

Katalitikus hidrálások sebességéről

ERDEY-GRÚZ TIBOR és ZIMMER KÁROLY

A hidrálások sebessége finom eloszlású katalizátorok jelenlétében nem mindig arányos — egyébként azonos körülmények között — a katalizátor mennyiségével. A reakciósebesség (v) és a katalizátormennyiség (m) közötti változatos, sok esetben helyi maximumot és minimumot mutató $v = f(m)$ összefüggés nagyszámú és többé-kevésbé bonyolódott részfolyamat eredője. Hasonló alakú sebességi görbét észleltek katalitikus oxidációs folyamatoknál is¹. Előző munkánkban² megkíséreltük egyszerűsített feltevések bevezetésével elemezni a bruttó folyamatot, és megvilágítani egyes tényezőit. Bár a reakciókinetikai megfontolások eredménye kvalitatíve összhangban áll kísérleteinkkel, a reakció mechanizmusa nem tekinthető még tisztázottnak. Egyes részfolyamatokra tett egyszerűsítő feltevések (pl. a felületi reakció valódi kinetikus rendje³, az aktív helyek szerepe⁴ és az adszorpciós réteg szerkezete⁵ az adszorpcióban) még közelebbi vizsgálatokra szorulnak, és még igen sokoldalú kutatás szükséges e három fázisban végbemenő folyamat igen bonyolult mechanizmusának tisztázására.

A hidrálási sebességet befolyásoló tényezők közül különböző szerzők vizsgálták többek közt a szubsztrátum, a katalizátor és a katalizátorhordozó minősége és koncentrációja, az oldószer, a végtermék, a hőmérséklet, a p_H , a keverés módja és sebessége, az adszorpció stb. befolyásának hatását^{2, 6}. Vizsgálatainkat a katalizátor stabilitása és diszperzitásfoka, az oldat felületi feszültsége, belső súrlódása, valamint felületének és térfogatának viszonya, elektrolitok és a gáznyomás hatásának tanulmányozására terjesztettük ki, fahéjsavas nátrium vizes oldata hidrálási sebességének finom eloszlású $BaSO_4$ által hordozott Pd jelenlétében történő mérése alapján.

A kísérleti berendezés

A hidrálási kísérleteket a korábban leírt készülékben² 25,00 C°-on végeztük, általában 0,2 n fahéjsavas-nátrium-oldatban. A katalizátort tartalmazó szuszpenziót percenként 320 fordulat-számmal forgó mágneses keverővel kevertük. A hidrálás sebességének mértékéül általában a kísérlet megindításától számított 2. percben fogyott H_2 -gáz térfogatát tekintettük. A sebességmérések hibája kisebb volt mint $\pm 5\%$.

¹ Csűrös Z., Géczy I. és Lengyelne Faragó Á.: Hung. Acta Chim., I. 1949. 45.

² Erdy-Grúz T. és Szabó J.: Magy. Kém. Lapja, 4. 1949. 101., ugyanott korábbi irodalom áttekintése.

³ Vö. Schay G.: M. T. A. Kém. Tud. Oszt. Közl., 2. 1952. 395.

⁴ Vö. Szabó Z.: M. T. A. Kém. Tud. Oszt. Közl., 2. 1952. 403.

⁵ Vö. Buzágh A.: M. T. A. Kém. Tud. Oszt. Közl., 2. 1952. 407.

⁶ Vö. Géczy I.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1956., ide vonatkozó irodalom áttekintése.

A kísérleti anyagok

A kísérletekhez a legtisztább kereskedelmi készítményeket használtuk. A szubsztrátumot többször átkristályosított fahéjsavból, számított mennyiségű karbonátmentes lúgban történő oldással állítottuk elő, majd további átkristályosítással tisztítottuk, és összetételét Winkler szerint jódbrómszám-meghatározással, illetve olvadáspont- és p_H -méréssel ellenőriztük. A cinkkel fejlesztett H_2 -gázt $CuSO_4$ - és $KMnO_4$ -oldattal tisztítottuk.

A katalizátor stabilitása

A korábban használt katalizátorok nem voltak állandóak: a katalizátor szokásos öregedésén kívül a Pd egy része hidrálás közben levált a felületről⁷.

Ez tapasztalataink szerint megakadályozható, ha a $BaSO_4$ lecsapásával egyidejűen redukáljuk a $PdCl_2$ -ot, miáltal ugyan a keletkező Pd részben a csapadékszemcsék belsejében okkludálódik, túlnyomó része azonban a felületbe épül be, s kísérlet közben sem pereg le, mert ilyen körülmények között nemcsak adszorptív úton kötődik meg.

A katalizátornak hordozójával egyidejű előállítása a következőképpen mutatkozott legegyszerűbbnek:

Kiindulási oldatok 4 g katalizátor előállítására a következők voltak:

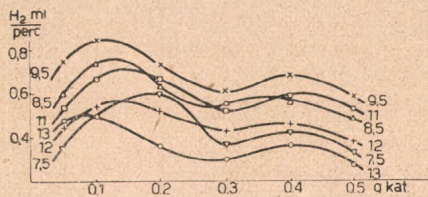
A) 0,466 g $PdCl_2$ 4,088 g $BaCl_2$ 2,00 ml 7,87 n HCl 40,00 ml-re desztillált vízzel kiegészítve	B) 2,747 g K_2SO_4 4,55 ml 4,63 n 1,0 ml konc. formalin 40,00 ml-re desztillált vízzel kiegészítve
C) 1,222 g $BaCl_2$ NaOH 500 ml H_2O NaOH-oldattal $p_H = 9,5$ -re beállítva (l. később)	

