

STUDIUM DER KINETIK
VON ELEKTRODENVORGÄNGEN MIT HILFE
DER ELEKTROLYSE BEI KONSTANTEM STROM. XV.*
REVERSIBLE FOLGEREAKTIONEN ZWEITER ORDNUNG

O. DRAČKA

*Institut für theoretische und physikalische Chemie,
Purkyně-Universität, Brno*

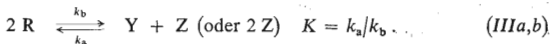
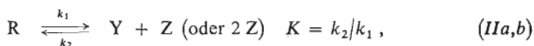
Eingegangen am 9. April 1970

Für die Methode der Umkehrung der Richtung eines konstanten Stromes werden verschiedene Fälle behandelt, wo das Depolarisationsprodukt an einer schnellen reversiblen chemischen Folgereaktion zweiter Ordnung teilnimmt. Die Lösung wird mittels der verallgemeinerten Methode der Reaktionsschicht durchgeführt. Die eigentliche Lösung ist auf die Bedingungen beschränkt, daß an der Reaktion nur bei der Elektrolyse entstehende Stoffe teilnehmen, die vor der Elektrolyse nicht in der Lösung anwesend waren, und Stoffe, deren Konzentration während der Elektrolyse als konstant betrachtet werden kann; weiter wird angenommen, daß nur eine Durchtrittsreaktion abläuft, die lediglich ein Depolarisationsprodukt erzeugt, daß die Reaktion hinreichend schnell und reversibel ist und das Gleichgewicht der Reaktion genügend auf die Seite der Reaktionsendprodukte verschoben ist. Unter diesen Bedingungen ist der Ausdruck $\{(1 + t_1/\tau)^{1/2} - 1\} : u - 1$, $\sqrt{\tau}$, der nur experimentelle Variablen enthält (die Zeit der Stromumkehrung t_1 , die Übergangszeit τ und das Verhältnis u der Stromstärken nach und vor Umkehrung der Stromrichtung), unabhängig von t_1 , sofern t_1 genügend groß ist. Aus der Abhängigkeit dieses Ausdruckes von der Stromstärke nach Umkehrung der Stromrichtung kann der Reaktionstypus ermittelt werden und aus dem Wert dieses Ausdruckes läßt sich bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmen. Die Bedingungen für die Gültigkeit der gewonnenen Lösungen werden hergeleitet und diskutiert und die Ergebnisse auf die Fälle verallgemeinert, wo an der Reaktion überdies Stoffe teilnehmen, die nicht in genügendem Überschuß vorliegen.

Für die Methode der Umkehrung der Richtung eines konstanten Stromes haben wir bisher die Fälle von Folgereaktionen erster Ordnung^{1,2} und von irreversiblen Folgereaktionen zweiter Ordnung³ gelöst. In der Arbeit¹ wurde jedoch festgestellt, daß es für schnelle reversible Folgereaktionen unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist, die Methode der Reaktionsschicht⁴ zu benutzen, mit der auch kompliziertere chemische Reaktionen gelöst werden können⁵.

* XIV. Mitteilung; diese Zeitschrift 35, 2480 (1970).

In der vorliegenden Arbeit wird diese Erkenntnis zur Behandlung des Falles schneller reversibler Folgereaktionen zweiter Ordnung herangezogen. Von der eigentlichen Lösung schließen wir dabei die Fälle aus, wo die höhere Reaktionsordnung durch die Reaktion mit einem Stoff bedingt ist, der in ungenügendem Überschuß vorliegt (zu diesem Problem siehe die Diskussion). Wir werden uns also mit den Fällen befassen, bei denen die Kinetik der chemischen Reaktion explizit nur von der Konzentration der bei der Elektrolyse entstehenden Stoffe abhängt. (Die Kinetik der Reaktion kann noch von der Konzentration weiterer Stoffe abhängen, die während der Elektrolyse als konstant betrachtet und folglich in die Geschwindigkeitskonstanten miteinbezogen werden kann und daher nicht explizit in der Lösung auftritt.) Wir werden dabei weiter annehmen, daß diese Stoffe vor Beginn der Elektrolyse nicht in der Lösung anwesend sind. Wir beschränken uns weiter auf die Fälle, wo nur eine einzige Durchtrittsreaktion abläuft, durch die lediglich ein einziger Stoff gebildet wird, und wo die chemische Folgereaktion einstufig ist. Bei den reversiblen Reaktionen haben wir hierauf drei grundsätzliche Möglichkeiten, die durch folgende Schemata beschrieben werden:



Darin ist R der Stoff, der bei der Elektrolyse durch die Durchtrittsreaktion $O \pm n e \rightleftharpoons R$ entsteht (und bei Umkehrung der Stromrichtung verschwindet), Y und Z sind elektroinactive Stoffe. Die Geschwindigkeitskonstanten werden wir dabei immer auf den Stoff R beziehen.

