79 \cdot 10^{-2}$	$0,88 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$	$0,74 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,54 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	-	$5,42 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$

2.3. Interpretacja i ilościowe ujęcie wyników.

Z uwagi na fakt, że nadtlenek wodoru ma charakter słabego kwasu, celowna było przeprowadzić interpretację uzyskanych wyników doświadczalnych w oparciu o analizę warunków równowagi jonowej w roztworach zawierających H_2O_2 i $NaOH$. W rozważaniach dotyczących kinetyki rozkładu H_2O_2 bowiem, istotną jest znajomość wielkości stężenia jonów wodorotlenowych w roztworze.

Dysocjacja H_2O_2 w roztworach wodnych przebiega według równania:



W przypadku roztworów o małych siłach jonowych, stałą dysocjacji można wyrazić stężeniami zgodnie z zależnością:

$$K = \frac{[H^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} \quad 157/$$

Warunek elektroobojętności omawianych roztworów można przedstawić w postaci:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HO_2^-] \quad 158/$$

Osiągnięcie równowagi jonowej w roztworach wodnych zawierających H_2O_2 i $NaOH$ wymaga nie tylko spełnienia wielkości stałej dysocjacji nadtlenku wodoru wyrażonej równaniem 56, lecz również wielkości iloczynu jonowego wody K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad 159/$$

Wyznaczając z równania 57 stężenie jonów HO_2^- :

$$[HO_2^-] = K \frac{[H_2O_2]}{[H^+]} \quad 160/$$

a stężenie jonów wodorowych z równania 59:

Na podstawie powyższej zależności, wyrażonej równaniem 59, można wyznaczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze, jeżeli znane jest stężenie nadtlenku wodoru i stała dysocjacji. Wzrost stężenia jonów wodorowych prowadzi do wzrostu szybkości rozkładu nadtlenku wodoru.

obalników prostych, $K_w = \frac{K}{K_w}$

2. dla $c < 10^{-10}$ $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$

/61/

i podstawiając do równania 58 otrzymamy:

$$[Na^+] \cdot \frac{K_w}{[OH^-]} = [OH^-] + \frac{K}{K_w} [H_2O_2][OH^-]$$

$$[OH^-]^2 \left(1 + \frac{K}{K_w} [H_2O_2] \right) - Na^+ [OH^-] - K_w = 0$$

/62/

Stężenie jonów Na^+ jest równe stężeniu c wprowadzonego do roztworu NaOH:

$$[Na^+] = c$$

/63/

Oznaczając $[H_2O_2] = Z$, równanie 62 można przekształcić do postaci:

$$\frac{K_w + KZ}{K_w} [OH^-]^2 - c [OH^-] - K_w = 0$$

/64/

Równanie 64 przedstawia funkcjonalną zależność stężenia jonów OH^- w roztworze H_2O_2 od stężenia c wprowadzonego do roztworu NaOH.

Biorąc pod uwagę, że we wszystkich doświadczeniach stosowano 1%owy roztwór H_2O_2 , co odpowiada 0,29 mola H_2O_2 w litrze, i podstawiając $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ [91] oraz $K = 1,5 \cdot 10^{-12}$ [36], równanie 64 przedstawia się następująco:

$$44,5 [OH^-]^2 - c [OH^-] - 1,0 \cdot 10^{-14} = 0$$

/65/

Na podstawie powyższej zależności wykreślono krzywą $pOH = f(\log c)$ przedstawioną na rysunkach 23 i 24 i oznaczoną cyfrą 0. Krzywa ta sprowadza się do dwóch przecinających się

odcinków prostych, których sens jest następujący:

