

NORMÁL PROPANOL ELEKTROKÉMIAI OXIDÁCIÓJÁNAK
NÉHÁNY SAJÁTSÁGA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

Csáti Sándor

Készült a József Attila Tudományegyetem Általános és
Fizikai Kémiai Tanszékén

1973.

TARTALOMJEGYZÉK.

I. Irodalom

1./ Bevezetés.	1. oldal
2./ Termodinamikai lehetőségek.	1. "
3./ A platina felület elektrokémiai sajátságai.	2. "
4./ Szerves anyagok elektrooxidáció- jánál használt módszerekről.	5. "
A./ Potenciodynamikus eljárás.	5. "
B./ Galvanosztatikus töltési görbék.	7. "
C./ Galvanosztatikus és potencio- sztatikus módszerek.	8. "
5./ Alkohokok elektrokémiai oxidációja.	11. "
A./ Metanol.	12. "
B./ Etanol.	18. "
C./ Egyéb primer alkoholok.	19. "
6./ Aldehidek elektrokémiai oxidációja.	20. "
7./ Karbonsavak anódos oxidációja.	20. "
8./ Céltküzések.	21. "
II. Kisérlati berendezések, módszerek.	23. "
1./ Elektromos készülékek.	23. "
2./ Cellák.	24. "
3./ Felhasznált anyagok, tisztításuk.	26. "
A./ Viz.	26. "
B./ Kénsav.	27. "
C./ Nitrogén.	27. "
D./ Vizsgálati anyagok.	27. "
4./ Mérések kivitelezése.	28. "
5./ Termékanalízis.	30. "

6./ Az anódtér szerves anyag veszteségének vizsgálata.	30. oldal
III. Kísérleti eredmények.	33. "
1./ Termékanalízis eredményei.	33. "
2./ n. Propanol nyitott áramköri potenciáljának vizsgálata.	39. "
3./ Reakciósebesség függése az elektród fordulatszámától.	45. "
4./ n. Propanol oxidáció látszólagos aktiválási energiája.	49. "
5./ n. Propanol reakciósebességének koncentráció függése.	53. "
6./ Reakciósebesség függése az elektródpotenciáltól és pH-tól.	55. "
7./ Propionaldehid elektrooxidációja.	59. "
IV. Eredmények értékelése.	64. "
1./ Termékanalízisből levonható következtetések.	64. "
2./ Pt-alkohol kölcsönhatás értékelése.	66. "
3./ Reakciósebesség és az elektród fordulatszámának kapcsolata.	72. "
4./ n. Propanol reakciósebességének hőmérséklet függése.	73. "
5./ n. Propanol reakciósebességének koncentráció és pH függése.	75. "
6./ Reakciósebesség potenciál függése.	76. "
7./ Propionaldehid elektrooxidációja.	81. "
V. Összefoglalás.	83. "
Irodalomjegyzék.	85. "

I. I R O D A L M I R É S Z.

1./Bevezetés.

Az utóbbi két évtizedben a szerves vegyületek elektrokémiai oxidációs folyamatainak vizsgálata nagymértékben fokozódott.

Az érdeklődés növekedtének főleg gyakorlati okai vannak, mint pl. a kémiai energiának elektromos energiává történő közvetlen átalakításának igénye, s a szerves vegyületek elektrokémiai körülmények között végrehajtott, jól szabályozható előállítása.

A tüzelőanyag elemek kifejlesztésére irányuló törekvéseknél a metanol és származékainak oxidációja mutatkozott a gyakorlat számára legmegfelelőbbnek, azonban az oxidáció mechanizmusának tisztázására bonyolult modellnek bizonyult./1,2,3,4/

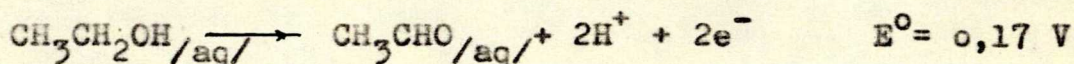
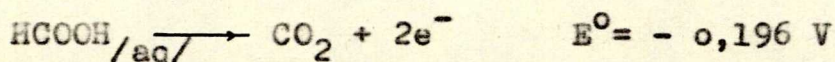
Ezért szükséges olyan modellanyagok vizsgálatának megindítása, amelyeknél feltehetően egyszerűbb viszonyok alakulnak ki, s ezáltal több lehetőség van arra, hogy a folyamat sajátosságait megismerjük.

2./Termodinamikai lehetőségek.

Elvileg igen sok szerves anyag sajátosságai lehetővé teszi, hogy már aránylag kis potenciál értékek mellett is elektrokémiai úton oxidálhassuk őket. A redox típusú átalakulások normál affinitásából számolható elektrokémiai

normálpotenciál értékek ugyanis kb. 0,1-0,2 V. körül vannak, s a reakciók tényleges lefolyását e potenciál értékek fölött kinetikus tényezők határozzák meg.

P1:



E értékek melyek a termodinamikai számításokból adódnak csak az elvi energetikai lehetőségeket adják meg, ha nincs kinetikai gátlás.

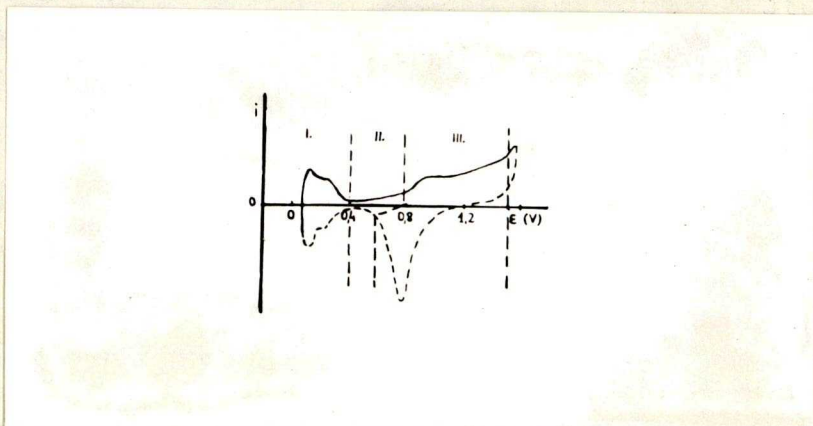
Várható, hogy a folyamatok kinetikai sajátosságait a heterogén katalitikus folyamatoknál fellépő elemi lépések bármelyike szabályozhatja, sőt tekintettel arra, hogy elektrokémiai rendszerben mennek végbe, a fázishatáron bekövetkező töltésátmenetet szabályozó elektródpotenciál elsődleges paramétere lehet e folyamatok kinetikájának.

3./A platina felület elektrokémiai sajátosságai.

Az anódos oxidációnál igen sokféle katalizátort alkalmaztak, /5/ de savas közegben a legtöbb vizsgálatot Pt elektród alkalmazásával végezték.

Vizsgálatainkat mi is Pt elektródokkal hajtottuk végre.

A Pt legfontosabb elektrokémiai sajátosságait oxigén mentesített oldatban felvett potenciódinamikus polarizációs diagram /1.ábra/ mutatja.



1.ábra

Potenciodynamikus áram-potenciál diagramm.

I. hidrogén terület, II. kettősréteg terület, III. Pt-oxid területe.

Ismeretes, hogy 0 V.-nál 1 atm. nyomásu H_2 gáz egyensúlyban van az oldat hidrogén ionjaival 0 pH-nál.

Ha 0 V.-tól anódos irányban változtatjuk az elektródpotenciál értékét, a felületen csökkenő mennyiségű hidrogén található kb. 0,4 V.-ig. Ennél a potenciálértéknél kezdődik a kettősréteg tartomány, ahol sem hidrogén, sem oxigén nem található.

A kettősréteg tartomány kb. 0,8 V.-ig terjed, majd megindul az oxigén adszorpció. A felületen képződött oxidréteg a potenciál katódos irányban történő változtatásával 0,8 V alatt redukálódik és tiszta fém felületet kapunk.

A diagramm szerint a kettősréteg tartományban nem található oxid vagy hidroxid. Azonban a 0,6 V. és 0,8 V. között végbemenő oxigén felvétellel járó oxidációs folyama-

tok értelmezésére feltételezik, hogy bizonyos mennyiségű OH gyök létezik a felületen, mely az oldószerként jelenlevő vízmolekulákból származik /6/.

A felületi PtOH atomcsoportot közvetlenül még nem tudták kimutatni, ez azonban nem zárja ki jelenlétét, sem kinetikai fontosságát.

A Pt felületen 0,8 V. alatt kialakuló OH gyökök jelenlétére Breiter /7,8/, Formaro /9/ impedancia mérés alapján, Priesma /10/, a Pt felület potenciósztatikus vizsgálatából következtetett. Azonban e mérések egyike sem jelentette az OH gyökök létezésének közvetlen bizonyítékát, mivel csak kinetikai sajátságok alapján következtettek az OH gyökök kialakulására.

Az első közvetlen bizonyítéknak tekinthető eredményeket Morrow 1971-ben közölt eredményei /11/ jelentik. Ő vizes oldatban levő Pt felület reflexiós szinképében 3497 cm^{-1} és 3544 cm^{-1} -nél megjelenő sávot azonosította a PtOH sávjaként, de a két sáv megjelenésének okát nem tudta megadni.

A 0,8 V.-nál keletkező oxid összetételének és a reakció kinetikájának vizsgálatára igen sok mérést végeztek /3,12/.

Általában elfogadott, hogy az oxid mennyiségének növekedése az idő logaritmusával arányos, az összetételre viszont meglehetősen eltérőek a nézetek /13,14/.

A katalizátor anyagi sajátsága, és az oxidáció kinetikája közötti kapcsolat csak részben feltárt /5,15/.

4./Szerves anyagok elektrooxidációjánál használt módszerekről.

Az elektródfolyamatok mechanizmusának vizsgálata - más reakciókinetikai vizsgálatokhoz elvileg hasonlóan - nagyrészt azon a kísérleti meghatározáson alapszik, hogy milyen módon függ a folyamat sebessége a résztvevő anyagok koncentrációjától, illetve egyéb tényezőktől. A reakciósebességet az elektrokémiai reakciónak megfelelő áramerősség, illetve az elektród felületegységére vonatkoztatott áramsűrűség képviseli $/A.cm^2/$.

A sebességet befolyásoló tényezők között kiemelkedő jelentőségű az elektródpotenciál, illetve a túlfeszültség. Ezért egyike a leggyakrabban használt kísérleti eljárásoknak az áram-potenciál görbe meghatározása.

Az eljárások két csoportra oszthatók, aszerint, hogy az elektródon bizonyos idő múlva kialakult stacionárius állapotot vizsgáljuk, vagy kiterjesztjük a vizsgálatot a nemstacionárius /tranzienst/ állapot időbeli változására is.

A./Potenciodynamikus eljárás.

Több kutató a kinetika vizsgálatára olyan $i-V$ görbét használt, melyeket rövid időtartamu, időben lineárisan változó értékű potenciálok alkalmazásával kapott, /potenciodynamikus vagy potenciál sweep módszer./. β l. Breiter és Gilman 800 V/sec /16/ értékű potenciálválto-

zási sebességet használt a metanol adszorpciójának tanulmányozására.

Az áramcsucs alatti területből levonták azt a területet, melyet hasonló sweep-pel szerves anyag jelenléte nélkül kaptak. Feltételezésük szerint, így megkapták azt a töltést, melyet az adszorbeálódott anyag anódos oxidációval történő eltávolításához szükséges.

A potenciodynamikus eljárásnál a potenciálváltozás sebességétől függően különböző információkat kaphatunk. Ha a potenciálváltoztatás sebessége kis értékű, akkor a stacionárius állapotban végzett mérésekhez hasonló viszonyokat hozhatunk létre, és ilyen körülmények között jó közeli-téssel a stacionárius állapot sajátosságait vizsgálhatjuk.

A másik határeset akkor állítható elő, ha a potenciál értékét olyan nagy sebességgel változtatjuk, hogy a változás ideje alatt elhanyagolható mértékű legyen az elektród felületre, vagy az elektród felületről történő anyagtranszport. Ebben az esetben a felületen levő anyag vesz részt a töltésátvitelben, és ezáltal lehetőség nyílik arra, hogy a felületen levő adszorbeált anyag sajátosságaira, mennyiségére következtethessünk. Maga az eljárás, bár kísérleti-leg igen egyszerű, kvantitatív, kiértékelés tekintetében meglehetősen bonyolult, és legtöbbször csak olyan körülményesen használható a rendszer jellemzésére, hogy az eljárás alkalmazására a rendszer kinetikai sajátosságainak vizsgálatánál alig kerül sor.

Az adszorbeált anyag sajátosságainak, mennyiségének megítélésére azonban jól alkalmazható, s erre az irodalomban

bőven találhatunk példát. Szerves anyagok vonatkozásában a módszer alkalmazásához néhány megjegyzést kell fűzni /17/.

a./ Az oxidréteg anódos képződésére és a sweep alatti oxigénfejlődésre elhasznált töltésről feltételezik, hogy szerves anyag jelenlétében és hiányában ugyanannyi. Hickling és Wilson közölte, hogy az oxigén túlfeszültség Pt anódon eltolódott, ha foszfát puffer oldathoz pl. ként tartalmazó oxidálható anyagokat adtak. Így 0,63 V. túlfeszültség növekedést észleltek tiokarbamid, és 0,4 V.-sat karbamid hozzáadására.

Kimutatták, hogy az oxidképződés potenciálja is eltolódik, ha szénhidrogéneket adnak a rendszerbe /18/.

b./ A módszer elvi feltételezései csak akkor helytállóak, ha a rendszer olyan, hogy a szerves anyag teljesen eloxidálódik, mielőtt oxidképződési potenciált elérnénk.

c./ Az anódos sweepnek elég gyorsnak kell lennie, hogy ne következzen be a szerves molekuláknak az elektródhoz történő diffúziója az oxidációs folyamat alatt.

d./ A nagysebességű sweep az adszorbeálódott szerves anyag nem teljes oxidációját eredményezheti. Ezt a tényt Greene és Leonard kísérletileg ki is mutatta.

B./ Galvanosztatikus töltési görbék.

Az eljárásnál konstans áramerősségű impulzusokat használnak nagy áramsűrűséggel, mely oxidálja vagy redukálja

az adszorbeálódott anyagot. A megfelelő töltést, mely az adszorbeálódott réteg oxidációjához /vagy redukciójához/ mutatkozott szükségesnek, összehasonlították a monomolekuláris réteggel kapcsolatos töltéssel, melyet vagy elméleti megfontolásokból, vagy a monomolekulás O vagy H réteg lebomlásának meghatározásából kísérletileg kaptak meg.

A módszerekhez néhány megjegyzés fűzhető, mely az előző megjegyzéshez hasonlóan hibalehetőségként veendő figyelembe:

a./Az a valószínűség, hogy pl. a hidrogén atomok számára hozzáférhető helyek, a sokkal nagyobb szerves molekulák számára is hozzáférhetőek - meglehetősen kicsi.

b./További nehézséget jelenthetnek Schuldiner és Warner /19/ megfigyelései, akik Pt elektródokon galvanosztatikuss feltöltési görbék felvételénél, - különösen szénhidrogének esetében - hidrogén, illetve oxigén abszorpciót észleltek.

C./Galvanosztatikuss és potenciosztatikuss módszerek.

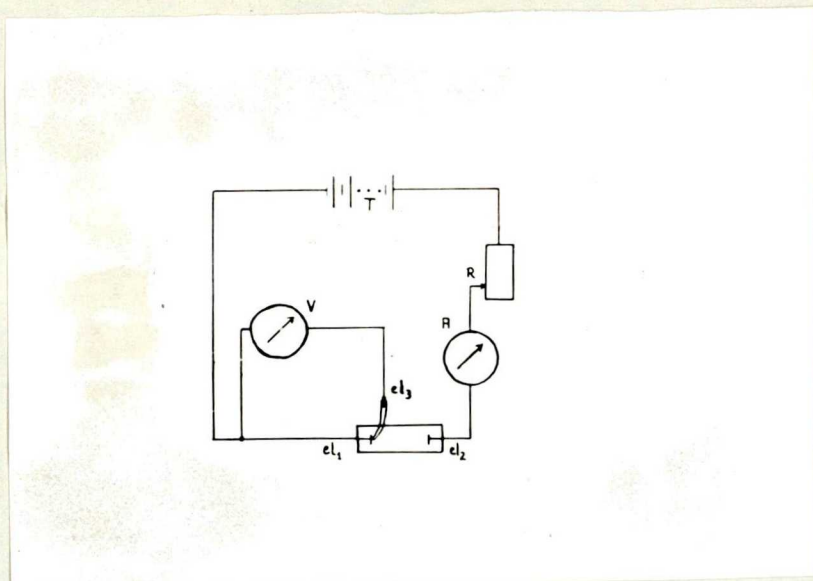
Galvanosztatikuss módszernél a stacionáriuss állapotnak megfelelő $i=f/\eta$ /áram-potenciál görbe meghatározásához konstans erősségű áramot vezetünk át a vizsgált elektródon, / e_1 / megfelelő ellen elektród / e_2 / közbeiktatásával, a kialakult polarizációs potenciált pedig állandó potenciálu összehasonlító elektróddal / e_3 / szemben mér-

jük.

A munka és referens elektród közötti feszültség nagy bemenő-ellenállású csővoltmérővel /V/ mérhető.

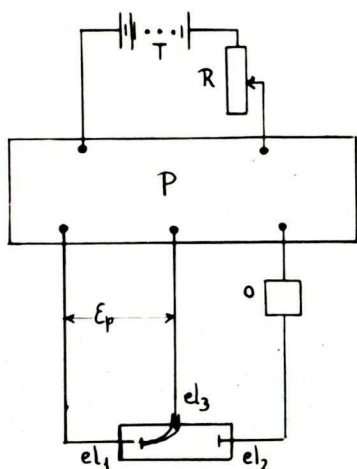
A munka és az összehasonlító elektród összekötő csővének a végei között az áram hatására Ohm féle potenciál-esés jöhet létre. E jelenség csökkentésére, illetve kiküszöbölésére az összehasonlító elektród kapillárisná elvékonyodó végződését az elektród felületehez közel kell vinni /Luggin kapilláris/.

A galvanosztatisztikus módszer elvi kapcsolási rajzát mutatja be a 2. ábra.



A potenciosztatisztikus módszernél /20, 21, 22/ létrehozunk egy E_p állandó polarizációs feszültséget a vizsgálandó elektródon, s regisztráljuk az ennek fenntartásához szükséges áramerősséget. A kísérleti berendezés /3. ábra/ annyiban tér el a galvanosztatisztikus módszertől, hogy megfelelő elektrónikus berendezés /potenciosztát/ tartja automatiku-

san állandó értéken a vizsgált és az összehasonlító elektród közötti potenciál különbséget.



3.ábra

Az ábra jelölései: el_1 munkaelektrod, el_2 ellenelektrod, el_3 referens elektrod, P potenciosztát, O oszcillográf.

A stacionárius áram-potenciál viselkedés tanulmányozásánál a mérések reprodukálhatóságának érdekében standardizálni kell az elektród előkészítésének módját, a mérések idejét, az oldat tisztaságát stb. /23/.

A stacionárius módszerek olyan reakciók tanulmányozására alkalmasak, melyeknél nagy az aktiválási energia, s ahol a diffúziós kontrol nem jelentős. Általában $k < 10^{-4} - 10^{-5}$ cm/sec sebességi állandóju reakciók tanulmányozására

alkalmazzák.

5./Alkoholok elektrokémiai oxidációja.

Bár az alkoholok elektrolíziséről már a múlt században is közöltek adatokat /24/, elektrokémiai viselkedésüket részletesebben csak alacsony hőmérsékletű tüzelőanyag elemek kifejlesztése óta kezdték tanulmányozni.

A közlemények döntő többsége technikai szempontoknak felel meg, és leginkább metanolra vonatkozik.

Az alkoholok oxidációjára vonatkozó újabb vizsgálatok közül kiemelkedőnek, s irányadónak bizonyult Pavela 1954-ben publikált munkája./25/ Metanol oxidációját vizsgálta galvanosztikus módszerrel, és megkísérelte a folyamatok kinetikai sajátosságait a felületen levő anyag mennyiségével is kapcsolatba hozni.