FORMULIERUNG UND LÖSUNG DER EINZELNEN FÄLLE

Bei der Methode der Umkehrung der Richtung eines konstanten Stromes liegen bei allen Fällen die gleichen Randbedingungen vor:

$$\left. \begin{array}{l} x \rightarrow \infty: \\ t = 0: \end{array} \right\} C_R \rightarrow 0, \quad C_Y \rightarrow 0, \quad C_Z \rightarrow 0, \quad (1a)$$

$$x = 0: \quad \partial C_Y / \partial x = 0, \quad \partial C_Z / \partial x = 0, \quad (1b)$$

$$x = 0, t < t_1: D \partial C_R / \partial x = -j/nF, \quad (1c)$$

$$x = 0, t > t_1: D \partial C_R / \partial x = i/nF. \quad (1d)$$

Zur Vereinfachung werden wir weiter bei allen beteiligten Stoffen die gleichen Diffusionskoeffizienten D annehmen. Im Hinblick auf die Bedingungen (1) ist hierauf in den Fällen (IIa) und (IIIa) stets $C_Y = C_Z$.

In der Behandlung aller Fälle tritt weiter die Variable z auf, für die folgende Gleichung gilt:

$$\partial z / \partial t = D \partial^2 z / \partial x^2, \quad (2a)$$

$$\left. \begin{array}{l} x \rightarrow \infty: \\ t = 0: \end{array} \right\} z \rightarrow 0, \quad (2b)$$

$$x = 0, t < t_1: D \partial z / \partial x = -Aj/nF, \quad (2c)$$

$$x = 0, t > t_1: D \partial z / \partial x = Ai/nF, \quad (2d)$$

worin A eine für die einzelnen Fälle verschiedene Konstante ist. Für die Oberfläche der Elektrode und für die Übergangszeit nimmt die Größe z den Wert z_0 an, d. h.

$$t = t_1 + \tau', x = 0: z = z_0. \quad (3)$$

Durch Anwendung der Resultate aus Arbeit¹ erhalten wir aus dem System der Gleichungen (2) und (3) nach Umformen die Relation

$$\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'} = nF(\pi D)^{1/2} z_0/2iA, \quad (4)$$

wo

$$u = i/j \quad (5)$$

ist. Die Beziehung für z_0 berechnen wir hierauf für die einzelnen Fälle mit Hilfe der Methode der Reaktionsschicht.

Die Methode der Reaktionsschicht kann verwendet werden, sofern die Bedingung

$$k\tau' \gg 1 \quad (6)$$

gilt, und die Dicke der Reaktionsschicht μ läßt sich annähernd aus der Beziehung⁶

$$\mu \simeq (D/k)^{1/2} \quad (7)$$

abschätzen. Die Größe k in den Relationen (6) und (7) ist die Summe der formalen

Geschwindigkeitskonstanten I. Ordnung in der Reaktionsschicht: bei den Reaktionen höherer Ordnung müssen die entsprechenden Produkte der Geschwindigkeitskonstanten höherer Ordnung mit den Konzentrationen eingesetzt werden. Die Größen an der Grenze der Reaktionsschicht werden wir im weiteren mit dem Index μ bezeichnen. Im Hinblick auf die Bedingung (6) werden wir weiter die Approximation

$$(\partial z / \partial x)_{x=0} = (\partial z / \partial x)_{\mu} \quad (8)$$

benützen. Die Beziehung für z_0 erhalten wir hierauf stets aus der Bedingung

$$t = t_1 + \tau', \quad x = 0: \quad C_R = 0 \quad (9)$$

und aus der Beziehung

$$z_0 = z_{\mu} - (\partial z / \partial x)_{\mu} \cdot \mu. \quad (10)$$

Im Hinblick darauf, daß die Schätzung (7) einen Näherungswert darstellt, ist bereits im Glied $(\partial z / \partial x)_{\mu} \cdot \mu$ ein gewisser Fehler enthalten, wodurch die Gültigkeitsgrenze der abgeleiteten Beziehungen festgelegt wird (schon dieses Glied selbst ist die Korrektur des Fehlers erster Ordnung, der bei der ursprünglichen Methode der Reaktionsschicht⁴ durch die Gleichsetzung $z_0 = z_{\mu}$ entsteht).