I. dla $c < 10^{-6}$ grama/l stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze jest wielkością stałą

$$[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-8} = \text{const}$$

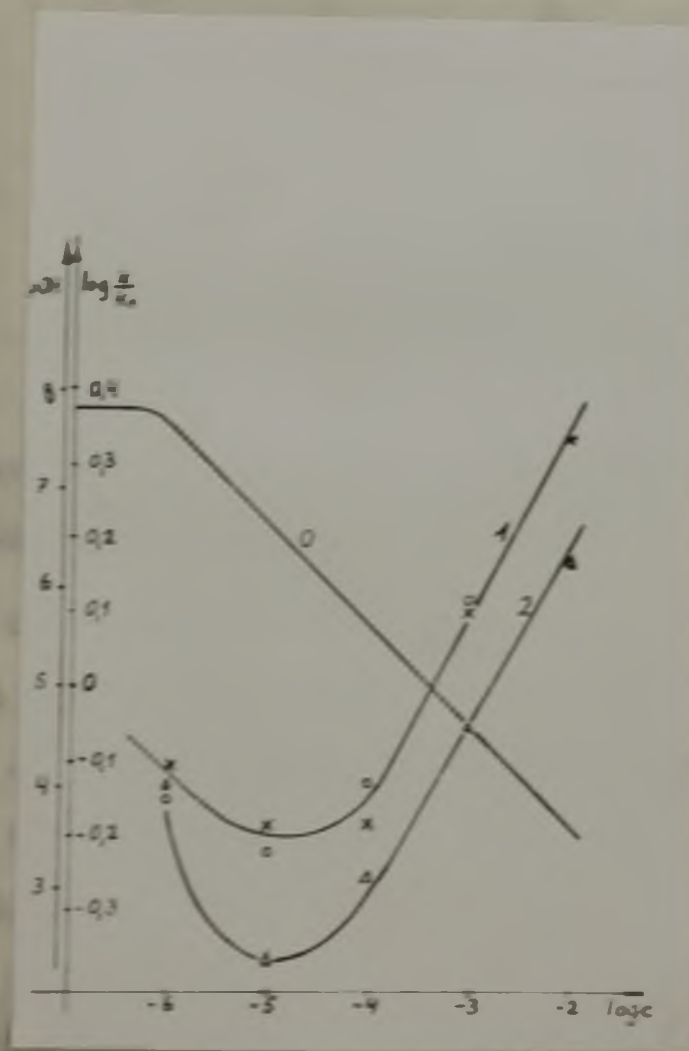
165/

II. dla $c > 10^{-6}$ grama/l stężenie jonów OH^- jest wprost proporcjonalne do stężenia NaOH w roztworze

$$[\text{OH}^-] = 2,25 \cdot 10^{-2} c$$

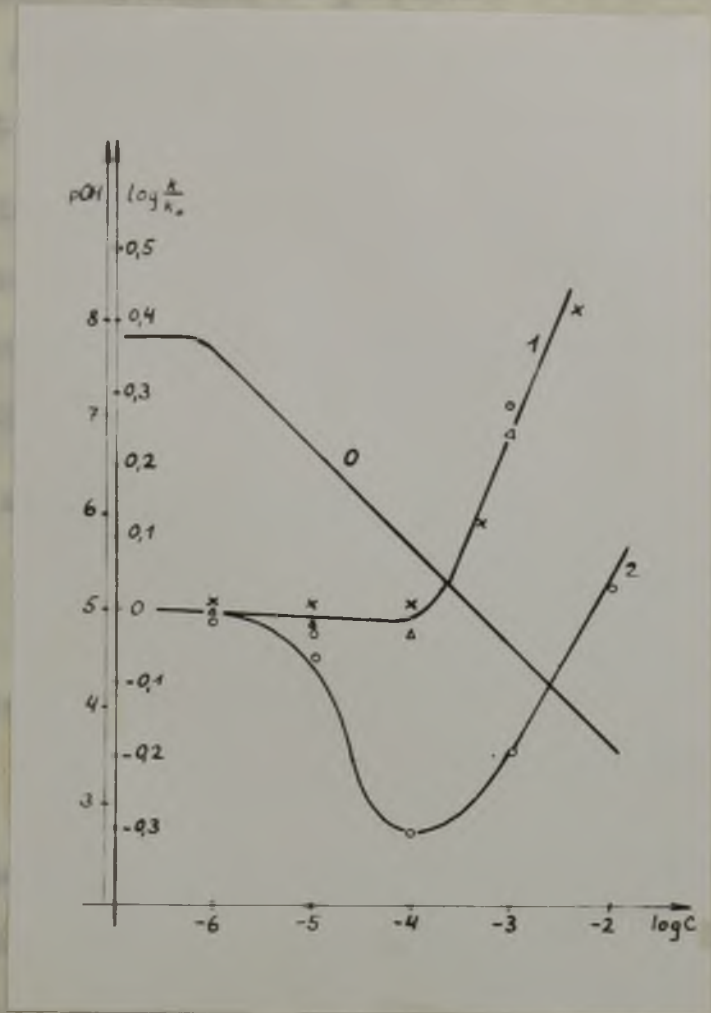
167/

Powyższe stwierdzenia stanowią korzystną podstawę interpretacji uzyskanych wyników.



Rys. 23

krzywa 1 - x, o odpowiednio $\text{NiO} + 1 \text{ i } 2 \text{ Ni}$
krzywa 2 - $\text{NiO} + 4 \text{ \% Li}$



Rys. 24

krzywa 1 - x, O, Δ odpowiednio NiO+1,2 i 3 % Fe
 krzywa 2 - NiO + 5 % Li

Rezultaty badań szybkości rozkładu H_2O_2 w roztworach zawierających NaOH i w obecności dotowanych tlenków niklu przedstawiono na rysunkach 23 i 24 w postaci krzywych $\log \frac{k}{k_0} = f/\log c$ /krzywe nr 1 i 2/. Na rysunkach 23 ujęto wyniki dla próbek, których zależność zmian zeta potencjału wywołanych zmianami stężenia NaOH spełnia równanie 48, zaś na rysunku 24 - dla próbek, których analogiczna zależność spełnia równanie 52.

Ogarniane krzywe w zakresie stężeń NaOH większych od 10^{-4} grówn/l przechodzą w linie proste odpowiadające równaniom:

$$\log \frac{k}{k_0} = m \log c + \beta$$

gdzie m i β są wielkościami stałymi.

Przekształcenie równania 68 prowadzi do zależności stałej szybkości k od stężenia NaOH c , określonej wzorem:

$$k = \text{const} \cdot c^m \quad \text{dla } c > 10^{-4} \text{ grówn/l} \quad /69/$$

Wartość wykładnika m w równaniu 69 jest wielkością stałą i niezależną, w granicach błędu doświadczalnego, od rodzaju badanej substancji /zawartości domieszki w NiO /, co uwidoczniło w poniższym zestawieniu:

przybliżona zawartość Li w NiO /% at/	1	2	3	4
m	0,25	0,25	0,23	0,24

przybliżona zawartość Fe w NiO /% at/	1	2	3
m	0,23	0,23	0,23

Na podstawie powyższych rozważań można wnioskować, że w wypadku stężeń NaOH w roztworze wyższych od 10^{-4} grówn/l rozkład H_2O_2 zachodzi w całej objętości roztworu jako reakcja jednorodna katalizowana jonami OH^- .

Na oparciu o to stwierdzenie i warunki równowagi jonowej w roztworach zawierających H_2O_2 i NaOH można rozkład nadtlenku wodoru w badanych układach scharakteryzować następująco:

- I. W roztworach o stężeniach NaOH mniejszych od 10^{-6} grówn/l stężenie jonów OH^- jest stałe. Szybkość rozkładu H_2O_2 w tych przypadkach, zatem, zależeć będzie jedynie od własności elektrokinetycznych badanych substancji użytych jako katalizatorów zgodnie z równaniem 45.
- II. Przy stężeniach NaOH większych od 10^{-4} grówn/l, wskutek dostatecznego obniżenia wartości zeta potencjału przy równoczesnym zmniejszeniu się grubości podwójnej warstwy elektrycznej, o szybkości rozkładu H_2O_2 decyduje wielkość stężenia jonów

OH^- w całej objętości roztworu.

III. w zakresie stężeń NaOH od 10^{-5} do 10^{-4} gróan/l o wypadkowej szybkości rozkładu H_2O_2 w porównywalnym stopniu powinny decydować zarówno własności elektrokinetyczne powierzchni badanych substancji jak i stężenie jonów OH^- w roztworze.

Generalizując, wypadkową szybkość rozkładu nadtlenku wodoru można uważać za wypadkową z szybkości reakcji zachodzącej w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz katalizator - roztwór i reakcji w całej masie roztworu. Stałą szybkości dla całego rozważanego zakresu stężeń NaOH można zatem wyrazić sumą równań 45 i 69:

$$k = a \varphi + b + \text{const} \cdot c^m \quad 1701$$

Biorąc pod uwagę równania 40 i 52 otrzymano dwa typy równań, które powinny opisywać otrzymane wyniki doświadczalne:

$$k = A c^m + B c^n + D \quad 1711$$

$$k = A c^m + B / \log \frac{c}{c_0} / n + D \quad 1721$$

gdzie A, B, D, n, m są wielkościami stałymi.

Wyznaczając wartości współczynników w równaniach 71 i 72 dla poszczególnych badanych preparatów uzyskano następujące zależności:

dla NiO + 1 % Li

$$k = 2,47 \cdot 10^{-4} c^{-0,23} + 6,9 \cdot 10^{-2} c^{0,25} + 0,65 \cdot 10^{-2} \quad 171a/$$

dla NiO + 2 % Li

$$k = 1,51 \cdot 10^{-4} c^{-0,26} + 6,9 \cdot 10^{-2} c^{0,25} + 0,65 \cdot 10^{-2} \quad 171b/$$

jest około 10^2 ,

dla NiO + 4 % Li

$$k = 2,26 \cdot 10^{-3} c^{-0,15} + 5,8 \cdot 10^{-2} c^{0,24} + 0,65 \cdot 10^{-2} \quad /71c/$$

dla NiO + 1 % Fe

$$k = 0,14 \cdot c^{0,24} - 0,4 \cdot 10^{-3} / \log \frac{c}{c_0} /^{2,0} + 1,21 \cdot 10^{-2} \quad /72a/$$

dla NiO + 2% Fe

$$k = 0,18 \cdot c^{0,23} - 0,8 \cdot 10^{-3} / \log \frac{c}{c_0} /^{2,1} + 2,27 \cdot 10^{-2} \quad /72b/$$

dla NiO + 3 % Fe

$$k = 0,13 \cdot c^{0,23} - 0,4 \cdot 10^{-3} / \log \frac{c}{c_0} /^{2,0} + 1,54 \cdot 10^{-2} \quad /72c/$$

dla NiO + 5 % Li

$$k = 0,23 \cdot c^{0,23} - 2,6 \cdot 10^{-3} / \log \frac{c}{c_0} /^{2,45} + 4,58 \cdot 10^{-2} \quad /72d/$$

