

natkoztatott relatív reaktivitása RO_2 -gyökkel végbemenő reakcióban 2. A mért és számított értékek segítségével néhány kinetikai paraméter, mint az oxidálhatósági szorzat, láncössz, hidrogén-cserereakció sebességi állandója, számítható.

Исследование последовательности образования промежуточных продуктов в окислении этилбензола, V. E. Даноци, И. Немеш и Д. Гал

Изучалась скорость разложения фенилэтил-гидроперекиси в окислении этилбензола при $120^\circ C$. Экспериментальная методика основана на использовании радиоактивных изотопов. Дано

описание вычислительного метода с помощью которого можно рассчитать частные скорости суммарного процесса, принимая во внимание обмен водорода в реакции $RO_2 + ROOH$.

Основным источником образования спирта и кетона является индуцированное разложение гидроперекиси. Преобразование гидроперекиси в спирт и кетон происходит приблизительно с одинаковой скоростью. Были рассчитаны некоторые кинетические параметры процесса: длина цепи, константа скорости обмена водорода.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.
Erkezett: 1975. XII. 29.

Az oxigén-túlfeszültség vizsgálata platinaelektrodon

Az ϵ -kaprolaktám hatására fellépő túlfeszültség-változások értelmezéséről

ERDEY-GRÚZ TIBOR, HORÁNYI GYÖRGY* és SZETÉY ZOLTÁNNÉ

Korábbi vizsgálataink¹⁻⁵ alapján bebizonyosodott, hogy a víz aktivitásának nemelektrolit (ϵ -kaprolaktám) általi változtatása az oxigén-túlfeszültség megváltozását idézi elő. A víz aktivitásának csökkentése általában növeli a túlfeszültséget a jelenlevő ionok minőségétől függő mértékben. Ez feltehetően az oldat szerkezetének változásaival, továbbá a kettős rétegben és az adszorpcióban bekövetkező változásokkal függ össze.

Az irodalomból⁶ arra lehet következtetni, hogy savas közegben, amilyenben a fenti vizsgálatot végeztük, az elsődleges és sebességmeghatározó módon reagáló komponensnek a víz tekinthető. Elfogadva e feltételezést, a kaprolaktám hatására a reagáló komponens koncentrációja változik, s ez befolyásolja a túlfeszültséget. A víz aktivitásának változásában tükröződő oldatszerkezeti változások, valamint a kettős réteg módosulása folytán bekövetkező túlfeszültség-változások a koncentráció közvetlen hatására szuperponálódnak. Ahhoz tehát, hogy el lehessen különíteni az oldatszerkezetben és a kettős rétegben bekövetkező változásoknak tulajdonítható túlfeszültség-növekedést attól, ami a víz koncentrációjának a kaprolaktám hatására bekövetkező megvál-

tozására vezethető vissza, elemezni kell, hogy ideális esetben — vagyis az oldott komponensek számottevő kölcsönhatása és az esetleges adszorpció figyelembevétele nélkül — mekkora effektusokkal kell számolnunk.

A túlfeszültségre és az oxigénleválás sebességére vonatkozó kinetikai egyenletek kaprolaktámot tartalmazó oldatok esetében

A túlfeszültséget (η) korábbi közleményeinkben az

$$\eta = \varphi - E_{rev.} = \varphi + \frac{RT}{4F} \ln \frac{\alpha p_0 a_v}{2}$$

összefüggésből számítottuk, ahol $E_{rev.}$ a durranógázelem elektromotoros ereje, φ a vizsgált oldattal megegyező összetételű oldatba merülő egy atmoszféra nyomású hidrogénelektroddhoz képest mért elektródpotenciál, α a vízgőz disszociációfoka, p_0 a tiszta víz gőznyomása az adott hőmérsékleten, a_v a víz aktivitása az adott oldatban.

$E_{rev.}$ független attól, hogy milyen módon változik a víz aktivitása, pusztán a_v játszik szerepet. ($E_{rev.}$ is természetesen a vizsgált oldattal megegyező összetételű oldatba merülő egy atmoszféra nyomású hidrogénelektroddhoz és oxigénelektroddhoz tartozó mennyiség.)

η tehát egy adott oldat esetén egyértelműen definiált, jól mérhető, illetve kiszámítható mennyiségekből leszármaztatható mennyiség.

Kérdéses viszont az, hogy a kaprolaktámra nézve különböző koncentrációjú oldatokban meghatározott η értékek mennyire hasonlíthatók össze. Az $E_{rev.}$ -re vonatkozó összefüggés ui. csak arról ad számot, hogy a víz aktivitásának változásával hogyan változik az ugyanabba az oldatba merülő oxigén- és hidrogénelektrodd potenciáljának a különbsége, de semmit sem mond arra vo-

* Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

¹ T. Erdey-Grúz, M. Gallyas und É. Szetey: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 69. 203. 1971.