Die Lösung der einzelnen Fälle nach den Schemata (I) bis (III) lautet hierauf wie folgt:

Schema (I). Für eine Folgereaktion nach Schema (I) wird das Problem durch die Gleichungen

$$\partial C_R / \partial t = D \partial^2 C_R / \partial x^2 + k_1 C_z - k_2 C_R^2, \quad (11a)$$

$$\partial C_z / \partial t = D \partial^2 C_z / \partial x^2 - \frac{1}{2} k_1 C_z + \frac{1}{2} k_2 C_R^2 \quad (11b)$$

und das System der Bedingungen (I) beschrieben. Die Größe z ist hierauf durch die Beziehung

$$z = (C_R + 2C_z) / K \quad (12)$$

gegeben, aus der gleichzeitig zu sehen ist, daß für den betrachteten Fall $A = 1/K$ ist. Für die Reaktionsschicht können wir die Ableitung nach der Zeit in Gleichung (11a) gleich Null setzen⁵ und mit Rücksicht auf die Bedingung (1b) C_z in erster Näherung als konstant betrachten. Durch Integration erhalten wir dann

$$x < \mu: \quad D(\partial C_R / \partial x)^2 + 2k_1 C_z C_R - \frac{2}{3} k_2 C_R^3 = \text{konst.} \quad (13)$$

Für die Grenze der Reaktionsschicht, wo wir bereits annehmen können, daß das chemische Gleichgewicht eingestellt ist, erhalten wir aus der Beziehung (12)

$$(C_R)_\mu = [(1 + 8z_\mu)^{1/2} - 1] K/4 \quad (14)$$

und für die Integrationskonstante aus Gleichung (13) ergibt sich hierauf die Beziehung

$$\text{konst} = K^2 D(\partial z/\partial x)_\mu^2 / (1 + 8z_\mu) + \frac{4}{3} k_2 [(1 + 8z_\mu)^{1/2} - 1]^3 (K/4)^3. \quad (15)$$

Aus den Gleichungen (13), (15), (1d), (8) und (9) erhalten wir dann die Relation

$$t = t_1 + \tau' : [(1 + 8z_\mu)^{1/2} - 1]^3 (1 + 8z_\mu) / 8z_\mu = y^2, \quad (16)$$

wo wir die dimensionslose Größe

$$y = (4i/nFK) (3/Dk_1)^{1/2} \quad (17)$$

eingeführt haben. Für große y -Werte entspricht der Gleichung (16) die Reihenentwicklung

$$z_\mu = y^{4/3}/8 + y^{2/3}/4 - \frac{1}{12} + \dots \quad (18)$$

Weiter können wir folgende Schätzungen vornehmen

$$(\partial z/\partial x)_\mu \cdot \mu \simeq (i/nFK) [D/(k_2(C_R)_\mu + k_1)]^{1/2} \simeq y^{2/3}, \quad (19)$$

so daß

$$z_0 = y^{4/3}/8 - y^{2/3} \cdot \frac{3}{4} \quad (20)$$

ist. Der durch die benützte Methode gegebene Fehler liegt bereits im zweiten Glied mit $y^{2/3}$ vor, so daß es keinen Sinn hat, die höheren Glieder der Reihenentwicklung in Betracht zu ziehen. Damit der Fehler genügend klein sei, muß das zweite Glied in der Beziehung (20) gegenüber dem ersten Glied genügend klein sein. Nehmen wir als Grenze 15%, so erhalten wir die Bedingung

$$y > 2,5 \cdot 10^2. \quad (21)$$

Wenn wir weiter analog zur Reaktion erster Ordnung¹ und zur Dismutation⁷ die Bedingung (6) wie folgt spezifizieren

$$(k_2(C_R)_\mu + k_1) \tau' > 6, \quad (22)$$

so erhalten wir im Hinblick auf die Ungleichung (21) die Beziehung

$$k_1 y^{2/3} \tau' > 24. \quad (23)$$

Für eine Folgereaktion nach Schema (I) setzen wir also in die Gleichung (4) die Beziehungen (20) und (17) ein, wobei die Bedingungen (21) und (23) sowie $A = 1/K$ gelten müssen.