A felületen adszorbeálódott anyag mennyiségének meghatározását úgy végezte, hogy az alkoholos oldatba helyezett munka elektródot különböző várakozási idők után lemosta, alkohol nélküli alapoldatba helyezte, és galvanosztikus módon oxidálta a felületen levő anyagot. A felvett töltési görbe alakjából következtetett az adszorbeálódott anyag mennyiségére.

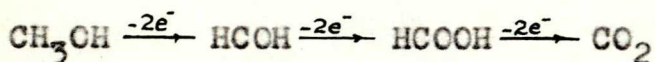
A vizsgálatokat továbbra is döntően metanollal végezték, mivel a legmegfelelőbbnek mutatkozott a tüzelőanyag cellákban történő felhasználására. A kísérleteket legtöbbször nem stacionárius módszerekkel hajtották végre /26, 27, 28, 29, 30/.

A./Metanol.

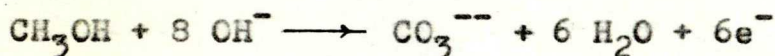
A metanol savas közegben történő oxidációjánál kezdetben azt feltételezték, hogy a folyamat CO_2 -ig megy /31/, s ennek megfelelően próbáltak reakciómechanizmust is felállítani.

Az ellenőrzöttebb és részletesebb kísérletek azt mutatták, hogy Pt elektródokon történő oxidációnál formaldehid és hangyasav köztitermék is képződik, s a végtermék minősége az oldat pH-jától is függ /32,33/.

A teljes skéma platina anódokon a következő lenne:



Lúgos oldatokban platina anódokon a bruttó reakció:



Az áramkihasználás a karbonátképződésre nagyobb mint 80% /34/.

A kimutatott köztitermékek kétségesse teszik, hogy egyetlen sebességhatározó lépés felelős a széndioxidig végbemenő folyamat kinetikájának alakulásáért, mivel a bruttó folyamat konszekutív és paralell reakciólépésekből állhat /32/.

A bruttó folyamat mechanizmusának megismeréséhez szükséges az egyes részfolyamatok egymáshoz való viszonyának, és a bruttó folyamatban betöltött szerepének felderítése.

A nyitott áramköri potenciál tanulmányozásánál savas közegbe alkoholt vittek be, majd az elektród elektrokémiai tisztítása után 0,9V.-nál szakították az áramkört, s vizsgálták az egyidejűleg bekövetkező potenciál változást.

A Pt elektród potenciáljának értéke kb. 0,2V.-nál nyugalmi értéket ért el 1n. H_2SO_4 esetén.

Pavela azt tapasztalta, hogy a hőmérséklet növelésével a nyitott áramköri potenciál értéke csökken, de a csökkenés mértékét nem adta meg.

Lúgos oldatokban a nyitott áramköri potenciálnak a metanol koncentrációjával történő változását tanulmányozva a következő összefüggés érvényességét állapította meg:

$$d\bar{C}_r / d \log c_{CH_3OH} = - 40 \text{ mV.}$$

Kísérleteiben a nyitott áramköri potenciál az oldat pH értékével

$$d\bar{C}_r / d \text{ pH} \approx - RT$$

értéknek megfelelően változott.

A nyitott áramköri elektródpotenciál alkohol hatására bekövetkező változásának tanulmányozása igen lényeges, mivel a fázishatáron bekövetkező töltésátvitel főbb sajátosságai már itt jelentkeznek.

Savas közegben a több C atomszámu primer alkoholoknál is a Pt-alkohol elektródpotenciálja gyorsan változik, kb.

0,15- 0,2V.-ra, majd lassan pozitívabb értékeket vesz fel.

A potenciálértékek minimumgörbe szerinti változása értelemszerűen legalább két, egymással szembeható folyamat eredménye /35/.

Frumkin szerint /36/, a potenciál csökkenés a szerves anyag adszorpciójával jár együtt, s a potenciálérték csökkenéséért és stabilizálódásáért a hidrogén redox folyamat a felelős. A feltételezést indokolja az a kísérleti tény is, hogy a végső potenciál értéke mindig a hidrogén tartományban van, kb. 150 - 200 mV. körül, - függetlenül a kezdeti potenciál értékétől - s a végső potenciál értéke nem függ a pH-tól, ha az elektródpotenciált a vizsgált oldattal egyező pH-ju hidrogén elektróddal szemben mérjük.

A hidrogén redox rendszer kialakulása csak úgy képzelhető el, ha a fém katalizátor és az alkohol kölcsönhatásánál hidrogén atomok is keletkeznek.

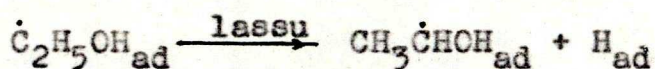
Frumkin azért feltételezte, hogy a potenciál csökkenést előidéző kölcsönhatás egy disszociatív adszorpció, amelynek eredményeként hidrogén atomok, és szerves gyök jön létre, és a hidrogén atomok ionizációja szolgáltatja az áramot.

Hasonlóan értelmezte Breiter /16/ a metanol és Pt elektród kölcsönhatását.

A hidrogén atom leszakadásának helyére vonatkozóan Frumkin az etanol radiolízisének keletkező gyökök képződésének valószínűségét vette alapul /37/, s jogosnak látszik e valószínűség elektrokémiai körülmények között is,

mely szerint $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ gyök képződése sokkal valószínűbb mint a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ gyöké.

A Frumkin által javasolt disszociatív mechanizmus egy lassu disszociációt, s a keletkező H atomok gyorsionizációját tételezi fel:



Az alkohol-Pt elektród kölcsönhatásának eredményeként bekövetkező nyitott áramköri potenciálváltozás a metanol, valamint a homológ sor többi tagjánál nem azonos.

Metanol hatására a potenciál monoton csökken, a többi alkoholoknál egy minimum érték elérése után a kísérleti körülményektől függően, kisebb-nagyobb mértékben anódos irányban nő.

Ez utóbbi változás sebessége jelentősen kisebb, mint a kezdeti potenciál csökkenés.

A jelenségnek több, de pusztán feltételezésen alapuló értelmezése született. Ilyen volt pl. az adszorbeált molekulák orientációjának lassu változása. Podloosenko /38,39/ szerint az elektród felületén nyitott áramköri viszonyok mellett, a dehidrogénezési folyamat mellett kisebb mértékben C - C szakadás, és esetleg önhidrogénezés is végbe-mehet, melyek hasonlítanak a Cannizaró reakciókhoz. A potenciál lassu anódos irányu változását e folyamatok eredményének tekinti.

Metanol esetén áram-potenciál görbéket platinázott platina elektródokkal, galvanosztatikus módszerrel $25^{\circ}\text{C}^{\circ}$ -on határoztak meg /25/. Az áram-potenciál változás 1 n. NaOH-ban - 0,35 V. és 0,15 V. között Tafel egyenlettel leírható volt, s a Tafel egyenes meredeksége 0,12 V. / $2RT/F$ -nak adódott, s 0,15 V. felett határáramot észleltek.

1 n H_2SO_4 -ban Tafel egyenlettel leírható áram-potenciál összefüggést figyeltek meg, 0,5 V. és 0,7 V. között /40/, s a származtatott egyenesek meredeksége 0,08 V. / $\approx RT/F$ / értéknek adódott.

0,7 V. felett potenciáloszcillációs tartomány jeletkezett, e felett pedig határáram.

Tafel tartományokat potenciodynamikus eljárással is észleltek. Buck és Griffith azt tapasztalta, hogy az anódos sweepben kapott áramcsúcs emelkedő része egy olyan Tafel egyenletnek felel meg, ahol a meredekség 0,12 V. és 0,28 V. között van 10 - 14 pH tartományban /29/.

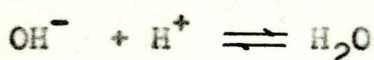
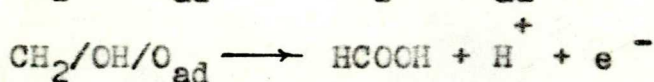
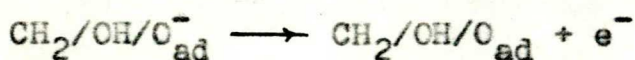
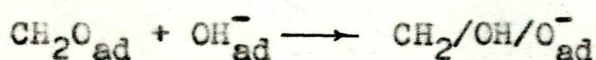
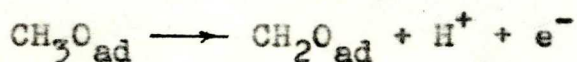
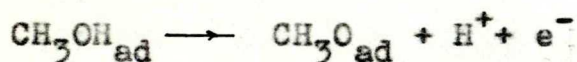
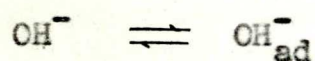
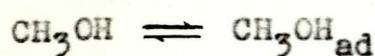
Bagotsky $2 RT/F$ Tafel meredekséget közölt a teljes pH tartományban, mely egyaránt jelentkezett az anódos sweepnél kapott áramcsúcsok emelkedő és csökkenő részén /30/.

A metanol anódos oxidációjánál általában az alábbi paramétereket kapjuk az igen eltérő irodalmi értékek összefoglalásánál:

T	b	C_{CH_3OH} /Mól.l ⁻¹ /	pH	$i_0/A.cm^2/$	$\frac{d \log i}{d \log c_{alk}}$
15°C	2RT/F	0,5	14	1.10^{-7}	0
23 "	0,25V	0,1	10-14	5.10^{-8}	1
25 "	RT/F	-	0,3	-	0
25 "	2RT/F	10	0,4	1.10^{-8}	0,5
30 "	RT/F	1	0	1.10^{-11}	-
25 "	2RT/F	0,2-5,0	14	1.10^{-5}	0,33

Az eltéréseket az összetett folyamat bonyolultsága, köz-
titermékek érzékenysége, a vizsgálati körülményektől függő-
en a reakció más-más sajátosságának előtérbe kerülése magya-
rázza.

Pavela lúgos közegben lejátszódó oxidáció értelmezésé-
re mechanizmust javasolt, mely Buck és Griffith által ja-
vasolt mechanizmushoz hasonló lépéseket tartalmaz.



Pavela nem jelezte a sebesség meghatározó lépést. Priesma /17/ szerint a Langmuir típusu adszorpcióra vonatkozó kísérleti megfigyelésekből és a $2RT/F$ Tafel meredekségből az első elektrontransfer tekinthető sebesség meghatározó lépésnek. Ez a metanol koncentrációjától való elsőrendű összefüggéshez vezet, azonban a pH függést nem magyarázza.

B./ Etanol.

Az etanol elektrokémiai oxidációjának bruttó reakcióját a termékek gázkromatográfiás analíziséből állapították meg.

Rightmire és munkatársai gázkromatográfiás analíziskor 0,75 V.-nál, 1 n. H_2SO_4 alapoldatban nagyobb mennyiségben acetaldehidet, és kisebb mennyiségben ecetsavat találtak /40/. Más mérések szerint, hosszú idejű elektrolízissel inkább ecetsav nyerhető /41/.

Frumkin és Podlocsenko platina elektród nyitott áramköri potenciálját vizsgálta etanol oldatban /38,39/, és 0,16 V. potenciál értéknek adták meg.

A nyitott áramköri potenciál pH függéseként $d\bar{C}_r/dpH = -RT/F$ értéket közöltek, a koncentráció függést nem említették.

A reakciósebességnek az elektródpotenciáltól való változására potenciodynamikus módszerrel következtettek /40/, s 0,025 V./perc sweep sebességet használtak.

Tafel egyenletnek megfelelő sajátságot 0,55-0,75 V. potenciáltartományban, 0,11 V. meredekséggel figyeltek

még /40/.

A reakciósebesség pH függésére:

$$/ d \log i / d \text{ pH} / v \approx 0,5$$

A reakciósebesség koncentráció függésére:

$$/ d \log i / d \log c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / v \approx 0,5 \text{ értéket kaptak.}$$

A közölt adatok még nem teszik lehetővé részletesebb mechanizmus megállapítását.

C./ Egyéb primer alkoholok.

A többi primer alkohol vizsgálatáról csak tájékoztató méréseket tartalmazó közleményeket találhatunk /42,43/, melyek nem elegendők a folyamat mechanizmusának tisztázásához.

Általában elmondható, hogy a metanol és a többi primer alkohol stacionárius körülmények közötti viselkedésében lényeges különbség van.

Metanolnál savas közegben az oxidáció széndioxidig fut le, formaldehid és hangyasav különböző felhalmozódása mellett.

A többi primer alkoholnál az elektrokémiai oxidáció végtermékének megfelelő karbonsav tekinthető.

Ezért az alkohol savvá történő oxidációjának vizsgálá-

ta magába kell hogy foglalja az aldehid-sav átmenet, illetve az alkoholból közvetlenül savvá oxidálhatóságnak a vizsgálatát is.

6./Aldehidek elektrokémiai oxidációja.

Formaldehid savas közegben történő anódos oxidációjánál CO_2 -ig történő átalakulást tapasztaltak. A vizsgálatokat szinte kivétel nélkül nem stacionárius módszerekkel végezték, s az eredmények igen eltérőek /30, 44/.

Az acetaldehid elektrokémiai oxidációját Sligin vizsgálta /45, 46/.

A folyamatok értelmezésére a közölt adatok nem elegendők.

7./Karbonsavak anódos oxidációja.

A karbonsavak elektrokémiai oxidációja lényegesen eltér a több szénatomot tartalmazó homológoknál és a hangyasavnál.

A kutatások zöme hangyasavra vonatkozik, mivel ez a legegyszerűbb reakciók egyikét jelenti, melynél a teljes oxidációhoz molekulánként csak 2 elektron átvitele szükséges, s a termék jól deffiniált.

Hangyasavnál stacionárius potenciosztatikus, galvanosztikus módszerekkel /47, 48 / áram-potenciál görbéket vettek fel, melyeknél 0,15-0,45 V. potenciáltartományban Tafel összefüggést tapasztaltak.

A közölt Tafel egyenesek meredekségei:

2 RT/F alacsony hőmérsékleten /25°C/

RT/F magas hőmérsékleten /90°C/, és

közbeeső meredekségek a közbülső hőmérsékleteken.

Az ecetsav a közlemények szerint /40,49/ 100°C-ig nem reagál.

Gentille /50 / vizsgálatai szerint a karbonsavak HCOOH kivételével csak extrém körülmények között oxidálhatók.

8./ Célkitűzések.

Az irodalmi adatok áttekintése után vizsgáltuk a n.propanol elektrokémiai oxidációjának főbb sajátosságait.

Tekintettel arra, hogy ez a folyamat rendkívül összetett, igen sok tényező hatása alatt áll, vizsgálatunk e szakaszában mikor célszerűen sima Pt felületen 1 n H₂SO₄ oldatban végeztük kísérleteinket, azt kellett feladatul tűznünk, hogy a folyamat legalapvetőbb sajátosságait tanulmányozzuk. Ilyen módon szükséges:

- a./ meghatározni az elektrooxidáció termékösszetételét, annak változását az elektródpotenciállal, a kiindulási anyag koncentrációjával, s az elektrolízis idejével.
- b./ A nyitott áramkörüi potenciálnak a koncentrációval, hőmérséklettel és pH-val történő változásának vizsgálatát elvégezni.

c./Vizsgálni az elektrooxidációs folyamat sebességét álló és forgó elektródnál és az elektródpotenciál függvényében.

d./Vizsgálni a folyamat sebességváltozását a kísérleti körülmények / elektródpotenciál, alkoholkoncentráció, hőmérséklet, pH / változásának segítségével.

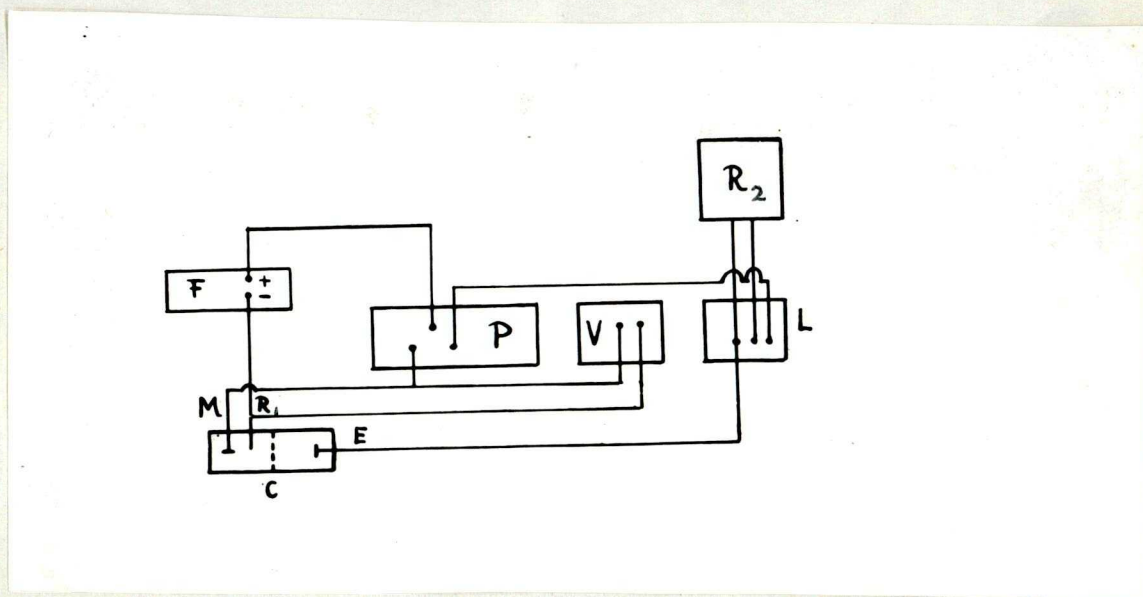
e./Propionaldehid elektrooxidációjánál vizsgálni az álló és forgó elektród hatását a folyamat sebességére, valamint az elektródpotenciál, koncentráció változtatásának hatását a sebességre.

Kísérleteinket 400 és 800 mV. közötti potenciálintervallumban korlátoztuk, mivel 400 mV. alatt stacionárius körülmények között redukció lép fel, 800 mV.-nál anódosabb potenciálértéknél pedig a felületet oxidréteg borítja. A Pt-oxidon bekövetkező reakció vizsgálata nem volt célkitűzésünk.

II. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK, MÓDSZEREK.

1./ Elektromos készülékek.

Az elektrokémiai méréseknél a 4. ábrán látható áramkör lehetővé tette potenciosztatikus, potenciodynamikus módszerek alkalmazását.



4.ábra

Az ábra jelölései: C elektrolizáló cella, M munkaelektrod, E ellenelektrod, R_1 referens elektrod, P potenciosztát, V csővoltmérő, L leosztó, R_2 rekorder, F potenciál kapcsoló egység.

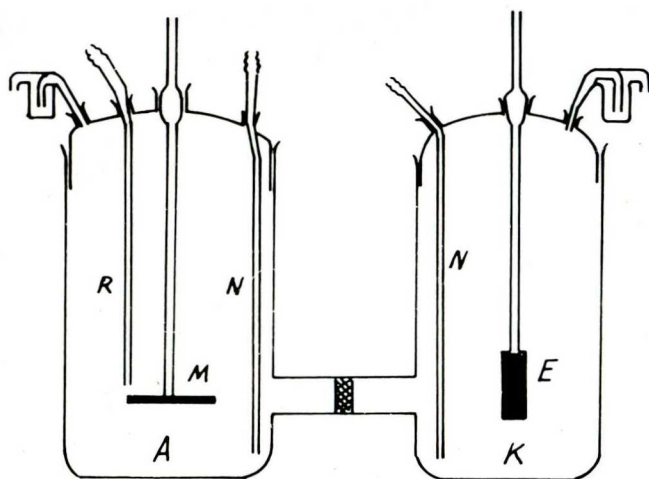
A munkaelektrod potenciál értékének mérését Radelkis OP 205 típusu csővoltmérővel végeztük.

A méréseknél Honeywell gyártmányu rekorderre csatlakoz-

tunk, melyet mind az áramintenzitás, mind a feszültség regisztrálására alkalmaztunk.

2./ Cellák.