² T. Erdey-Grúz, M. Gallyas und É. Szetey: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 73. 225. 1972.

³ T. Erdey-Grúz, O. Golopencza-Bajor und M. Gallyas: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50. 179. 1966.

⁴ T. Erdey-Grúz, M. Gallyas und É. Szetey: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 69. 433. 1971.

⁵ T. Erdey-Grúz, É. Szetey and G. Horányi: J. Electroanal. Chem., 65. 177. 1975.

⁶ Erdey-Grúz T.: Elektrod-folyamatok kinetikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.

natkozóan, hogy két különböző vízaktivitású oldatba, illetve két különböző oldószerbe merülő hidrogénelektrod vagy oxigénelektrod között mekkora a potenciálkülönbség. Ez, mint ismeretes, szabatosan nem határozható meg. Következésképpen az összehasonlítás csak korlátozott érvényű (l. alább).

A korábbi kísérleti vizsgálatokban a víz móltörtjét ε -kaprolaktám feloldása révén 1,0–0,6 intervallumban változtattuk. Ilyen körülmények között η -nak $E_{rev.}$ változásából következő megváltozása — mint a fenti egyenletből kitűnik — volt jelentős, legalábbis az egyéb változásokhoz képest ($a_v = 0,5$ oldat esetén a kaprolaktámot nem tartalmazó oldathoz képest csak 13,5 mV az eltolódás 20 °C-on). A tiszta vizes oldathoz képest bekövetkező túlfeszültség-változást (galvanosztikus mérések esetén ugyanarra az áramsűrűségre vonatkoztatva)

$$\eta = \varphi + \frac{3RT}{4F} \ln a_v + K = \varphi + \frac{3RT}{4F} \ln \gamma_v x_v + K$$

figyelembevételével (ahol K -ban szerepel valamennyi nem változó mennyiség) a

$$\Delta\eta = \eta_k - \eta_v = \varphi_k - \varphi_v + \frac{3RT}{4F} \ln \gamma_v x_v$$

összefüggés adja meg. (η_k a kaprolaktámot tartalmazó, η_v a kaprolaktámot nem tartalmazó, de egyébként azonos összetételű oldatban mért túlfeszültség.) A víz móltörtje és aktivitása között, különösen 0,1 mól/dm³ HClO₄-tartalmú oldatok esetén, 25 °C-on nem tapasztalható számottevő különbség, az aktivitási koefficiens gyakorlatilag egynek tekinthető. (Az aktivitási koefficiens a 0,908–0,653 móltörtintervallumban 0,993 és 1,006 közötti.) Így jó közelítésben:

$$\Delta\eta \approx \varphi_k - \varphi_v + \frac{3RT}{4F} \ln x_v$$

Kénsavas oldatokban γ_v ugyan nagyobb arányban eltér az egytől, de ezen oldatokra vonatkozóan sem követünk el számottevő hibát, ha az aktivitások helyett a móltörtökkel számolunk.

Előző közleményeinkben a túlfeszültség változását a víz aktivitása, illetve a víz móltörtje függvényében adtuk meg. A kinetikai összefüggésekben viszont a koncentrációt általában mól/dm³ egységben adják meg. Érdeemes áttekinteni ezen eltérés következményeit.

Ezért először vizsgáljuk meg, hogy a mól/dm³ koncentrációkkal felírt kinetikai egyenletek milyen alakot öltenek, ha a koncentrációkat móltörttel fejezzük ki. A víz koncentrációja (c_v):

$$c_v = \frac{1000 \rho x_v}{M_v x_v + M_k x_k + M_e x_e}$$

ahol M_v , M_k , M_e a víz, a kaprolaktám és az elektrolit mólsúlya és ρ az oldat sűrűsége. Mivel a különböző összetételű kaprolaktámoldatok úgy készültek, hogy a 0,1 mól/dm³ koncentrációjú HClO₄-oldat adott mennyiségéhez adtuk a kaprolaktámot, az oldatokban a víz és az elektrolit móltörtjének aránya a kaprolaktám bármely koncentrá-

ciójánál azonos volt és megegyezett az alapoldatnak megfelelő móltörtarányával. Ez az arány (q):

$$q = \frac{c_e^0 M_v}{1000 \rho_e - M_e c_e^0} = \frac{x_e}{x_v}$$

ahol ρ_e a kaprolaktámot nem tartalmazó elektrolitoldat sűrűsége, c_e^0 az elektrolit koncentrációja ugyanebben az oldatban. 0,1 mól/dm³ HClO₄-koncentráció esetén $q = 1,8 \cdot 10^{-3}$, tehát meglehetősen kis érték.