Lecsapás céljából a C) oldatot főzőpohárban egyenletes keverés közben 90–95 C°-ra melegítettük, s az A) és B) oldatot lecsapó bürettákból kb. 0,1 ml/mp egyenletes sebességgel hozzácsépeztettük. Közben az oldat p_H -ját indikátorpapírossal (0,2 p_H pontossággal) ellenőriztük, és külön bürettákból sav- illetve lúghozzáeresztéssel állandó értéken tartottuk. A redukció megindulásának meggyorsítására a C) oldathoz előzetesen is adható kevés formalin. A sósav a palládiumklorid oldása miatt szükséges, a lúg a sav közömbösítésére, valamint a palládiumkloridnak hidroxiddá történő alakulásakor felszabaduló ekvivalens mennyiségű sósav lekötésére. A C) oldathoz előre bemért $BaCl_2$ a $BaSO_4$ csapadék képződését segíti elő. Az előzetesen dekantálással tisztított, G4-es üvegszűrőre gyűjtött, 5 l forró vízzel mossott katalizátort — vigyázva, nehogy a mosófolyadék elfogyjon és levegő szívódjék a szűrőn levő anyagon át — P_2O_5 -ot tartalmazó exsikkátorban kb. 80 Hg-mm nyomáson 5 napig szárítottuk, majd achátmozsarban elporítottuk. A kísérletekre 3 hétig eltartott, „öregített” katalizátort használtunk. Az így készített sötétszürke színű katalizátor hidrálás alatt semmiféle látható változást nem mutat.

A katalizátor aktivitása nagymértékben függ az előállítás körülményeitől, s a látszólag azonos

⁷ Botka I.: Disszertáció, Budapest, 1950.

körülmények között külön előállított katalizátorok aktivitása nem volt azonos. Nagymértékben függ a katalizátor aktivitása az oldat p_{H} -jától, melyből a lecsapás történt. Az 1. ábra a különböző (a görbék mellé írt) p_{H} -jú oldatokban előállított katalizátorok jelenlétében végzett hidrálások sebességét mutatja, mint a katalizátor mennyiségének függvényét. Látható, hogy az adott körülmények között $p_{\text{H}} = 9,5$ körüli érték a legkedvezőbb nagy aktivitású katalizátor előállítására.

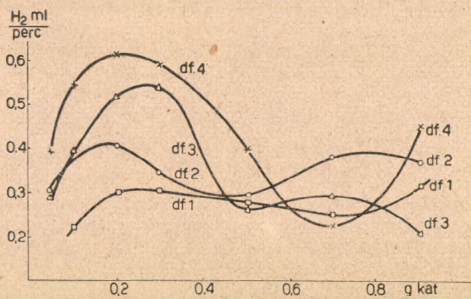


1. ábra

Különböző p_{H} mellett előállított katalizátorokkal végzett hidrálások (a görbék mellé írt számok az oldat p_{H} -ját jelentik)

A katalizátor diszperzításfokának hatása

50 g — egy folyamatban előállított — katalizátort desztillált vízben frakcionált ülepítéssel 4 frakcióra bontottunk. A 2. ábrában összefoglalt kísérleti eredményekből látható (df. 1. → df. 4. a növekvő diszperzításfokú katalizátorok), hogy az adott kísérleti körülmények között a diszperzításfok növelése növeli a maximális és minimális sebesség különbségét, és a maximum táján a hidrálás sebességét.



2. ábra

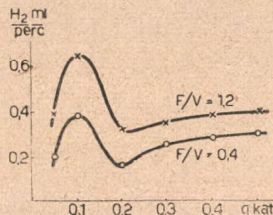
Különböző diszperzításfokú katalizátorokkal végzett hidrálások (df. 1. → df. 4. a növekvő diszperzításfok irányja)

A hidrálási sebesség maximumának a növekedése nyilván a katalizátor fajlagos felületének növekedésére vezethető vissza. Ez a tényező nem minden körülmények között döntő, mert kísérleteink viszonyait között pl. 0,7 g katalizátor jelenlétében a legnagyobb diszperzításfokú katalizátor gyorsítja legkevésbé a hidrálást. Ez azzal van összefüggésben, hogy a nagyobb diszperzításfokú katalizátor lassabban ülepedik, mint a kisebb diszperzítésű, a kísérlet közben tehát nagyobb része tartózkodik a gázfelület közelében. Ezáltal a nagy diszperzítésű katalizátor az oldatba jutó H_2 -nek nagyobb részét köti meg a felületén, és ennek következtében a folyadék mélyebben fekvő rétegeiben oly mértékben csökken a H_2 koncentrációja,

hogy az ezáltal okozott sebességesökkenés túlkompenzálja a felület nagyobb voltából eredő gyorsulást. A hatásnak ez a megfordulása azonban csak szűk intervallumban jön létre.