Schema (II). Für das Schema (II) ist das Problem durch die Gleichungen

$$\partial C_R / \partial t = D \partial^2 C_R / \partial x^2 - k_1 C_R + k_2 C_z^2, \quad (24a)$$

$$\partial C_z / \partial t = D \partial^2 C_z / \partial x^2 + \alpha k_1 C_R - \alpha k_2 C_z^2 \quad (24b)$$

und durch das Bedingungssystem (I) beschrieben. Für den Fall (IIa) ist dabei $\alpha = 1$, für den Fall (IIb) $\alpha = 2$. Durch den gleichen Vorgang wie im vorhergehenden Fall erhalten wir hierauf

$$z = K(C_R + C_z/\alpha), \quad A = K, \quad (25)$$

$$(C_R)_\mu = [2\alpha^2 z_\mu + 1 - (1 + 4\alpha^2 z_\mu)^{1/2}] / 2\alpha^2 K, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} x < \mu : D(\partial C_R / \partial x)^2 - k_1 C_R^2 + 2k_2 C_z^2 C_R = \\ = D(\partial z / \partial x)_\mu \cdot [1 - (1 + 4\alpha^2 z_\mu)^{-1/2}] / K + \\ + k_1 [2\alpha^2 z_\mu + 1 - (1 + 4\alpha^2 z_\mu)^{1/2}]^2 / 4\alpha^2 K^2 \end{aligned} \quad (27)$$

und schließlich

$$\begin{aligned} t = t_1 + \tau' : 4\alpha^4 y^2 = \\ = (1 + 4\alpha^2 z_\mu) [2\alpha^2 z_\mu + 1 - (1 + 4\alpha^2 z_\mu)^{1/2}]^2 / [2(1 + 4\alpha^2 z_\mu)^{1/2} - 1], \end{aligned} \quad (28)$$

wo

$$y = iK/nF(Dk_1)^{1/2} \quad (29)$$

ist. Für kleine y -Werte entspricht der Gleichung (28) die Reihenentwicklung

$$z_\mu = y^{1/2} / \alpha + 2y + 13\alpha y^{3/2} + \dots \quad (30)$$

Weiter können wir die Schätzungen

$$(\partial z / \partial x)_\mu \cdot \mu \simeq (iK/nFD) [D/(k_1 + k_2(C_z)_\mu)]^{1/2} \simeq y \quad (31)$$

machen, so daß

$$z_0 = y^{1/2} / \alpha + y \quad (32)$$

ist, wo wiederum das zweite Glied der Beziehung (32) mit einem Fehler behaftet ist. Im Hinblick auf die Größe des weiteren Gliedes der Reihenentwicklung (30) muß für einen genügend kleinen Fehler der Beziehung (32) gefordert werden, daß

$$y < 2 \cdot 10^{-2} / \alpha^2 \quad (33)$$

sei. Die Bedingung (6) können wir dann in ähnlicher Weise wie im Vorhergehenden durch die Ungleichung

$$k_1 \tau' > 6 \quad (34)$$

spezifizieren. Für eine Folgereaktion nach Schema (II) setzen wir also in die Gleichung (4) die Beziehungen (32) und (29) ein; dabei müssen die Bedingungen (33) und (34) sowie $A = K$ gelten.

Schema (III). Für das Schema (III) wird das Problem durch die Gleichungen

$$\partial C_R / \partial t = D \partial^2 C_R / \partial x^2 + k_a C_z^2 - k_b C_R^2, \quad (35a)$$

$$\partial C_z / \partial t = D \partial^2 C_z / \partial x^2 - \alpha k_a C_z^2 + \alpha k_b C_R^2 \quad (35b)$$

und durch das Bedingungssystem (1) beschrieben. Für den Fall (IIIa) ist dabei $\alpha = \frac{1}{2}$, für den Fall (IIIb) ist $\alpha = 1$. Durch den gleichen Vorgang wie früher erhalten wir

$$z = C_R + C_z / \alpha, \quad A = 1, \quad (36)$$

$$(C_R)_\mu = z_\mu \alpha \sqrt{K} / (1 + \alpha \sqrt{K}), \quad (37)$$

$$\begin{aligned} x < \mu : D(\partial C_R / \partial x)^2 + 2k_a C_z^3 C_R - \frac{2}{3} k_b C_R^3 = \\ = D(\partial z / \partial x)_\mu^2 \alpha \sqrt{K} / (1 + \alpha \sqrt{K}) + \frac{4}{3} k_b z_\mu^3 \alpha^3 K^{3/2} / (1 + \alpha \sqrt{K})^3 \end{aligned} \quad (38)$$

und schließlich

$$t = t_1 + \tau' : z_\mu = y^{2/3} (1 + \alpha \sqrt{K})^{2/3} / \alpha \sqrt{K}, \quad (39)$$

wobei

$$y = (i/nF)(3/4Dk_b)^{1/2} \quad (40)$$

ist.