Az előző egyenlet és annak figyelembevételével, hogy a három móltört összege szükségszerűen egy, a következő összefüggés érvényes:

$$c_v = \frac{1000 \rho x_v}{M_k + x_v [M_v - M_k + q(M_e - M_k)]}$$

Ebből átalakítással

$$c_v = \frac{1000 \rho}{M_k} \frac{x_v}{1 - x_v \delta}$$

ahol $\delta = \beta + \gamma$ és

$$\beta = \frac{M_k - M_v}{M_k}$$

$$\gamma = q \frac{M_k - M_e}{M_k}$$

0,1 mól/dm³ koncentrációjú HClO₄-oldat esetén $\beta \gg \gamma$, és így igen jó közelítésben $\delta = \beta$.

Az oxigén-túlfeszültség mechanizmusának leg egyszerűbb modelljéből kiindulva, azaz a vízzel lejátszódó töltésátlépési folyamatot tekintve sebességmeghatározónak, az ismert

$$i = z F k c_v \exp \left[- \frac{U_a - \alpha z F \varepsilon}{RT} \right]$$

összefüggés érvényes, amelyben ε a Galvani-potenciálkülönbség az elektrolit és az elektrod között, c_v a víz koncentrációja mól/dm³ egységekben (további jelöléseket illetően l. 6. idézetet). ε mint ismeretes nem határozható meg. A mért φ potenciál és ε között:

$$\varphi = \varepsilon - \varepsilon_r$$

az összefüggés, amelyben ε_r a referenciaelektrod Galvani-potenciálkülönbsége. A φ és η közötti már ismert összefüggésnek megfelelően:

$$i = z F k c_v \exp \left[- \frac{U_a - \alpha z F \left(\eta - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(\alpha p_0 a_v)^3}{2} + \varepsilon_r \right)}{RT} \right]$$

A referenciaelektrod — mint erről már szó volt — hidrogénelektrod amelyre az

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

összefüggés érvényes.

A galvanosztikus mérések adatainak összehasonlítása során tulajdonképpen azt a kérdést tesszük fel, hogy adott áramsűrűség esetén a kaprolaktám hatására mekkora a túlfeszültség változása. Ekkor a kaprolaktámot tartalmazó c_v vízkoncentrációjú és a kaprolaktámot nem tartalmazó c_v^0 vízkoncentrációjú oldat esetén mért

η_k és η_v túlfeszültségek különbségére ($\Delta\eta = \eta_k - \eta_v$):

$$\Delta\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{c_v^\circ}{c_v} + \frac{3RT}{4F} \ln \frac{a_v}{a_v^\circ} - \Delta\varepsilon_r$$

összefüggés adható meg, ahol $\Delta\varepsilon_r$ a két referenciaelektrod Galvani-potenciálkülönbségének a különbsége:

$$\Delta\varepsilon_r = \varepsilon_r^k - \varepsilon_r^v$$

Azonos hidrogénion-koncentrációk, illetve -aktivitások esetén:

$$\Delta\varepsilon_r = \Delta\varepsilon_r^\circ$$

Az előzőekben már láttuk, hogy a kaprolaktám hatására az elektrolit (így a hidrogénionok) koncentrációja is megváltozik. Ennek folytán a referenciaelektrod a kaprolaktám koncentrációjától függően más és más hidrogénion-koncentrációjú oldatba merül. Így:

$$\Delta\varepsilon_r = \Delta\varepsilon_r^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^k}{a_{H^+}^\circ}$$

illetve az aktivitások helyett a koncentrációkat használva:

$$\Delta\varepsilon_r = \Delta\varepsilon_r^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}^k}{c_{H^+}^\circ}$$

(Arra vonatkozóan, hogy ez a közelítés jogos az alábbiakban mutatunk be néhány kísérleti eredményt.) Teljes disszociációt feltételezve:

$$\frac{c_{H^+}^k}{c_{H^+}^\circ} = \frac{c_e}{c_e^\circ}$$

Mivel

$$\frac{c_e}{c_v} = \frac{c_e^\circ}{c_v^\circ}$$

illetve

$$\frac{c_e}{c_e^\circ} = \frac{c_v}{c_v^\circ}$$

így

$$\Delta\varepsilon_r = \Delta\varepsilon_r^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_v}{c_v^\circ}$$