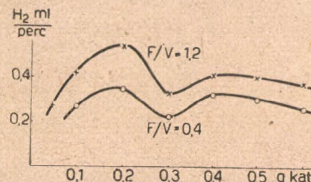
Az oldatfelület (F) és -térfogat (V) hatása

4 cm^2 , illetve 12 cm^2 belső keresztmetszetű, henger alakú edényben végeztünk kísérleteket, ami lehetővé tette különböző térfogatú, de azonos



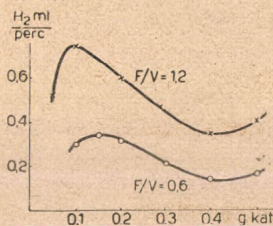
3. ábra

Az oldat F/V -viszonyának hatása a hidrálási sebességre állandó oldatfelület ($F = 12 \text{ cm}^2$) és szubsztrátumkoncentráció esetén



4. ábra

Az oldat F/V -viszonyának hatása a hidrálási sebességre állandó oldattérfogat ($V = 10 \text{ ml}$) és szubsztrátumkoncentráció esetén



5. ábra

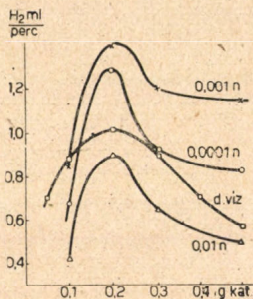
Az oldat F/V -viszonyának hatása a hidrálási sebességre állandó katalizátor- és szubsztrátum-mennyiség esetén

felületű, illetve különböző felületű, de azonos térfogatú oldatokban végzett kísérletek eredményeinek összehasonlítását. (A korábbi kísérletekben használt tojásdad alakú edényekben végzett kísérletek alkalmával a térfogat és a felület egyidejűen változott, ami bonyolította a viszonyokat és azok kiértékelését.) Kísérleteinkben egyrészt a szubsztrátum koncentrációja és az oldat felülete (12 cm^2) volt állandó, de térfogata változott (10, illetve 30 ml) (3. ábra), másrészt az oldat térfogata volt állandó (10 ml), de felülete változott (12, illetve 4 cm^2) (4. ábra). Az 5. ábrának megfelelő két kísérletsorozatban a szubsztrátum mennyisége azonos volt, s az oldat térfogatát csak az oldószer mennyiségével változtattuk (a két sorozatban tehát a katalizátor és szubsztrátum mennyiségének viszonya állandó volt). E kísérletekből látható, hogy áttekinthetően választott viszonyok

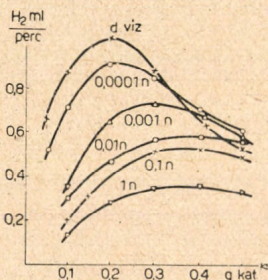
között az $\frac{F}{V}$ viszonyal párhuzamosan nő a hidrálás sebessége. Ez összhangban áll azzal, hogy minél nagyobb a reakcióelegy felülete térfogatához képest, annál könnyebben jut el a H_2 az oldat belsejébe, és annál nagyobb itt a koncentrációja.

Elektrolitok hatása

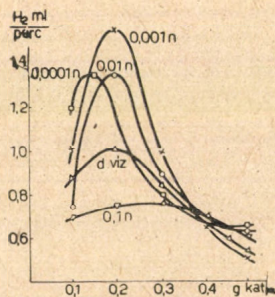
Megvizsgáltuk néhány elektrolit minőségének és koncentrációjának hatását. E kísérleteinkben a hidrálás megindítása előtt 1 órán át kevertük a vizsgálandó idegen elektrolitoldattal a katalizátort, hogy felületén kialakuljon az ionadszorpciós egyensúly. Csak ezután adtuk hozzá a szubsztrátum oldatát. Először azokkal az elektrolitokkal végez-



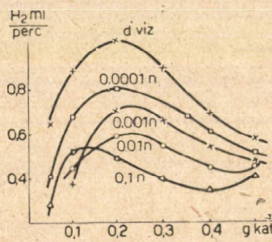
6. ábra
HCl-oldatokban mért
hidrálási sebességek



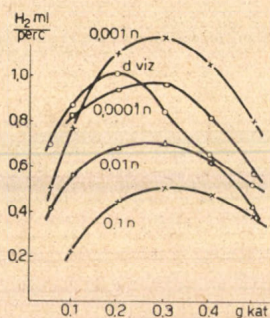
7. ábra
KCl-oldatokban mért
hidrálási sebességek



8. ábra
NaOH-oldatokban mért
hidrálási sebességek



9. ábra
BaCl₂-oldatokban mért
hidrálási sebességek

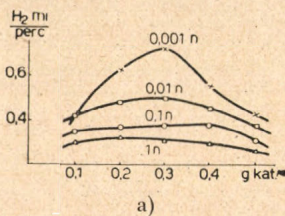


10. ábra
K₂SO₄-oldatokban mért hidrálási sebességek

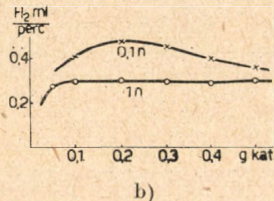
tünk méréseket, melyek a katalizátor előállításában kiindulási anyagként szerepelnek. A HCl-, KCl-, NaOH-, BaCl₂- és K₂SO₄-oldatokban végzett kísérletek eredményeit a 6.–10. ábrákban foglaltuk össze. Látható az eredményekből, hogy a katalizátor közepes mennyiségének jelenlétében tömény oldatban az elektrolitok csökkentik a hidrálás sebességét, s az elektrolit koncentrációjának esikkenésével nő a reakciósebesség. KCl-nak és BaCl₂-nak 0,0001 n oldatában sem éri el azonban a sebesség a tiszta vízben észlelhető értéket (legalábbis a sebesség-maximum közelében), HCl,

NaOH, és K₂SO₄ leghígabb oldataiban viszont nagyobb a hidrálás sebessége, mint tiszta vízben. Az elektrolitok a $v = f(m)$ görbe alakját is megváltoztatják: a koncentráció növekedtével v_{max} csökken, s a minimum részben el is tűnik a vizsgált intervallumban.