Weiter können wir die Schätzung durchführen

$$\begin{aligned} (\partial z / \partial x)_\mu \cdot \mu &\simeq (i/nFD) [D/(k_a(C_z)_\mu + k_b(C_R)_\mu)]^{1/2} = \\ &= 2y^{2/3}(1 + \alpha\sqrt{K})^{1/6} [3(1 + \sqrt{K})]^{-1/2}, \end{aligned} \quad (41)$$

so daß

$$z_0 = y^{2/3}(1 + \alpha\sqrt{K})^{2/3} \cdot \{1 - 2\alpha[K/3(1 + \alpha\sqrt{K})(1 + \sqrt{K})]^{1/2}\} / \alpha\sqrt{K} \quad (42)$$

ist, wo der Fehler wieder im letzten Glied der geschlungenen Klammer in der Beziehung (42) vorliegt. Für die Forderung, daß das den Fehler enthaltende Glied kleiner als 15% des vorangehenden Gliedes sei, erhalten wir für $\alpha = \frac{1}{2}$ die Bedingung

$$K < 0,1 \quad (43)$$

und für $\alpha = 1$ die Bedingung

$$K < 0,05. \quad (44)$$

Es ist ersichtlich, daß wir für die angeführten α -Werte die Bedingungen (43) und (44) zusammenfassend in der Form

$$K < 0,05/\alpha \quad (45)$$

schreiben können. Die Bedingung (6) können wir dann analog wie in den vorangehenden Fällen durch die Ungleichung

$$k_b\tau'y^{2/3}(1 + \sqrt{K})/(1 + \alpha\sqrt{K})^{1/3} > 6 \quad (46)$$

spezifizieren. Für eine Folgereaktion nach Schema (III) setzen wir also in die Gleichung (4) die Beziehung (42) ein; dabei müssen die Bedingungen (45) und (46) sowie $A = 1$ gelten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für eine genügend schnelle reversible Folgereaktion, an der nur bei der Elektrolyse entstehende Stoffe teilnehmen, die vor der Elektrolyse nicht in der Lösung waren, und Stoffe, deren Konzentration während der Elektrolyse als konstant betrachtet werden kann (sei es infolge eines ausreichenden Überschusses oder der Pufferung) und bei der das Gleichgewicht genügend auf die Seite der Reaktionsendprodukte verschoben ist, gilt bei Anwendung der Methode der Richtungsumkehrung eines

konstanten Stromes die Beziehung

$$\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'} = G, \quad (47)$$

wo, ebenso wie in Arbeit¹, t_1 die Zeit der Umkehrung der Stromrichtung, τ' die Übergangszeit nach Umkehrung der Stromrichtung von t_1 als Anfang ab gerechnet und u das Verhältnis der Stromstärken nach und vor Umkehrung der Stromrichtung ist. Der Ausdruck auf der linken Seite der Beziehung (47) enthält also nur experimentell gemessene Größen. Die Größe G ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion und der Stromstärke i nach Umkehrung der Stromrichtung und ist unter den angeführten Bedingungen bei genügend großem t_1 unabhängig von t_1 , τ' und u . In diese allgemeine Beziehung fällt auch die bereits früher behandelte Reaktion I. Ordnung¹, wo die Größe G und die Bedingungen für die Gültigkeit der angeführten Ergebnisse durch folgende Beziehungen gegeben sind

$$\left. \begin{aligned} G &= \sqrt{\pi/2K} \sqrt{k}, \quad k\tau' > 6, \\ K^2 k t_1 &> 0,79u^2 + 4,35K(u^2 + u) + 6K^2(u^2 + 2u). \end{aligned} \right\} (48)$$

Darin ist K die Gleichgewichtskonstante und k die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der in Arbeit¹ definierten Reaktion I. Ordnung.