összefüggés adható meg. Ennek figyelembevételével:

$$\Delta\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{c_v^\circ}{c_v} + \frac{3RT}{4F} \ln \frac{a_v}{a_v^\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_v}{c_v^\circ} - \Delta\varepsilon_r^\circ$$

illetve kis átalakítással, $z = 1$ esetén:

$$\Delta\eta = \frac{RT}{F} \frac{\alpha + 1}{\alpha} \left[\ln \frac{c_v^\circ}{c_v} + \frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{3}{4} \ln \frac{a_v}{a_v^\circ} \right] - \Delta\varepsilon_r^\circ$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja számítással a kísérleti adatokból meghatározható. Ugyanez nem mondható el $\Delta\varepsilon_r^\circ$ -l kapcsolatban. A víz és vizet, valamint jelentős mennyiségű kaprolaktámot tartalmazó oldatok lényegében két különböző oldószernek tekinthetők, és ez idő szerint $\Delta\varepsilon^\circ$ ilyen esetekben szabatosan nem határozható meg. A kísérleti vizsgálatok alapján ugyan lehetne bizonyos közelítéseket alkalmazni, de ezek már messze túllépnék a jelen munka kereteit.

$\Delta\varepsilon^\circ$ nagyságában tükröződnek mindazok az effektusok, amelyek az oldat szerkezetében bekövetkező változások következményei.

Ezzel összhangban a fenti egyenlet első tagja — amelyet a továbbiakban $\Delta\eta_I$ -gyel jelölünk — a túlfeszültségváltozás egy részére szolgálhat magyarázattal. Ha $\Delta\eta_I$ -re $\frac{a_v}{a_v^\circ} \approx \frac{x_v}{x_v^\circ} \approx x_v$ közelítéssel élünk, és összetételi változóként a móltörtet használjuk, továbbá figyelembe vesszük, hogy:

$$\frac{1000 \rho_e - M_e c_e^\circ}{M_v} = c_v^\circ$$

akkor az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\Delta\eta_I = \frac{RT}{F} \frac{\alpha + 1}{\alpha} \left[\ln \frac{M_k}{M_v} + \ln j - \ln \rho + \ln \left(\frac{1}{x_v} - \delta \right) + \frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{3}{4} \ln x_v \right]$$

ahol

$$j = \rho_e - \frac{M_e c_e^\circ}{1000}$$

Az alábbiak szerint a sűrűségek is függenek a móltörtektől, de mivel változásuk igen kicsi, s közel esnek 1-hez, továbbá logaritmus alatt szerepelnek, első közelítésben az $\ln j$ és $\ln \rho$ tag elhanyagolható. Így:

$$\Delta\eta_I = \frac{RT}{F} \frac{\alpha + 1}{\alpha} \left[\ln \frac{M_k}{M_v} + \ln \left(\frac{1}{x_v} - \delta \right) + \frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{3}{4} \ln x_v \right]$$

Ezen egyenlettel leírt összefüggésnek inflexióspontja van. Az első derivált:

$$\frac{d\Delta\eta_k}{dx_v} = \frac{RT}{F} \frac{1 + \alpha}{\alpha} \left[-\frac{1}{(1 - \delta x_v)x} + \frac{3}{4} \frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{1}{x} \right]$$

Ennek $1 > x_v > 0$ esetén nincs zérus helye. A második derivált:

$$\frac{d^2\Delta\eta_k}{dx^2} = \frac{RT}{F} \frac{1}{\alpha} \left[\frac{-4(1 + \alpha)(1 - 2\delta x_v) - 3\alpha(1 - \delta x_v)^2}{4(1 - \delta x_v)^2 x_v^2} \right]$$

alakban adható meg. Ez a függvény az:

$$x = \frac{4 + \alpha}{2\alpha\delta} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{3\alpha}{4 + \alpha}} \right)$$

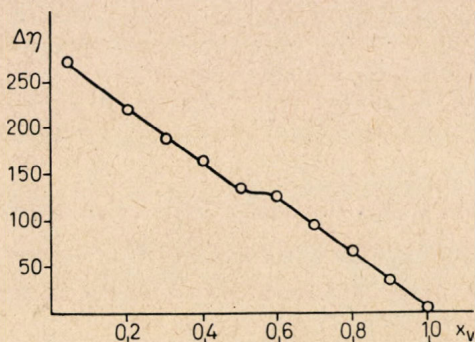
helyen lesz zérus a $0 < x < 1$ intervallumban.

$\alpha = \frac{1}{2}$ esetén ez $x_v = 0,54$ értéknél van.

A fenti egyenlet alapján számított $\Delta\eta_I$ értékeket a víz móltörtjének függvényében $\alpha = 0,5$ feltevés esetén az 1. ábrán tüntettük fel.

Az előzőekben tehát megadtuk a túlfeszültség változásának azon részét, amely annak tulajdonítható, hogy a víz koncentrációja megváltozik a kaprolaktám hatására. Az egyéb okokra visszavezethető túlfeszültség-változást tehát úgy kapjuk meg, hogy a kísérletileg meghatározott túlfeszültségértékekből ezt a mennyiséget levonjuk.