Az elektrokémiai méréseknél használt cella az 5.ábrán látható



5. ábra

Az üvegcella zárt kivitelű, mivel oxigénmentes közegben kellett méréseinket végrehajtani. A megfelelő zárás érdekében a mozgatható alkatrészek csiszolattal csatlakoztak, s kiképzésük folytán folyadékzár létrehozását tették lehetővé. A mérőcella üvegcádba merült, melyek vizét ultratermosztáthoz történő csatlakozással $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ pontossággal állandó értéken tartottuk.

Az A anódteret és K katódteret megfelelő tömötségű szinter-üveglap választotta el, hogy a vizsgálandó anyagnak az anódtérből történő eldiffundálása minimális legyen. Ezt külön mérésekkel ellenőriztük.

Az anódtérhez csatlakozik az R referens elektród. Referens elektródként az alapoldattal egyező pH-ju oldatba merülő hidrogén elektród szolgált. Az oldat telítésére elektrolitikusan előállított hidrogént használtunk, melyet 25%-os kénsav elektrolízisével nyertünk és megfelelő tisztítás után kapillárison keresztül vezettünk az elektrolitba.

Munka elektródként /M/ 18 mm átmérőjű, sima Pt elektródot alkalmaztunk. Az elektródot a cella fölé épített szabályozható fordulatszámú motor segítségével kb. 3000 ford.perc⁻¹ sebességig lehetett forgatni.

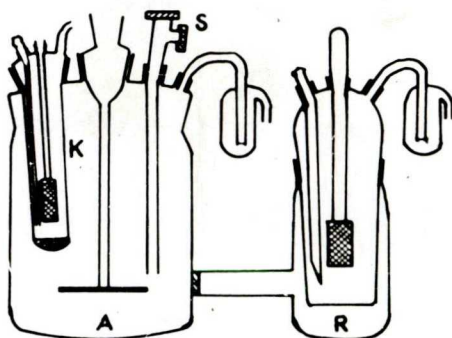
A vizsgálandó anyagokat a nitrogénezést biztosító kapilláris csőbe /N/ adagoltuk, megfelelően kialakított gumi-sapkán keresztül, üvegtestű és dugattyúju Record fecskendő és korrozió álló injekciós tű segítségével.

A katódtérbe 12 cm² geometriai felületű platinázott platina elektródot /E/ és nitrogénezést biztosító gázbevezető csövet /N/ helyeztünk.

Az anód és katódtérből a nitrogén folyadékzáron át távozott.

A 6. ábrán látható cellát alkalmaztuk a gázkromatográfiai analízishez szükséges anyag termelésére.

Munkaelektródként 10,5 cm² geometriai felületű platinázott platina elektródot alkalmaztunk, melyet a cella fölé épített motor segítségével 3000 ford.perc⁻¹ sebességig



6. ábra

lehetett forgatni. Ellenelektrodként $17,2 \text{ cm}^2$ geometriai felületű platinázott platina elektródot használtunk.

Az anód és katódteret elválasztó szinter-üveglap megfelelő tömötségű volt ahhoz, hogy az elektrolízis és a mintavétel alatt megakadályozza az elektrolit áramlását, illetve a szerves anyag diffúzióját.

Mintavétel az S zárósapkán keresztül Record fecskendővel történt.

3./ Felhasznált anyagok, tisztításuk.

A./ Viz.

A Simax bidesztillálóból nyert vizet lúgos KMnO_4 -ról majd kénsavról desztilláltuk. Az így nyert vizet használtuk a cellák tisztítására, illetve az alapoldat elkészítéséhez.

Vizminőséget gázkromatográfiásan ellenőriztük.

B./ Kénsav.

Elektrokémiai vizsgálatokhoz p.a. minőségű Merck gyártmányu savat használtunk, melyet felhasználás előtt frissen desztilláltunk.

C./ Nitrogén.

Az alapoldat oxigénmentesítését 99,999 minőségű, cellába vezetés előtt tovább tisztított nitrogén átbuborékolatásával végeztük.

Cellába vezetés előtt a gázt 250°C hőmérsékletű oxigénmentesítő oszlopon vezettük át. Az oszlop horzsakőre felvitt fémrezt tartalmazott, mely az oxigén nyomokat is hatásosan kötötte. Ezt követően a gázt Klimoszorb adszorbenssel töltött gázmosón keresztül vezettük a cellába.

D./ Vizsgálati anyagok.

Az alkalmazott anyagok p.a. minőségű Reanal, Merck, illetve Fluka gyártmányok voltak, melyeket felhasználás előtt desztilláltunk. Minden anyagot felhasználás előtt nitrogén átbuborékolatással oxigénmentesítettünk, s fecskendőbe nitrogén atmoszféra alatt szívtuk fel.

4./ Mérések kivitelezése.

Kísérlet megkezdése előtt minden esetben a cella falán lévő szerves anyagot hidrogénperoxidos kénsav segítségével feloxidáltuk, majd a cellát nagytisztaságú vízzel neutrálisra mostuk, s áramló gőzzel tovább tisztítottuk.

Az alapoldatot az anódtéren keresztül vezettük be, majd nitrogén buborékolatással oxigénmentesítettük.

Az oxigénmentes állapotról az alapoldat kívánt nyitott áramköri potenciál értékének beállításával győződünk meg.

A kísérleti feltételek és a mérések reprodukálhatósága érdekében standardizált körülményeket hoztunk létre:

a./ A diffúzió reakció sebességmeghatározó szerepének kizárására a munkaelektrodát $2000 \text{ ford.perc}^{-1}$ sebességgel forgattuk, a forgássebességet műszeres úton ellenőriztük.

b./ Az elektródreakcióban keletkezett termékek zavaró hatásának elkerülésére az oldattérfogat és az elektródfelület arány - 160 ml/cm^2 reális felület - úgy volt megválasztva, hogy az oldattérbe távozó reakciótermék lehetőleg ne kerüljön vissza az elektródra. Ezért egy-egy oldattal maximálisan 8-12 órás elektrolízist végeztünk. Ez idő alatt általában a szerves anyag konverziója nem haladta meg az 1%-ot.

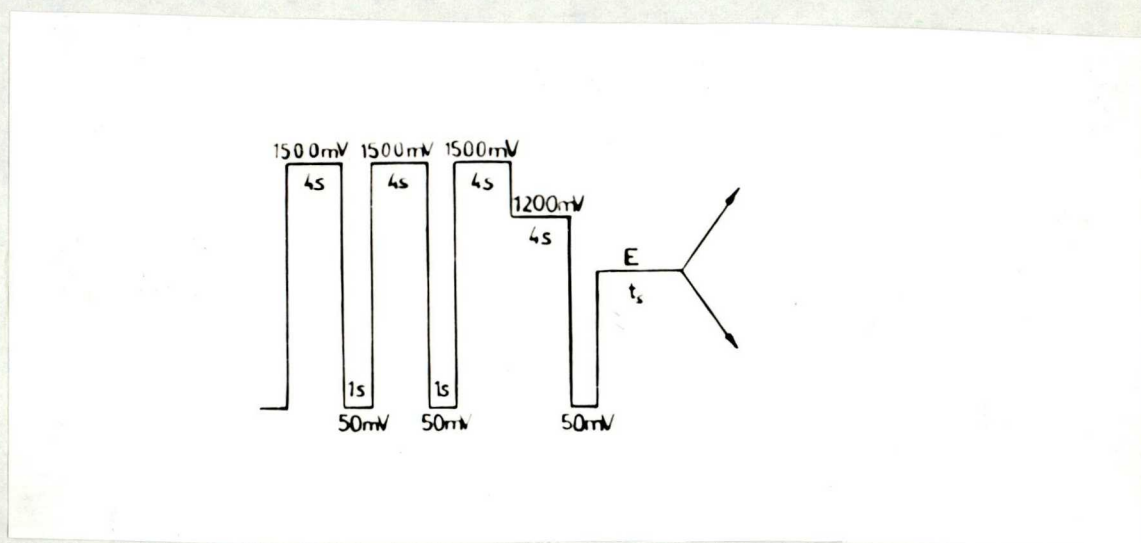
c./ Minden egyes mérési pont felvétele előtt elvégeztük az elektród felületének tisztítását. Gilman által javasolt módszert /4/ a következőképpen alkalmaztuk:

1500 mV.-on 4 másodperc alatt oxidáltuk a felület szennyeződését, majd 50 mV.-on 1 másodpercig redukciót

hajtottunk végre. Az oxidatív és redukzív állapotot háromszor ismételtük, majd az utolsó 1500 mV.-os potenciálértékről 1200 mV.-ra kapcsoltuk, hogy lehetővé váljon az elektród körüli oldattér homogenizálása.

Végül újra 50 mV.-ra állítottuk a potenciált egy másodpercre, s innen kapcsoltuk a vizsgálathoz szükséges potenciál értékre.

A használt előkészítő potenciálsorozat a 7. ábrán látható



7. ábra

E módszer használatára az ad lehetőséget, hogy 1,2-1,6 V. potenciálértéknél az adszorbeált anyag oxidálódik s távozik a felületről. A helyén képződött oxid megakadályozza az adszorpciót. 1,5-1,6 V. potenciálértékek felett a felületről oxigén jutott vizsgálataink szerint az oldatba,

alacsonyabb potenciálértékeknél pedig nem volt teljes az oxidáció. A kialakult oxid néhány milisec. alatt 50 mV.-on redukálódik, s mivel ennél a potenciálértéknél szerves anyag alig adszorbeálódik a platina elektródon, reprodukálhatóan tiszta felületet alakítottunk ki.

Potenciosztatikus és potenciodynamikus méréseknél a potenciosztát a kívánt potenciálértéken tartotta a munka-elektrodát, miközben rekorder segítségével regisztráltuk az áram időbeli változását.

5./ Termékanalízis.

A metanol oxidációjára vonatkozó irodalmi adatok alapján fel kellett készülnünk aldehidek, karbonsavak, illetve más, esetleg várható termékek analízisére.

Fokozottan kellett figyelembe venni azt a körülményt, hogy nagyobb mértékű konverziónál felszaporodó köztitermékek esetleg félrevezető további reakciókat indíthatnak, ugyanakkor arra kellett törekednünk, hogy stacionárius körülmények között mérhető mennyiségben keletkezzen a termék, de ez a mennyiség az oldatban lévő kiindulási anyagra nézve csak kis mértékű konverziót jelentsen. Ezért az analízist a 6. ábrán bemutatott cella segítségével, gáz - kromatográfiás úton végeztük.

A cellából vett mintákat közvetlen mintabeadással kromatografáltuk lángionizációs készüléken Poyapak-P töltésű 1 méteres kolonnán, 145°C-on, N₂ vivőgáz mellett.

Méréseket végeztünk az irodalom által javasolt extrak-

ciós eljárással /51/ is, azonban komoly nehézséget jelentett itt a szerves fázisban a megoszlás értelmében jelenlévő víz zavaró hatása. E miatt vezetőképességi detektor helyett lángionizációs detektorral ellátott kromatográfra tértünk át.

6./ Az anódtér szerves anyag veszteségének vizsgálata.

Méréseinknél csak több óra elteltével tudtuk megközelíteni a stacionárius állapotot. Ez idő alatt az anódtérben veszteség állhat elő, a szerves anyagnak a katódteret összekötő diafragmán történő átdiffundálásából.

Ezért elengedhetetlen volt annak vizsgálata, hogy a mérések ideje alatt milyen mérvű a diffúzió okozta koncentráció /illetve az ebből eredő áram/ csökkenés.

Vizsgálatainkat n.propanollal végeztük. Kísérleteink ez akaszában gázkromatográf nem állott rendelkezésünkre, így analízisre a krómsavas oxidációs módszert használtuk fel, mely Krupička /52/ polarográfiás eljárásán alapult.

Az eljárásnál ajánlott 11 M.l^{-1} koncentrációju kénsavban a krómsav redukciója egy polarizációs potenciállépcsőt adott.

Higabb kénsav oldatokban a görbe másodfajú maximumot mutatott, melyre a szokásos depolarizátorok hatástalanok voltak.

$1 \text{ n.H}_2\text{SO}_4$ -nál és 10^{-3} M.l^{-1} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ koncentrációnál vizsgálva a másodfajú maximumot, kiküszöbölhető volt a csepegési idő növelésével. Ekkor azonban a polarográfiás

potenciál erősen oszcillált. Ezt Smoller kapilláris alkalmazásával ellensúlyoztuk.

A polarizációs lépcső -1V.-nál negatívabb értékekről nem indítható, mert kb. -1,1V.-nál jelentkezett a n.propanol redukciós potenciállépcsője.

A krómsav által előidézett potenciállépcső magasságának csökkenése a krómsav redukció arányában történik. Ezért meghatározva a krómsav koncentrációt alkohol nélkül, majd alkohol hozzáadása után - kivárva az alkohol teljes oxidációjához szükséges időt - a krómsavlépcső magasságának csökkenése arányos volt a redukálódott krómsav, illetve a n.propanol koncentrációval.

Vizsgálatunknál az elektrokémiai cellát 60°C-on tartva, az anódtérben 10^{-1}M.l^{-1} n.propanol koncentrációt hoztunk létre, miközben a munkaelektrodót 2000 ford.perc $^{-1}$ sebességgel forgattuk.

Mintavétel 0, 5, 120, 240, 360 percben történt, melyeket analízis követett.

Az analízist Heyrovsky LP 55A típusu polarográfval, külső temperáló köpennyel ellátott Kalousek féle edényben, oxigénmentes közegben végeztünk.

Méréseink alapján az anódtér alkohol vesztesége 60°C-on 4 óra alatt 7% , szobahőmérsékleten pedig elhanyagolható volt.

III. K I S É R L E T I E R E D M É N Y E K .

1./ Termékanalízis eredményei.

Az irodalmi rész áttekintéséből kitűnik, hogy a metanol elektrooxidációjának vizsgálatában egyik legnehezebb akadály az a tény, hogy a folyamat a kísérleti körülményekkel alig szabályozható módon több termékre is vezet.

Etanolnál viszont lényegesen eltérő kép alakult ki. Az elektrooxidációnál először acetaldehidet nyertek, majd az aldehid alakult át ecetsavvá, s a folyamat itt megállt.

A metanollal szemben a reakció végterméke tehát nem széndioxid, hanem karbonsav, és a folyamat köztiterméke az aldehid.

Bár várható volt, hogy az etanolnál tapasztalt folyamat a homolog sor többi tagjánál is érvényesül, szükségesnek mutatkozott annak vizsgálata, hogy az n.propanol oxidációja mennyiben felel meg az etanolnál tapasztalt sajátságoknak.

A termékanalízis eredményei a folyamat értékelése szempontjából igen fontosak, mivel megfelelő körülmények biztosításával a karbonsavig történő átalakulást kísérletileg két külön szakaszra bonthatjuk, melyek közül az egyik az aldehid kialakulása, a másik az aldehid oxidációja, és ezt a két folyamatot külön tanulmányozhatjuk.

Vizsgálatainknál mindenek előtt ezért szükséges volt

megállapítani, hogy a reakció milyen termékekre vezet az elektródpotenciál különböző értékeinél, milyen a termékek aránya, valamint befolyásolja-e a termékek arányát az elektrolízis időtartama, s végül, ha érvényes a propanolra is az etanolnál tapasztalt reakciót, befolyásolhatjuk-e a termékek arányát azzal, hogy az aldehidet eltávolítjuk az elektród felületéről.

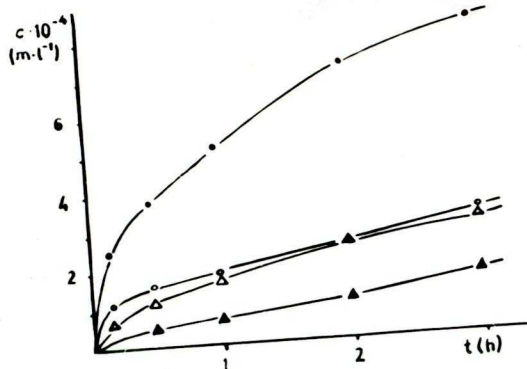
Az aldehid bizonyos mértékű eltávolítása az elektród forgatásával megoldható.

Amennyiben a n.propanolnál is érvényes az aldehiden keresztül vezetődő reakciót, várható, hogy álló elektróddal kevesebb aldehid és több karbonsav, forgó elektróddal végzett elektrolízisnél több aldehid és kevesebb karbonsav képződik.

Az elektrolízist 500, 600, 700, 800, 900 és 1200 mV.-nél $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, 10^0 M.l⁻¹ koncentrációju n.propanol oldatokkal végeztük.

Mintavétel a 10, 30, 60, 120, 180. percnél történt, melyet azonnali gázkromatográfiás vizsgálat követett.

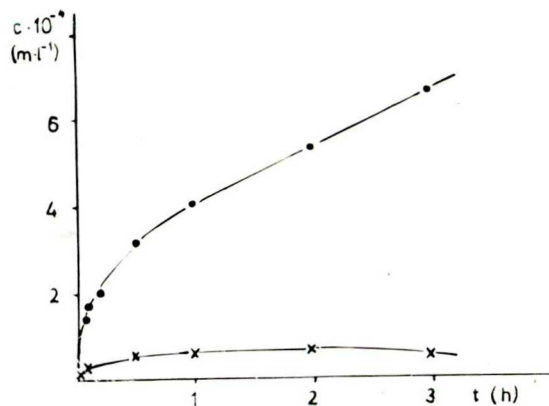
A 8.ábrán 700 mV.-nél, s 10^{-1} M.l⁻¹ propanol koncentrációnál álló és 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó elektróddal végzett elektrolízis analízisének eredményei vannak feltüntetve.



8.ábra

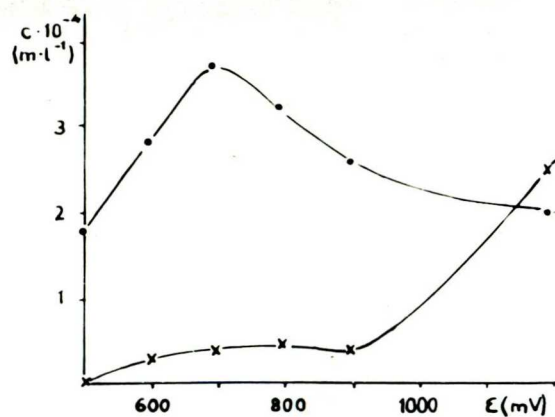
Az ábra propionaldehid /o•/ és propionsav /Δ▲/ mennyiségének változását mutatja az idő függvényében 10^{-1}M.l^{-1} propanol oldatban $\bar{C}_H = 700 \text{ mV-nál}$, $\omega = 0$ /oΔ/ és $\omega = 2000$ /●▲/ ford.perc $^{-1}$ sebességgel forgó munkaelektrod esetén.

A 9.ábrán 800 mV-nál , 10^{-1}M.l^{-1} alkohol koncentráció esetén, $2000 \text{ ford.perc}^{-1}$ sebességgel forgó munkaelektrod-nál képződött propionaldehid /●/ és propionsav /x/ mennyiségeinek változását az idővel mutatjuk be.

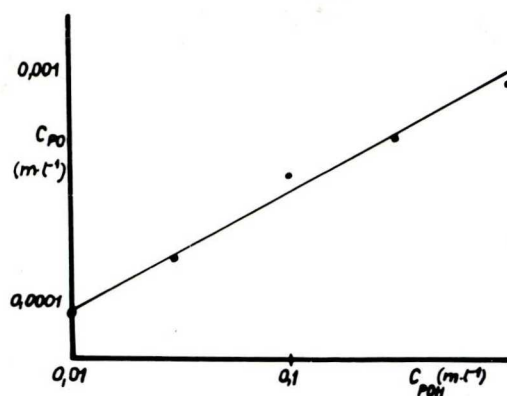


9.ábra

A 10.ábrán bemutatjuk 10^{-1}M.l^{-1} alkohol koncentrációnál $\zeta_H = 500, 600, 700, 800, 900$ és 1200 mV . polarizációs feszültségeknél $2000 \text{ ford.perc}^{-1}$ sebességgel forgó munkaelektrodánál 30 perc alatt képződő propionaldehid /●/ és propionsav /x/ mennyiségének változását az elektródpotenciállal.