Celem potwierdzenia słuszności rozważań przedstawionych w niniejszym rozdziale i sprawdzenia, czy otrzymane krzywe doświadczalne /rys. 23 i 24/ odpowiadają wyprowadzonym równaniom ogólnym 71 i 72, wykonano wykresy krzywych:

$$y = x^{-0,25} + 10^2 x^{0,25} \quad /73/$$

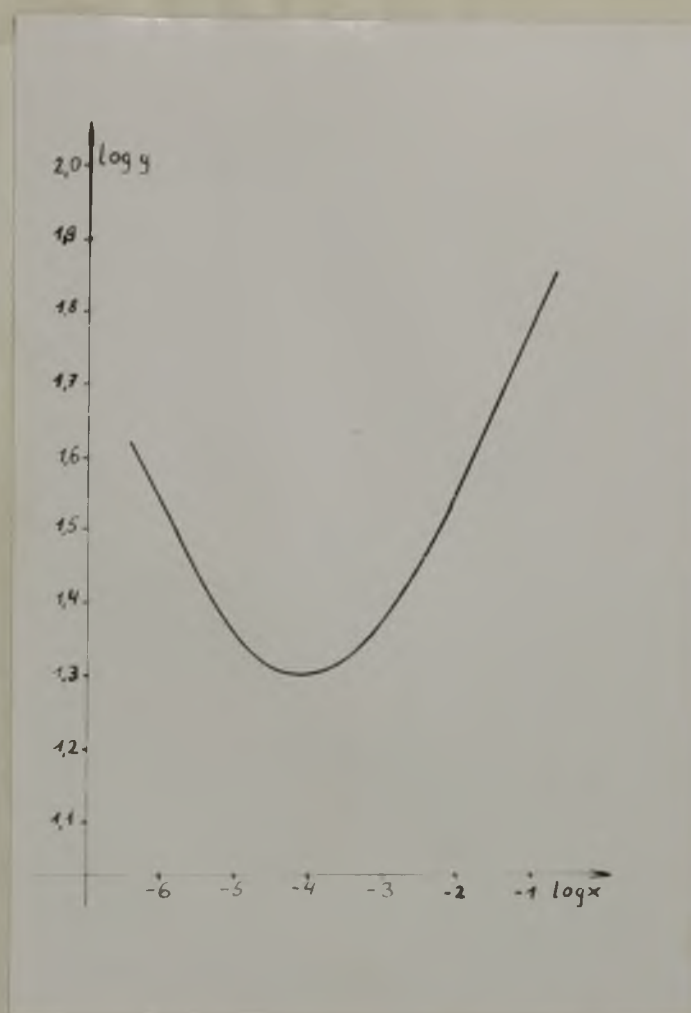
$$y = 0,15 x^{0,23} - 0,5 \cdot 10^{-3} / \log 10^7 x /^2 + 1,5 \cdot 10^{-2} \quad /74/$$

$$y = 0,23 x^{0,23} - 2,6 \cdot 10^{-3} / \log 10^7 x /^{2,5} + 4,6 \cdot 10^{-2} \quad /75/$$

Krzywe te, w układzie logarytmicznym, przedstawiono na rysunkach 25 i 26.

Dobierając wartości współczynników w równaniach 73 + 75 brano pod uwagę następujące momenty:

a/ w równaniach 71a-c, odpowiadających ogólnemu równaniu 71, wartości współczynników są zbliżone, przy czym stosunek B/A jest rzędu 10^2 ;



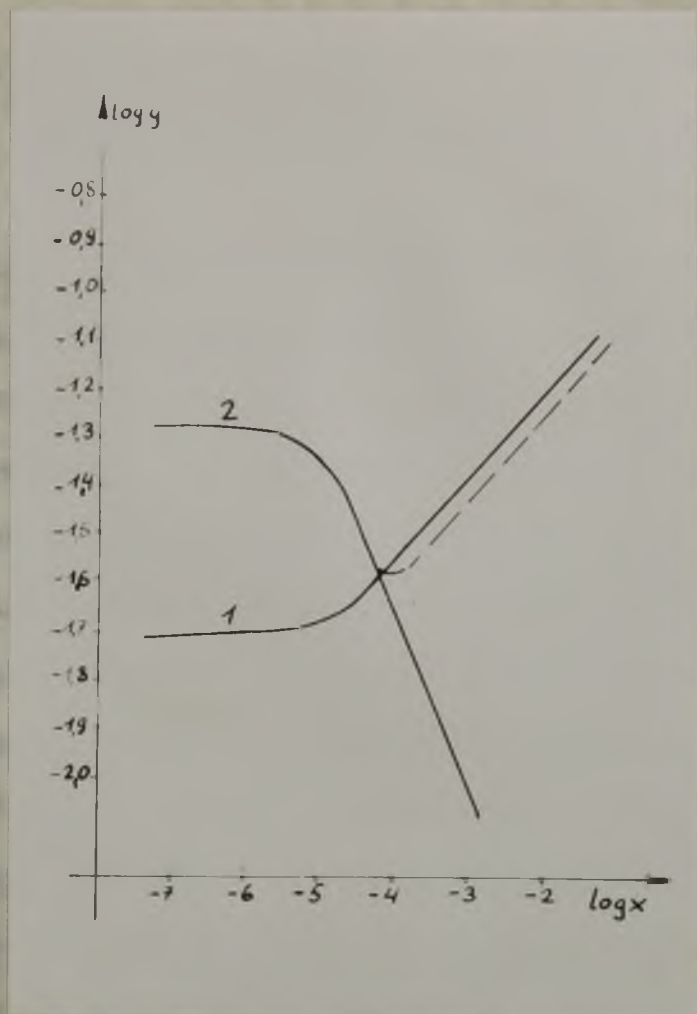
Rys. 25

wykres równania 73

b/ w równaniu 74 przyjęto wartości współczynników na poziomie ich średnich wartości w równaniach 72 a-c;

c/ równanie 75 odpowiada równaniu 72 d, którego współczynniki różnią się znacznie od współczynników pozostałych równań tego typu / dużą rolę gra wielkość wykładnika potęgowego n /.

Charakter krzywej na rysunku 25 i krzywej 1 na rysunku 26 odpowiada w pełni przebiegowi krzywych doświadczalnych na rysunkach 25 i 24. Stanowi to potwierdzenie słuszności przyjętego modelu, opisującego przebieg zjawisk w rozpatrywanym układzie i właściwej interpretacji matematycznej.