Für die oben genannten Reaktionen II. Ordnung gelten hierauf die nachstehenden Beziehungen für G und die Bedingungen für die Gültigkeit der angeführten Ergebnisse:

Schema (I):

$$\left. \begin{aligned} G &= (y^{1/3} - 6y^{-1/3})(3\pi/k_1)^{1/2}/4, \\ y &= (4i/nFK)(3/Dk_1)^{1/2}, \\ y &> 2,5 \cdot 10^2, \quad k_1 y^{2/3} \tau' > 24, \\ k_1 t_1 y^{-2/3} &> 0,59u^2 + 180(u^2 + u)y^{-2/3} + 1040(u^2 + u)y^{-4/3}. \end{aligned} \right\} (49)$$

Schema (II):

$$\left. \begin{aligned} G &= (\pi/k_1)^{1/2} (y^{-1/2}/\alpha + 1)/2, \\ y &= iK/nF(Dk_1)^{1/2}, \quad y < 2 \cdot 10^{-2}/\alpha^2, \quad k_1 \tau' > 6, \\ k_1 t_1 y &> 0,79u^2/\alpha^2 + 27(u^2 + u)\sqrt{y}/\alpha + 35(u^2 + u)y, \\ \text{für (IIa)} \quad \alpha &= 1, \quad \text{für (IIb)} \quad \alpha = 2. \end{aligned} \right\} (50)$$

Schema (III):

$$\left. \begin{aligned}
 G &= y^{-1/3} \cdot (3\pi/Kk_0)^{1/2} (1 + \alpha\sqrt{K})^{2/3} \{1 - \\
 &\quad - 2\alpha[K/3(1 + \alpha\sqrt{K})(1 + \sqrt{K})]^{1/2}\}/4\alpha, \\
 y &= (i/2nF)(3/Dk_0)^{1/2}, \\
 K &< 0,05/\alpha, \quad k_0\tau'y^{2/3}(1 + \sqrt{K})/(1 + \alpha\sqrt{K})^{1/3} > 6, \\
 Kk_0t_1y^{2/3} &> 0,59u^2/\alpha^2 + 3,8(u^2 + u)\sqrt{K}/\alpha + 6K(u^2 + 2u), \\
 \text{für (IIIa)} \quad \alpha &= \frac{1}{2}, \quad \text{für (IIIb)} \quad \alpha = 1.
 \end{aligned} \right\} (51)$$

In den angeführten Beziehungen ist D der Diffusionskoeffizient, von welchem zur Vereinfachung angenommen wird, daß er für alle beteiligten Stoffe der gleiche ist. F ist die Faradaysche Ladung, die übrigen Symbole wurden bereits weiter oben definiert.

Für die untersuchten Folgereaktionen II. Ordnung gibt es stets drei Bedingungen für die Gültigkeit der resultierenden Beziehungen, die immer durch drei Ungleichungen bei jedem der untersuchten Fälle ausgedrückt sind. Die erste Bedingung bringt stets zum Ausdruck, daß an der Grenze der Reaktionsschicht das Gleichgewicht der Reaktionen nach den Schemata (I) bis (III) genügend nach rechts verschoben sein muß, die zweite drückt stets die Notwendigkeit aus, daß die Geschwindigkeit der Reaktion hinreichend groß sein muß. Die dritte Bedingung, die stets durch Einsetzen der zweiten Bedingung in die Beziehung (47) und Vernachlässigung der unwesentlichen Glieder gewonnen wird, kann entweder als der Ausdruck der Bedingung einer genügenden Reversibilität der gemessenen Reaktion oder als der Ausdruck der Bedingung einer genügend langen Zeit der Umkehrung der Stromrichtung interpretiert werden. Die erste und die dritte Bedingung begrenzen also den Bereich der chemischen Gleichgewichte, für welche die gegebenen Beziehungen angewandt werden können. Die ersten zwei Bedingungen sind unerlässlich für die Möglichkeit, die Methode der Reaktionsschicht auf Reaktionen höherer Ordnung anzuwenden; bei den Reaktionen I. Ordnung genügt lediglich die Bedingung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei den Schemata (I) und (II) enthält die Bedingung der genügenden Verschiebung der Gleichgewichte zu Seiten der Reaktionsendprodukte die Stromstärke, so daß sie auch als Definition der Grenze für die minimale (Schema (I)) oder die maximale (Schema (II)) Stromstärke interpretiert werden kann; diese Tatsache ergibt sich daraus, daß durch Erhöhen der Stoffkonzentration bei den Reaktionen nach Schema (I) das Gleichgewicht in Richtung nach rechts und bei den Reaktionen nach Schema (II) nach links verschoben wird.