10.ábra



11.ábra

A 11.ábrán 10^{-2} , 10^{-1} , $1,0 \text{ M.l}^{-1}$ koncentrációjú n.propionaldehid oldatokban $t = 10$ perc alatt képződött propionaldehid /•/ mennyisége van ábrázolva $\dot{C}_H = 700 \text{ mV-on } 2000 \text{ ford. .perc}^{-1}$ sebességgel forgó munkaelektrodnál.

A gázkromatográfiás analízis propionaldehidben és propionsavon kívül más terméket reálisan mérhető mennyiségben nem mutatott.

Az áramkihasználás e két anyag összegére 95-100%-os volt.

A gázkromatográfiás analízis egyértelműen mutatja, hogy: a./A termékek aránya az elektroód fordulatszámának változásával szabályozható.

Alló elektroódnál több karbonsav, forgó elektroódnál több aldehid képződik.

A n.propanolnál kialakuló reakcióút tehát megegyezik az etanolnál tapasztalttal.

b./ Megfelelő kísérleti körülmények között - nagy fordulatszám, nagy oldattér/elektrodfelület arány, sima elektrodfelület - a n.propanol oxidációja úgy vezethető, hogy a savképződés elhanyagolható mértékűvé csökken.

A különböző potenciálértékeknél 30 perc alatt képződő aldehid mennyisége 500, 600, 700, 800 mV-nál nagyjából lineárisan nő a potenciállal, majd 900 és 1200 mV-nál csökken.

A karbonsav 600 mV.-tól volt kimutatható, és a potenciálértékekkel alig változó mennyiségben képződött.

10^{-2} , 10^{-1} és $1,0 \text{ M.l}^{-1}$ koncentrációju propanol elektrolízisének a 10 perc alatt képződött aldehid mennyisége a koncentráció négyzetgyökével arányosan változott.

Hasonló jellegű analiziseredményeket kapunk kloroformos extrakciós módszerrel is, hol Cromosorb W hordozón 20%-os polypropilénglykollal nedvesített 3,0 m-es kolonnán, 70°C -on, és Porapak Q-S 60 cm-es kolonnán 125°C -on végeztünk kísérleteket vezetőképességi detektorral. A megoszlás értelmében jelenlevő víz zavaró hatása miatt e módszerrel a mérési eredmények kevésbé voltak reprodukálhatók.

2./ n Propanol nyitott áramköri potenciáljának vizsgálata.

A n.propanol nyitott áramköri potenciáljának tanulmányozásával a nyitott áramköri körülmények között magára hagyott rendszerben a Pt és alkohol kölcsönhatás főbb sajátságaira, illetve a fázishatáron bekövetkező töltésátvitel főbb sajátságaira kaphatunk felvilágosítást.

Mint az irodalmi áttekintés során láttuk, a metanolnál valamint a homológ sor többi tagjánál a nyitott áramköri potenciál változásának sajátosságai nem azonosok. Míg a metanol hatására a potenciál monoton csökken, addig a többi vizsgált tagnál az elektródpotenciál egy minimum érték elérése után a kísérleti körülményektől függően, kisebb nagyobb mértékben anódos irányban nő. Az utóbbi változás sebessége sokkal kisebb, mint a kezdeti potenciálcsökkenés.

A jelenség magyarázatára az irodalmi részben leírt Frumkin által előterjesztett elképzelés az általánosabban elfogadott, mely szerint a potenciálcsökkenés a szerves anyag adszorpciójával jár együtt, a potenciálcsökkenésért a hidrogén redox folyamat a felelős. Erre mutat az a tény, - mely kísérleteinkben is megállapítható volt - hogy a potenciálcsökkenés értéke rendszerint a hidrogén tartományban, 150-200 mV. körül van, s a potenciál végső értéke pH független.

Frumkin szerint tehát a potenciálcsökkenést előidéző kölcsönhatás disszociatív adszorpció, melynek eredményeként H atomok és szerves gyök jön létre, s a hidrogén atomok

ionizációja szolgáltatja az áramot.

Az anódos irányu, kisebb sebességű változás értelmezésével Podloccsenko foglalkozott részletesebben. Véggkövetkeztetését az irodalmi részben ismerttettem.

Kísérleteiben nyugalmi potenciáloknál azt vizsgálta, hogy az elektród felületéről milyen összetételű anyag jön le, ha az elektródot hidrogénezi. Gázkromatográfiás analízise azt mutatta, hogy a termék egyobb része a vizsgált etanolnak megfelelő C atomszámu szénhidrogén volt, s jelentősen kisebb része ennél kevesebb C atomszámu szénhidrogén.

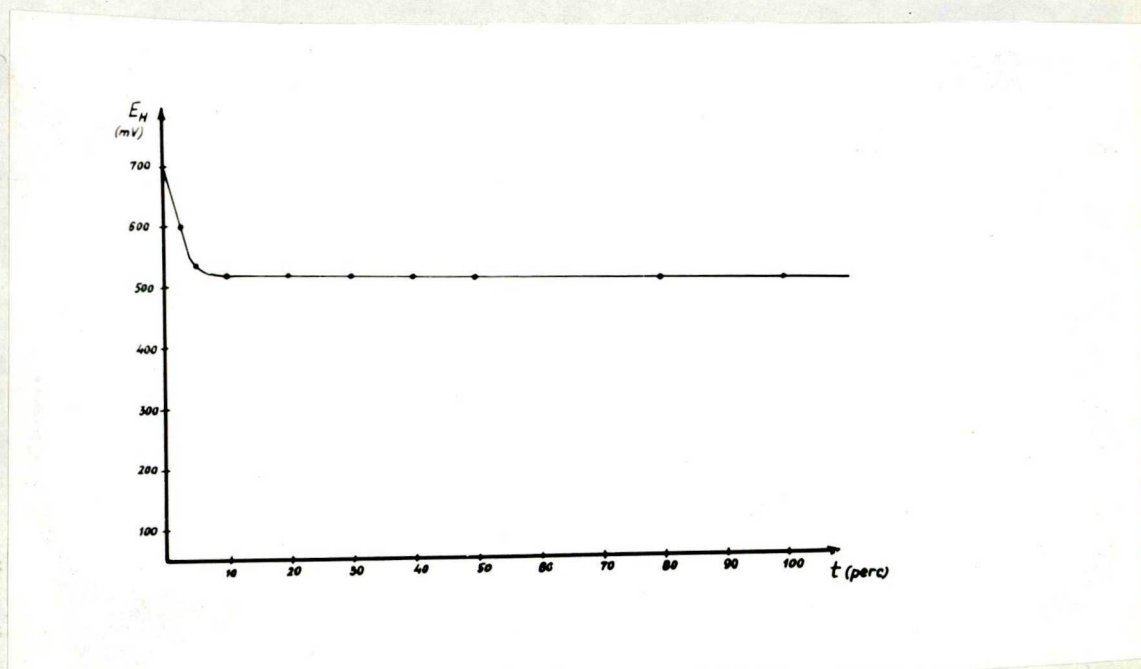
Igy nyitott áramkörü viszonyok mellett jogosnak látszik az a feltevés, ^{hogy} a dehidrogénezési folyamattal egyidejűleg C-C szakadás, és önhidrogénezés is végbemehet, sőt Podloccsenko olyan redox folyamatok kialakulását feltételezi, melyek a Cannizaro reakció~~j~~hoz hasonlítanak.

Az alábbiakban saját alkohol-Pt kölcsönhatás vizsgálatainkat ismerttetem, azzal a megjegyzéssel, hogy az ebből levonható következtetések még nem tekinthetők mérvadónak az oxidáció szempontjából, mivel a nyitott áramkör mellett magárahagyott rendszerben kialakuló változások és adszorpciós viszonyok nem biztos, hogy megfelelnek a stacionárius oxidáció viszonyainak.

Vizsgálatainknál először az 1 n H_2SO_4 alapoldatba merülő Pt elektród potenciálváltozását tanulmányoztuk nyitott áramkör esetén.

Kísérletünkben 25°C-on, oxigénmentesített 1 n H_2SO_4 alapoldatban 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó munkaelektrodot a leirt módon tisztítottuk, majd egy másodpercig

0,7 V.-on tartva a a potenciálértéket, szakítottuk az áramkört, s regisztráltuk a potenciál időbeni változását /12.ábra /



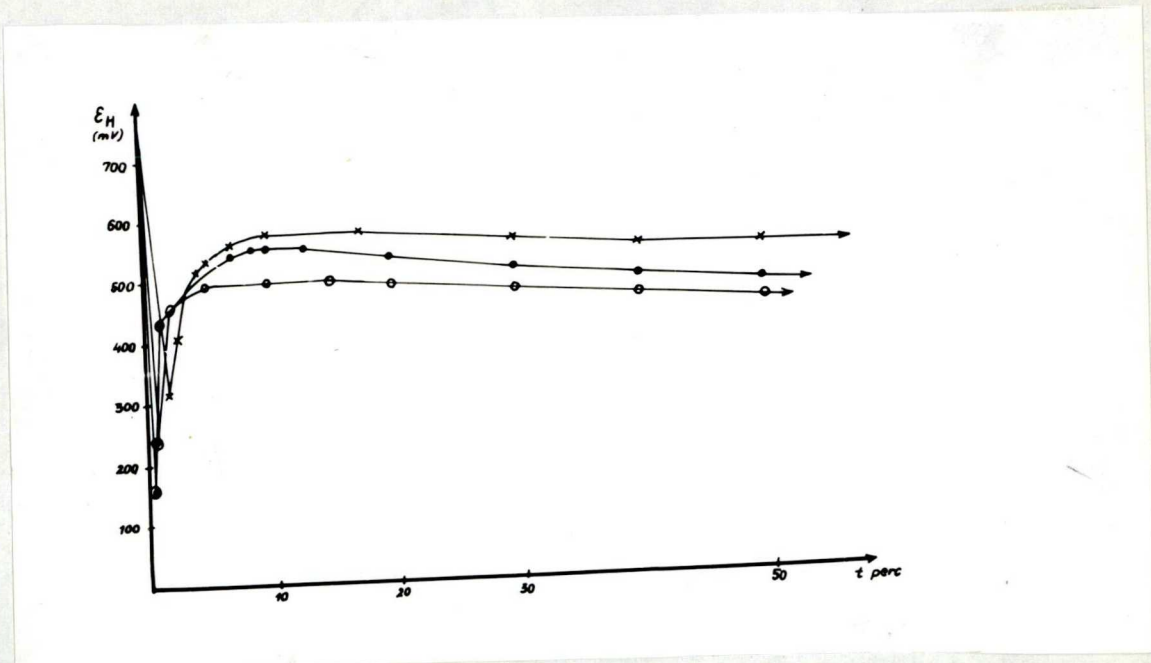
12.ábra.

A potenciál 0,5 V.-nál stabilizálódott, s további változás nem volt tapasztalható. E potenciálértéket vettük a Pt- 1 n H_2SO_4 rendszer nyitott áramköri potenciálértékének.

Anyugalmi potenciál függetlennek mutatkozott a keverés intenzitásától.

Továbbiakban $25^\circ C$ -on 1 n H_2SO_4 alapoldatban vizsgáltuk a Pt-n. propanol kölcsönhatás nyitott áramkör sajátosságait.

Kísérleteinket $10^{-2} M.l^{-1}$ /X/, $10^{-1} M.l^{-1}$ /•/ és $1,0 M.l^{-1}$ /o / alkohol koncentrációknál végeztük el /13.ábra/ .



13.ábra

Mivel az oxigénmentesítés mértéke tapasztalataink szerint a nyugalmi potenciál értékeket befolyásolta, a kísérleteket úgy végeztük, hogy az oxigénmentesítést követő elektrokémiai felület tisztítás után az áramkört szakítva mértük az alapoldat nyitott áramköri potenciálját, majd 10^{-2} M.l⁻¹ n.propanol koncentrációnak megfelelő oxigénmentesített alkoholt fecskendeztünk be azelektrolitba.

Homogenizálás, majd a felület tisztítása után, szakítva az áramkört, mértük a nyugalmi potenciált. Továbbiakban ugyanabban az oldatban az alkohol koncentrációt 10^{-1} M.l⁻¹-re, majd 1,0 M.l⁻¹-re emeltük.

E kísérleti körülmények betartásával sikerült elkerülnünk a különböző mértékű oxigénmentesítésből adódó bizonytalanságot, s jól reprodukálhatóan kaptuk meg a nyugalmi

potenciálokat.

Kísérleteinknél 0,7 V.-nál szakítva az áramkört az alábbi közös jellemvonások figyelhetők meg:

a./ Mindhárom alkohol koncentráció esetén az áramkört szakítva, a potenciál értéke gyorsan egy minimumra, $E \approx 0,15-0,25$ V./ csökkent.

b./ A minimum eléréséhez szükséges idő függetlennek mutatkozott a keverés sebességétől, de függött az alkohol koncentrációjától. Minél nagyobb volt az alkohol koncentrációja, annál nagyobb mértékű és gyorsabb volt a potenciálcsökkenés.

c./ Mindhárom koncentrációnál a potenciálérték minimumon történő áthaladása után 5-15 percen belül maximumot ér el, majd egyre lassubbodó ütemben csökken.

d./ A nyugalmi potenciál értékek lassan, 2-3 óra múlva alakulnak ki.

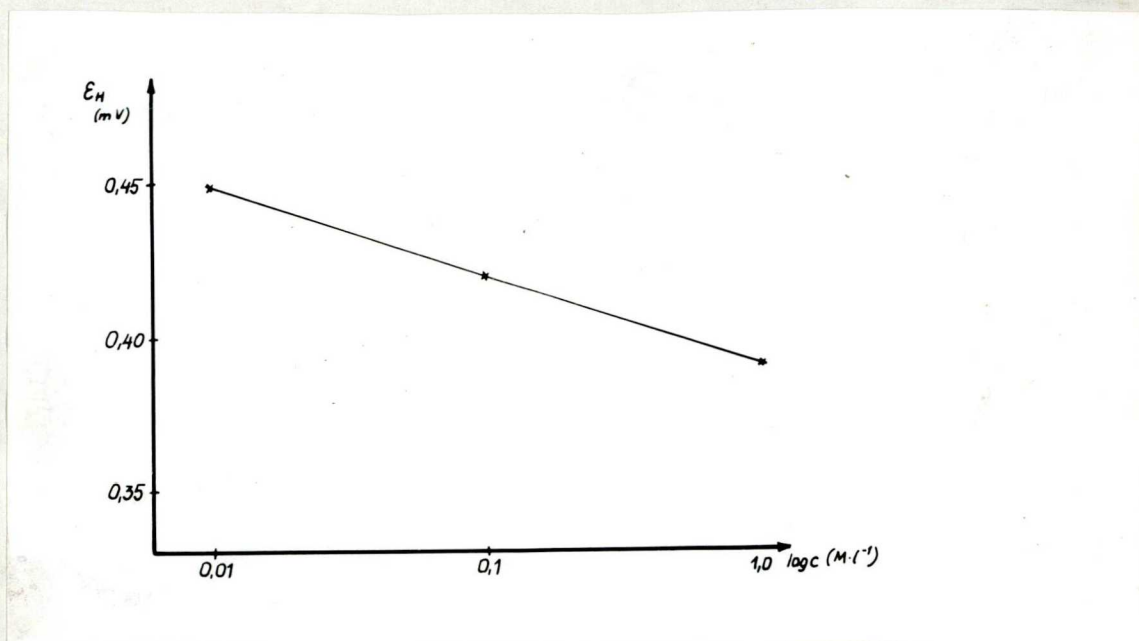
A n.propanol nyugalmi potenciáljait 10^{-2} M.l⁻¹ koncentrációk esetén 0,44-0,45 V. , 10^{-1} M.l⁻¹ koncentrációnál 0,38-0,39 V. intervallumokban mértük 25°C-on.

Kísérleteinknél kapott nyugalmi potenciál értékek koncentráció függést mutattak, melyet

$$dE_{\text{esp}} / d \log c_{\text{alk}} = - 30,5 \text{ mV.} \approx - \frac{RT}{2F}$$

értékűnek találtunk / 14. ábra/ .

Továbbiakban 10^{-1} M.l⁻¹ alkohol koncentrációnál megvizsgáltuk a nyugalmi potenciál hőmérséklet függését.



14. ábra

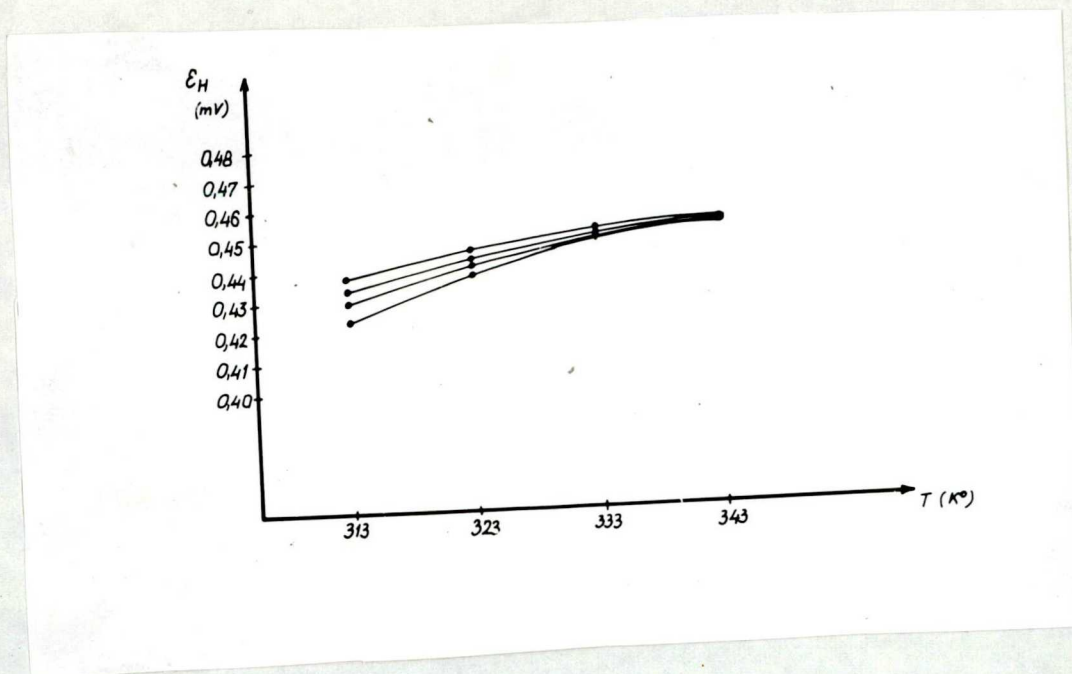
Kísérleteinket 40°C , 50°C , 60°C és 70°C -on végeztük el.

A nyitott áramköri potenciál hőmérséklet növelésével bekövetkező változását Pavela említette metáol esetén, de a vizsgált hőmérséklet tartományt, illetve a potenciálváltozás mértékét nem adta meg.

Méréseinknél a hőmérséklet növelésével a nyugalmi potenciál kismértékű növekedését észleltük 15. ábra/.

A potenciál növekedés értéke 30°C hőmérséklet növelés után sem volt nagyobb 10-20 mV-nál. Szabatos hőmérsékletfüggést nem tudtunk megadni, bár a jelenség minden mérésünkénél megfigyelhető volt.

Továbbiakban vizsgáltuk 10^{-1}M.l^{-1} alkohol koncentrációjánál a nyugalmi potenciál pHfüggését $\text{pH} = 0 - \text{pH} = 3$ tartományban, az alapoldattal egyező pHju referens elektród segítségével.



15. ábra

Méréseinknél a nyugalmi potenciál értéke a vizsgált intervallumban pH függetlennek mutatkozott.

3./ Reakciósebesség függése az elektród fordulatszámától.

A n.propanol elektrókémiai oxidációjánál végzett gáz-kromatográfiás analízis a termékek eltérő arányát mutatta álló és forgó elektródnál.

Álló elektródnál több propionsav és kevesebb propionaldehid, forgó elektródnál kevesebb propionsav és több propionaldehid keletkezett.

A jelenség magyarázatára feltételeztük, hogy az elsődleges termékként kialakult propionaldehid felületre történő visszaadszorbeálódása után alakul ki a karbonsav. Az e-

lektród forgatásával az aldehidet eltávolítjuk az elektród környezetéből, illetve az újra adszorpciót gátoljuk.

A gázkromatográfiás analízis eredményeivel összhangban azt tapasztaltuk, hogy az elektrókémiail oxidációnál mért áram függ az elektród fordulatszámától is.