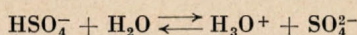
Eddigi megfontolásainkat a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HClO_4 -koncentrációjú alapelektrolit esetére alkalmaztuk, de nem követünk el jelentős hibát,



1. ábra

$\Delta\eta$ számított értékei a víz móltörtjének függvényében
0,1 mól/dm³ HClO₄ esetén $\alpha = \frac{1}{2}$ feltevéssel

ha azokat a kísérletileg vizsgált 0,1 n H₂SO₄-koncentrációjú alapelektrolitot tartalmazó rendszerekre is kiterjesztjük. A kénsav esetében első közelítésben az okoz nehézséget, hogy az első disszociáció folytán keletkező HSO₄⁻-ion gyenge savként viselkedik, s így fennáll annak a lehetősége, hogy az elektrolitkoncentráció (kaprolaktám koncentrációjának növelésével együtt járó) csökkenése megváltoztatja a disszociációfokot, vagyis a hidrogénion koncentrációját. Belátható azonban, hogy nem ez a helyzet. A HSO₄⁻ disszociációjára:



ui. az egyensúlyt felírva:

$$K = \frac{(1 + \beta)\beta}{1 - \beta} \frac{c_e^0}{c_v^0}$$

egyensúlyi állandó adható meg (az aktivitások helyett közelítőleg a koncentrációt használjuk, β a disszociációfok). Az indifferensnek tekintett kaprolaktám jelenlétében az egyensúlyra a

$$K = (1 + \beta') \frac{\beta'}{1 - \beta'} \frac{c_e}{c_v}$$

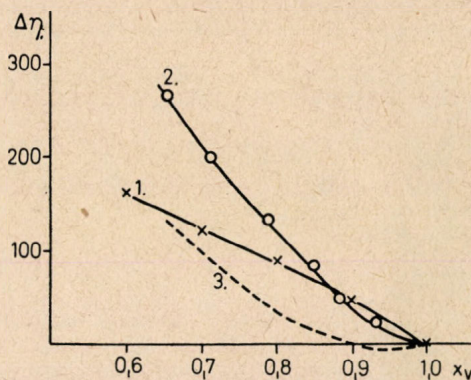
kifejezés érvényes. [Az $(1 + \beta)$ tag onnan származik, hogy a kénsav első disszociációja teljesnek tekinthető, c_e^0 , illetve c_e értelemszerűen a kénsav koncentrációja.) Mivel — mint az előzőekben láttuk — $\frac{c_e^0}{c_v^0} = \frac{c_e}{c_v}$, így β és β' megegyezik egymással legalábbis akkor, ha az aktivitások nem különböznek számottevően a koncentrációktól.

Kénsavas kaprolaktámodatok esetén azonban ez csak első közelítésben fogadható el. Ugyancsak a perklórsav eseténél durvább közelítés, ha a kénsavnál is a $\Delta\eta_I$ -re az előzőekben levezetett egyenletet alkalmazzuk a számításokban, de nagy hibát így sem követünk el (az aktivitási egyenletek logaritmus szerepelne az egyenletben).

Az előzőekben $\alpha = \frac{1}{2}$ értékkel számoltunk, ami

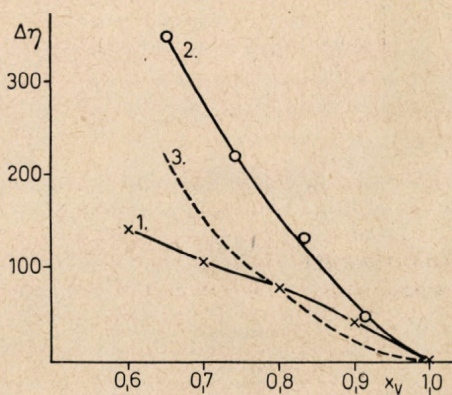
egyértelmű azzal, hogy a Tafel-egyeneselek b tényezője 116 mV (25 °C-on). A kísérleti eredmények tanúsága szerint a perklórsavas oldatokban $b = 130$ mV, kénsavas oldatokban (a kis áramsűrűségekből eltekintve) $b = 170$ mV. Ez 0,45, illetve 0,34 α -értéknek felel meg. Az összefüggésekbe

tehát ezeket az értékeket kell behelyettesíteni. Ennek figyelembevételével számított és a kísérleti adatok összehasonlítására szolgál a 2. és a 3. ábra.



