

EGYSZERŰ ALIFÁS KETONOK
HIDROGÉNEZÉSE VIZES OLDATBAN
PLATINA KATALIZÁTORON.

KANDIDÁTUSI ÉRTEKEZÉS.

KÉSZITETTE:
SZABÓ SÁNDOR

BUDAPEST

1973.

Ezuttal szeretnék köszönetet mondani

Dr. N a g y F e r e n c n e k a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, aki munkámat kritikai észrevételeivel támogatta.

Dr. H o r á n y i G y ö r g y n e k, a kémiai tudományok kandidátusának a disszertáció témáját képező kutatások kezdeményezésében és a munka során felmerült problémák megoldásában nyújtott segítségéért.

Köszönetet szeretnék mondani továbbá, az Elektrodkatalízis és a Fémkatalízis csoport dolgozóinak a disszertáció technikai kivitelezésében nyújtott segítségéért, a M T A Központi Kémiai Kutató Intézete vezetésének, Kutatóinak, és dolgozóinak az évek során felmerülő szakmai és emberi problémáim megoldásában nyújtott segítségéért.

I.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
BEVEZETÉS	1.
1. CÉLKITŰZÉSEK	2.
1.2. <u>Ketonok hidrogénezése és elektrohidrogénezése /Irodalmi áttekintés./</u>	5.
1.3. <u>Következtetések, a feladatok megfogalmazása.</u>	16.
2. A KISÉRLETI MÓDSZER	17.
2.1. <u>Elektrokémiai módszerek</u>	17.
2.1.1. Az elektrolizáló cellák	17.
2.1.2. Az elektromos mérőberendezés	19.
2.2. <u>Katalitikus gázvolumetriás módszerek</u>	19.
2.3. <u>Analitikai módszerek</u>	21.
2.4. <u>Radióaktív nyomjelzős módszer</u>	21.
2.5. <u>A felhasznált anyagok</u>	22.
3. A HIDROGÉNEZÉSI REAKCIÓ IRÁNYA	22.
3.1. <u>Termodinamikai megfontolások</u>	22.
3.2. <u>A hidrogénezési reakció irányának kísérleti vizsgálata</u>	25.
3.2.1. Aceton elektrohidrogénezésének, hidrogénezésének vizsgálata	26.

II.

	Oldal
3.2.2. Metil-etil-keton hidrogénezése	30.
3.2.3. Pentanonok vizsgálata	30.
3.2.4. A hidrogénezési reakció irányának vizsgálata lúgos közegben	32.
4. KINETIKAI VIZSGÁLATOK	33.
4.1. <u>Elektrohidrogénezés kormozott platina elektródon</u>	33.
4.1.1. Az öregedés, a mérések reprodukálhatósága	33.
4.1.2. Galvanosztatikus vizsgálatok	37.
4.1.3. Potenciosztatikus vizsgálatok	39.
4.1.4. A határáramban mutatkozó rendellenességek magyarázata	43.
4.1.5. Az elektrohidrogénezés sebességének függése a keton koncentrációtól és a hidrogénion koncentrációtól	47.
4.1.6. A sebesség egyenlet alakja.	51.

III.

	Oldal
5. ADSZORPCIÓS JELENSÉGEK VIZSGÁLATA	54.
5.1. <u>Aceton adszorpciójának vizsgálata nyomjelzős technikával</u>	54.
5.2. <u>A hidrogén és aceton adszorpció kapcsolata</u>	57.
5.3. <u>Anionadszorpció hatása</u>	58.
6. A SZÉNHIDROGÉNT EREDMÉNYEZŐ FOLYAMAT MECHANIZMUSÁRÓL	60.
7. AZ ALKOHOLT EREDMÉNYEZŐ FOLYAMAT MECHANIZMUSÁRÓL	69.
8. KETONOK HIDROGÉNEZÉSE ERŐSEN SAVAS KÖZEGBEN	71.
9. A KETONOK LUGOS KÖZEGBEN TÖRTÉNŐ HIDROGÉNEZÉSÉNEK VIZSGÁLATA	74.
9.1. <u>A hidrogénezés sebességének függése a ketonkoncentrációtól</u>	74.
9.2. <u>A hidrogénezés sebességének függése a hidrogénion koncentrációtól</u>	76.
9.3. <u>Egyszerű alifás ketonok hidrogénezésének mechanizmusa lúgos közegben</u>	77.
IRODALOM	80.

Bevezetés

Az elektrokatalitikus folyamatok vizsgálata az elmúlt tiz-tizenöt év során az elektrokémiai kutatások homlokterébe került.

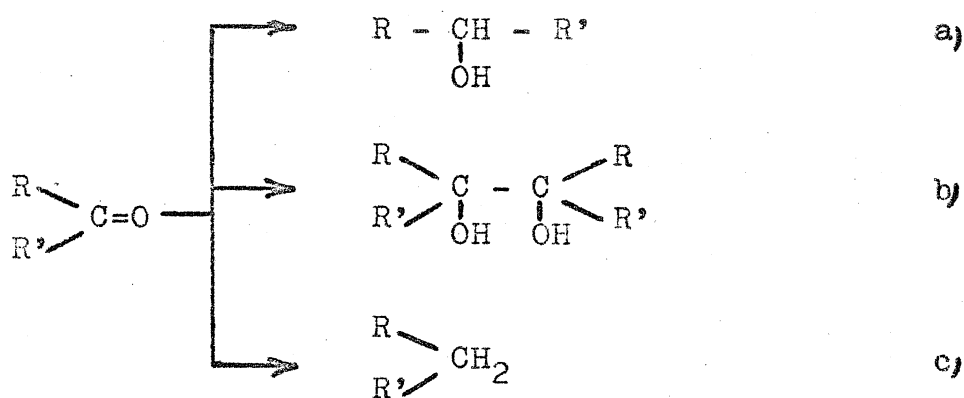
Az oxidációs folyamatok tanulmányozásának szükségességét a tüzelőanyagelemekben játszott szerepük tüzte napirendre, de nem becsülhetők le azok a törekvések sem, melyek a szervesanyagok elektród-folyamatainak tisztázására, illetve a preparatív szerves elektrokémia újabb lehetőségeinek feltárására irányulnak.

Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének Elektrod-katalízis csoportjában évek óta folyik különböző elektrokatalitikus redoxreakciók komplex vizsgálata. Az alkoholok és a belőlük leszármaztatható oxovegyületek elektrokémiai viselkedésének megismerésére irányuló kutatások egyik lényeges elemét a ketonok elektrohidrogénezésével, hidrogénezésével kapcsolatos vizsgálatok képezik. Jelen dolgozat az e területen eddig végzett munka során szerzett tapasztalatokat, eredményeket foglalja össze.

Célkitűzések

Az oxovegyületek, s így a ketonok katalitikus hidrogénezéséről, elektrohidrogénezéséről - a gyakorlatilag is hasznosítható eljárások megvalósításához szükséges ismereteken kívül - viszonylag keveset tudunk.

Az általános szerveskémi tapasztalat alapján megállapítható, hogy a ketonok redukciója során - a kísérleti körülményektől függően - különböző termékek képződhetnek. E termékek három főcsoportba sorolhatók, s keletkezésük sémáját az alábbiakban adhatjuk meg [3] [4].



R illetve R' alkil és arilcsoportok lehetnek. Elektrokémiai redukció esetén egyes szerzők a szerves

fémvegyületek képződését is tekintetbe veszik [3], és a fenti sémába önálló utként írják be. Az elmondottaknak megfelelően alapvető kérdésnek kell tekinteni, hogy az elektrokatalitikus folyamatok során a különböző termékek milyen körülmények fennállása esetén jelentkeznek. A folyamat kemizmusának ismeretében van csak lehetőség arra, hogy a kinetikai mérések alapján a reakció mechanizmusára vonatkozó következtetéseket tegyünk.

Munkánk megkezdésekor a ketonok nemesfém elektrodokon, elsősorban platinán lejátszódó elektrohidrogénezésével kapcsolatos irodalom áttekintésekor meggyőződhattünk arról, hogy tulajdonképpen alapvető, a folyamatok kemizmusával kapcsolatos kérdések sincsenek tisztázva. Egyik alapvető célkitűzésként tehát e kérdéskör vizsgálatát kellett kijelölni. Csak ezek után kerülhet sor a másik fontos, s egyéb vizsgálatokhoz kapcsolódó, a folyamatok kinetikájának és mechanizmusának felderítését magábfoglaló célkitűzés megfogalmazására.

Itt kell rámutatni arra, hogy az előzetes irodalmi felmérések alapján kitűnt, hogy vizes fázisban végzett redukciónál a lugos közeg a fenti sémában feltüntetett a, és b, reakciónak kedvez, savas közegben többnyire c, irányában halad a reak-

ció. A ketonok hidrogénezésében tehát igen határozottan jelentkezik a közeg hatása, s így az a reakció a folyadékfázisú katalitikus hidrogénezésben mutatkozó közeghatások modelljeként szerepelhet. A savas és lúgos közegben végzett hidrogénezés termékei ugyanis nemcsak az oxovegyületek esetében különböznek egymástól, hanem a telítetlen kötéseket tartalmazó alkoholok hidrogénezésénél is fellép ez a jelenség.

Allilalkohol lúgos közegben platinán végzett hidrogénezése során propilalkohol képződik, míg savas közegben propán, propén, kismértékben metán is keletkezik [1].

A reakcióút megváltozása az itt említett esetekben lényegében a p_H változtatásával következik be, s ez arra enged következtetni, hogy a közeg adott esetben sokkal nagyobb szerepet játszik a hidrogénezési reakcióban, mint eddig gondoltuk, s a hidrogénezés mechanizmusának teljes felderítése csak a közeghatás ismerete és figyelembevétele alapján lehetséges.

1.2. Ketonok hidrogénezése és elektrohidrogénezése

/Irodalmi áttekintés/

A ketonok hidrogénezésével, elektrohidrogénezésével kapcsolatos kérdések két oldalról közelíthetők meg. Egyrészt a katalitikus hidrogénezéssel kapcsolatos vizsgálatok, másrészt a szerves elektrokémiai kutatások oldaláról.

A katalitikus hidrogénezéssel foglalkozó munkákból az alábbi következtetések vonhatók le [2].

1, A karbonil csoport hidrogénezése általában lényegesen kisebb sebességgel játszódik le, mint a telítetlen vegyületek hidrogénezése.

2, A hidrogénezési folyamat iránya a katalizátor és az oldószer minőségétől jelentős mértékben függ.

Az elektrokémiai munkák figyelembevételével az alábbi lényeges megállapítások tehetők.

1, Az alifás karbonilvegyületek többnyire csak olyan elektródokon hidrogénezhetők, melyeken a hidrogéntul feszültség nagy [3] [4].

2, Szénhidrogén a termékek között általában csak nagy negatív potenciálokon jelentkezik.

3, A hidrogénezés sebessége, a termékek minősége mind az elektród minőségétől, mind az oldat összetételétől függ.

4 A hidrogénezésnél feltüntetett sémában szereplő reakcióutakon kívül az elektrohidrogénezésnél egy újabb lehetőséggel is számolni kell, nevezetesen azzal, hogy a hidrogénezés egyik közti terméke az elektród anyagával lép reakcióba, s így a végtermékben

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ R' \end{array} - Me - \begin{array}{c} CH \\ \diagup \\ R \\ \diagdown \\ R' \end{array}$$
 típusu vegyületek is megtalálhatók [3] [52] [53] /Ahol Me az elektród anyagát jelenti/.

Az értekezésben szereplő munkák megkezdéséig fellelhető elektrokémiai irodalomból egyértelműen kitűnik, hogy elsősorban savas közegben aligha várható, hogy a ketonok elektrohidrogénezése nemefém elektródon megvalósítható legyen.