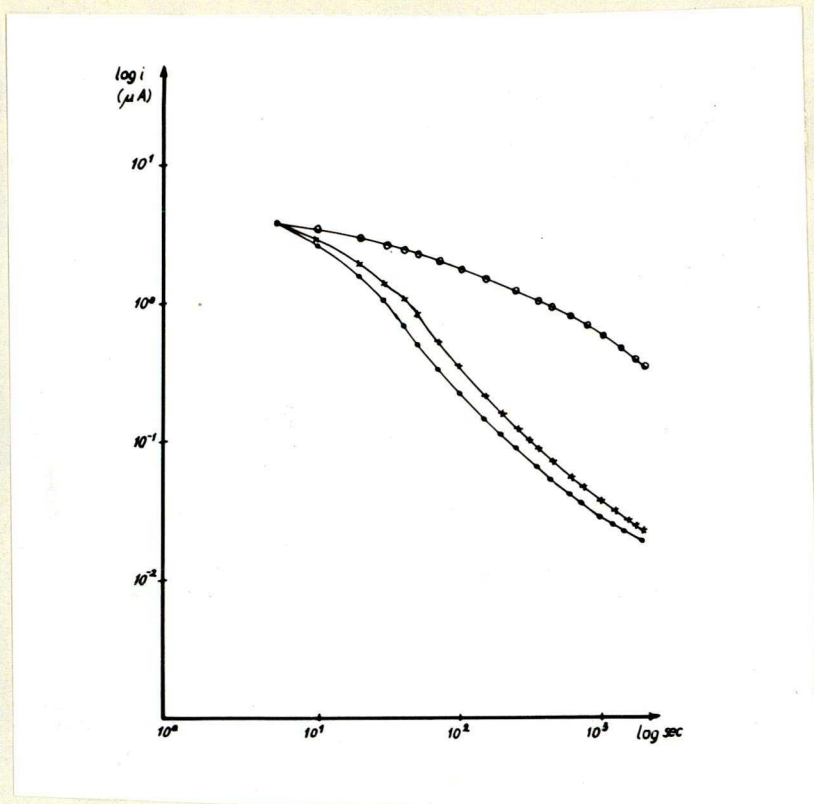
Vizsgálatainkat általában 0,4 és 0,8 V. közötti potenciál intervallumban végeztük, mivel ennél kisebb potenciálértékeknél stacionárius körülmények között redukció lép fel, 0,8 V.-nál nagyobb potenciálértékeknél pedig a felületet oxidréteg borítja, és emiatt nehezen különíthető el az oxiddal és az esetleg szabadon maradó fémfelülettel történő kölcsönhatás.

Méréseinket 25°C-on, 1 n H₂SO₄ alapoldatban, 10⁻¹M.l⁻¹ n.propanollal, 400, 600, 1200 mV.-on $\omega=0$, 1000, 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó elektróddal, 800 mV-on 1000, 1500, 2000, 3000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó elektróddal végeztük.

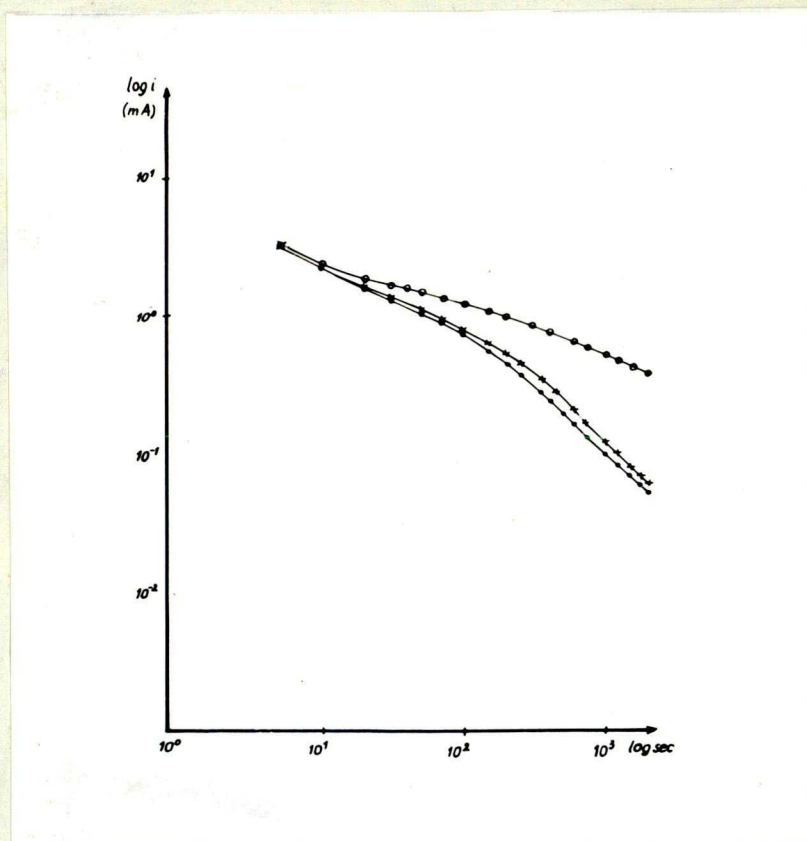
Az elektródfelület tisztítása után 400 mV.-on a 16.ábra, 600 mV.-on a 17.ábra, 800 mV.-on 18.ábra, s 1200 mV.-on a 19.ábra mutatja a reakciósebességet reprezentáló áram váltoását a különböző forgássebességek hatására.

Az ábra jelölései: /o / $\omega=0$, /X/ $\omega=1000$

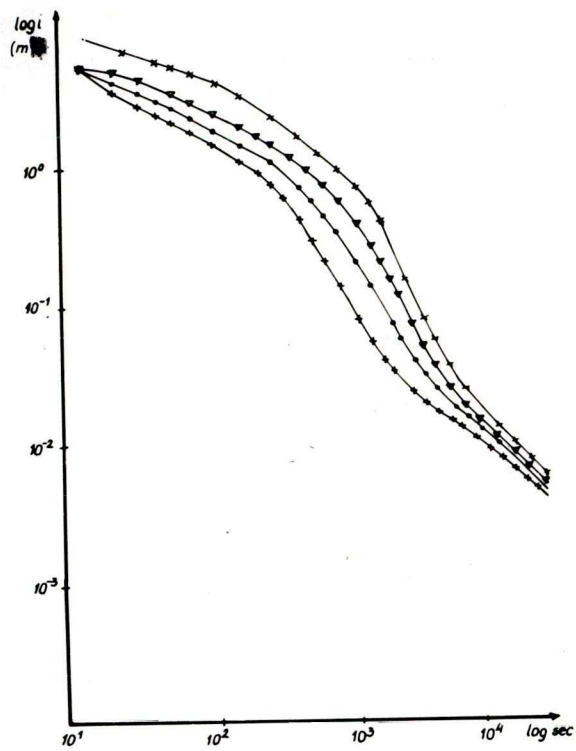
/Δ / $\omega=1500$, /● / $\omega=2000$, /+ / $\omega=3000$ ford.perc⁻¹



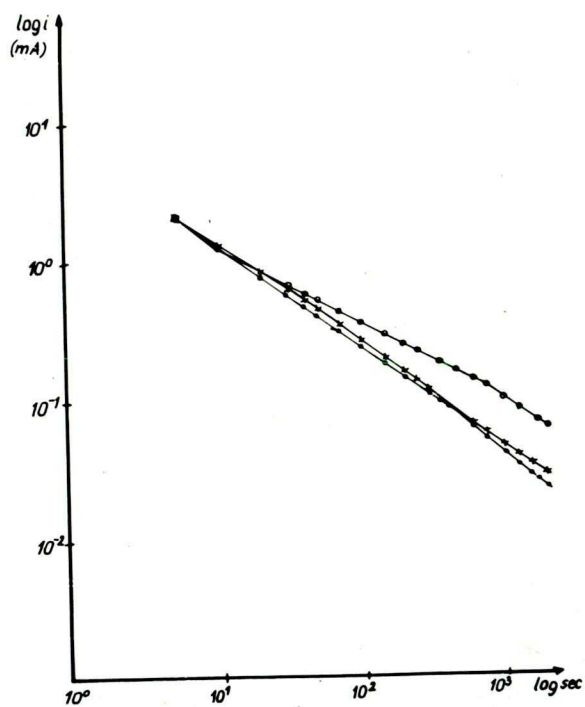
16. ábra



17. ábra



18. ábra



19. ábra

4./ n.Propanol oxidáció látszólagos aktiválási energiája.

Az elektródfolyamatok aktiválási energiáját ΔH^* a sebességi állandó hőmérséklet függéséből szokás kiszámítani, az Arrhenius egyenlet alapján, illetve A helyett az ezzel egyértelmű összefüggésben levő áramsűrűséget mérik. A felmerülő probléma a következő:

Az aktiválási energia kimérése céljából az áramot állandó elektródpotenciálon kellene mérnünk. Gyakorlatilag viszont egy összehasonlító elektróddal szemben mért állandó potenciálra kell mérés technikai okokból vonatkoztatnunk. Az összehasonlító elektródpotenciálja azonban szintén változik a hőmérséklettel, és pedig kísérletileg meg nem határozható módon.

Amikor tehát a sebességi állandót, illetve a csereáramot ugyanazon összehasonlító elektróddal szemben, különböző hőmérsékleten mért azonos potenciálon határozzuk meg, akkor valójában a vizsgált elektród Galvani-potenciáljának az abszolút értéke az oldattal szemben különböző hőmérsékleten különböző. E probléma azáltal sem küszöbölhető ki, hogy az összehasonlító elektródot állandó hőmérsékleten tartjuk, mert ebben az esetben a különböző hőmérsékletű elektródok összeköttetési helyén fellépő folyadékpotenciál visz be bizonytalanságot a mérésbe.

A fentiek értelmében az aktiválási energia állandó elektródpotenciálon nem határozható meg, hanem csak állandó túlfeszültségen /vagyis a hőmérséklettel változó egyensúlyi potenciáltól állandó értékkel különböző elektródpoten-

ciálon/ határozható meg egy "látszólagos aktiválási energia".

Temkin /54/ és Conway /55/ foglalkozott az állandó túlfeszültségen mért látszólagos aktiválási energia és a valódi aktiválási energia közötti összefüggéssel.

A közlemények alapján a szerves elektródfolyamatok látszólagos aktiválási energiája általában 10 Kcal Mol^{-1} körüli értéknek adódott.

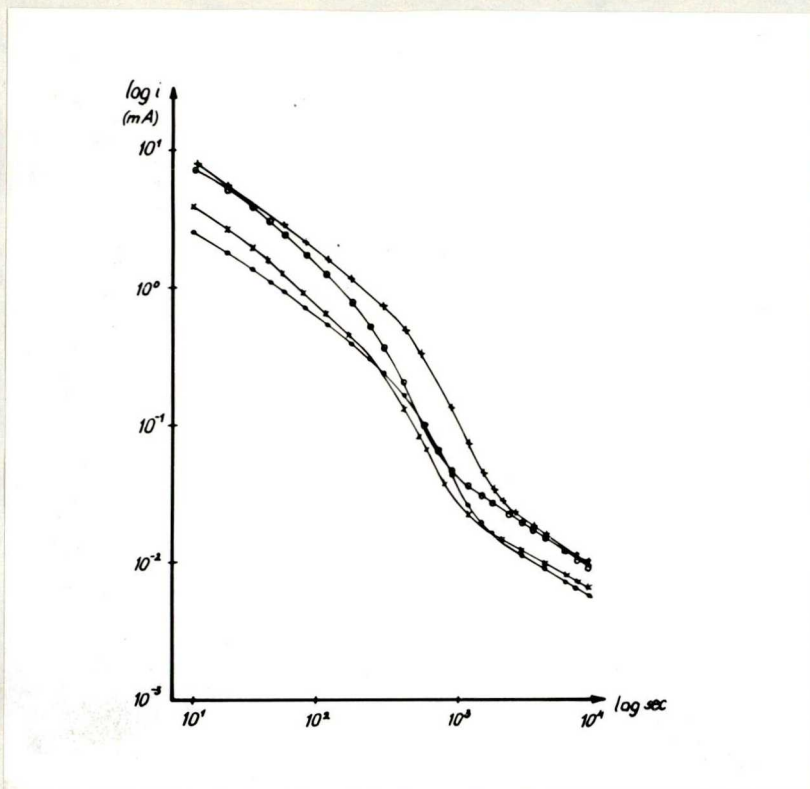
Kísérleteinkben a reális aktiválási energiát 10^{-1} M.l^{-1} propanol koncentrációnál, $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ alapoldatban 760 mV -on, és 1170 mV -on, 25°C - 40°C hőmérséklet intervallumban határoztuk meg.

Az alapoldat oxigénmentesítése után az anódtérbe 10^{-1} M.l^{-1} alkohol koncentrációnak megfelelő oxigénmentes propanolt fecskendeztünk be. Homogenizálás után a leirt módon tisztítottuk a $2000 \text{ ford.perc}^{-1}$ sebességgel forgó munkaelektrodát és potenciálját 760 mV illetve 1170 mV értékre állítottuk be.

A kívánt hőmérséklet állandó értéken tartása ultratermosztát segítségével történt.

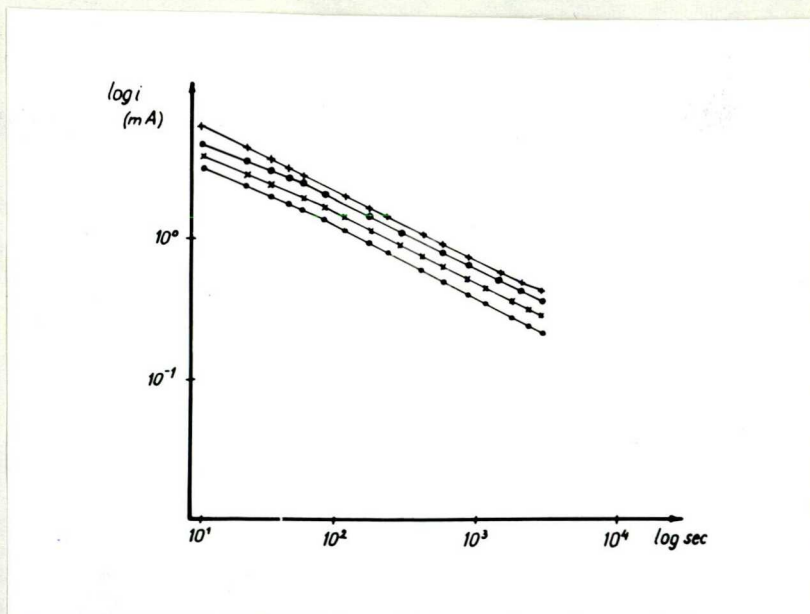
A hőmérséklet és a polarizációs potenciál állandó értéken tartása mellett regisztráltuk az áram időbeni változását.

A 20. ábra 760 mV -on, 25° , 30° , 36° , 40°C hőmérsékleteknél szemlélteti az áram-idő összefüggést.



20. ábra

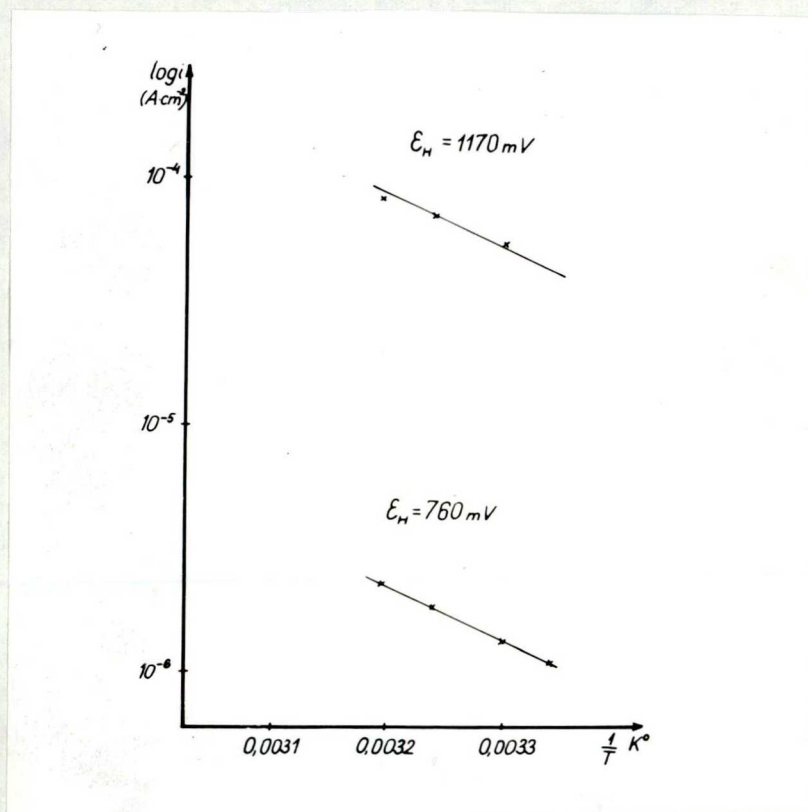
1170 mV polarizációs potenciálnál a fenti hőmérséklet tartományban az áram-idő összefüggést a 21. ábra mutatja be.



21. ábra

Az ábrák jelölései: 25°C / • / , 30°C / × / , 36°C / o / , 40°C / + / .

Mindkét potenciálnál a nyert áramértékeket az áramsűrűségekre átszámolva, az áramsűrűségek logaritmusát pedig $\frac{1}{T}$ -vel szemben ábrázolva, $\lg i \propto$ értékéből következtethetünk az elektródfolyamat látszólagos /reális/ aktiválási energiájára /22.ábra/.



22.ábra

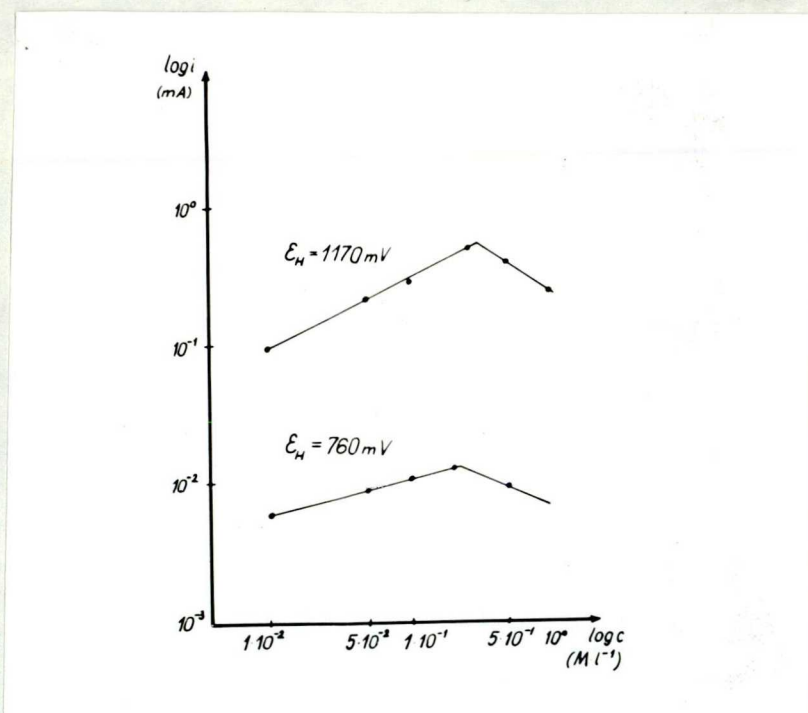
Kísérleteink alapján $10^{-1} M.l^{-1}$ n.propanol koncentrációnál 25-40°C hőmérséklet intervallumban a reális aktiválási energia 760 mV.-on 9700 cal Mól⁻¹ értékűnek és 1170 mV.-on 10.200 cal Mól⁻¹ értékeknek adódik.

5./n.Propanol reakciósebességének koncentráció függése.

A reakciósebesség koncentráció függését $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-1}$, 10^0 M.l⁻¹ n.propanol koncentrációknál tanulmányoztuk 25°C-on, 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó munkaelektroddal 760 mV.-on és 1170 mV.-on.

A reakciórendet az oldatbeli koncentrációra vonatkoztattuk.