2. ábra

Számított $\Delta\eta_I$ és mért $\Delta\eta$ értékek összehasonlítása 0,1 n H₂SO₄-oldat esetében. 1. Számított, 2. mért, 3. $\Delta\eta - \Delta\eta_I$



3. ábra

Számított $\Delta\eta_I$ és mért $\Delta\eta$ értékek összehasonlítása 0,1 n HClO₄-oldat esetében. 1. Számított, 2. mért, 3. $\Delta\eta - \Delta\eta_I$

Az ábrákból látszik, hogy a számított $\Delta\eta_I$ és mért $\Delta\eta$ értékek között perklórsavas oldatokban lényegesen nagyobb különbség van, mint a kénsavasokban. A 0,9 móltörthöz tartozó értékek a kísérleti hibák határán belül megegyeznek, tehát ilyenkor a túlfeszültség változása kizárólag a víz koncentrációjának változásával magyarázható. A $\Delta\eta - \Delta\eta_I$ különbség mint az ábrából látszik, különösen a perklórsavas oldatokban meredeken növekszik a túlfeszültséggel. Ennek kvantitatív magyarázata még tisztázásra vár. A tendenciákkal kapcsolatos kvalitatív megfontolásokat illetően korábbi közleményeinkre hivatkozunk¹⁻⁵. Az előzőekben mindenestre bebizonyosodott, hogy a víz koncentrációjának változása jelentősen befolyásolja a túlfeszültséget, ami alátámasztja azt a feltevést, hogy az anódfolyamat a vízmolekulákból indul el.

Függelék

Az oldatok sűrűsége

A móltörtekben kifejezett összetétel mól/dm³ koncentrációban való kifejezése érdekében — korábbi kísérleti munkánk kiegészítéseként — az oldatok sűrűségének meghatározására is sor került.

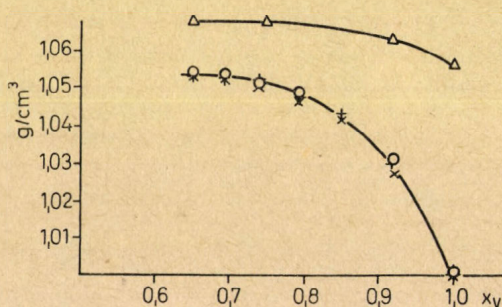
Ennek kapcsán a rendszer egy érdekes sajátosságára derült fény.

Az 1. táblázatban elektrolitot nem tartalmazó 0,1 mól/dm³ HClO₄- és 0,1 n H₂SO₄-koncentrációjú alapoldatokból készített kaprolaktámoldatok 25 °C-on mért sűrűségét adjuk meg. A 4. ábrán a víz móltörtjének függvényében tüntettük fel ezeket a sűrűségértékeket. Az ábrán ezenkívül még 1 mól/dm³ koncentrációjú HClO₄-alapoldat esetében mért néhány értéket is feltüntettünk (l. alább).

1. táblázat

Kaprolaktámoldatok sűrűsége

Koncentráció, mól kaprolaktám 1000 g oldó- szerben	Sűrűség, g cm ⁻³		
	oldószer		
	H ₂ O	0,1 n HClO ₄ -oldat	0,1 n H ₂ SO ₄ -oldat
0	0,9970	1,0019	1,0016
5	1,0272	1,0312	1,0300
10	1,0413	1,0465	1,0417
15	1,0460	1,0488	1,0475
20	1,0499	1,0510	1,0515
25	1,0520	1,0547	1,0530
30	1,0525	1,0543	1,0533



4. ábra

Kaprolaktámoldatok sűrűsége 25 °C hőmérsékleten. Oldószer: × víz, + 0,1 n HClO₄-oldat; ○ 0,1 n H₂SO₄-oldat; Δ 1 n HClO₄-oldat

A táblázatból és az ábrából látható, hogy az oldatok koncentrációjának növelésével egyre kisebb mértékben növekszik a sűrűség, és a sűrűség értéke még a kb. 80 százalékos kaprolaktámot ($x_v = 0,6$) tartalmazó oldatokban is meglehetősen kicsi ($\approx 1,060$).

Az elektrolitot nem tartalmazó oldatoknak a

$$V_M = \frac{M_k x_k + M_v x_v}{\rho} = \frac{M_k - x_v(M_k - M_v)}{\rho}$$

összefüggés alapján számított móltérfogata (V_M) közelítőleg lineárisan változik a víz móltörtjével (l. az 5. ábrát). (M_k , M_v a kaprolaktám illetve a víz mólsúlya, x_k , illetve x_v a móltörtek, ρ az oldat sűrűsége.)