Rys. 26

krzywa 1 - wykres równania 74

krzywa 2 - wykres równania 75

Osobnego omówienia wymaga krzywa 2 na rysunku 26, będąca wykresem równania 75, które dotyczy próbki NiO + 35 I4. Równanie 75 traci sens fizyczny dla $x = c > 10^{-4}$. Zgodnie bowiem z równaniem 56, w tym zakresie stężeń powinno nastąpić "przeelektryzowanie" warstwy podwójnej / zmianą znaku zeta potencjału/. Formalnie powinno to pociągnąć za sobą przebieg reakcji odwrótej do rozkładu H_2O_2 , co jest oczywiście nielogiczne. Rzeczywisty przebieg krzywej doświadczalnej /krzywa 2 na rysunku 24/ odpowiada, zatem, linii przerywanej na rysunku 26.

2.4. Własności elektrokinetyczne i katalityczne dotowanych tlenków niklu modyfikowanych próżniowo.

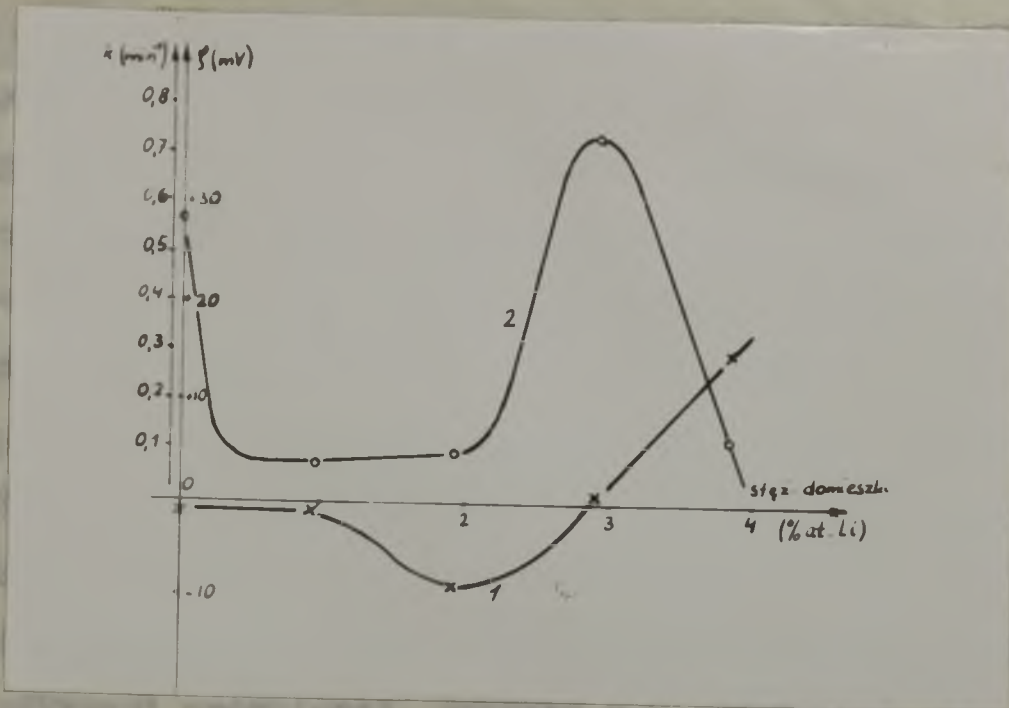
Zwyczajista powierzchnia półprzewodnika różni się od idealnej powierzchni geometrycznej istnieniem defektów różnego rodzaju, które naruszają ściśle periodyczną strukturą powierzchni. Przy ustalonej równowadze, powierzchnia charakteryzuje się poprzez określone stężenia defektów każdego rodzaju, decydujących o aktywności katalitycznej i ładunku elektrycznym powierzchni. Równowagowe stężenie defektów zależy od temperatury, od natury chemicznej /obecności obcych domieszek/ i "biografii" próbki. Przez "biografię" danej próbki rozumie się sposób jej przygotowania oraz w pewnym stopniu wszystkie te czynniki, które miały na nią wpływ przez cały czas jej istnienia. [88].

Biorąc powyższe pod uwagę celowo wydawało się przeprowadzenie badań elektrokinetycznych i aktywności katalitycznej dla substancji poddanych procesowi modyfikacji powierzchni.

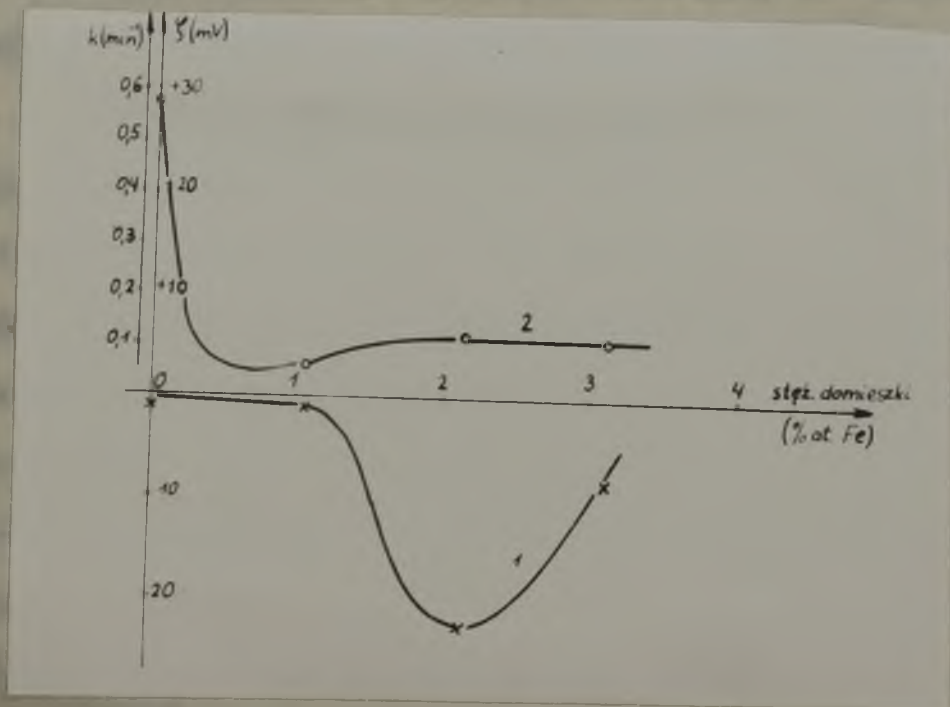
W tym celu dotowane tlenki niklu obrabiano próżniowo w temperaturze 550°C przy ciśnieniu rzędu 10^{-5} mm Hg przez 3 godziny. Dla tak przygotowanych próbek oznaczano potencjał elektrokinetyczny i stałą szybkości katalitycznego rozkładu H_2O_2 . Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunkach 27 i 28.