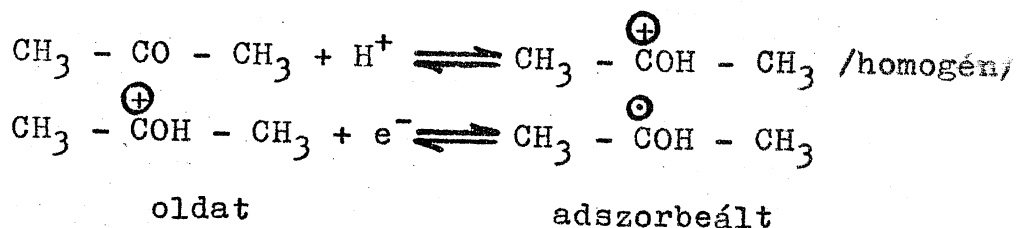
Ezt egy 1968-ban megjelent rendkívül alapos monográfiából [3] átvett táblázat is jól szemlélteti.

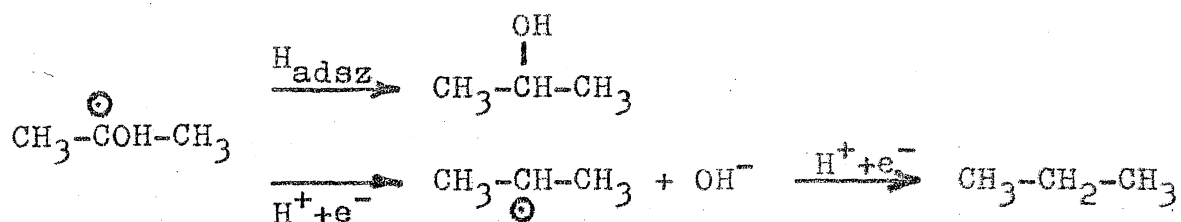
Aceton elektrohidrogénezése kénsavas oldatokban

A katód anyaga	Áramkihasználás %	Áramkihasználás propánra nézve, %
Pt	0	0
Cu	0	0
Pb	14,8	9,4
Ag	13,2	10,6
Hg	58,3	28,1
Cd	91,6	70,1
Zn /amalgamált/	94,1	93,8

Tekintettel arra, hogy jelen dolgozatban platinázott platinaelektrodon végzett elektrohidrogénezéssel kapcsolatos eredmények ismertetésére kerül sor, biztossággal állithatjuk - a fentiek tanúbizonysága alapján - hogy a vizsgálat tárgyához konkrétan kapcsolódó irodalom rendkívül szegényes.

Munkánk első szakaszának lezárása után láttak napvilágot X.de Hemptinne és munkatársainak vizsgálatiról szóló közlemények [5] [6]. Idézett szerzők elsőként számoltak be arról, hogy platinázott platinaelektrodon kénsavas közegben végzett elektrohidrogénezés során acetontól, illetve metil-etilketontól szénhidrogén propán illetve bután - is képződik. Az elektród állapotától, előkezelésétől, előéletétől függően a szénhidrogének mellett alkoholok is szerepelnek a termékek között. A kinetikai vizsgálatokon túlmenően a folyamatok mechanizmusára is javaslatot tesznek. Aceton esetében például az alábbi reakciósémát tételzik fel.





Szerzők véleménye szerint a reakcióban kétfajta hidrogén vesz részt; a felületen adszorbeált és a platinarácsába beépülő intersticiális hidrogén. A feltételezések szerint az előbbinek volna szerepe a szénhidrogént eredményező reakcióban, míg a propanol képződésénél elsősorban az utóbbi venne részt.

A fenti sémában megadott vázlatos mechanizmus elképzelést azonban nem, illetve csak rendkívül érintőlegesen vetették egybe a kinetikai megfigyelések eredményeivel. Számos megállapítás, következtetés bírálható, helyességük kétségbevonható. A részletesebb elemzésre, bírálatra az értekezés megfelelő fejezeteiben még sor kerül.

Ketonok vizes, savas közegben, platinázott platinaelektrodon végzett elektrohidrogénezésére vonatkozóan az irodalomban - tudomásunk szerint - máshol lényegi megállapítások sehol sem találhatók.

A lúgos közegben végrehajtott elektrohidrogénezéssel kapcsolatos pozitív eredmények viszonylag régebbi keletűek. Ugyancsak X.de Hemptinne vizsgálta [7] az acetont és metil-etil-keton hidrogénezését

Raney-nikkel és Pt elektródon kálium-acetátot tartalmazó oldatokban. Ezekben az esetekben a képződött termékek kizárólag a megfelelő alkoholok voltak.

Mindent összevéve úgy tűnik, hogy a folyadék- (vizes) fázisu katalitikus hidrogénezés illetve elektrohidrogénezés mechanizmusával, kinetikájával és általában természetével kapcsolatos kérdések megközelítéséhez a határterületeken elért eredményeket is célszerűnek sőt szükségesnek látszik figyelembe venni. Lényegében két fontos területről lehet szó. Az egyik a nem katalitikus hatású elektródokon lejátszódó elektroredukcióval kapcsolatos terület. A másik, s talán még az előbbinél is fontosabb terület a gázfázisu kontakt katalitikus folyamatok.

Nyilvánvaló, hogy a folyadékfázisu kontaktkatalitikus illetve elektrokatalitikus folyamatok mi- benlétére vonatkozóan semmiféle olyan elképzelés nem alakítható ki, mely ütközik a szóbanforgó területeken elért más eredményekkel.