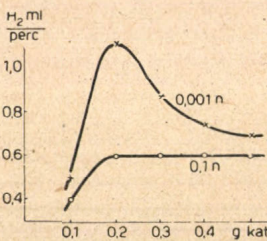
Az elektrolitok egyik részének koncentráció-növekedése hatására v_{max} környékén kezdetben növekszik, töményebb oldatokban csökken a katalizátor



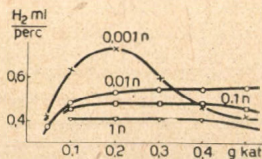
a)



b)



c)

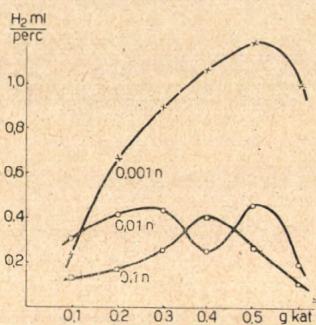


d)

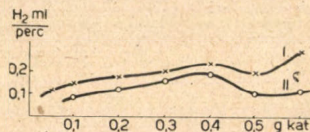
11. ábra

NH₄⁺-ionok jelenlétében mért hidrálási sebességek

a) NH₄Cl, b) (NH₄)₂SO₄, c) NH₄NO₃, d) (NH₄)₂CO₃



12. ábra
FeSO₄-oldatokban mért
hidrálási sebességek



13. ábra
Hidrálási sebességek
I. : 0,001 n
ferroammóniumsulfát-
oldatokban,
II. : 0,001 n
ferriammóniumsulfát-
oldatokban

litikus hatás. A maximális gyorsító hatás semleges oldatokban (K₂SO₄) 0,001, savanyú oldatokban (HCl) 0,01 és lúgos oldatokban (NaOH) 0,1 normalitásnál mutatkozik. Más elektrolitok oldatában a koncentráció növekedésével kizárólag csökkenő katalizáló hatás észlelhető (KCl, BaCl₂).

Ammóniumsók hatását a 11. ábra mutatja. Valamennyi ammóniumsó növekvő koncentrációval fokozódó mértékben főleg a reakciósebesség maximális értékét csökkenti oly mértékben, hogy 1 n – 0,1 n, illetve 1 n – 0,01 n oldatokban a sebesség aránylag nagy intervallumban függetlenné válik a katalizátor mennyiségétől. E jelenség az ammónium-ion specifikus hatása, mivel valamennyi vizsgált ammóniumsónál fellép.

Vas(II)-ionok hatását a 12. ábra mutatja. Látható, hogy a ferro-ionok nagy hatással vannak a sebességi viszonyokra, 0,01 n FeSO₄-oldatban a

$v = f(m)$ görbén két maximum jön létre. Az ammónium-ionok nivelláló hatása a vasammóniumszulfát kettőssők oldatában végzett kísérletekből is kitűnik (13. ábra).

Az elektrolitok a vizsgált háromfázisú reakció különböző tényezőit változtatják meg. Ezek közül legfontosabb a katalizátor felületi rétegének szerkezetében az ionok adszorpciója következtében történő változás. Az adszorpció megváltoztathatja az aktív helyek minőségét és számát, továbbá kettősréteget hozhat létre a felületen. Ezáltal nemcsak a szubsztrátum adszorpcióját és az aktív helyek hatékonyságát változtathatja meg, hanem az elektrokinetikus potenciált is. Ez utóbbinak viszont szerepe van abban, hogy azonos keverési viszonyok között mily mértékű az ülepedés, vagyis a katalizátor miként oszlik el a folyadék különböző mélységű rétegeiben. Az elektrolitok a H_2 oldhatóságát is csökkentik. Bár e hatások általában nagy elektrolitkoncentrációban a reakciósebesség csökkenése irányában hatnak, az eredő hatás mégis változatos, mert az egyes tényezőkre gyakorolt hatás különbözőképpen és az elektrolit minősége szerint változóan függ a koncentrációtól. E tekintetben különös az ammóniumsók — közelebbről még tisztázatlan — hatása, melyek nagyobb koncentrációban széles intervallumban függetlenné teszik a sebességet a katalizátor mennyiségétől.

A felületi feszültség hatása

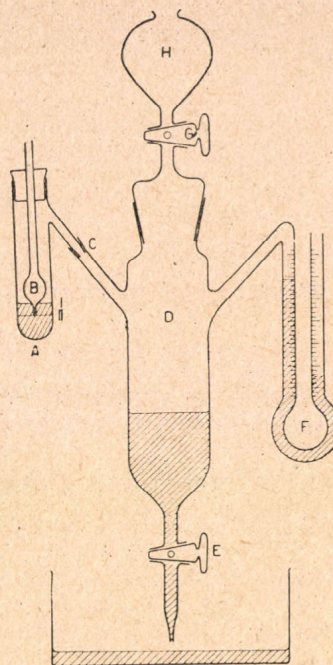
A háromfázisú hidrálásban nagy szerepet játszanak a felületi jelenségek, melyekre hatással lehet a határfelületi feszültség esetleges változása. E kérdés tisztázására megvizsgáltuk a kísérleti oldatok felületi feszültségét a buboréknyomás módszerével, az általunk kissé módosított Reh-binder-féle készülékben⁸.