Aus den angeführten Ergebnissen ist zu sehen, daß für die untersuchten Folge-reaktionen bei genügender Reversibilität und Geschwindigkeit der Reaktion und ausreichender Verschiebung des Gleichgewichtes auf seiten der Reaktionsendprodukte der Ausdruck $\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'}$ von der Zeit der Umkehrung der Stromrichtung t_1 unabhängig ist. Diese Schlußfolgerung läßt sich auch für andere reversible chemische Reaktionen verallgemeinern, bei denen die Bedingungen genügender Reversibilität und Geschwindigkeit sowie hinreichender Verschiebung des Gleichgewichtes auf seiten der Reaktionsendprodukte erfüllt sind und deren Kinetik explizit nur von der Konzentration der bei der Elektrolyse entstehenden und nicht vor der Elektrolyse in der Lösung vorhandenen Stoffe abhängt.

Aus der Abhängigkeit des angeführten Ausdruckes von der Stromstärke nach Umkehrung der Richtung des Stromes i läßt sich der Reaktionstypus herleiten (für eine Reaktion I. Ordnung ist G unabhängig von i , für das Schema (I) gilt $G \sim i^{+1/3}$, für das Schema (II) $G \sim i^{-1/2}$, für das Schema (III) $G \sim i^{-1/3}$). Bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion kann dann aus dem Wert des angeführten Ausdruckes die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt werden.

Die Unabhängigkeit des Ausdruckes $\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'}$ von t_1 für genügend große t_1 -Werte bei reversiblen Reaktionen ist in gewissem Maß analog zur Unabhängigkeit der Zeit τ' von t_1 bei irreversiblen Reaktionen¹⁻³. Diese Analogie geht noch weiter in der Abhängigkeit dieses Ausdruckes von der Stromstärke im Hinblick auf die Reaktionsordnung. Die Bedingung für die ausreichende Größe der Zeit t_1 kann jedoch nicht so einfach wie bei den irreversiblen Reaktionen durch direkten Vergleich von t_1 und τ' , sondern nur mit Hilfe der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der betrachteten Reaktion ausgedrückt werden. (Die Bedingung für die ausreichende Größe von t_1 läßt sich zwar auch als Ungleichung zwischen t_1

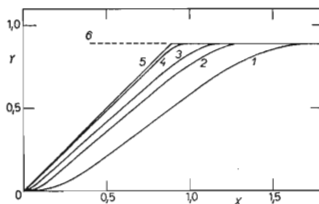


Abb. 1

Abhängigkeit des Ausdruckes $Y = \{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'}$ von $X = K/(kt_1)^{1/2}/u$ für eine Reaktion erster Ordnung

1 $u = 1/3$, $K = 10^{-1}$; 2 $u = 1$, $K = 10^{-1}$; 3 $u = 3$, $K = 10^{-1}$; 4 $u = 1$, $K = 10^{-2}$; 5 Grenzwert der Kurven für $K \rightarrow 0$ bei beliebigem Wert von u ; 6 Grenzwert von Y für $X \rightarrow \infty$.

und τ' ausdrücken, nur hat diese Ungleichung die umgekehrte Form: $t_1 < \tau'$. Z , wobei Z eine Funktion von u und des chemischen Gleichgewichtes ist; dies ist die Folge davon, daß im Gültigkeitsbereich der angeführten Lösungen, wie aus (47) abgeleitet werden kann, $\partial(\tau'/t_1)/\partial t_1 > 0$ ist).

Ist die Bedingung, daß t_1 genügend groß sei, nicht erfüllt, so ist der Ausdruck $\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'}$ von t_1 abhängig; eine detailliertere Analyse zeigt, daß in diesem Gebiet der Wert des genannten Ausdruckes mit dem Anstieg von t_1 monoton von Null bis zu einem Grenzwert für große t_1 wächst (der Nullwert entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit null, wo $(1 + t_1/\tau')^{1/2} = u + 1$ ist). Die Berechnung des Verlaufs dieser Abhängigkeit für Reaktionen höherer Ordnung würde eine numerische Lösung der entsprechenden nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen erfordern. Für eine qualitative Vorstellung vom Verlauf der angeführten Abhängigkeit genügt jedoch ihr Verlauf für eine Reaktion erster Ordnung. Die Verläufe dieser Abhängigkeit, die durch numerische Lösung der Gleichung (12) aus Arbeit¹ gewonnen wurden, sind in Abb. 1 wiedergegeben. Für andere reversible Reaktionen kann man einen ähnlichen Verlauf voraussetzen. Insbesondere ist zu erwarten, daß Änderungen der Werte von u und K einen analogen Einfluß ausüben werden und die angeführte Abhängigkeit für $K \rightarrow 0$ in die gleiche Gestalt wie auf der Abbildung übergehen wird (der letztgenannte Effekt ist die Folge davon, daß, wenn die Bedingung genügender Reaktionsgeschwindigkeit nicht erfüllt ist, für $K \rightarrow 0$, mit Ausnahme des Anfangs der erwähnten Abhängigkeit, $\tau'/t_1 \rightarrow 0$ und somit $\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'} \rightarrow \sqrt{t_1/u}$ gilt). Die Unabhängigkeit des Ausdruckes $\{[(1 + t_1/\tau')^{1/2} - 1]/u - 1\} \cdot \sqrt{\tau'}$ von t_1 entspricht immer dem Erreichen des linearen Gebietes im Diagramm der Beziehung zwischen $(1 + t_1/\tau')^{1/2}$ und $1/\sqrt{\tau'}$, das in der Arbeit¹ erörtert wurde.