Különösen érdekesnek tűnnek ebből a szempontból azok a régi, ma már klaszikusnak számító eredmények, melyeket a ketonok, elsősorban az aceton gázfázisu hidrogénezésével kapcsolatban értek el [8] [9] Farkas és Farkas 1939-ben [8]. Később japán szerzők is [9] [10] tanulmányozták az aceton gázfázisu hid-

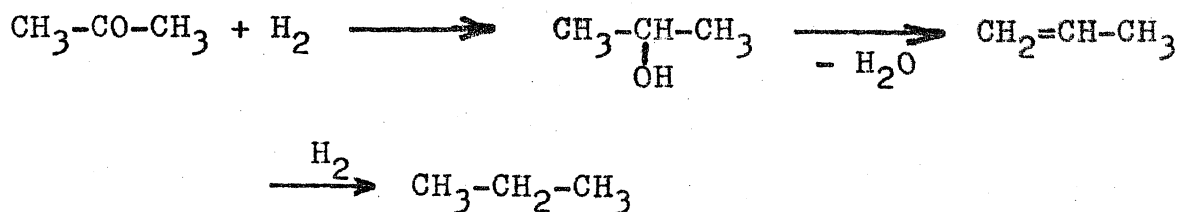
rogénezését platina kontakton $-40 - 90$ °C hőmérsékletintervallumban, s megállapították, hogy a hidrogénezés során jelentős mennyiségű propán képződik izo-propanol mellett / [8]-ban bizonyos hőmérsékleten a termék közel 100 %-át propán teszi ki/. Ennek a régi megfigyelésnek a tudatában az tűnik furcsának, hogy miért nem tartották szükségszerűnek a szénhidrogének megjelenését a ketonok nemesfém elektrohidrogénezése során. Különösen érthetetlen ez azért, mert a Farkas testvérek [8] munkájában utalás van arra, hogy folyadék fázisban platina korommal hidrogénezve az acetont propánt nyertek. Mindazokkal a reakciókkal, melyeket az említett vizsgálatok során többé-kevésbé valószínűsítettek, az elektrohidrogénezés esetében is számolni kell. Nem valószínű, hogy a folyadék- /vizes/ fázis megjelenése, illetve annak adszorpciója a katalizátor felületén olyan mélyreható változásokat idézne elő, hogy az egyes elemi lépések helyét más elemi lépések vegyék át. Az viszont valószínűnek látszik, hogy a folyadékfázis megjelenésével az egyes lehetséges elemi lépések sebességeinek aránya megváltozik.

Farkas és Farkas szerint az i-propanolt és a propánt eredményező reakciók függetlenek egymástól, ami abban tükröződik, hogy a katalizátor ak-

tivitásának megváltoztatása a termékben a propán és i-propanol arány megváltozását vonja maga után.

A gázfázisú vizsgálatokból kitűnt, hogy az i-propanol is hidrogénezhető, de lényegesen kisebb sebességgel, mint az acetone. Ez a tény is azt a megállapítást erősíti meg, hogy az i-propanol nem lehet a propánt eredményező hidrogénezési reakció közti terméke. Nagyon valószínűnek tűnik [9], hogy az i-propanol hidrogénezését előbb dehidrogénezési reakció előzi meg /egyensúly!/, majd a képződött acetone hidrogéneződik propánná.

Ismeretes az előbbivel ellentétes felfogás is [9]. Eszerint a propánt eredményező reakció sor az alábbi volna.



Tekintettel arra, hogy a folyamatban köztiterméként a propilénnek még a nyomait sem lehetett kimutatni [10], s a már előbb vázolt kinetikai szempontból felmerülő ellentmondások sem oldhatók fel; a fenti mechanizmus elfogadására nem sok okunk lehet.

Az elmondottakból kitűnik, hogy a gázfázisú kon-

taktkatalitikus hidrogénezésben elért eredményeket semmi szín alatt sem lehet figyelmen kívül hagyni az elektrohidrogénezésnél tapasztalható jelenségek értelmezésénél.

Az elektroredukcióval kapcsolatos vizsgálatokból merithető ismeretek, megállapítások felhasználása - mint erről már szó volt - szintén lényeges kiindulópont lehet az elektrokatalitikus folyamatok tárgyalásánál.

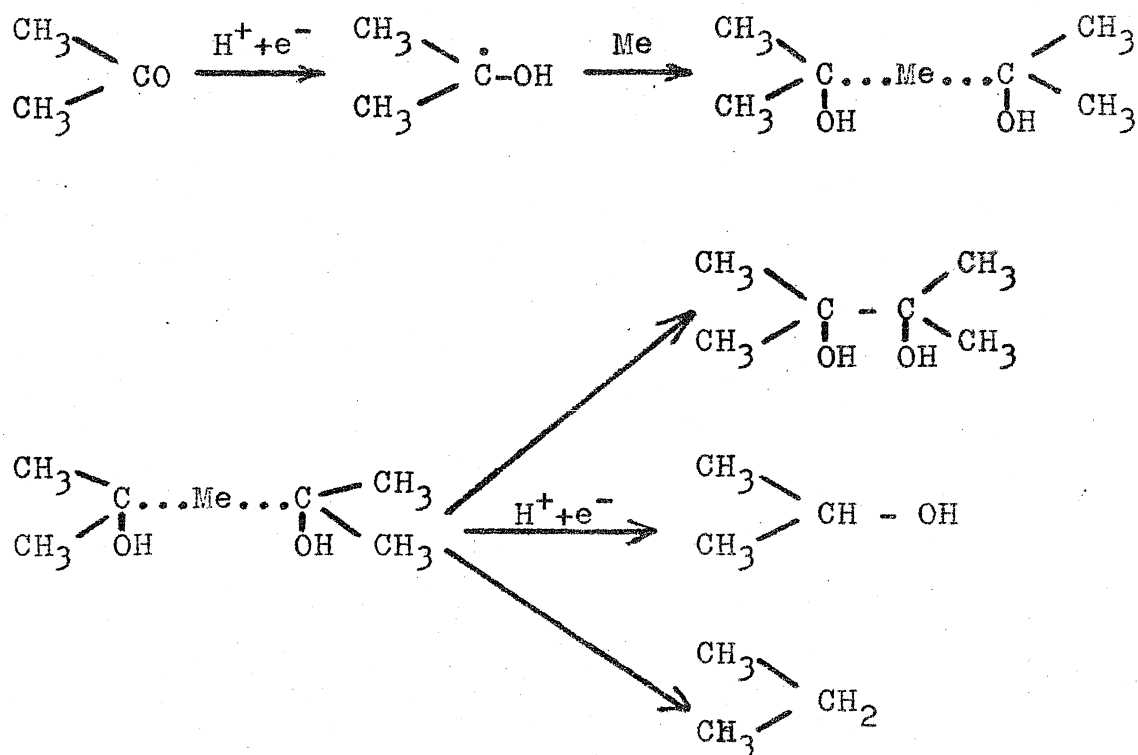
Számos vizsgálatot végeztek a közeg szerepének, s annak a kérdésnek a tisztázására, hogy a ketonok redukciója esetén tulajdonképpen mi a reagáló komponens [11], vagyis szükséges-e az oldószerrel [12], vagy az oldatban jelenlevő más komponenssel /ionok/ kialakuló komplexum [13] [14] [15] szerepét reakcióban figyelembe venni.