Krzywe 1 na rysunkach 27 i 28 przedstawiają zależny potencjał elektrokinetyczny, a krzywe 2 - zależny stałej szybkości rozkładu H_2O_2 ze wzrostem stężenia domieszki w NiO.

Krzywe zmiennego potencjału przebiegają przeważająco w obszarze wartości ujemnych, przy czym dla stężeń ok. 2 % at. zarówno litu jak i żelaza obserwuje się ekstrema.



Rys. 27



Rys. 28

Aktywność katalityczna próbek w omawianym przypadku jest około 10 razy większa w porównaniu z aktywnością próbek niepoddanych obróbce próżniowej. Charakterystycznym jest znaczny spadek aktywności przy stężeniu docieszki już poniżej 1 % at. Dalejszy wzrost stężenia telasa w NiO nie powoduje zasadniczych zmian stałej szybkości rozpadu H_2O_2 /rysunek 26/. Natomiast dla NiO dotowanego litem obserwuje się ostre maksimum aktywności katalitycznej przy stężeniu docieszki ok. 3 % at. /rysunek 27/.

Z przedstawionych na rysunkach 27 i 28 krzywych wynika brak korelacji między stałą szybkości rozkładu H_2O_2 a zeta potencjałem. Pozwala to sądzić, że w przypadku, gdy próbki podda się modyfikacji próżniowej, rozkład H_2O_2 przebiega jako typowa reakcja niejednorodna na powierzchni katalizatora w warstwie adsorpcyjnej. Badania elektrokinetyczne zaś, nie dają wglądu w strukturę tej części podwójnej warstwy elektrycznej.

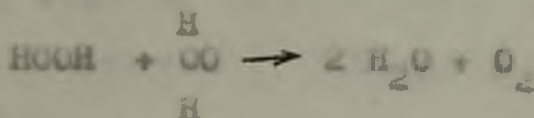
Za Holkensteynera [38] można przyjąć, że każda reakcja niejednorodna zachodzi według mechanizmu rodnikowego. Wykazano bowiem, że udział swobodnych elektronów i dziur katalizatora w wiązaniach chemisorpcyjnych prowadzi do tego, że chemisorbowana cząsteczka występuje przez określony czas w stanie rodnikowym. Obecność rodników i jonów rodnikowych, powstających na powierzchni w wyniku chemisorpcji, zapewnia rodnikowy mechanizm reakcji niejednorodnych.

Rodnikowy mechanizm rozkładu H_2O_2 można opisać za pomocą schematów podanych przez Krause'go [38, 39], który w rozważaniach swych uwzględnia istnienie dwóch izomerycznych rodzajów cząsteczek H_2O_2 . Izomeria cząsteczek H_2O_2 polega na różnicach strukturalnych:



Obie formy istnieją w określonej równowadze, której przesunięcie zależy od różnych czynników.

Bez względu na etapy pośrednie procesu rozkładu H_2O_2 , reakcja sumaryczna sprowadza się wówczas do wyizolacji obu cząsteczek H_2O_2 w następującym równaniu:



2.5. Potencjał elektrody proszkowej a aktywność katalityczna badanych substancji.

Znane jest zjawisko polegające na tym, że elektroda otoczona drobno sproszkowanym materiałem wykazuje inny potencjał niż taka sama elektroda zanurzona wprost w elektrolicie [55]. Półogniwo składające się z elektrody wyprowadzającej otoczonej rozdrobnionym materiałem nazywano elektrodą proszkową. O wartości potencjału tych układów jako półogniw decyduje w dużym stopniu natura, właściwości i sposób przygotowania powierzchni substancji sproszkowanej. Materiał rozdrobniony oddziałuje silnie na roztwór wypełniający pory i kanałki między ziarnami, zmieniając aktywność jonów.

Wydaje się, że wielkość potencjału elektrody proszkowej w istotny sposób związana jest z tzw. efektem Pollmana [55, 87]. Zjawisko to, znane również pod nazwą efektu suspensyjnego,

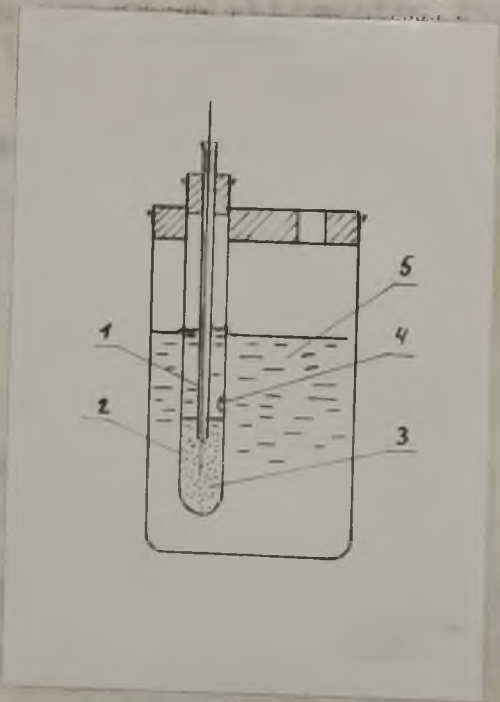
polega na tym, że pH klarowanego roztworu nad osadem różni się od wartości pH mierzonej w warstwie osadzonej zawiesiny [13, 45, 52]. W jednej z ostatnio opublikowanych prac [13] autorzy, badając efekt suspensyjny dla tlenków jak Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO mierzyli równocześnie potencjał elektrokinetyczny. tą drogą doszli oni do stwierdzenia ścisłej korelacji między zeta potencjałem, a efektem suspensyjnym. Fakt ten zasługuje na szczególną uwagę w związku z charakterem przeprowadzonych w niniejszej pracy badań.

Prace nad ustaleniem związku między aktywnością katalityczną kontaktu, a jego zachowaniem się jako czynnika w półogniwie w postaci materiału elektrody proszkowej prowadzili Tomasi i współpracownicy [77, 78, 80]. Uzyskane rezultaty, w wielu wypadkach wskazywały na równoległy przebieg zmian wartości potencjału elektrody proszkowej i aktywności katalitycznej badanych substancji.

Z uwagi na powyższe rozważania wydawało się celowym i pożytecznym przeprowadzenie pomiarów potencjału elektrod proszkowych dla badanych tlenków niklu. Uzyskane, bowiem, tą drogą wyniki mogą stanowić cenne rozszerzenie i uzupełnienie pracy.

2.5.1. Metoda pomiarów potencjału elektrod proszkowych.

W doświadczeniach stosowano opracowaną i opisaną przez Tomasi'ego [77, 79] elektrodę proszkową, której schemat przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29

Półogniwo, zwane elektrodą proszkową, stanowi elektroda wyprowadzająca 1 zanurzona w małej probówce szklanej 2 wypełnionej sproszkowaną substancją badaną 3. W bocznej ściance próbówki znajduje się otwór 4, który służy do połączenia elektrody pomiarowej z elektrodą odniesienia poprzez elektrolit wypełniający nacaynie zewnętrzne 5.