A 14. ábrán látható A edénybe merülő B kapillárison keresztül E csapon át történő vízleengedés útján szívással szakítjuk le a buborékokat, a fellépő nyomáskülönbséget az F manométerrel mérjük. Az A edény falán két körkörös jel van, I-ig töltjük meg folyadékkal, II-ig merül bele a kapilláris. Ha pontosan ismerjük I–II jelek egymástól való távolságát (esetünkben 0,500 cm volt), a mérés technikája egyszerűsödik. A hőmérséklet állandó értéken tartására 25,00 C°-os regulált termosztátba merülő A edény C csiszolat révén áll összeköttetésben D edénnyel, amelyben levő víz szolgál a szívóhatás létrehozására. G csapon át történik a víz pótlása H tartalékedényből.

A 0,1 n fahéjsavas-nátrium-oldat és hidrofahéjsavas-nátrium-oldat felületi feszültségét a kísérleti hibák határain belül egyenlőnek (70,0 erg/cm²-nek 25 C°-on) találtuk. A felületi feszültséget a katalizátor jelenléte sem változtatta meg, s a hidrálás közben mért felületi feszültségek is változatlanok adódtak.

A vizsgált elektrolitok kapillárinaktívak lévén, vizes oldatuk felületi feszültsége csak kismértékben és lineárisan nő a koncentrációval, mint arról közvetlen méréssel is meggyőződhetünk. A felületi feszültségnek tehát nem lehet számottevő szerepe

abban a jelentékeny — és a koncentrációtól erősen függő — hatásban, amit az elektrolitok a hidrálás sebességére kifejtenek.

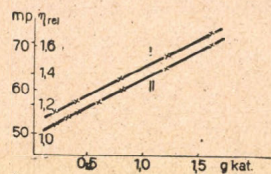


14. ábra

Felületi feszültséget mérő berendezés vázlata

A belső súrlódás hatása

A vizsgált hidrálási folyamatban fontos tényező a reakcióban résztvevő anyagok diffúziója, valamint az oldat és a katalizátor keveredése, mely folyamatok sebessége a belső súrlódástól is függ. Megvizsgáltuk ezért a reakcióelegy látszólagos



15. ábra

Katalizátor-szuszpenziók belső súrlódása

I.: 0,1 n fahéjsavas-nátrium-oldat és II.: desztillált vizes oldat kifolyási ideje (baloldali beosztás) és relatív belső súrlódása (jobboldali beosztás)

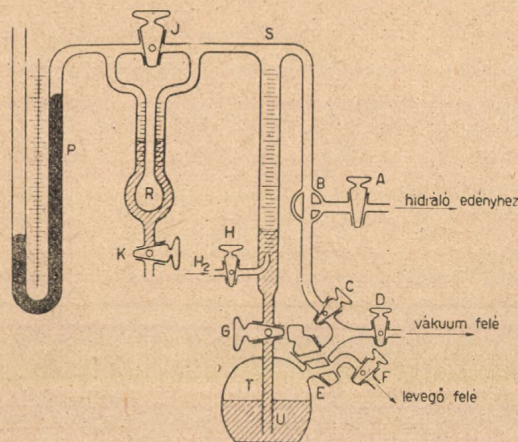
belső súrlódásának változását a szuszpendált katalizátor mennyiségének függvényeként. Kis vízidejű Ostwald-féle viszkoziméterben végzett kísérletek eredményeként megállapítottuk (l. 15. ábrát, melyen az abszcissa a 10 ml oldatban levő katalizátor mennyisége), hogy a látszólagos belső súrlódás jelentékenyen nő a katalizátor mennyiségével. A belső súrlódás növekedése lényeges tényező a $v = f(m)$ összefüggés alakjának megszabásában, valamint abban, hogy a katalizátor mennyiségének növelésével a reakciósebesség (többnyire maximumon és minimumon áthaladva) minden oldatban határértékhez tart, s bizonyos katalizátor-koncentráció (kísérleteinkben mintegy 1 g 10 ml

⁸H. K. Воробьев, В. А. Гольшмидт, М. Х. Карпентьяну: Практикум по физической химии. Москва, Ленинград, 1950. 258. old.

enként) felett a katalizátor mennyiségének további növelése gyakorlatilag nem növeli a reakció sebességét.

A gáznomás hatása

Csűrös, Géczy és Nógrádi⁹ kísérletei szerint a hidrálás sebessége csökken a H₂-gáz nyomásának csökkenésével. Kísérleteikben azonban a gáznomás hidrálás alatt változott, ami megnehezíti az eredmények összehasonlítását. Ezért különböző — de egy-egy kísérletsorozatban állandó — nyomáson is megvizsgáltuk a $v = f(m)$ görbét.