Nagy figyelmet szenteltek a molekulaszervezet és a kinetika, valamint a mechanizmus közötti kapcsolat felderítésének [16] [17].

A kísérleti körülmények közül az elektród anyagi minőségével kapcsolatos kérdések tanulmányozása döntő szerepet játszott [18] [19] [20] [21] [22] [23]. Számos mechanizmus javaslat született. Ezek közül, - elsősorban illusztrációként - csak néhány jellegzetes típust lehet itt bemutatni.

Kádmiium és ólomelektrodon - de más, pl. higany elektródon is - fémorganikus közti termék képződését tételezik fel [3] [52] [53].

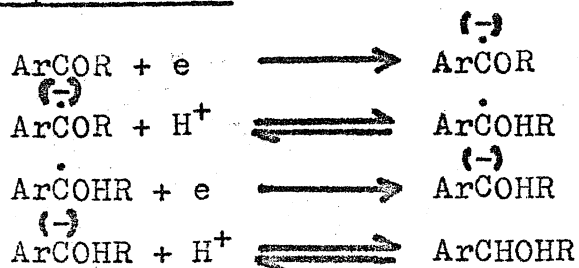
A reakcióséma ebben az esetben



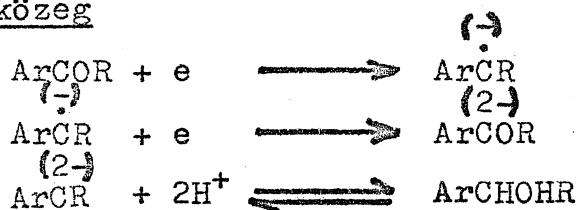
A fémorganikus vegyület megjelenését a rendszer megvilágításának hatására fellépő jelenségek valószínűsítik.

Más elképzelések szerint [23] a fémorganikus vegyület képződése az alkohol és pinakon keletkezésének nem feltétele. A $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \dot{\text{C}} \text{---} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ gyök vagy adszorbeált hidrogénnel reagál, vagy a két gyök re-

Közepes pH értékek



Lugos közeg



A bemutatott mechanizmusok sokfélesége amellet tanuskodik, hogy lényegében csak kevés alapvető kérdésben alakult ki közös álláspont a különböző szerzőknél. Nem szabad megfeledkezni arról, hogy az az elektródpotenciál tartomány, melynél a fenti mechanizmusok létezését feltételezik, jóval - sokszor 1-1,5 voltal - negativabban fekszik, mint az amelyik platinázott platinaelektrodok esetében / a kis hidrogéntulfeszültség miatt/ egyáltalán szóba jöhet.

Az ismertett okok miatt nagyjából a fentiekben adhatók meg a választott téma irodalmi körvonalai.

1.3. Következtetések, a feladatok megfogalmazása

Az irodalmi részben elmondottakból kitűnt, hogy egyszerű alifás ketonok platinázott platinaelektrodon lejátszódó elektrohidrogénezésével kapcsolatban számos alapvető kérdés még tisztázásra szorul, mert a legutóbbi időig ezen reakciók létezését is kétségbevonták. Az egyik alapvető feladatnak a hidrogénezési folyamat irányának vizsgálata látszik.

Kísérleteket kell tehát végezni annak eldöntésére, hogy tulajdonképpen mi történik a reakció során. Az elektrohidrogénezés és a hidrogénezés közötti - korábban már sokoldaluan tárgyalt - kapcsolat alapján az elektrohidrogénezés és a poralaku katalizátorokon lejátszódó hidrogénezés eredményeinek együttes figyelembevételével ez a kérdés - úgy tűnik - jól megközelíthető.

Csak ezután kerülhet sor - konkrét modellvegyületek esetében - az elektródfolyamatok kinetikájának vizsgálatára a szokásos módszerek segítségével és a reakció kinetikai törvényszerűségeinek megállapítására. Ezeket a vizsgálatokat célszerűnek látszik a reagáló molekulák adszorpcióssajátságaira vonatkozó megfigyelésekkel kiegészíteni.

Az adszorpcióssajátosságok és kinetikai vizsgálatokból levont

következtetésekre támaszkodva lehetőség nyílik a folyamatok mechanizmusára vonatkozó valamilyen elképzelés kialakítására. Mindezen feladat elvégzésének előfeltétele a megfelelő kísérleti metodika kidolgozása.

2. A kísérleti módszer

A kísérleti vizsgálatokhoz felhasznált módszerek négy csoportba sorolhatók.

- 1 Elektrokémiai módszerek
- 2 Katalitikus gázvolumetriás módszerek
- 3 Analitikai módszerek
- 4 Radioaktív nyomjelzős módszerek

2.1. Elektrokémiai módszerek

2.1.1. Az elektrolizáló cellák

A vizsgálatokhoz az elektrokémiai metodikából jól ismert [24] háromedényes cellatípusok felhasználására került sor. Az egyik cella vázlatát az 1. ábrán láthatjuk.