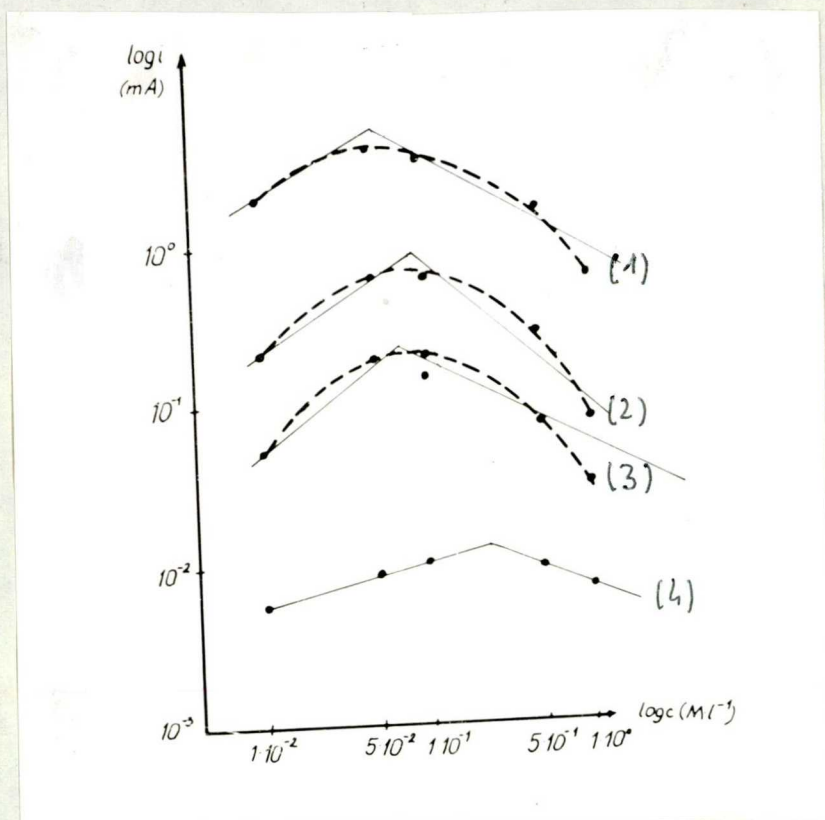
A reakciórend 760 mV.-on a 23.ábra meredeksége alapján, $\frac{1}{d} \ln i / \frac{1}{d} \ln c / \epsilon \sim 0,3$ értéknek adódott. $1 \cdot 10^{-2}$ és kb. $3 \cdot 10^{-1}$ M.l⁻¹ koncentráció intervallumban, majd ettől a vizsgált $1,0$ M.l⁻¹ koncentrációig negatív 0,4 rend volt megfigyelhető.



23.ábra

1170 mV.-on kb. $3 \cdot 10^{-1} \text{ M.l}^{-1}$ koncentrációig a $\frac{d \ln i}{d \ln c}$ összefüggés alapján 0,5 rendet kaptunk, majd $1,0 \text{ M.l}^{-1}$ koncentrációig negatív 0,7 rend adódott.

A 760 mV.-on kapott rend értékek kialakulása időfüggést mutatott. /24.ábra/



24.ábra

Az oxidáció kezdetén /0,6 perc/ kb. 0,6 majd 4,4-től 10 percig 0,7 értékű, s végül 100. percben mérve 0,3 értékű rendeket figyelhetünk meg, valamint azt a jelenséget, hogy a negatív 0,4 rend kialakulása az oxidáció kezdetekor kisebb koncentrációknál kezdődik.

Az ábra jelölései: 0,6 perc / 1 /, 4,4 perc / 2 /,

10.perc / 3 /, 100. perc / 4 /.

6./Reakciósebesség függése az elektródpotenciáltól és a pH-tól.

Mint az irodalmi áttekintés során láttuk, számos kutató vizsgálta metanolnál és etanolnál az oxidáció potenciál függését.

Pavela platinázott platina elektródokkal, galvanosztikus módszerrel 25°-on, Tafel jellegű összefüggést talált metanolnál 1 nH₂SO₄ alapoldatban.

A Tafel egyenes 0,5 és 0,7 V. potenciáltartományban 0,08 V / $\approx$ RT/F / meredekségű volt.

Metanolnál Tafel jellegű összefüggést Buck és Griffith is jelzett 0,21 és 0,28 V meredekségekkel 10-14 pH tartományban.

Bagotsky 2RT/F Tafel meredekséget közölt a teljes pH tartományban.

Etanolnál Tafel jellegű összefüggést közöltek a kutatók 1 n H₂SO₄-ban. 0,4-0,55 V. potenciáltartományban 2 RT/F meredekséggel kvázi stacionárius módszerrel s ciklikus voltametrias módszerrel 0,55-0,75 V. potenciáltartományban, 0,11 V meredekséggel.

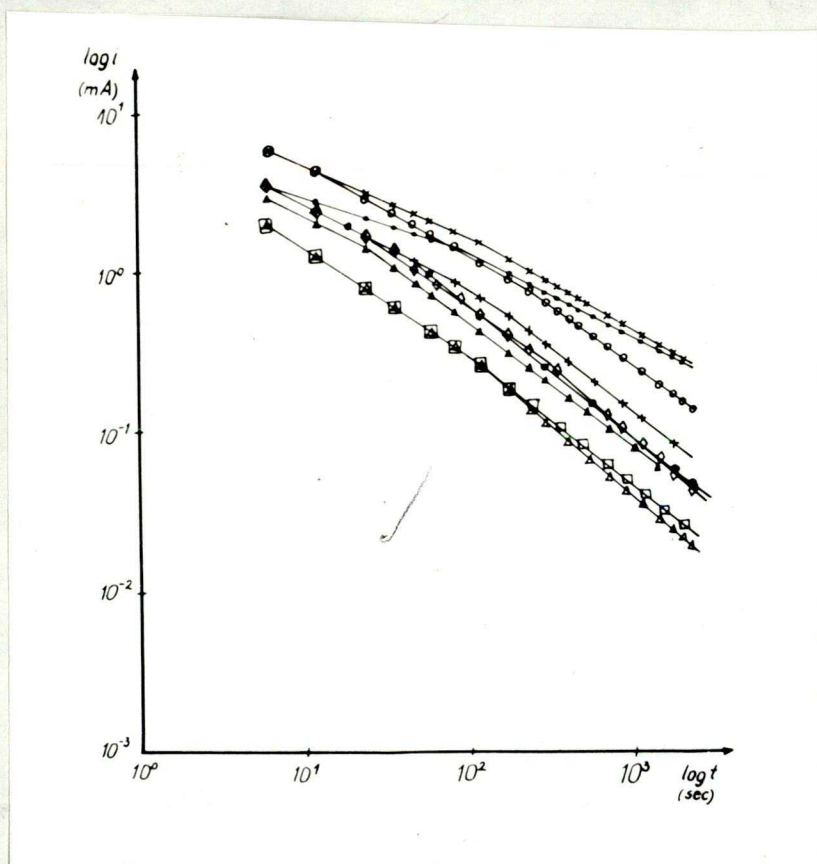
Általában elmondható, hogy a közölt Tafel jellegű összefüggések legtöbbször nemcsak meredekségükben, de az észlelt potenciál és pH tartományban is eltérnek egymástól, s jelentősen függenek a kísérleti körülményektől. Az azonban kö-

zős vonás, hogy az alkoholok elektrooxidációjának sebessége függ az elektródpotenciál értékétől, azaz a folyamatban a töltésvitel meghatározó jelentőségű.

A reakciósebesség potenciálfüggését 10^{-1} M.l^{-1} propanol koncentrációnál $2000 \text{ ford.perc}^{-1}$ sebességgel forgó elektróddal végeztük potenciosztatikus, majd álló és $2000 \text{ ford.perc}^{-1}$ sebességgel forgó elektróddal potenciodinamikus módszerekkel.

Stacionárius módszernél 4-5 órás elektrolizissal meghatároztuk egy-egy potenciálon a $\log i - \log t$ görbék menetét $400-1200 \text{ mV. intervallumban}$.

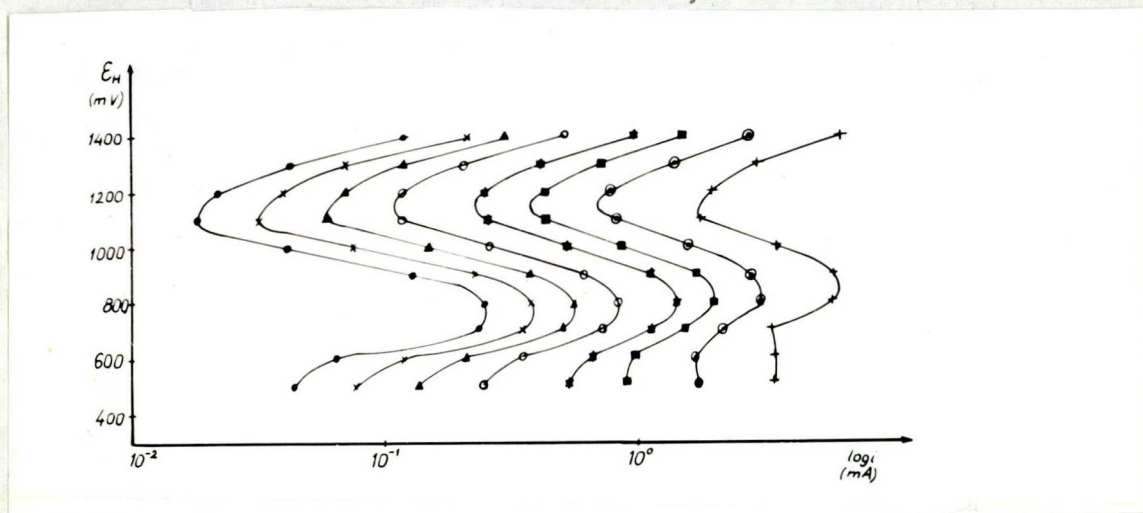
Forgó elektródnál $0,4-1,2 \text{ V. potenciáltartományban}$ potenciosztatikus módszerrel kapott $\log i - \log t$ összefüggéseket a 25. ábra szemlélteti.



25. ábra

Az ábra jelölései: 500 mV / ● /, 600 mV / + /, 700 mV / ⊙ /, 800 mV / × /, 900 mV / ○ /, 1000 mV / ◇ /, 1100 mV / △ /, 1200 mV / □ /, 1300 mV / ▲ /.

A 26. ábra mutatja be a reakciósebesség-elektrodpotenciál kapcsolatot az elektrokémiai oxidáció megindulásának 0,1 percétől egész 40 percig, melyen túl a görbe nem változott.



26. ábra

Az ábra jelölései: 0,1 perc / + /, 0,2 perc / ⊙ /, 1 perc / ■ /, 2 perc / × /, 5 perc / ○ /, 10 perc / ▲ /, 20 perc / × /, 40 perc / ● /.

Legszembetűnőbb megfigyelés, hogy az oxidáció széles, 400-1200 mV.-os intervallumban, Tafel jellegű összefüggés nem mutatkozott.

Az oxidáció kb. 400 mV.-nál indul meg.

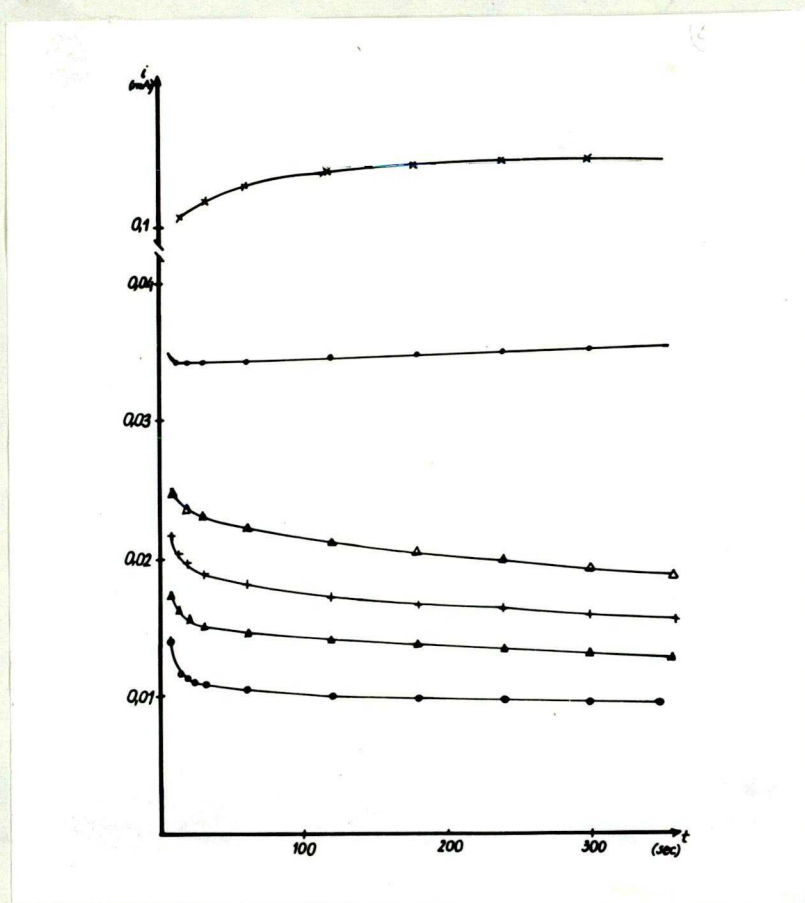
700 mV.-tól kb. 1150 mV.-ig inhibíciós tartományt figyelhetünk meg.

Az oxidáció megindulásakor / 0,1 perc/ 700 mV.-ig potenciálfüggetlennek mutatkozott a reakciósebesség.

Körülbelül egy percnél 600 mV.-ig zsugorodott a potenciálfüggetlen szakasz.

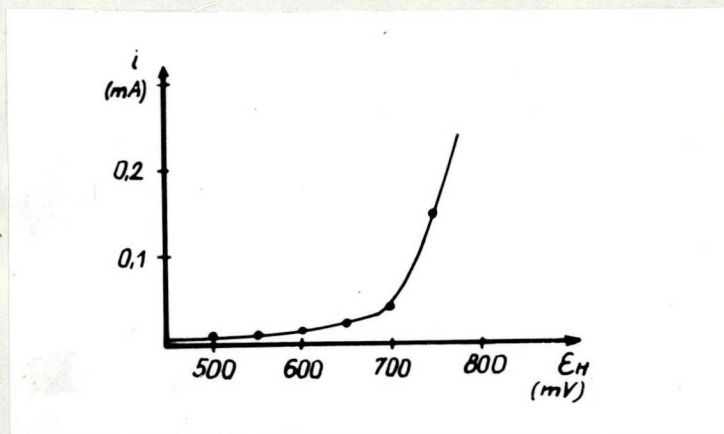
Egy perc után kb. 700 mV.-ig Tafel-szerű összefüggéssel nem megadható potenciálfüggő tartomány következett, s ennél pozitívabb potenciáloknál kb. 1170 mV.-ig minden esetben inhibíciós jellegű viselkedés volt megfigyelhető.

Ha az elektrolízisnél gyors, 50 mV.-al növekvő potenciálváltozásokat alkalmazunk, s 7 percig mérjük a kialakuló áramokat, forgó elektrodnál a kialakuló áram-idő, $i-v$, összefüggéseket a 27. és 28. ábra szemlélteti.



27. ábra

Az ábra jelölései: 500 mV / o / , 550 mV / ▲ / , 600 mV / + / ,
650 mV / △ / , 700 mV / · / , 750 mV / × / .



28.ábra

Továbbiakban vizsgáltuk a reakciósebesség függését a pH-tól 25°C-on 1 n H_2SO_4 / pH = 0,05 / , 10^{-1} n H_2SO_4 / pH = 1,11 / , 10^{-2} n H_2SO_4 / pH = 1,96 / és 10^{-3} n H_2SO_4 / pH = 2,99 / alapoldatban, $10^{-1} M \cdot l^{-1}$ n. propanol koncentráció esetén. Méréseknél a referens elektród az alapoldattal egyező pH-ju elektród volt.

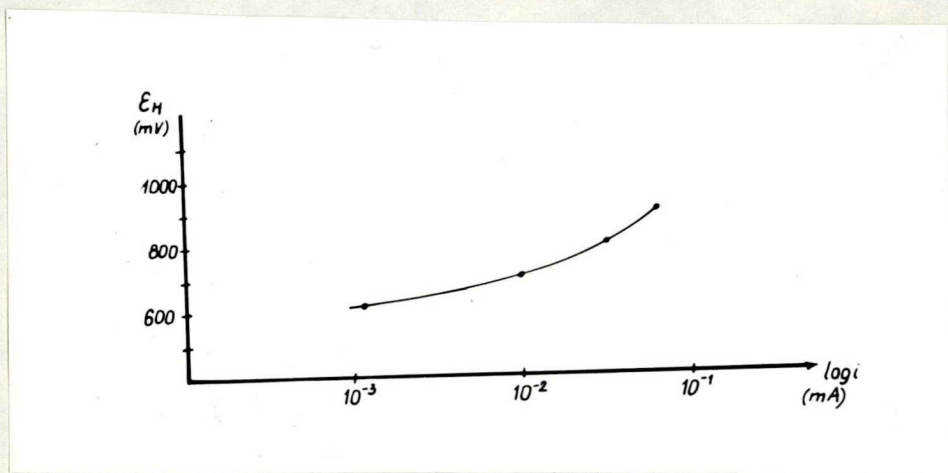
Kísérleteinknél az anódos áramsűrűség a vizsgált pH tartományban nem változott.

7./ Propionaldehid elektrooxidációja.

A propionaldehid-propionsav átalakulás főbb sajátosságait $10^{-1} M \cdot l^{-1}$ aldehid koncentrációnál álló és 2000 ford.perc $^{-1}$ sebességgel forgó elektród segítségével tanulmányoztuk.

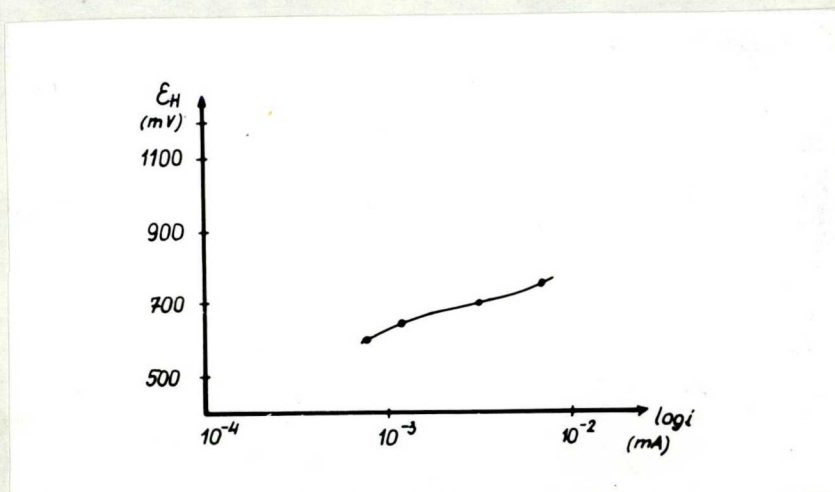
Méréseink szerint az oxidáció kb. 600 mV.-on indul meg, így egy szűk potenciálintervallumra kisebbedtek vizsgálati lehetőségeink, mivel az oxidon történő viselkedés tanulmányozását nem tűztük ki feladatunkul.

Az aldehid oxidáció sebességének változását az elektrodpotenciállal álló elektródnál a 29. ábra mutatja.



29. ábra

Az oxidáció potenciálfüggését forgó elektródnál a 30. ábra mutatja be.