16. ábra

Hidrálási sebességet mérő berendezés vázolata alacsony nyomáson történő mérésekhez

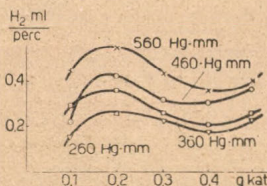
A gáznomást a 16. ábrán vázolt készülékkel tartottuk állandó értéken. E célból a gázbürettát az ábrán látható módon S-nél telített sós vízzel töltött R differenciálmánométer közbeiktatásával a higanyal töltött P nyitott manométerrel kapcsoljuk össze. A gázbüretta nívóedényét E kettős csappal ellátott T edény helyettesíti. A hidráló edény háromszori evakuálása és hidrogénnel való megtöltése közben G csap nyitva van, E csap pedig a vákuum felé biztosít összeköttetést. A megfelelő nyomás egyrészt a hidrogén H csapon keresztül történő adagolásával, másrészt E csapnak a levegő felé történő elfordítása útján levegő-beengedéssel állítható be, miközben J csap nyitva van. Ekkor a T nívóedényben levő záró folyadék (konyhasó telített vizes oldata) U-n át felszorítható a bürettába. Mérés alatt csak A és B csapok nincsenek elzárva, G csap segítségével történik az R manométerben levő nívó folyadék kivételése, ugyanis T rögzített nívóedényben E csap útján nagyobb nyomást tartunk fenn, mint amilyent a hidrálóedényben beállítottunk. F csap a levegő kis mennyiségben történő adagolására szolgál. B csap könyökesap helyett elágazó csap, melyet evakuálásakor — helyzetbe, hidrogénnel való megtöltéskor és mérés alatt — helyzetbe fordítunk. A légkörnél kisebb nyomáson végzett mérések kiértékelésénél — tekintettel a nagyobb hibalehetőségre — a hidrálások első 6 percében fogyott hidrogén ml-einek 1 percre vonatkoztatott számát vettük a hidrálási sebesség összehasonlítására szolgáló számértékül.

A H₂-nyomás hatására vonatkozó kísérletek eredményeit a 17. ábra foglalja össze. Látható, hogy a nyomás csökkenése lassítja a reakciót, de a vizsgált intervallumban nem változtatja meg számottevően a $v = f(m)$ összefüggés alakját, a reakció sebessége közelítőleg arányos a H₂ nyomásával (l. 21. ábrát).

⁹ Csűrös Z., Géczy I. és Nógrádi T.: Acta Chim. Hung., I. 1951. 168.

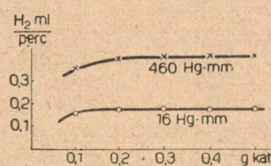
A 18. ábrából kitűnik, hogy az ammónium-ionok jelenlétében mért hidrálási sebesség-görbe jellegzetes alakja alacsonyabb nyomáson végzett kísérleteknél is megmarad.

A hidrogéngáz nyomásának a hidrálás sebességére gyakorolt hatása figyelembevételével indokolt a korábban vázolt sematikus reakciómechanizmus² módosítása. A reakcióelegy belsejében végbemenő reakció sebességének (v_b) kiszámításában feltételeztük, hogy a folyadékfelszín közvetlen közelében levő katalizátor felületegységén abszorbeált hidrogén mennyisége (a_f) állandó. Jobban megközelíti azonban a valóságot, ha e mennyiséget a H₂ felületi koncentrációjával tekintjük arányosnak.



17. ábra

Különböző nyomásokon mért hidrálási sebességek (a hidrogénfogyások légköri nyomásra vannak átszámítva)



18. ábra

0,1 n NH₄Cl-oldatban különböző nyomásokon mért hidrálási sebességek (a hidrogénfogyások légköri nyomásra vannak átszámítva)

Ennek alapján az idézett helyen kifejtett összefüggés a következőképpen változik meg:

Legyen n a gáztérből az oldat felületére mp-enként érkező,

- n_1 a felületi rétegben adszorpció és felületi reakció következtében elhasználandó,
- n_2 az egységnyi keresztmetszeten át a folyadék belsejébe bediffundáló,
- n_3 az oldatból a gázfázisba visszadiffundáló hidrogén móljainak száma,
- m a katalizátor mennyisége,
- m_f ennek az oldat gázfázissal érintkező felületén,
- m_b pedig az oldat belsejében levő része,
- c_f a hidrogén folyadékfelületi koncentrációja,
- c_{st} ugyanez stacionárius állapotban,
- c_b a hidrogénnek az oldat belsejében levő átlag-koncentrációja,
- D a diffúzióállandó.

Az arányossági tényezőket különböző indexű k , valamint A, B, C stb. betűkkel jelöljük.

Stacionárius állapotban a gáz/folyadék-felületre érkező és onnan eldiffundáló hidrogénmennyiség egyenlő egymással:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (1)$$

A gázfázis közelében levő katalizátoron elhasználandó hidrogén mennyisége a mondottak értelmében a katalizátor mennyiségével és a hidrogén folyadékfelületi koncentrációjával arányos:

$$n_1 = k_1 m_f c_f \quad (2)$$

A gázfázisba visszadiffundáló hidrogén csak saját folyadékfelületi koncentrációjától függ és avval arányos (mivel a gáznomás állandó):

$$n_3 = k_2 c_f \quad (3)$$

Ezeket az értékeket (1)-be helyettesítve és c_f -re kifejtve kapjuk, hogy

$$c_f = \frac{n - n_2}{k_1 m_f + k_2} \quad (4)$$

Ez a koncentráció a stacionárius állapot beállása után állandó marad:

$$c_f = c_{st} \quad (5)$$

Az oldat belsejébe diffundáló hidrogén mennyisége Fick törvénye értelmében, ha a felülettől Δx távolságtól kézdve közelítőleg állandó c_b koncentrációval számolunk :

$$n_2 = D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_{st} - c_b}{\Delta x} = D \frac{n - n_2 - k_1 m_f c_b - k_2 c_b}{(k_1 m_f + k_2) \Delta x} \quad (6)$$

Innen

$$n_2 = \frac{D}{\Delta x} \cdot \frac{n - k_1 m_f c_b - k_2 c_b}{k_1 m_f + k_2 + D/\Delta x} \quad (7)$$