A móltérfogatra tehát első közelítésben a

$$V_M \approx A + Bx_v$$

empirikus összefüggés adható meg, amelyből $x_v = 0$ és $x_v = 1$ határesetek figyelembevételével a

$$V_M \approx V_k - (V_k - V_v)x_v$$

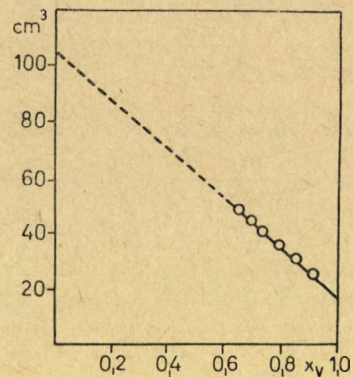
összefüggés adódik, amelyben V_k , illetve V_v a kaprolaktám, illetve a víz móltérfogata. Az elmondottakból tehát az következik, hogy az elegy móltérfogatát első közelítésben a komponensek móltérfogatából additíve összetettnek tekinthetjük.

V_k nagyságát az empirikus összefüggés $x_v = 0$ értékig történő extrapolációval lehet meghatározni s 105,6 cm³/mól-nak adódik.

Az elmondottak alapján a sűrűsége a

$$\rho \approx \frac{M_k - x_v(M_k - M_v)}{V_k - x_v(V_k - V_v)} = \frac{M_v + x_k(M_k - M_v)}{V_v + x_k(V_k - V_v)}$$

közelítő összefüggés adható meg. A fenti egyenlet alapján számított és mért sűrűségértékek között nincs számottevő különbség, s ez ismét emellett tanúsodik, hogy az elegy térfogata a komponensek térfogatából közelítőleg additíve tevődik össze.



5. ábra

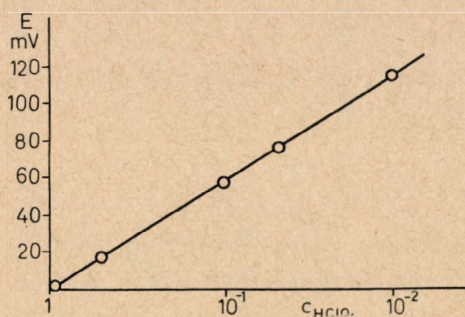
Az elegy móltérfogatának változása a víz móltörtjének függvényében 0,1 mól/dm³ koncentrációjú HClO₄-oldat esetén

Az elektrolitot tartalmazó rendszerekben is gyakorlattalag ez a helyzet, ha az alapoldatot egyetlen komponensnek tekintjük. Ezt jól szemlélteti az 1 mól/dm³ HClO₄-koncentrációjú alapelektrolit esetén tapasztalható jelenség. Az alapoldat sűrűsége (1,0570) már csak kevéssé tér el a kaprolaktám sűrűségétől (1,070), s így a sűrűség növekedése a kaprolaktám koncentrációjával kicsi, mint ez a 4. ábrán látható görbéből is kitűnik. A térfogatok additivitása alapján számított sűrűség és a mért sűrűség között ebben az esetben sincs jelentős különbség.

Mindezek a megfigyelések arról tanúskodnak, hogy nincsenek erős kölcsönhatások a víz és a kaprolaktám, valamint a kaprolaktám és perklórsav között. Természetesen amikor megállapítjuk, hogy a kölcsönhatások az egyes komponensek között nem okoznak az aktivitásokban, térfogatváltozásokban nagy hatásokat, akkor korántsem állíthatjuk azt, hogy e kölcsönhatásoknak nem lehet szerepe a rendszer egyes sajátosságainak, így például az oxigénleválásban szerepet játszó vízmolekulák számának kialakításában.

A hidrogénelektrod potenciáljának függése a hidrogénion-koncentrációtól kaprolaktámot tartalmazó oldatokban

Korábbi vizsgálatainkhoz kapcsolódóan felmerült a kérdés, hogy milyen mértékben befolyásolja a kaprolaktám az elektrolit viselkedését. Ez különösen a sav disszociációja, a hidrogénionok aktivitása szempontjából lehet érdekes. Mivel ennek a kérdésnek részletes tanulmányozása már túlságosan távol esne eredeti célkitűzéseinktől csak bizonyos tájékoztató jellegű vizsgálatokat végeztünk. 20 mól kaprolaktám/1000 g víz összetételű alapoldatból kiindulva 1, 0,5, 0,1, 0,05, 0,01 mól HClO₄/dm³ alapoldat koncentrációjú oldatokat készítettünk, s mértük azoknak a koncentrációs elemeknek az elektromotoros erejét, amelyeknek egyik elektródja az 1 mól/dm³ HClO₄-koncentrációjú oldatba merülő, a másik elektród rendre 1, 0,5, 0,1, 0,05, 0,01 mól/dm³ HClO₄-koncentrációjú oldatba azülő hidrogénelektrod. Az így mért potenciálkülönbségeket a második elektród perklórsavkoncentrációjának logaritmus függvényében ábrázoltuk a 6. ábrán. Az ábrából látható, hogy a potenciál lineárisan változik a HClO₄ koncentrációjának logaritmusával, s az egyenes iránytangense 60 mV körül van (a mérésnek szobahőmérsékleten történtek). Ebből az a következtetés vonható le, hogy a kaprolaktámra nézve meglehetősen tömény oldatban is jó közelítéssel érvényes a Nernst-tör-



6. ábra

Hidrogénelektrod potenciáljának függése a hidrogénion-koncentrációjától 20 mól/dm³ koncentrációjú kaprolaktám-oldatban

vény, s a hidrogénionok (illetve a perklórsav) aktivitása nem térhet el jelentősen a koncentrációtól, továbbá a perklórsav disszociációja ilyen körülmények között is gyakorlatilag teljes.