Elektrodiel wyprowadzającymi były druciki platynowe wtopione w rurki szklane. Jako elektrolit stosowano 0,5 molarowy wodny roztwór KCl.

Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru mierzono względem siebie potencjały elektrod wyprowadzających zanurzając je do roztworu badanego. W dalszych doświadczeniach stosowano tylko te, których potencjały nie różniły się od siebie więcej niż o 10 mV.

Wielkość potencjału elektrody proszkowej wyznaczano przez połączenie jej w ogniwo z elektrodą odniesienia, którą stanowiła nasycona elektroda kalomelowa. Siłę elektromotoryczną utworzonego

ogólnie mierzono za pomocą elektrometru dynamicznego z dokładnością do 1 mV.

Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze otoczenia równej $18 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.5.2. Wyniki i ich omówienie

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że w ciągu pierwszych godzin od rozpoczęcia pomiaru potencjały badanych elektrod proszkowych zmieniały się, by następnie powoli osiągnąć wartość stałą. Za charakterystyczną dla danej próbki przyjmoano średnią wartość z 5-ciu pomiarów dokonanych po 20 godzinach od początku doświadczenia, gdyż wtedy wartość EMF pozostawała już praktycznie niezmienna.

Szczególne wyniki zestawiono w tabelicy nr 4, gdzie obok wartości potencjałów elektrod proszkowych podano stałą szybkości katalitycznego rozkładu H_2O_2 dla poszczególnych kontaktów. Na podstawie rezultatów przedstawionych w tabelicy 4 można stwierdzić, że rodzaj badanej substancji wywiera wyraźny wpływ na wielkość mierzonego potencjału elektrody proszkowej. Porównanie aktywności katalitycznej poszczególnych próbek z wartością potencjału prowadzi do wniosku, że wielkości te zmieniają się równolegle. Największej aktywności kontaktu towarzyszy największa wartość badanej elektrody; ze spadkiem aktywności katalitycznej wartość ta maleje.

Dla pełniejszego zobrazowania tych prawidłowości przedstawiono uzyskane rezultaty wykreślnie na rysunku 30 w układzie współrzędnych $k - \xi$ /potencjał elektrody proszkowej/.

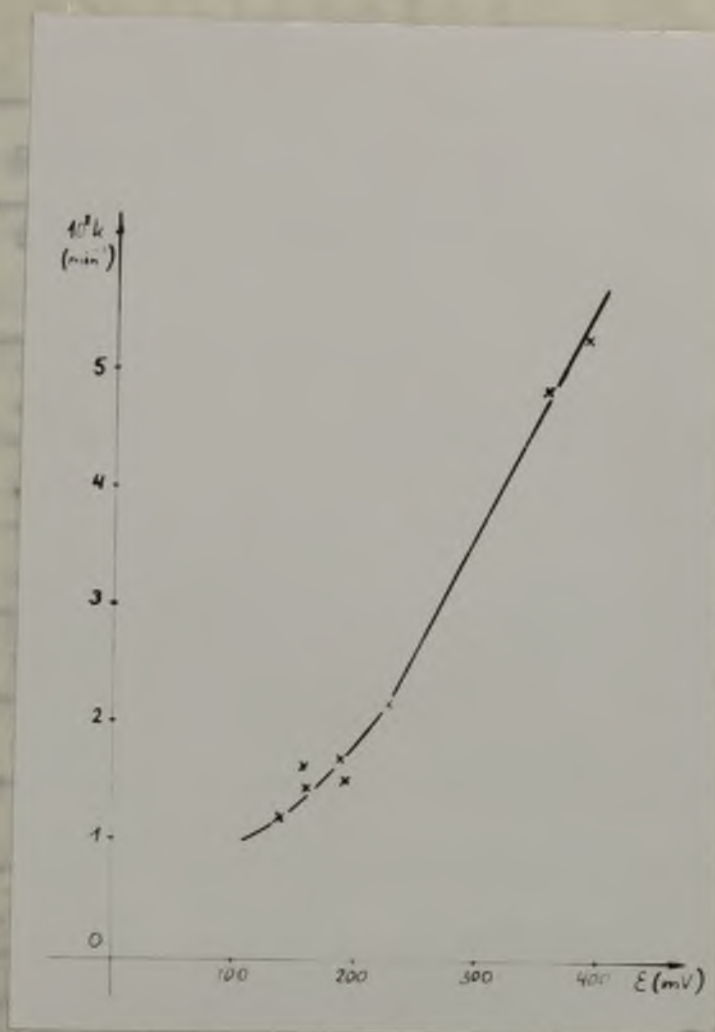
Tablica 4

substancja	potencjał elektrody proszkowej /mV/		stała szybkości katalitycznego rozkładu H_2O_2 /min ⁻¹ /
	dla poszczególnych prób	średnio	
NiO cz.	+367 do +400	+ 386	$5,32 \cdot 10^{-2}$
NiO+1%Fe	+177 do +208	+ 188	$1,69 \cdot 10^{-2}$
NiO+2%Fe	+219 do +247	+ 228	$2,18 \cdot 10^{-2}$
NiO+3%Fe	+172 do +203	+ 195	$1,52 \cdot 10^{-2}$
NiO+1%Li	+124 do +147	+ 139	$1,21 \cdot 10^{-2}$
NiO+2%Li	+151 do +179	+ 161	$1,45 \cdot 10^{-2}$
NiO+3%Li	+342 do +367	+ 360	$4,85 \cdot 10^{-2}$
NiO+4%Li	+145 do +160	+ 154	$1,59 \cdot 10^{-2}$

Okazuje się, że zależność aktywności katalitycznej od potencjału odpowiednich elektrod proszkowych można ująć w postaci monotonicznej krzywej ciągłej.

Przedstawione w tym miejscu wyniki i rozważania są szczególnie cenne świadcząc, że istnieją przesłanki, jak wykazano na początku tego rozdziału, pozwalające upodziać się pewnych korelacji między potencjałem elektrokinetycznym, a potencjałem elektrody proszkowej.

Ponadto podkreślić należy fakt zachowania ścisłej zależności między aktywnością katalityczną, a potencjałem elektrody proszkowej dla niedotowanego NiO, mimo iż charakterystyka elektro-



Rys. 30

kinetyczna w tym przypadku nie daje tak pełnego obrazu.

Drugą serię pomiarów potencjometrycznych wykonano dla preparatów poddanych uprzednio obróbce próżniowej /por. rozdz. 2.4./. Uzyskane wyniki podano w tabelicy 5. W tabelicy tej przedstawiono również dla porównania dane dotyczące aktywności katalitycznej badanych próbek.