Ha a Δx rétegvastagság, melyben az oldott hidrogén koncentrációváltozása kialakul, állandó, akkor az egyenletben szereplő állandókat összevonva

$$\frac{D}{\Delta x} = k_3, \quad \frac{Dk_1}{\Delta x} = k_4, \quad \frac{Dk_2}{\Delta x} = k_5 \text{ és } k_2 + \frac{D}{\Delta x} = k_6$$

$$n_2 = \frac{k_3 n - k_4 m_f c_b - k_5 c_b}{k_1 m_f + k_6} \quad (8)$$

Stacionárius állapotban az oldat belsejében a hidrogén-koncentráció állandó, a közben állandóan bediffundáló hidrogént a reakció használja fel. Ez utóbbi viszont az oldat belsejében levő katalizátor mennyiségével és az ott levő hidrogénkoncentrációval arányos :

$$n_2 = k_7 m_b c_b \quad (9)$$

(8)-ből és (9)-ből :

$$\frac{k_3 n - k_4 m_f c_b - k_5 c_b}{k_1 m_f + k_6} = k_7 m_b c_b \quad (10)$$

Ebből kifejezve az oldat belsejében uralkodó hidrogén-koncentrációt :

$$c_b = \frac{k_3 n}{k_7 m_b (k_1 m_f + k_6) + k_4 m + k_5} \quad (11)$$

Vegyük figyelembe, hogy az oldat belsejében és annak felületén levő katalizátormennyiség külön-külön az összes katalizátormennyiséggel arányos :

$$m_b = k_8 m \quad (12)$$

és $m_f = (1 - k_8) m \quad (13)$

így (10) további állandóösszevonásokat végrehajtva [$k_3 n = A'$, $k_5 = B$, $k_6 k_7 k_8 + k_4 (1 - k_8) = C$ és $k_1 k_7 k_8 (1 - k_8) = E$] a következő alakot veszi fel :

$$c_b = \frac{A'}{B + Cm + Em^2} \quad (14)$$

Mivel

$$v_b = \frac{d[H_2]_b}{dt} = k_7 m_b c_b \quad (15)$$

a belső reakció sebessége és a katalizátor mennyisége között (15), (13) és (14) alapján, $k_7 k_8 A' = A$ jelöléssel, a következő összefüggés írható fel :

$$v_b = k_7 k_8 m \frac{A'}{B + Cm + Em^2} = \frac{Am}{B + Cm + Em^2} \quad (16)$$

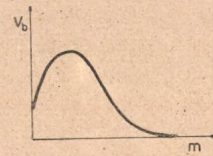
Ezen egyenletnek origóból induló, maximumon áthaladó és nullához konvergáló görbe felel meg (19. ábra).

Ha állandó a keverési sebesség, akkor a folyadék-felületi reakció sebessége (v_f) arányos a folyadék felületén levő katalizátor mennyiségével és (13) következtében magával a katalizátor mennyiségével is :

$$v_f = \frac{d[H_2]_f}{dt} = Fm \quad (17)$$

A bruttó reakciósebesség tehát, mely a percenként észlelt hidrogénfogyással arányos, végeredményben a következőképpen függ a katalizátor mennyiségétől :

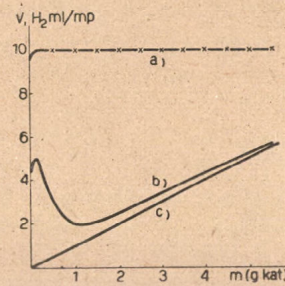
$$v = v_b + v_f = \frac{Am}{B + Cm + Em^2} + Fm \quad (18)$$



19. ábra

A $v_b = \frac{Am}{B + Cm + Em^2}$ görbe általános alakja

A $v = f(m)$ összefüggést ábrázoló hidrálási sebesség-görbe a konstansok számértékétől függően különböző alakú lehet ; mint a 20. ábrából kitűnik



20. ábra

A $v = \frac{Am}{B + Cm + Em^2} + Fm$ görbe alakja $m = 0 - 5$ között

A konstansok számértékei :

	A	B	C	E	F
a)	100	0,01	10	0,01	0,01
b)	10	0,1	0,1	10	1
c)	0,1	10	10	10	10

lehet m -mel arányos, tartalmazhat inflexiót, illetve széles intervallumban független lehet m -tól.

Mivel

$$A = nk_3 k_7 k_8 = p_{H_2} k_9 k_3 k_7 k_8 = Gp_{H_2} \quad (19)$$

és

$$F = k_1 (1 - k_8) c_f = p_{H_2} k_{10} k_1 (1 - k_8) = Hp_{H_2} \quad (20)$$

ahol

$$G = k_3 k_7 k_8 k_9 \quad \text{és} \quad H = k_1 (1 - k_8) k_{10}$$

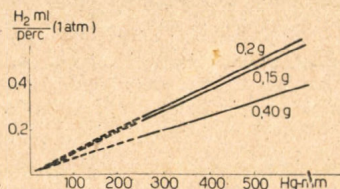
G és H úgyszintén B , C és E , mint az a definíciókból következik, gyakorlatilag függetlenek p_{H_2} -től.

Így tehát (18) a következő alakban írható fel :

$$v = p_{H_2} \left(\frac{Gm}{B + Cm + Em^2} + Hm \right) \quad (21)$$

vagyis a hidrálási sebesség arányosan csökken a hidrogéngáz nyomáscsökkenésével, megegyezésben a kísérletekkel. (21. ábra).