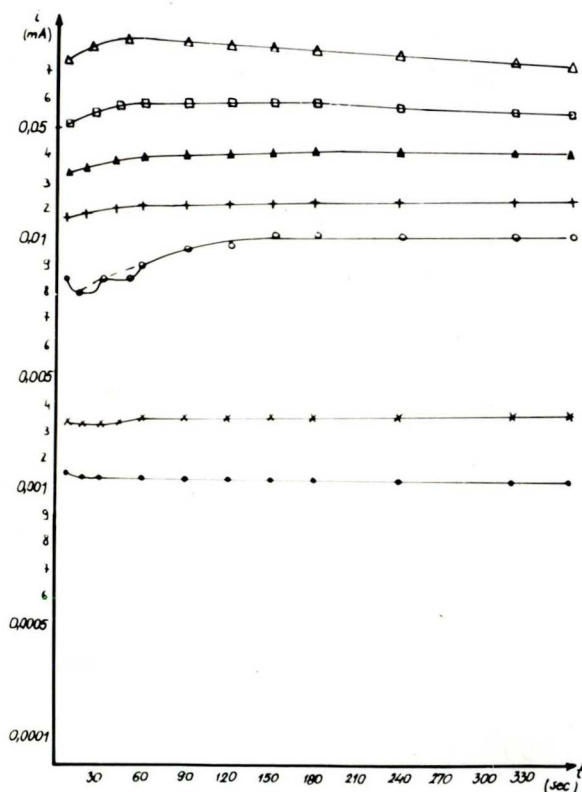


30. ábra

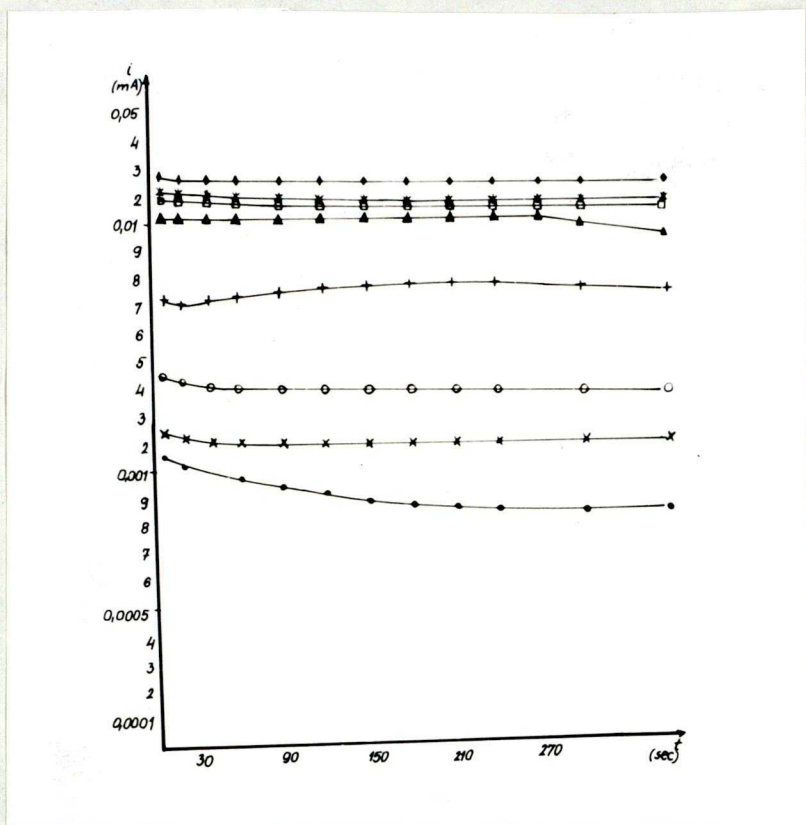
A n.propanolhoz hasonlóan Tafel jellegű összefüggés nem álló, sem forgó elektródoknál nem figyelhető meg.

Az áram ugyan kismértékben nő a potenciál anódos irányu változtatásával, de a kialakult kép nem tekinthető töltésátviteli lépéssel szabályozott folyamat eredményének. Itt is valószínűbb az a feltevés, hogy az aldehid oxidációnál is kémiai természetű a sebességmeghatározó folyamat.

Propionaldehidnél az 50 mV.-os potenciálváltozásokat álló és forgó elektród esetén / 31, 32. ábra /.



31. ábra



32. ábra

Az ábrák jelölései: 600 mV / · /, 650 mV / x /, 700 mV / ○ /, 750 mV / + /, 800 mV / ▲ /, 850 mV / □ /, 900 mV / △ /, 950 mV / ◆ /.

nem követi olyan mértékű áramváltozás 600, 700, 800 és 900 mV.-nél melyet az aldehid oxidációhoz rendelhetnénk, mivel alig tér el a változás mértéke az alapadatban is mérhető áram értékétől.

Ez a tény megerősíteni látszik azt a feltevést, hogy a folyamatot kémiai átalakulás szabályozza.

A propionaldehid reakciósebességének koncentráció függésének vizsgálatakor 10^{-2} - $5 \cdot 10^{-1} \text{ M.l}^{-1}$ koncentráció

tartományban a kísérletileg észlelt áramértékek gyakorlatilag alig különböztek egymástól, így a vizsgált koncentrációintervallumban a reakciósebesség függetlenségét tételeztük fel a koncentrációtól.

IV. E R E D M É N Y E K É R T É K E L É S E .

Az irodalmi rész áttekintése után megállapítható, hogy a primer alkoholok anódos oxidációjáról szóló közlemények nem teszik lehetővé reakciómechanizmus értelmezését.

Ezért n.propanolnál végzett vizsgálatainknál szükségnek mutatkozott, hogy az elektrokémiai oxidáció valamennyi részfolyamatát részletesen megvizsgáljuk.

1./ Termékanalizisból levonható következtetések.

Az irodalmi részben tárgyaltuk, hogy az alkohol oxidáció végterméke a megfelelő karbonsav, melynek kialakulására elvileg két út lehetséges.

Az egyik lehetőségként az merül fel, hogy az alkohol molekula oly módon adszorbeálódik a felületen, hogy a keletkező köztitermék csak karbonsavig történő oxidáció után képes eltávozni a felületről.

A másik reakcióút azáltal képzelhető el, hogy az alkohol molekula először aldehiddé alakul, mely a felületről eltávozik, s readszorpció útján történik a karbonsav képződése.

Rightmire etanolnál történő vizsgálatai /40/ a második reakcióút kialakulását mutatták.

Kísérleteinkben n.propanolnál gázkromatográfiás termékanalízissel megvizsgáltuk a reakció utat, a termékek

arányának azelektrodpotenciáltól, az elektrolízis idejétől, s az elektród forgatásától való függését.

A n.propanol elektrokémiai oxidációjánál végzett gáz-kromatográfiás termékanalízis azt mutatta, hogy az oxidáció végterméke propionsav, s a folyamat köztiterméke propionaldehid. Áramkihasználás e két anyag összegére 95-100 % volt.

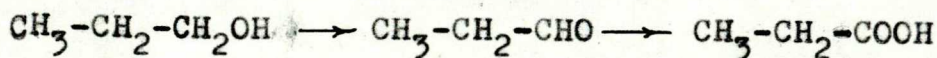
a./ Kísérleteinknél az elektród forgatásával a termékek arányának megváltozását észleltük.

Az alkalmazott elektród morfológiája a termékarány változás mértékét tompította, de még így is igen jelentős eltéréseket tapasztaltunk. Az elektród 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel történő forgatásakor azonos elektrodpotenciálokon háromszor több propionaldehid volt megfigyelhető mint álló elektródnál, valamint forgó elektródnál képződött propionsav mennyisége kb. fele volt az álló elektródnál képződöttnek.

E kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy Rightmire által etanolnál tapasztalt reakciót n.propanol oxidációjánál is jelentkezik.

Termékanalízis eredményeink alapján a propionsav kialakulásánál a túlnyomórészt aldehiden keresztül történő átalakulást tartjuk valószínűnek.

Adatainkra támaszkodva javaslatot teszünk a n.propanol oxidáció bruttó egyenletének megfogalmazására:



A termékanalízis adatai a n.propanol oxidációs folyamatának értékelése szempontjából igen értékesnek bizonyultak, mert megfelelő körülmények megválasztásával /Pl elektród-felület/ oldat térfogat arány, sima Pt elektród/ a karbon-savig történő átalakulást kísérletileg két külön szakaszra bonthatjuk, ahol az elsőben az aldehid képződést, a másodikban az aldehid oxidációt tanulmányozhatjuk.

Megállapítottuk az analízisnél, hogy 30 perc alatt képződött aldehid mennyisége az elektródpotenciállal lineárisan növekedett 800 mV.-ig. E kísérleti tény nem zárja ki annak lehetőségét, hogy az aldehid kialakulás sebességmeghatározó lépése töltésátvitel, de figyelmeztet arra, hogy nem-elektrokémiai lépéseket sem lehet kizárni.

2./ Pt-alkohol kölcsönhatás értékelése.

Nyitott áramkörüi körülmények között magára hagyott rendszerben a Pt és alkohol kölcsönhatás főbb sajátosságaira, illetve a fázishatáron bekövetkező töltésátvitel főbb sajátosságaira kaphatunk felvilágosítást. Árammentes állapotra vonatkozó észrevételeinket nem kívánjuk kiterjeszteni a teljes reakcióút magyarázatára, mivel az árammentes állapotban uralkodó viszonyok nem szükségszerűen azonosak a stacionáriusnak tekinthető oxidáció viszonyaival.

Nyitott áramkörüi körülmények között magára hagyott rendszerben n.propanol hatására az elektródpotenciál gyorsan

minimum értékre csökkent, majd kisebb-nagyobb mértékben anódos irányban nőtt. Az utóbbi változás sebessége kisebb volt mint a kezdeti potenciálcsökkenése.

Vizsgálatainknál a potenciálcsökkenés értéke 150 - 250 mV. volt, mely érték a hidrogén tartományba esik. Az alkohol-Pt kölcsönhatás e kezdeti szakaszára Frumkin elképzelését elfogadva, propanol esetében is, a potenciálcsökkentő kölcsönhatást disszociatív adszorpciónak tulajdoníthatjuk, melynek eredményeként H atomok és szerves gyök jön létre, s a hidrogén atomok ionizációja szolgáltatja az áramot.

A H atom leszakadásának helyére vonatkozóan Frumkin szerint az etanol radiolízisének keletkező gyökök képződését vehetjük alapul /37/.

Kísérleteinkben a potenciálcsökkenés után, további folyamatként, minden esetben, az elektródpotenciál anódos irányu, kisebb sebességű változása volt megfigyelhető. E szakaszban Podloccsenko etanolnál közölt megállapításai nyomán n. propanolnál is dehidrogénezési folyamattal egyidejű C-C szakadást, esetleg önhidrogénezést tételezhetünk fel, mely kölcsönhatások a potenciál anódos irányu változását okozhatják.

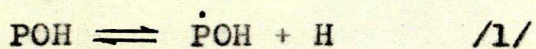
Vizsgálatainknál a nyugalmi potenciál $d\bar{C}_{esp}/d \log c = -30,5 \text{ mV} \approx -RT/2F$ érték szerint függött az alkohol koncentrációjától $10^{-2} - 10^0 \text{ M.l}^{-1}$ intervallumban.

A nyugalmi potenciál koncentráció függésének értelmezésénél ismételten hangsúlyozzuk, hogy a nyitott áramkörülmények lényegesen eltérnek a stacionárius oxidáció

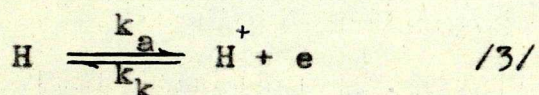
viszonyaitól.

Míg nyitott áramkör esetén magárahagyott rendszernél az elektródfolyamatból származó elektronokat nem vonjuk el, addig oxidációnál anódos potenciálokat alkalmazva az elektronok elvonását valósítjuk meg, meggátolva azokat abban, hogy olyan redukciós folyamatokat tartsanak fenn, melyek nyitott áramköri körülmények mellett megvalósulhatnak.

Nyitott áramkör esetére, ha elfogadjuk az irodalomban található feltevéseket, az alábbi folyamatokat írhatjuk fel



Az /1/ és /2/ egyenlet disszociatív adszorpció. Mindkét folyamatnál H atom képződik.



A potenciált a /3/ egyenlet szabja meg, s az áramot a H atom ionizációja szolgáltatja.

Felírva a /3/ egyenletre a katódos és anódos részáramsűrűségeket:

$$i_a = k_a \theta_H \exp \frac{\alpha F \epsilon}{RT} \quad /4/$$

$$i_k = k_k H^+ \exp - \frac{1-\alpha/F\zeta}{RT} \quad /5/$$

Egyensúly esetén:

$$k_a \theta_H \exp \frac{\alpha F\zeta}{RT} = k_k H^+ \exp - \frac{1-\alpha/F\zeta}{RT} \quad /6/$$

Kifejezve θ_H -t:

$$\theta_H = \frac{k_k H^+}{k_a} \exp \left(- \frac{1-\alpha/F\zeta}{RT} - \frac{\alpha F\zeta}{RT} \right) \quad /7/$$

$$\theta_H = \frac{k_k H^+}{k_a} \exp - \frac{F\zeta}{RT} \quad /8/$$

A θ_H -ra kapott kifejezésnél a H két folyamatban is képződik, illetve résztvesz. Nyitott áramkörnél feltételezhető, hogy e folyamatok egyensúlyra vezetnek.

A H^+ koncentráció helyett θ_H -t írva, kapjuk a következő kifejezést

$$\ln \frac{k_a \theta_H}{k_k} = - \frac{F\zeta}{RT} \quad /9/$$

Felírva az egyensúlyi állandókat:

$$K_1 = \frac{[POH]/[H]}{[POH]} \quad \text{és} \quad /10/$$

$$K_2 = \frac{PO/H}{POH} \quad /11/$$

illetve

$$K_2 = \frac{PO/H/H}{POH K_1} \quad /12/$$

$$K_2 = \frac{PO/H^2}{POH K_1} \quad /13/$$

$$\theta_H = \sqrt{\frac{c_{\text{alkohol}} K_1 K_2}{PO}} \quad /14/$$

$$\theta_H = L \sqrt{c} \quad /15/$$

Mivel

$$\ln \frac{k_a \theta_H}{k_k} = - \frac{FC}{RT}$$

Behelyettesítve:

$$\ln \frac{k_a L \sqrt{c}}{k_k} = - \frac{FC}{RT} \quad /16/$$

$$\ln \frac{k_a L}{k_k} + \ln \sqrt{c} \quad \text{kifejezésben} \quad \ln \frac{k_a L}{k_k} = P \text{ jelölést}$$

bevezetve

$$P + \ln \sqrt{c} \quad \text{alapján}$$

$$P + \frac{1}{22} \ln c = \frac{F\zeta}{RT} \quad /17/$$

$$- \frac{RT}{F} P - \frac{RT}{2F} \ln c = \zeta \quad /18/$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \ln c} = - \frac{RT}{2F} = - 30 \text{ mV} \quad /19/$$

Kísérleteinkben a nyugalmi potenciál pH függetlennek mutatkozott, a potenciált alapoldattal egyező pH-ju hidrogén elektróddal szemben mérve. Mivel a H elektród potenciálja függ a hidrogén koncentrációjától, a nyugalmi potenciál pH függetlensége látszólagos, mivel a referencia potenciál is változik. A nyugalmi potenciál pH függésénél továbbra is fenntartva az /1/, /2/, /3/ egyenleteket, felírható:

$$\theta_H = \frac{k_k /H^+/}{k_a} \exp - \frac{F\zeta}{RT} \quad /20/$$

$$\frac{\theta_H k_a}{/H^+/ k_k} = \exp - \frac{F\zeta}{RT} \quad /21/$$

$$\ln \frac{\theta_H k_a}{k_k} + \ln \frac{1}{/H^+/} = - \frac{F\zeta}{RT} \quad /22/$$

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\theta_H k_a}{k_k} - \frac{RT}{F} \ln /H^+/ = - \zeta \quad /23/$$

$$\frac{RT}{F} \text{ pH} = - \zeta$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \text{pH}} = - \frac{RT}{F} = - 60 \text{ mV} \quad /25/$$

A kísérleti részben a nyugalmi potenciál hőmérséklet függését is jeleztük.

Hőmérséklet függést Pavela említett metanolnál, de a vizsgált hőmérséklet tartományt, illetve a potenciálváltozás mértékét nem adta meg.

Propanolnál a potenciálnövekedés értéke 30°C hőmérséklet növelés után nem volt nagyobb 10-20 mV.-nál. A kismérvű, nehezen mérhető, de minden kísérletnél jelentkező változásra szabatos kifejezést nem lehetett megadni. A jelenség valószínűleg igen bonyolult felületi kölcsönhatásokkal áll kapcsolatban.

3./ Reakciósebesség és az elektród fordulatszámának kapcsolata.

A gázkromatográfiás analízis a termékek eltérő arányát mutatták álló és forgó elektródnál. Forgó elektródnál több propionaldehid és kevesebb propionsav képződött, mint álló elektródnál.

Eredményeinket úgy értelmeztük, hogy a primer terméként kialakult propionaldehidnek az elektród felületre történő visszaadszorbeálódása után alakul ki a karbonsav. Az elektród forgatásával a propionaldehidet eltávolítjuk a sima

Pt felületről, azaz az újraadszorpciót gátoljuk.

Értelmezésünkkel összhangban a n.propanol anódos oxidációjánál mért áram függött az elektród fordulatszámától is.

A vizsgált potenciáltartományban az oxidáció általában keveréstől független sebességgel indult, de minden vizsgált potenciálnál a reakciósebesség csökkenését észleltük az elektród fordulatszámának növelésekor /16-19 ábra/.

Megállapítható, hogy az álló elektródnál mért reakciósebesség minden potenciálértéknél nagyobb mint a különböző fordulatszámoknál tapasztalt reakciósebesség. Ebből adódik, hogy kísérleteinknél az oxidáció álló elektródnál sem állott diffúziós ellenőrzés alatt.

A reakciósebesség keverésfüggésének magyarázatánál feltételezzük, hogy az elektród körüli oldattér az elektród forgatásával befolyásolható. Más szóval, az a körülmény, hogy az elektród körüli oldattér mennyi aldehidet tartalmaz, befolyásolja a reakciósebességet. Keveréssel megváltoztatjuk az alkohol-víz elegyszerkezetet a felületről távozó aldehiddel. Az álló elektródnál felhalmozódó propionaldehid feltehetően kedvezően befolyásolja az oxidáció szempontjából a solvatációs viszonyokat azáltal, hogy a H hid kötések gyengíti az alkohol és víz molekulák között.

4./ n.Propanol reakciósebességének hőmérsékletfüggése.

Irodalomban a kutatók a szerves elektródfolyamatok látszólagos aktiválási energia értékeinek 10 Kcal.Mol^{-1} kö-

rüli adatokat ismertettek.

Vizsgálatainknál 760 és 1170 mV.-on határoztuk meg a n.propanol látszólagos aktiválási energiáját 25-40°C hőmérséklet tartományban, 1 n. H_2SO_4 alapoldatban, 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó sima Pt elektród segítségével.

A látszólagos aktiválási energia 760 mV.-on 9700 cal Mol⁻¹ és 1170 mV.-on 10.200 cal Mol⁻¹ értéknek adódott.

E értékek már a kémiai folyamatokra jellemző intervallumra esnek, bár tekintettel a kísérleti résznél leírt problémára az elektrokémiai körülmények között mért aktiválási energiának, az értelmezését nem lehet a nem elektrokémiai körülmények között mért aktiválási energia jelentésével azonosítani.

A reakciósebesség potenciálfüggésének vizsgálatánál mérési eredményeinkből azt a következtetést vontuk le, hogy a reakciósebesség függ az elektródpotencial értékétől, de ez a függés nem Tafel jellegű, s a töltésviteli lépést valószínűleg kémiai átalakulás előzi meg.

A látszólagos aktiválási energiára kapott értékek arra engednek következtetni, hogy e kémiai átalakulás nem lehet a diffúzióval kapcsolatos, mert ebben az esetben jelentősen kisebb aktiválási energia értékeket kaptunk volna.

5./ n.Propanol reakciósebességének koncentráció és pH függése.

A n.propanol elektrokémiai oxidációjának koncentráció függését $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^0$ Mol.l⁻¹ koncentrációknál 760 és 1170 mV. potenciálértékeken tanulmányoztuk ln H₂SO₄ alapoldatban, 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel forgó Pt elektród segítségével.