A főelektród $8-10 \text{ cm}^2$ geometriai felületű többször használt /öregített/ feketére platinázott platina elektród volt. Platinázással 500-1000-szeres

durvasági faktort lehetett elérni. A durvasági faktor meghatározása töltési görbék felvételével történt. A vonatkoztatási és segédelektrodok - platinázott platinaelektrodok - az alapoldatba merültek /HClO₄ vagy H₂SO₄/ állandó hidrogén buborékoltatás mellett.

A főelektrod potenciálja tehát minden esetben az alapoldatba merülő 1 atmoszférás hidrogénelektrodra vonatkozott. A főelektrodot tartalmazó cellarész gázterét gázbürettával is össze lehetett kapcsolni az elektrohidrogénezés során fejlődő gázok térfogatának mérésére. Mind a cellát, mind a bürettát temperáló köpeny vette körül. A transzport folyamatok szerepét az oldat keverésével lehetett kiküszöbölni. A polarizációs görbék feltételénél az oxigén zavaró hatását tisztított nitrogén buborékoltatásával küszöböltük ki. A nitrogén először egy telitön buborékolat, amelybe az alapoldatot és vizsgált keton oldatát töltöttük. A telitőre azért volt szükség, mert hosszabb mérések esetében az oldat ketonban elszegényedik. Galvanosztatikuss, illetve potenciosztatikuss módszerek alkalmazására került sor.

2.1.2. Az elektromos mérőberendezés

A vizsgálatokhoz házilag készített galvanosztát, Jaissle 300 és SFI /NDK/ potenciosztát, EMG-1361 és 1363 típusu csővoltmérő felhasználására került sor.

2.2. Katalitikus gázvolumetriás módszerek

A platinaporon lejátszódó hidrogénezési reakció tanulmányozása kétfajta berendezésben történt.

Az egyik elsősorban az elektrohidrogénezés és hidrogénezésből levonható következtetések összehasonlítását célzó kísérletek elvégzésére szolgált. Ennek vázlatát láthatjuk a 2. ábrán.

A folyadékfázisban visszamaradó termékek kinyerhető mennyiségben való előállításához preparatív hidrogénező berendezés készült. Ez lényegében egy gázbürettával összekötött rázógépre erősített nagyméretű /2,5 l/ edény volt. Egy hidrogénezéshez a következő bemérést végeztük: 1 liter 0,5 n KOH vagy n HClO₄; $\frac{1}{4}$ vagy $\frac{1}{2}$ mól keton és 2 g Pt por katalizátor. Az adag összeállítása után az oldat felett a levegőt hidrogénnel cseréltük le és a rázógép elindításával elindítottuk a reakciót és mértük a hidrogénfogyást. Az oldat 2-3 liter/óra sebességgel

nyelte el a hidrogént. Az adott körülmények között elérhető maximális gázelnyelési sebességet összehasonlítás céljából szintén meghatároztuk. Ebben az esetben keton helyett 1 mól $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ szubsztrátumot használtunk. /A körülmények egyébként mindenben megegyeztek a ketonok hidrogénezésénél alkalmazott körülményekkel./ A maximális sebességre 4 liter/óra adódott. A két sebességérték összevetéséből az a következtetés vonható le, hogy Pt por potenciálja a reakció alatt 0 mV-nál pozitívabb volt.

A hidrogénfogyás a preparálással kapott alkohol mennyiségével kiegészítve értékes felvilágosítást nyújt a reakció irányára nézve.

Tekintettel arra, hogy a pentanonok hidrogénezésénél nem várható gázalaku termék, ezért itt a reakció irányának meghatározásában gázkromatográfiás mérések mellett elsősorban a gázvolumetriás mérés adataira támaszkodtunk.

A folyadékfázisban visszamaradó termékeket éteres extrakcióval nyertük ki. Az éter ledesztillálása előtt az oldatot szódával semlegesítettük és vízmentes nátriumsulfáttal szárítottuk. A desztilláció fenék termékeként kaptuk a megfelelő alkoholt, amelyet mikródesztillálóban dolgoztunk fel.

2.3. Analitikai módszerek

A vizsgálatok során kétfajta analitikai vizsgálatra volt szükség. Egyrészt a képződött szénhidrogének gázkromatográfiás elemzésére, másrészt a folyadékfázisban visszamaradó termékek azonosítására.

Az előbbi feladatot az Intézetben kidolgozott és működő nagyérzékenységű gázkromatográf segítségével lehetett elvégezni /Engelhardt József tudományos munkatársnak tartozom köszönettel/.

A folyadékfázisban visszamaradó termékek azonosítása részben a forráspontok, részben C,H analízis alapján történt. /Az analízisekért dr Boromissza Ödönnének tartozom köszönettel./

2.4. Radioaktív nyomjelzős módszer

Az adszorpció vizsgálata - kizárólag aceton esetében - az Intézetben korábban kidolgozott radioaktív nyomjelzős módszer segítségével történt [25] [26] [27].

A vizsgálatoknál alkalmazott cella a 3. ábrán látható. A főelektród ebben az esetben a cella alját képezi. A főelektród vékony PVC vagy polietilén fólia melynek cella felőli oldalán vákuumgőzölt aranyréteg van. Erre az aranyrétegre történik a platina-

korom felvitele platinázással. Az adszorpció mérése a főelektród alatt elhelyezett GAMMA FO Typ H-5-1-14 típusu szcintillációs mérőfejjel történt. A mérőfejhez GAMMA NC-221 típusu számláló csatlakozott.

A vizsgálatok ^{14}C -el jelzett mCi/mmól nagyságrendű fajlagos aktivitásu acetonnal történtek.

2.5. A felhasznált anyagok

A felhasznált anyagok p.a. minőségűek voltak. A p.a. minőségű ketonok tisztítása felhasználás előtt rektifikációval történt.

Az oldatok kétszer desztillált vízzel készültek. A felhasznált gázok H_2 , Ar, N_2 / palackgázok voltak, melyek tisztítása gázmosórendszerben történt. Az oxigén nyomainak eltávolítására lugos pirogallol szolgált.