Összefoglalás

Korábbi kísérleti eredményeinkre támaszkodva elemeztük azokat a tényezőket, amelyek a platinaelektrodon bekövetkező oxigénleválás túlfeszültségének ϵ -kaprolaktám általi változásában szerepet játszhatnak. A kinetikai összefüggések vizsgálatából kitűnt, hogy a túlfeszültség-változás egy jelentős része annak tulajdonítható, hogy a kaprolaktám jelenlétében mind a víz, mind az elektrolit koncentrációja csökken. Korábbi vizsgálataink kiegészítéseként a kinetikai elemzés segítése érdekében a kaprolaktámoldatok sűrűségét vizsgáltuk a kaprolaktám koncentrációjának

függvényében. Megállapítottuk, hogy az oldatok móltérfogata és a víz móltörtje közötti összefüggés első közelítésben lineáris. Tanulmányoztuk a hidrogénelektrod potenciálját a hidrogénion-koncentráció függvényében kaprolaktámra nézve tömény oldatokban. Megállapítottuk, hogy 0,001–1 mól/dm³ HClO₄-koncentráció intervallumban a Nernst-törvény ilyenkor is közelítőleg érvényes.

Über die Deutung der durch ϵ -Kaprolaktam verursachten Änderungen der Sauerstoffüberspannung an Platinelektroden. T. Erdey-Grúz, Gy. Horányi und É. Szetey

Es wurde — auf dem Grund unserer früheren Arbeiten — die Wirkung der verschiedenen Faktoren, die in der durch ϵ -Kaprolaktam verursachten Änderungen der Sauerstoffüberspannung an Platinelektroden eine Rolle spielen, betrachtet.

Aus der Betrachtung der kinetischen Gleichungen folgt es, daß ein bedeutender Teil der Überspannungsänderungen durch die Verminderung der Konzentration des Wassers und des Elektrolyts verursacht wird.

Die Dichte der Lösungen wurde in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration bzw. von der Kaprolaktamkonzentration untersucht. Das Benehmen der Wasserstoffelektrode wurde in konzentrierten Kaprolaktamlösungen studiert. Ergebnisse beider Untersuchungen wurden bei der Deutung der früheren Versuchsergebnisse in Betracht genommen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

Érkezett: 1976. I. 8.

Különböző típusú pórusos aktív szenek termoanalitikai vizsgálata

(Előzetes közlemény)

S. ARDAY ÁGNES, BODNÁR JÁNOS* és NAGY LAJOS GYÖRGY

A nagy (500–1000 m²/g) fajlagos felületű, különböző típusú pórusos aktív szenek belső felületének összetételét, szerkezetét már hosszabb ideje vizsgálják elsősorban ún. szorpciós módszerekkel^{1,2}, de egyértelmű képet még nem sikerült kialakítani.

Lengyel kutatók³ termogravimetriai és más,

szorbensanalitikai módszerekkel aktív szeneket és szénhordozós katalizátorokat vizsgáltak. Megállapították, hogy a szénhordozós katalizátorok katalitikus szorpciós kapacitása az aktív szén fajlagos felületének oxidációs állapotától függ. Az aktív szenek oxidációs állapotának mértékére a termogravimetriai és a differenciáltermoanalitikai görbék jellege jó információt nyújt, valamint a termikus eljárások során a szénhordozós katalizátorok felületén végbemenő folyamatok is nyomon követhetőek.

Termogravimetriai, derivatív termogravimetriai és differenciáltermoanalitikai módszerekkel megvizsgáltuk, hogy négy fajta, különböző eljárással előállított aktív szén vizsgálatának eredményei mennyiben segítik a ma még nyitott kérdések megválaszolását.

* Budapest, CHINOIN Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.

¹ B. R. Puri: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6. Ed. P. L. Walker, Jr. J. Marcel Dekker, Inc. New York, 1970. 191–282. o.

² J. J. Kipling: Adsorption from Solutions of Nonelectrolytes. Academic Press, London, 1965.

³ K. Holowiczski, J. Horak and M. Rozmarynowicz Thermal Anal. Proc. 4. thICTA Budapest, 1974. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975. 155. o.