Der Ausdruck auf der linken Seite der letzten Ungleichung für jeden der Fälle in den Gleichungen (49) bis (51) kann – analog wie bei den Reaktionen I. Ordnung – auch als Maß der Irreversibilität der betrachteten Reaktion dienen. Ist die Gleichgewichtskonstante K so klein, daß dieser Ausdruck kleiner ist als das erste Glied auf der rechten Seite der gegebenen Ungleichung multipliziert mit einem Faktor der Größenordnung von 10^{-5} , so ist die betrachtete Reaktion soweit irreversibel, daß sie als irreversible Reaktion I. Ordnung (beim Schema (II)) oder zweiter Ordnung (beim Schema (I) und (III)) nach den entsprechenden Beziehungen^{1,3} gemessen werden kann.

Zum Schluß ist es angebracht, noch den Fall zu betrachten, wo die höhere Reaktionsordnung durch die Reaktion mit einem Stoff bedingt ist, der in ungenügendem Überschuß anwesend ist. In einem solchen Fall ist dann die Größe G in der Beziehung (47) von t_1 , τ' und u abhängig. Wird der erwähnte Stoff in der Lösung nur durch die Diffusion transportiert, so kann die Korrektur für die Änderung seiner Konzentration in der Reaktionsschicht in analoger Weise durchgeführt werden wie bei der normalen Elektrolyse mit konstantem Strom⁸, sofern diese Korrektur

genügend klein ist. Haben wir z.B. den Stoff Q, dessen Anfangskonzentration C_Q^x ist und von welchem q Mole bei der schnellen reversiblen Reaktion mit einem Mol des Stoffes R verbraucht werden, so erhalten wir durch den angeführten Vorgang und mit Verwendung der Ergebnisse aus Arbeit¹ den Korrektionsfaktor

$$(C_Q)_n/C_Q^x = 1 - 2qj[(t_1 + \tau')^{1/2} - (u + 1)\sqrt{\tau'}]/nFC_Q^x(\pi D_Q)^{1/2}, \quad (52)$$

mit welchem die entsprechende Geschwindigkeitskonstante (in der C_Q miterfaßt ist) im Ausdruck für G multipliziert werden muß (wenn der Stoff Q bei der Reaktion mit dem Stoff R entsteht, so ist q negativ). Aus dem Angeführten ist weiter zu sehen, daß in einem solchen Fall die Größe G eine Funktion des Produktes $j[(t_1 + \tau')^{1/2} - (u + 1)\sqrt{\tau'}]$ ist, wo j die Stromstärke vor Umkehrung der Stromrichtung ist. Aus der Abhängigkeit von G vom angeführten Produkt kann folglich auch in einem unbekanntem Fall geschlossen werden, wie der Stoff R mit dem Stoff Q reagiert.

LITERATUR

1. Dračka O.: diese Zeitschrift 25, 338 (1960).
2. Dračka O.: diese Zeitschrift 32, 3987 (1967).
3. Dračka O.: diese Zeitschrift 26, 2144 (1961).
4. Koutecký J.: diese Zeitschrift 22, 160 (1957).
5. Koutecký J.: Nature 174, 233 (1954).
6. Koutecký J.: diese Zeitschrift 18, 311 (1953).
7. Fischer O., Dračka O.: diese Zeitschrift 24, 3046 (1959).
8. Fischer O., Dračka O., Stenina-Jakovleva J. V.: diese Zeitschrift 33, 2370 (1968).

Übersetzt von H. Bažantová.