Az elektródok és Pt por készítése az irodalomból ismert módszerek szerint történt [28][29].

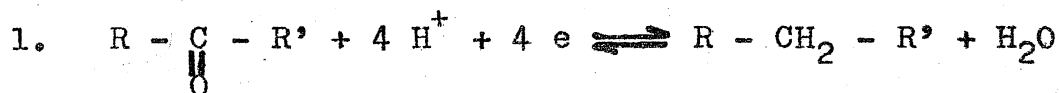
3. A hidrogénezési reakció iránya

3.1. Termodinamikai megfontolások

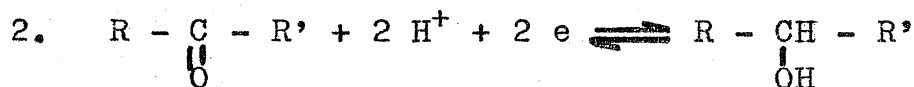
A termékek minőségét meghatározó tényezőket illetően az irodalomban többnyire csak kinetikai megfon-

tolásokkal találkoztunk. Termodinamikai szempontok figyelembevételével azonban lehetőség nyílik annak eldöntésére, hogy melyek azok a feltételek, melyek fennállása esetén a hidrogénezési reakció egyik vagy másik irányba játszódik le. Az elektrohidrogénezés kapcsán felmerül a kérdés, hogy kijelölhető-e olyan potenciálintervallumok melyekben elsősorban az egyik vagy másik termék képződésére lehet számítani.

A két alapvető reakciót az alkohol és a szénhidrogén képződésének esetében az



és a



egyensúlyra vezető reakciók standard redoxpotenciáljainak E_{01} és E_{02} kiszámításával illetve figyelembevételével nyílik lehetőség a fenti követelmények kielégítésére - mint ez számos korábbi munkából kitűnik [30][31]. E_{02} és E_{01} értékeket vagy az irodalomból lehet átvenni, [32][33] vagy termodinamikai adatokból [34][35] a

$$\Delta G^{\circ} = - zFE^{\circ}$$

összefüggés alapján lehet kiszámítani. A különböző egyszerű alifás ketonok esetén E_{01} értéke 250-300

mV körül E_{O_2} értéke 100-150 mV körül mozog. /Aceton esetén $E_{O_1} = 261$ mV, $E_{O_2} = 136$ mV [39]. Meg kell jegyezni, hogy az utóbbi érték meglehetősen bizonytalan, ennél kisebb értékek kaphatók pl. [34] és [35] -ben szereplő szabadentalpia értékek alapján számolva. Becslések szempontjából a fenti értékeket minden további nélkül el lehet fogadni./

Egyszerű termodinamikai megfontolások alapján az alábbi megállapítások tehetők.

1) Annak, hogy E_{O_2} körüli, illetve annál valamivel pozitívabb potenciálokon a ketonból alkohol képződjék az a feltétele, hogy a szóbanforgó potenciálon az ellenkező irányú reakció - tehát az alkohol dehidrogénezése - is véges sebességgel lejátszódik. Ellenkező esetben termodinamikai paradoxonhoz juthatunk. Azt azonban az alkoholok oxidációjával kapcsolatos irodalomból származó adatok alapján [36] [37] kísérleti tényként kell elkönyvelni, hogy az alkoholok oxidációjának sebessége platinázott platinaelektrodon csak E_{O_2} értékénél jóval pozitívabb potenciálokon válik észrevehetővé.

2) Az előző pontban elmondottak alapján arra a megállapításra kell jutni, hogy az alkohol képződésére számottevő sebességgel csak E_{O_2} -nél 50-60 mV-al negatívabb potenciálon lehet számítani. /25 °C-

on reverzibilis esetben a $\ln \frac{\text{keton}}{\text{alkohol}} = \frac{E-E_{O_2}}{0,029}$ összefüggés adná meg a keton alkohol arányát. Ebből kiszámítható volna, hogy adott potenciálon a keton hány %-a volna alkohollá átalakítható. E_{O_2} -nél 29 mV-al negatívabb potenciálon csak 90 % 58 mV-al negatívabban 99 %. Amennyiben a keton hidrogénezése alkohollá irreverzibilisnek bizonyul, tehát gyakorlatilag 100 %-os konverzió valósítható meg, akkor a hidrogénezés potenciáljának E_{O_2} -nél legalább 58 mV-al negatívabbnak kell lennie./

3) Mindebből következik, hogy E_{O_2} -nél pozitívabb, vagy - irreverzibilis esetben - ennél 50-60 mV-al negatívabb potenciálokon a hidrogénezési reakció terméke - ha ilyen reakció egyáltalán lejátszódik - csak a megfelelő szénhidrogén lehet.

Ezekre a megállapításokra támaszkodva - úgy tűnik - különösebb kísérleti vizsgálatok nélkül is el lehet igazodni az egyes konkrét esetekben fellépő jelenségek között.

3.2. A hidrogénezési reakció irányának kísérleti vizsgálata

Egyszerű ketonok /aceton, metil-etil-keton, dietil-keton, metil-propil-keton, metil-izopropil-keton/ platinázott platinaelektrodon savas közegben

végzett elektrohidrogénezése során a hidrogén leválási potenciáljánál pozitívabb potenciálokon gáz, illetve szénhidrogén képződés tapasztalható [5] [6] [38][40].

A hidrogénezés sztöchiometriájának részletesebb vizsgálatára elsősorban acetone és metil-etil-keton esetében került sor.

3.2.1. Aceton elektrohidrogénezésének, hidrogénezésének vizsgálata.

Mint arról már szó volt az acetone elektrohidrogénezése során, a hidrogén leválási potenciáljánál pozitívabb potenciálokon az elektródon gázfejlődés tapasztalható. A keletkezett gázt úgy nyertük ki, hogy elektrohidrogénezés közben a főelektród terét nitrogénnel öblítettük. Az öblítőgázt CaCl_2 töltetű szárítótornyon való átvezetés után csepfolyós levegővel hűtött csapdába vezettük. A kifagyasztással összegyűjtött gáz gázkromatográfiás elemzés alapján kizárólag propán /4. ábra/ azaz a



bruttó reakció mindenképpen játszódik.