A reakciórendet az oldatbeli koncentrációkra vonatkoztattuk. A reakciórend 760 mV.-on a 23. ábra meredeksége alapján

$$\left(\frac{d \ln i}{d \ln c} \right)_\zeta = 0,3 \quad \text{illetve} \quad i = k c^{0,3}$$

és 1170 mV.-on

$$\left(\frac{d \ln i}{d \ln c} \right)_\zeta = 0,5 \quad \text{értéknek adódott.}$$

A fenti rendeket kb $3 \cdot 10^{-1}$ Ml⁻¹ n.propanol koncentrációig találtuk érvényesnek, majd 1,0 Ml⁻¹ koncentrációig negatív 0,4 és 1170 mV.-on -0,7 rendeket mértünk.

Ugyanakkor 24. ábra szerint a 760 mV.-on mért rendek kialakulásának időfüggését is megfigyeltük.

E viszonyok olyan bonyolult felületi jelenségek kapcsolatát mutatják, hogy a levonható következtetésekből csak annyit tartunk megengedhetőnek, amennyi ábráinkból közvetlenül adódik.

A folyamat adszorpcióval kapcsolatos, ezáltal a folyamat brutto sajátágaival összefüggő adszorpció jelenségek számottevő szerepet töltenek be, s ezek részletes vizsgálata nélkül nem tartjuk lehetségesnek reálisan elfogadható értelmezés megadását.

Negatív rend lép fel, ha valamilyen típusú inhibíció növekszik az anódos oxidáció során a koncentráció növelésével. E tekintetben nem lehet azt a lehetőséget sem kizárni, hogy valamilyen másodrendű folyamat történik, melynek egyik komponens koncentrációja megnő, s ennek hatására következik be a rend megváltozása.

A reakciósebesség pH függésének vizsgálatánál az anódos áramsűrűség stacionárius körülmények között pH = 0,05 és pH = 2,99 intervallumban nem változott. Referens elektrodként alapoldattal egyező H^+ koncentrációju hidrogén elektrodot használtunk. Mivel a hidrogén elektrod potenciálja függ a hidrogén ionok koncentrációjától pH egységenként 60 mV-al, a reakciósebesség látszólagos függetlensége ellenére hasonló módon függ, azaz

$$\left(\frac{d \ln i}{d pH} \right)_C = 60 \text{ mV}$$

6./ Reakciósebesség potenciálfüggése.

Az irodalmi áttekintés során látható volt, hogy az alkoholok anódos oxidációjának potenciálfüggés vizsgálatakor stacionárius módszereket ritkán vettek igénybe.

Ennek okát abban kereshetjük, hogy a potenciosztatikus és galvanosztatikus módszerek rendkívül időigényesek, s a kapott adatokat rendszerint egyéb információk igénybevételével lehet kiértékelni.

A vizsgálathoz szükséges idő csökkentése céljából a kísérleteket legtöbbször nem-stacionárius eljárásokkal végezték, hallgatolagosan feltételezve, hogy a folyamatokról ugyanolyan jellegű adatokat nyernek, mint a stacionárius módszereknél.

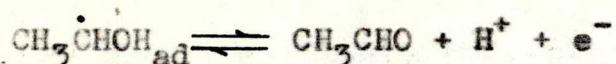
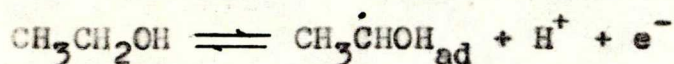
Rendkívül kevés közlemény közöl adatokat a normál alkoholok homolog sora magasabb tagjainak oxidációjáról stacionárius viszonyok mellett.

Az irodalmi részben megadtuk metanol és etanol esetében több kutató által közölt Tafel meredekségeket. Elmondhatjuk, hogy a közölt Tafel jellegű összefüggések nemcsak meredekségükben, de az észlelt potenciál és pH tartományban is eltérnek egymástól, s jelentősen függenek a kísérleti körülményektől.

Azonban a Tafel karakter kialakulása önmagában még nem jelenti az oxidáció töltésátlépési reakció általi szabályozottságát, különösen, ha a Tafel jellegű viselkedés csak egy szűk potenciálintervallumban jelentkezik. E megfontolás mellett fenntartással kell fogadnunk a többféle mechanizmus javaslatokat.

Pl. Frumkin disszociatív adszorpciós mechanizmust javasolt az etanol anódos oxidációjánál a Pt-alkohol kölcsönhatás vizsgálata alapján. E elgondolást elvetve Rightmire töltésátvitellel járó adszorpciós előegyensúly feltételezését tartja jogosnak, ahol az előegyensúlyt

sebességmeghatározó elektrokémiai lépés követ:



Metanol esetében pedig az irodalmi résznél láttuk, hogy a folyamat különböző, kísérleti körülményektől függő, és a kísérleti körülményekkel rosszul szabályozható végtermékekhez vezet.

Az oxidáció köztitermékeinek különbözősége azt jelzi a metanolnál, hogy az anódos oxidáció egymás mellett és egymás után lejátszódó elemi lépések sorozatán keresztül valósul meg, s elfogadható mechanizmus megállapítására a főbb lépéseket külön kellene vizsgálni.

A reakciósebesség potenciálfüggésének vizsgálata azt mutatta, hogy anódosabb potenciálértékekhez nagyobb anódos áramértékek tartoznak, s az oxidáció gyakorlatilag potenciáltól független áramsűrűségekkel indul.

Tekintettel arra, hogy ekkor az elektrodfelület még tiszta, azt kell elfogadnunk, hogy az oxidáció kezdeti szakaszában a reakciózóna értéke azonos, s a folyamat potenciálfüggetlenül indul, azaz a folyamatot kémiai átalakulás szabályozza.

Az idő előrehaladásával olyan események történnek a felületen, hogy a reakciósebesség különbözőképpen alakul, s a potenciál értéke egyre jobban befolyásolja a reakciósebességet.

Ha az elektrokémiai folyamat sebessége és az elektropotenciál között a kapcsolat exponenciális jellegű, s az áramsűrűség értékének logaritmusa a túlfeszültség függvényében lineárisan változik, Tafel karakterről beszélhetünk.

Ilyen összefüggést eredményez egy töltésátviteli lépés által szabályozott folyamat, de kialakulhat ilyen kapcsolat akkor is, ha a folyamat egészét az elemi lépések sorozatának valamely kémiai természetű tagja szabályozza /53/.

A kísérleti tényeket elfogadva fel kell tételeznünk, hogy a n.propanol reakciósebességének potenciálfüggését nem töltésátviteli lépés, hanem egyéb tényezők együttes hatása szabályozza, így a folyamatban résztvevő anyag mennyisége, zavaró hatások /pl. inhibíciót okozó adszorpció/, mechanizmus változás. Ha a töltésátvitellel kapcsolatos átlépési faktor állandó értéken maradását feltételezzük, kimondhatjuk, hogy a Tafel jellegű viselkedés elmaradása a felületen levő anyag és a reakció kapcsolatából származik.

A sebességmeghatározó töltésátviteli lépés elvetésének jogosságát alátámasztani látszanak azok a tények is, hogy a reakciósebesség potenciálfüggése időfüggést is mutatott, s álló és forgó elektrodnál végzett elektroliziseknél az 50 mV. potenciálnövekedés hatására bekövetkező áramváltozások nem Tafel karakterűek voltak.

Ugyanis a reakciósorozatban a töltésátlépési és sebességmeghatározó lépés viszonyáról felvilágosítást kapunk, ha a folyamat bármely állapotában előidézett gyors poten-

ciálváltozás hatására bekövetkező áramváltozást vizsgáljuk.

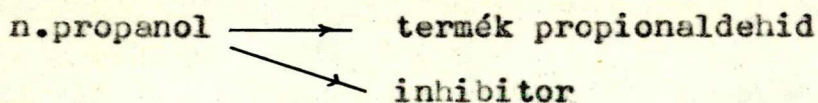
Töltésátlépési folyamat sebességét egyrészt az elektropotenciál értéke, másrészt a reakció kiindulási anyagának koncentrációja határozza meg.

Ha a folyamat kémiai lépés által gátolt, akkor e lépés határozza meg a kiindulási anyagok koncentrációját, ezáltal a potenciálváltoztatásra kialakuló áramváltozás nem mutathat Tafel karaktert.

Kísérleteinknél az alkohol oxidáció inhibíciós jellegű viselkedése volt tapasztalható / 26. ábra./.

E tényt összevetve a termékanalízis eredményeivel, feltételezzük, hogy az aldehid képződésénél két folyamat játszódik le egyidejűleg. Az egyik a főreakció, melynek terméke az analízisnél kimutatott propionaldehid, a másik folyamat pedig egy igen kis sebességgel oxidálható adszorpciós köztitermék keletkezésének folyamata.

Felírható tehát:



reakciót, ahol kísérletileg e két folyamat összegének megfelelő áramot mérünk.

A mellékfolyamat és a főfolyamat sebességének viszonyát potenciáltól függően Novák nagyságrendileg eltérőnek találta, s kísérletei szerint a főreakció áramának értéke legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint a mellékfolyamaté.

Igy a mellékfolyamat áramsűrűségének értékét mivel csak néhány százalékos része a mért áramnak, elhanyagolhatjuk, s az alkohol-aldehid átalakulás jellemzésére tett észrevételeinket enek tudatában tehetjük meg.

7./Propionaldehid elektrooxidációja.

A propionaldehid-propionsav átalakulás főbb sajátosságait $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-1}$ M 1^{-1} aldehid koncentrációnál, álló és 2000 ford.perc $^{-1}$ sebességgel forgó elektród segítségével tanulmányoztuk.

Az anódos áram értéke propionaldehid esetében is csökkent az elektrolízis előrehaladtával.

Ha azonos potenciálokon összehasonlítjuk a n.propanol és a propionaldehid reakciósebességét, akkor jelentős eltérést tapasztalunk. A n.propanolnál mért áram általában egy nagyságrenddel nagyobb értékű, mint a propionaldehidnél mért.

A reakciósebesség potenciálfüggésének vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy a reakciósebesség propionaldehidnél 400-500 mV.-on olyan kis értékű, hogy reálisan nem tekinthető az aldehid oxidáció folyamatának. Anódos irányban növelve a potenciált 600 mV körül jelentősen megnőtt az áram értéke. Kísérleteink alapján úgy tekintjük, hogy a propionaldehid oxidációja 600 mV körüli potenciálértéknél indul meg.

A 600 mV felett fellépő aldehid oxidációból származó

áram természetszerűen egyik komponense az alkohol oxidáció kísérletileg mért áramának. E érték azonban elhanyagolható az alkohol-aldehid átalakulás áramsűrűségéhez viszonyítva, egyrészt mert az aldehid-sav átalakulás sebessége lényegesen kisebb mint az alkohol-aldehid átalakulása, másrészt az elektrod 2000 ford.perc⁻¹ sebességgel történő forгатásával a keletkező aldehidet eltávolítjuk az elektrod körüli oldattérből, s ezzel nagymértékben csökkentjük a tovább oxidálás lehetőségét.

A propionaldehid reakciósebesség potenciálfüggésének vizsgálata szűk potenciáltartományra, 600-800 mV közötti intervallumra korlátozódik.

Az elektrodpotenciál-anódos áramsűrűség összefüggés Tafel jellegű viselkedése itt sem figyelhető meg. Az áram értéke ugyan valamelyest növekszik a potenciál anódos irányu változásával, de a jelenség nem tekinthető töltésátviteli lépéssel szabályozott folyamat eredményének.

A propionaldehid oxidációjánál is fel kell tételeznünk, hogy kémiai természetű a sebességmeghatározó lépés.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

1./ Tanulmányoztuk nyitott áramkör esetén a Pt-alkohol kölcsönhatás főbb sajátságait.

Kísérleti eredményeink alapján a nyitott áramköri potenciál $-2RT/F$ érték szerinti koncentráció függését és $-RT/F$ érték szerinti pH függését irtuk le.

2./ Tanulmányoztuk a n. propanol és propionaldehid elektrooxidációjának folyamatát a kinetikai paraméterek / elektródpotenciál, koncentráció, hőmérséklet, pH / változtatásának függvényében.

3./ n. Propanol elektrooxidációjánál gázkromatográfias termékanalizissal vizsgáltuk a reakció utat, a termékek arányának az elektródpotenciáltól, az elektrolízis idejétől, s az elektród forgatásától való függését.

A termékanalizissal bizonyítottuk, hogy az alkohol oxidáció végterméke propionsav, melynek kialakulására a tulnyomórészt propionaldehiden keresztül történő átalakulást tartjuk valószínűnek.

4./ Kísérleti eredményeink alapján a n. propanol oxidáció főbb kinetikai sajátságai a következőkben vázolható;

a./ n. Propanol oxidációja 0,4 V. körüli potenciál értéknél indul meg, míg a propionaldehid oxidációja csak 0,6 V.-nál nagyobb potenciál értékeknél következik be.

b./ Az alkohol-aldehid átalakulás sebessége befolyásolható az elektród fordulatszámával és az alkohol koncentrációjával is.

c./ Kísérleteinknél az alkohol oxidáció inhibíciós jellegű viselkedése volt tapasztalható. A propionaldehid termékre vezető főreakción kívül lejátszódik egy igen kis sebességgel oxidálható köztitermék képződésének mellékfolyamata is.

d./ A n. propanol elektrokémiai oxidációjának sebesség meghatározó lépése az elemi lépések sorozatában a töltésátviteli lépést megelőző kémiai folyamat.

e./ A propionaldehid elektrooxidációjának sebesség meghatározó lépése az elemi lépések sorozatában a töltésátviteli lépést megelőző kémiai folyamat.

I R O D A L O M J E G Y Z É K .

- 1./ LINGANE:
Electroanalytical Chemistry, Interscience,
New York / 1958. /
- 2./ H. WROBLOWA, B. J. PIERSMA, J. OM. BOCKRIS:
J. Electroanal. Chem. 6 401 / 1963/.
- 3./ M. W. BREITER:
Electrochemical Processes in Fuel Cells,
Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- 4./ S. GILMAN:
Hydrocarbon Fuel Cell Technology / ed. B. S.
Baker / Acadmia Press, New York, 1965.
- 5./ J. OM. BOCKRIS:
Advances in Catalysis 17 351 /1967 /.
- 6./ J. OM. BOCKRIS, H. WROBLOWA:
J. Electroanal Chem. 7 428 / 1964 /.
- 7./ M. W. BREITER:
J. Electroanal Chem. 7 38 / 1964 /.
- 8./ M. W. BREITER:
Electrochim Acta 8 925 / 1963 /.
- 9./ L. FORMARO, S. TRASATTI:
Electrochim Acta 12 1457 / 1967 /.
- 10./ B. J. PIERSMA, B; T. WARNER, S. SCHULDINER:
J. Electrochem. Soc. 114 343 / 1967 /
- 11./ B. A. MORROW, P. RAMAMURTHY:
Can. J. Chem. 49 3409 / 1971 /.
- 12./ KISS L. VARSÁNYI L.:
Magy. Kém. Folyóirat 76 125 / 1970 /.

- 13./ S. GILMAN:
Electrochim. Acta 9 1025 / 1964 /.
- 14./ B. E. CONWAY, D. GILROY:
Can. J. Chem. 46 875 / 1968 /.
- 15./ K. SASAKI, K. OHASHI:
Electrochim. Acta 12 366 / 1967 /.
- 16./ M. W. BREITER, S. GILMAN:
J. Electrochem. Soc. 109 622 / 1962 /.
- 17./ B. J. PIERSMA, E. GILEADI:
The mechanism of electrochemical oxidation
of organic fuels.
The University of Pennsylvania, Philadelphia,
Pa. 19104. / 1967 /.
- 18./ J. OM. BOCKRIS, B. J. PIERSMA, E. GILEADI:
Trans. Faraday Soc., in press. / 1964 /
- 19./ S. SCHULDINER, B. T. WARNER:
J. Electrochem. Soc. 112 212 / 1965 /.
- 20./ M. GREEN, J. WEBER, D. M. DRAZIC:
J. Electrochem. Soc. 111 721 / 1964 /.
- 21./ A. B. HART, G. J. WOMACK:
Fuel Cell, Chapman and Hall Ltd., London, /1967/
- 22./ HICKLING:
Trans Faraday Soc. 38 27 / 1942 /
- 23./ J. OM. BOCKRIS, B. J. PIERSMA, H. WROBLOWA:
J. Electroanal Chem. 6 401 / 1963 /.
- 24./ Gmelius Handbuch. Vol. 1 / 1848 /.
- 25./ T. O. PAVELA:
Ann. Acad. Sci. Fennica Ser. A II. Chem.
59 1 / 1954 /.

- 26./ A. L. JULLIARD, H. S. SCHALIT:
J. Electrochem Soc. 110 1002 / 1963 /.
- 27./ S. GILMAN, M. W. BREITER:
Electrochim. Soc. 109 1099 / 1962 /.
- 28./ M. W. BREITER:
Electrochim. Acta 7 533 / 1962 /.
- 29./ R. BUCK, L. GRIFFITH:
Electrochem. Soc. 109 1005 / 1962 /.
- 30./ V. S. BAGOTZKY, Ju. B. VASILIEV:
Electrochim Acta 9 869 / 1964 /.
- 31./ M. W. BREITER:
J. Electrochem. Soc. 110 449 / 1963 /.
- 32./ M. W. BREITER:
Discuss. Far. Soc. 45 79 / 1968 /.
- 33./ A. KUTSCHKER:
Electrochim Acta 8 985 / 1963 /.
- 34./ TAKAMURA, MINAMIYAMA:
J. Electrochem. Soc. 112 333 / 1965 /.
- 35./ A. I. SLIGIN, A. K. KOROLEV:
Zsur. Fiz. Him. 36 314 / 1962 /.
- 36./ A. N. FRUMKIN, B. I. PODLOVCSENKO:
Dokl. Akad. Nauk. 150 349 / 1963 /.
- 37./ S. SMALLER, M. S. MATHESON:
J. Chem. Phys. 28 1169 / 1958 /.
- 38./ B. I. PODLOVCSENKO:
Elektrohimija 1 101 / 1965 /.
- 39./ B. I. PODLOVCSENKO, O. A. PETRIJ, A. N. FRUMKIN:
Dokl. Akad. Nauk. 153 379 / 1963 /.

- 40./ R. A. RIGHTMIRE, R. A. RONLAND:
J. Electrochem. Soc. 111 242 / 1964 /.
- 41./ G. ZELLER:
Trans. Electrochem Soc. 92 335 / 1947 /.
- 42./ K. ELBS, O. BRUNNER:
Z. Electrochem. 4 604 / 1900 /.
- 43./ V. WOLF:
Berichte 87 668 / 1954 /.
- 44./ LIANG, FRANKLIN:
Electrochim. Acta 9 517 / 1964 /.
- 45./ G. A. BOGDANOVSKIJ, A. J. SLYGIN:
Zsur. Fiz. Him. 33 1769 / 1959 /.
- 46./ G. A. BOGDANOVSKIJ, A. J. SLYGIN:
Zsur. Fiz. Him. 34 57 / 1960 /.
- 47./ S. B. BRUMMER:
J. Phys. Chem. 68 1448 / 1964 /.
- 48./ A. GOTTLIEB:
J. Electrochem. Soc. 111 465 / 1964 /.
- 49./ R. JOHNSON:
Private communication / 1964 /.
- 50./ J. GENTILE:
Monsanto Reseach Corp, Boston Lab. Report=1
Contract DA 36-039-SC-88945 / 1962 /
- 51./ V. G. BEREZKIN, TATARINSZKIJ:
Gazo-kromatograficeszkiye metodi analiza
primeszej Nauka, Moszkva, 1970. 173
- 52./ J. KRUPICKA, J. KADLEC:
Coll. 24 1783 / 1959 /

53./ B. E. CONWAY:

Progress in Reaction Kinetics Vol. 4

/ ed. G. Porter / Pergamon Press, New York,

399 / 1967 /

54./ M. I. TEMKIN:

Zsurn. Fiz. Him. 22 1081 / 1948 /

55./ B. E. CONWAY:

J. Chem. Phys. 41 3169 / 1964 /

Köszönetet mondok Dr. Márta Ferenc tanszék-
vezető egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Aka-
démia levelező tagjának, aki sokirányu támogatásá-
val lehetővé tette számomra, hogy Intézetében ké-
szíthessem el dolgozatomat.

Köszönetet mondok témavezetőmnek, Dr. Novák
Mihály adjunktusnak a munka kivitelezése során nyuj-
tott elméleti és gyakorlati támogatásáért.