A levezetésben több egyszerűsítő feltételt és közelítést alkalmaztunk. Meglehetősen sok állandó szerepel, bár a könnyebb áttekinthetőség kedvéért egyes arányossági tényezőket összevontunk, így $k_3, k_4, k_5, k_6, A', A, B, C, E, G$ és H a többiekől származtatott állandók. Ezen értékek ismerete esetén az eredő sebesség számítással meghatározható és így kísérletileg ellenőrizhető lenne.



21. ábra

A hidrálási sebesség függése a H_2 -gáz nyomásától

Mivel a (18) alapján számított v értékek a katalizátor mennyiségének függvényeként a kísérleti adatoknak megfelelő alakú görbéket szolgáltatnak és ezen hidrálási sebesség-görbéknek függése a hidrogéngáz nyomásától a kísérleti eredményekkel összhangban van, valószínű, hogy a közölt elgondolás nagyjából helyesen tükrözi a valódi, sokkal bonyolódottabb folyamatok mechanizmusát.

Összefoglalás

Tanulmányoztuk fahéjsavas nátrium hidrálási sebességét vizes oldatban, bárium-szulfát hordozón levő palládium katalizátor jelenlétében. A hidrálási sebességét mint a katalizátor mennyiségének függvényét számos tényező befolyásolja. A katalizátor diszperzitásfokának növelése növeli a maximális és minimális reakciósebesség különbségét és a maximum táján a sebességet. Az oldat felület/térfogat viszonyának növelésével párhuzamosan nő a hidrálási sebessége. Idegen elektrolitok hatása különböző: egyesek ($KCl, BaCl_2$) csökkentik, má-

sok ($K_2SO_4, HCl, NaOH$) a koncentrációtól függetlenül növelik vagy csökkentik a reakciósebességet. Ammóniumsók jelenlétében széles intervallumban független a hidrálási sebessége a katalizátor mennyiségétől. A hidrogéngáz nyomásának csökkenésével közelítőleg arányosan csökken a sebesség. Megkíséreltük a hidrálási sebesség és a katalizátor mennyisége közti empirikus összefüggés értelmezését.

Über die katalytische Hydrierung. T. Erdey-Grúz und K. Zimmer

Die Hydrierungsgeschwindigkeit von zimtsäurem Natrium wurde in wässriger Lösung bei Anwesenheit eines Pd-Katalysators, auf $BaSO_4$ -Träger, untersucht. Die Geschwindigkeit der Hydrierung, als Funktion der Katalysatormenge, hängt von vielen Faktoren ab. Die Zunahme des Dispersitätsgrades des Katalysators erhöht sowohl die Differenz zwischen der maximalen und minimalen Reaktionsgeschwindigkeit, als auch die Geschwindigkeit in der Nähe des Maximums. Die Hydrierungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Verhältnis von Oberfläche zum Volumen der Lösung. Der Einfluss fremder Elektrolyten ist verschieden: einige ($KCl, BaCl_2$) verringern die Reaktionsgeschwindigkeit, andere ($K_2SO_4, HCl, NaOH$) erhöhen bzw. vermindern sie je nach der Konzentration des Elektrolyten. Bei Anwesenheit eines Ammoniumsalzes ist die Geschwindigkeit der Hydrierung in einem weiten Konzentrationsbereich von der Menge des Katalysators unabhängig. Die Geschwindigkeit nimmt mit der Abnahme des Druckes des Wasserstoffgases nahe proportional ab. Es wurde der Versuch unternommen, den empirischen Zusammenhang zwischen der Katalysatormenge und der Hydrierungsgeschwindigkeit theoretisch zu erklären.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

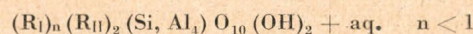
Érkezett: 1956. I. 31.

Vizsgálatok hazai előfordulású glaukonittal

LIBOR OSZKÁR és GERECs ÁRPÁD

A glaukonit (zöldhomok) régi idők óta ismert anyag, a XIX. század első évtizedétől foglalkoznak vele részletesebben. Tengeri üledék, mely ma is képződik. 0,2–2,0 mm-es szemcsékből áll, melyek szögletesek, éllel, csúcsokkal rendelkeznek. Igen gyakoriak a legömbölyödött szemcsék is. Színe különböző, világoszöldtől sötétzöldig. Szerkezetének megállapítása csak röntgendiagram-felvétel alapján vált lehetségessé. Gruner (1935)¹ és néhány évvel később Maegdefrau és Hoffmann (1938)² mutatták ki e módszerrel, hogy a glaukonit csillámokhoz, illetőleg az illitcsercit csoporthoz hasonló

szerkezettel rendelkezik. Kémiai összetételére vonatkozóan Hendricks és Ross megállapították³, hogy lényegében K, Al, Mg -hidroszilikát (1941). M. Sabatier szerint kémiai összetételét a következő formula fejezi ki:⁴



ahol

$R_I = K$ és kevés Ca

$R_{II} = Fe(III), Fe(II), Al$ és Mg

³ S. B. Hendricks and C. S. Ross: Amer. Mineralyst, 26, 1941. 683.

⁴ M. Sabatier: Thèses. Présentées à la faculté des sciences de l'Université de Paris, 1949. 510.

¹ Gruner: Amer. Mineralogist, 20, 1935. 690.

² Maegdefrau, Hoffmann: Z. Krist., 98, 1938. 216.