- 10 -

Tablica 5

substancja	potencjał elektrody proszkowej		stała szybkości katalitycznego rozkładu H_2O_2 /min ⁻¹ /
	dla poszczególnych prób	średnio	
NiO cz.	+103 do + 121	+ 110	0,565
NiO+1%Fe	-217 do + 193	- 203	0,058
NiO+2%Fe	-298 do - 250	- 275	0,117
NiO+3%Fe	-188 do - 175	- 180	0,112
NiO+1%Li	+122 do + 147	+ 138	0,071
NiO+2%Li	-363 do + 303	- 336	0,095
NiO+3%Li	- 203 do + 198	- 200	0,775
NiO+4%Li	- 238 do - 205	- 221	0,126

Potencjały elektrod proszkowych dla poszczególnych próbek różnią się znacznie między sobą nie tylko wielkością, lecz i znakiem. Analiza danych przedstawionych w tablicy 5 nie pozwala wyciągnąć jednak wniosków odcisnie zależności między aktywnością katalityczną badanych substancji i ich działania jako czynnika w ogniwie. Tak więc, zarówno badania elektrokinetyczne /rozdz. 2.4. str. 71 /, jak i potencjometryczne tlenków niklu poddanych odgazowaniu w podwyższonej temperaturze nie odzwierciedlają ich własności katalitycznych w odniesieniu do reakcji rozkładu H_2O_2 .

Podsumowanie.

Otrzymane wyniki pozwalają sądzić, że pomiar potencjału elektrokinetycznego może być jedną z metod opisu własności katalitycznych substancji. Obejmując przede wszystkim własności cyruzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej, metoda ta nadaje się szczególnie do badania tych heterogenicznych reakcji katalitycznych, których decydujący etap przebiega nie na samej powierzchni ciała stałego, lecz w bezpośrednim jej sąsiedztwie.

Przebieg wyników referowanej pracy i wypływających z niej wnioski można ująć następująco:

1. Na podstawie krytycznej oceny bibliografii dotyczącej metodyki doświadczalnej zjawisk elektrokinetycznych zdecydowano wyznaczyć zeta potencjał w oparciu o pomiar potencjału przepływu na secedzie wolnej strugi cieczy. Metoda ta charakteryzuje się szeregiem bardzo istotnych zalet. Przeprowadzona analiza wykazała zupełną poprawność zastosowanej metodyki pomiarowej z teoretycznego punktu widzenia.

Uproszczone specjalny sposób sporządzenia kapilar do pomiarów elektrokinetycznych z półprzewodnikowymi materiałami proszkowymi.

2. Do badań katalitycznych zastosowano reakcję rozkładu H_2O_2 . Ze względu na różnorodność możliwych mechanizmów tej reakcji jest ona powszechnie stosowana jako reakcja testowa w ocenie jakości kontaktów.
3. W celu ustalenia wpływu natury fazy stałej w zgodnieniach współzależności własności elektrokinetycznych i katalitycznych zastosowano w badaniach związek charakteru H_2O na drodze dotowania, wprowadzając donorkową lub akceptorową.

4. Uzyskane wyniki doświadczalne dla układów NiO dotowany - woda doprowadziły do stwierdzenia ścisłej korelacji, wyrażającej się zależnością prostoliniową, między wielkością potencjału elektrokinetycznego, a aktywnością katalityczną badanych substancji. Na podstawie powyższego stwierdzenia przyjęto hipotezę roboczą, z której wynika konieczność traktowania kontaktu, w rozważanych zagadnieniach, nie ~~jest~~ jako oddzielnego indywidualum, lecz łącznie z fazą ciekłą jako układu katalizator - roztwór o specyficznych właściwościach.
5. Badania funkcji potencjału elektrokinetycznego dotowanych tlenków niklu od stężenia NaOH w roztworze wykazały dwójaki charakter tych zmian w zależności od rodzaju substancji. Krzywe doświadczalne w obu przypadkach dają się opisać nieskomplikowanymi równaniami matematycznymi /równania 48 i 52/.
- Omawiane różnice zjawisk zachodzących na granicy faz katalizator - roztwór i warunkujące wielkość potencjału elektrokinetycznego znajdują odzwierciedlenie^w zmierzonoj aktywności katalitycznej.
6. W oparciu o rezultaty badań elektrokinetycznych i teoretyczne warunki równowagi jonowej w rozpatrywanych roztworach przeprowadzono próbę analitycznego opracowania zagadnienia aktywności katalitycznej badanych kontaktów w roztworach o zmiennym stężeniu elektrolitu. Zaproponowane ujęcie matematyczne zależności stałej szybkości katalitycznego rozkładu H_2O_2 od stężenia NaOH w roztworze znajdują potwierdzenie w uzyskanych wynikach doświadczalnych, opisanych w pracy.
7. Wyniki badań elektrokinetycznych i katalitycznych dla preparatów poddanych modyfikacji próżniowej w podwyższonej temperaturze, wskazują na zmianę mechanizmu reakcji rozkładu

H_2O_2 w obecności tych kontaktów. Świadczyć o tym może zarówno 10-cioкратно wzrost aktywności odgazowanych próbek, jak i brak współzależności między ich własnościami elektrokinetycznymi i katalitycznymi.

8. Droga potencjometrycznych badań tlenków niklu ustalone pełną korelację między ich zdolnością katalityczną a wartością liczbową potencjału elektrody proszkowej. Dotyczy to jednak tylko kontaktów nie poddanych obróbce próżniowej tj. gdy o aktywności katalitycznej decyduje struktura elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faz katalizator - roztwór.

LITERATURA CYTOZYNA

1. Adamson A.W. - Chemia fizyczna powierzchni, P N, Warszawa /1963/
2. Basiński A. - Kolloid Beihfte, 36, 258 /1932/
3. Bielański A., Dereń J., Haber J., Stoczyński J. - Trans. Faraday Soc. 58 166 /1962/
4. Bikerman J.J. - Trans. Faraday Soc. 36, 154 /1940/
5. Bikerman J.J. - J. Phys. Chem. 46, 724 /1942/
6. Bolt G.H. - J. Colloid. Sci. 10, 206 /1955/
7. Bull H.B. - Kolloid - Z. 60, 130 /1932/
8. Bull H.B. - Gortner R.A. - J. Phys. Chem. 36, 111 /1932/
9. Burton K.F. - Phil. Mag. 11, 425 /1906/
10. Butler J.A.V. - Electrocappilarity, str. 102-105, Metuen, London /1940/
11. Chapman D.D. - Phil. Mag. 25 /6/, 475 /1913/
12. Clark J.W. - Ann. der Phy-s.u. Chem. 2, 335 /1877/
13. Czernobleretskiy J.M. i inni - Kolloidnyj Zhurnal, 27, 780 /1965/
14. Donka F. - Prace Wydziału Fiz. Mat. Chem. Uniwersytetu Poznańskiego seria Chemia nr 4
15. Dorn, S. - Wied. Ann. 10, 70 /1880/
16. Dry M.H., Stone F.B. - Disc. Farad. Soc. 20 192 /1959/
17. Dubois H., Roberts H.A. - J. Phys. Chem. 40, 543 /1936/
18. Fairbrother F., Balkin M. - J. Chem. Soc. 1931, 1564
19. Freundlich H., Hona P. - Sitzungsber. Preuss. Akad. Wis., 20, 397/1920
20. Freundlich H., Ettisch - Z. physik. Chem. 116, 481 /1925/
21. Frumkin A.N., Bogockij U.S., Joffe Z.A., Kabanow B.N. - Kinetika elektrodnych processow. Izd. Moskowskogo Uniw., Moskwa /1952/
22. Gostkowski K. - Zeszyty Naukowe Pol. '1./Chemia/ nr 1, 41 /1954/
23. Gouy G. - Ann. Phys. 7 /9/, 129 /1917/
24. Gouy G. - J. Phys. 2/4, 457 /1916/

25. Graessle D.C.-Chem.Rev. 41, 444 /1947/
26. Grigorow O.N. i inni -Rukowodstvo k prakticheskim robotam po kolloidnoj chimiji, Izd.Chimia Moskwa 1964, str.188-190
27. Griffith W.P.-J.Chem.Soc. 11, 5345 /1963/
28. Hardy W.B.-Proc.Roy.Soc. /London/ 56, 110 /1900/
29. Harasen G.J. , van Schooten J., Overbeek J.T.G.-J.Colloid Sci. 8, 46 /1953/
30. Haydon D.A.-The Electrical Double Layer in Surface Science, Academic Press, N.Y.-London '1964/, t.1, s.94-158
31. Helmholtz H.-Mied.Ann. 7, 337 /1879/
32. Henry D.C.-Proc.Roy.Soc. /London/ 132, 106 /1931/
33. Henry D.C.-Trans.Farady Soc.- 44, 1021 /1948/
34. Isydorczyk J., Sokalski Z.-Zeszyty Naukowe Pol. 51. nr 203 Chemia 2.40 /1967/
35. Jakuszewski B.-spólczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej.
36. Kargin V.A. - Ztschr.anorg.Chem., 183, 77 /1929/
37. Kejer M.P.-Kinetika i kataliz 1, 83 /1960/; 1, 221 /1960/
38. Krause A.-Prace Kom.Hat.-Przyr.Poznańskiego Tow.Nauk. t.V. z.3 /1948/
39. Krause A.- w pracy zbiorowej "Kataliza i katalizatory" PWT Warszawa /1954/ s.255-303
40. Krause A.- Nauka Polaka 4, /32/, 94 /1960/
41. Krause A., Domka F.-Chem. Ztg. 3, 76 /1965/
42. Kruyt H.B. - Kolloid Z. 22, 81 /1918/
43. Kruyt H.B., van der Willigen F.C.-Kolloid Z. 22, 312 /1929/
44. Kruyt H.B., van der Willigen F.C.-Z.Physic.Chem. 1139, 53 /1928/
45. Kruyt H.B. -Colloid Science, Elsevier Publishing Co., Amsterdam - N.Y.-London /1952/

46. Lachs H., Biczuk J.-Rocz.Chem. t.11 /1951/
47. Lange Z., Berger R.-Z.Elektrochem. 36, 171 /1930/
48. Lewis W.S., Lombard S.M., Broughton G.-Colloid Amorphous Materials s. 203, Macmillan Co, New York /1954/
49. Linder S.E., Pieton H.-J.Chem.Soc./London/ 61, 148 /1892/
50. Malarski T., Gostkowski K.-Acta Phys.Polon. 1, 466 /1932/
51. Managhan B., White H.L., Urban F.-J.Phys.Chem. 39, 585 /1935/
52. Marzaniak F.-Kolloidnyj Żurnal 12, 41 /1950/
53. Minc S., Cieszczyk Z.-Roczn.Chem., 25, 454 /1951/
54. Misniakiewicz W.-Zeszyty Naukowe Pol. 61. /Chemia/ nr 78 /1953/
55. Pallan H.-Kolloid Beiherte 30, 334 /1930/
56. Perrin J.- J.Chim.Phys., 2, 601, /1904/
57. Quinke G.-Pogg. Ann. 113, 513 /1861/
58. Reinhard H.-Z.Phys.Chem. 1154, 337 /1931/
59. Reuss F.F.-Mem.Soc.Imperiale Natural /Moscou/ 2, 327 /1909/
60. Rutgers A.J., Verlande E., Moorkens M.-Proc.Acad.Sci.Amsterdam 41, 763 /1938/
61. Rutgers A.J. -Trans.Paraday Soc. 36, 69 /1940/
62. Bennett P., Olivier J.P.-Ind.& Eng.Chem. 57, /8/, 32 /1965/
63. Słoczyński J.- Praca doktorska, AGH Kraków /1962/
64. Smoluchowski M. -Bull.Acad.Sciences d.Cracovie 182 /1903/
65. Smoluchowski M.- Physik.Z. 6, 529 /1905/
66. Sokalski Z. w pracy zbiorowej "Kataliza i katalizatory"
PnT, Warszawa /1962/ s.221-225
67. Sokalski Z.- Zeszyty Naukowe Pol. 61. /Chemia/ nr 1 /1954/
68. Sokalski Z.-Roczn.Chem. 35, 649 /1961/
69. Sokalski Z., Izydorczyk J.-Roczn.Chem. 35, 1697 /1962/
70. Sokalski Z., Dziewięcki Z.-Przem.Chem. 40, 637 /1961/
71. Sokalski Z., Przem.Chem. 41, 548 /1962/
72. Sokalski Z., Misniakiewicz W.-Przem.Chem. 40, /8/, 456 /1961/

73. Sokalski Z., Mianickiewicz W. - Kolloid Z. 184, 20 /1962/
74. Sokalski Z., Izdorezyk J. - Patent P.M. nr 53731
75. Stern O. - Z. Elektrochem. 30, 508 /1924/
76. Struszyński M. - Analiza ilościowa i techniczna t.II, s.205
77. Tomassi W. - Przem.Chem. 2 603 /1955/
78. Tomassa W., Palczewska S. - Roczn.Chem. 29, 263 /1954/
79. Tomassi W., Frackiewicz A., Sanchez M. - Przem.Chem. 11, 492 /1955/
80. Tomassi W. - Wiadom.Chem. 1 /247/, 1 /1958/
81. Urban F., White H.L. Phys.Chem. 36, 3157 /1932/
82. Verwey E.J.W. - Chem.Rev. 15, 363 /1935/
83. White H.L., Urban F., Krick E.T. - J.Phys.Chem. 36, 120 /1932/
84. White H.L., Urban F., van Atta E.A. - J.Phys.Chem. 36, 1371, 3152 /1932/
85. White H.L., Monaghan., Urban F. - J.Phys.Chem. 40, 207 /1936/
86. Wiedemann G. - Pogg. Ann. 87, 321 /1852/
87. Wigner E. - Kolloid Z. 21, 49 /1930/
88. Wolkenstejn F.F. - Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach, PWN Warszawa /1962/
89. Zuker G.L. - Dissertation Abstr. 20, 1730 /1959/
90. Żukow J.J., Fridrichoberg D.A. - Kolloidnyj Żurnal 2, 3 /1949/
91. Kalendarz Chem. t.I.s.476
92. The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-N.Y.-Princeton /1960/ s.90-109
93. Electrostatics in The Petroleum Industry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam /1958/

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 104 - 200



Cz.Ab R-200