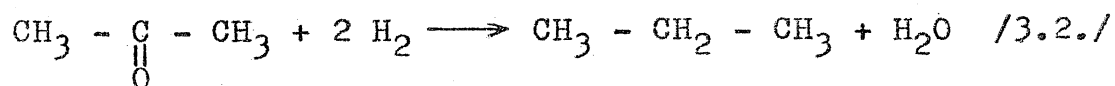
Annak eldöntésére, hogy a már említett mellékreakciók nem játszódnak-e le, meghatároztuk a pro-

pánra vonatkozó áramkihasználást a fejlődött gáz volumetriás mérése útján. Az esetleges hibák elkerülése céljából összehasonlító mérést alkalmaztunk. Ugyanazon az elektródon az alapoldatban - aceton nélkül - hidrogént fejlesztettünk ugyanazzal az áramerősséggel, amellyel az aceton elektrohidrogénezését vizsgáltuk, s a fejlődött hidrogén térfogatát mértük.

A $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ reakció szerint 1 mól hidrogén fejlesztéséhez 2 F, míg 1 mól propánéhoz 4 F töltés kell. A propán - és hidrogénfejlődésnek az 5. ábrán feltüntetett idő - térfogat görbéiből /1. a hidrogénre, 2. a propánra vonatkozik/ látható, hogy az időegység alatt képződött hidrogén térfogata kétszerese a propánénak. Ez pedig azt bizonyítja, hogy az aceton hidrogénezésekor esetünkben az áram teljes egészében a /3.1./ reakcióra fordítódik.

Korábbi munkánkból [41] [42] egyértelműen következik, hogy platinaporon hidrogénnel végzett hidrogénezésnél - a hidrogén aktiválásától, disszociatív adszorpciójától eltekintve - ugyanazoknak a folyamatoknak kell lejátszódnia, mint az elektrohidrogénezésnél. Jelen esetben, mivel termodinamikailag többféle termék keletkezése is indokolt és ezek közül csak egy gázhalmazállapotú, lehetőségünk van ennek közvetlen bizonyítására is. A hidrogénezés

reakcióegyenlete - ha feltesszük, hogy a hidrogénezés során ugyanazok a reakciók játszódnak le, mint az elektrohidrogénezésnél - a következő lesz:



Gázvolumetriás mérésnél tehát 1 mól acetone átalakulása esetén az észlelt bruttó gázelnnyelés csak 1 mólnyi lesz.

Kísérleteink során meggyőződünk arról, hogy a látszólagos gázfelvétel valóban egy mólnak felel meg, s a gáztérben propán jelenik meg. A 6. ábrán egy gázfelvétel-idő görbét mutatunk be, melyet 100 ml $1,4 \cdot 10^{-2}$ mól/liter koncentrációju acetoneoldat 1 g platinapor jelenlétében végzett hidrogénezése során vettünk fel.

Fenti mennyiségű acetone a /3.2./ reakció szerinti teljes hidrogéneződése esetén a várható gázelnnyelés 20 °C-on 760 Torr nyomáson 33,6 ml. /természetesen a valódi hidrogénfelvétel megállapításához a kísérletileg észlelt gázfogyást korrigálni kell az oldott propán mennyiségével./

Annak bizonyítására, hogy a hidrogénezés jelen esetben is teljes egészében a /3.2./ reakció szerint játszódik le, az alábbi kísérletet végeztük el.

A hidrogénezőberendezést nitrogénnel töltöttük

meg, miután nagy mennyiségű acetont tartalmazó oldatot és a katalizátort a hidrogénezőedénybe juttattuk. Ezután a nitrogén egyrészét ismert térfogatu hidrogénnel cseréltük ki. Ha a /3.2./ egyenlet igaz, akkor a hidrogénezés során bekövetkező térfogatcsökkenésnek - figyelembe véve a képződött propán oldódását a folyadékfázisban - pontosan fele akkora kell lennie, mint a bevitt hidrogén térfogata. A 7. ábrán mutatjuk be a hidrogénezés időbeli lefolyását.

A görbéből láthatjuk, hogy a reakció egy bizonyos V_v értéknél megáll. V_v értéke valamivel több, mint a bevitt hidrogén V_{H_2} térfogatának a fele, de ha ezt a propán folyadékfázisban lévő mennyiségével korrigáljuk az így kapott V_{korr} pontosan a várt eredményt szolgáltatja.

Az aceton elektrohidrogénezése során az elektród potenciálja 60-70 mV-nál nem volt negatívabb, s így a termodinamikai megfontolásokkal összhangban az a tény, hogy a termék kizárólag propán volt, tulajdonképpen nem is tekinthető meglepőnek. A poron végzett méréseknél az elektród potenciáljának mérésére ugyan nem került sor, azonban az adott kísérleti körülmények fennállása esetén a hidrogénezési folyamat sebességét a transzportfolyamatok sebessége határozza meg, tehát a por elektródpotenciálja való-

szinüleg 60 mV-nál pozitívabb volt.

3.2.2. Metil-etil-keton hidrogénezése

Metil-etil-keton esetében is lényegében hasonló kísérletek elvégzésére került sor, mint az acetonnál.

Az elektrohidrogénezés az aceton elektrohidrogénezésénél negatívabb potenciálokon játszódik le olyan sebességgel, melyeknél a fejlődött gázok volumetriás mérése már kényelmesen megvalósítható. /A 8. ábra az 5. ábrának megfelelő kísérlet eredményét tükrözi./ A képződött gáz alaku termék tiszta n bután volt /9. ábra/. A butánra vonatkozó áramkihasználás, többször megismételt kísérletek eredményeként 70-80 % körül mozgott. Ebben az esetben tehát alkohol is képződött. Platinaporon végzett hidrogénezési kísérletek ezzel összhangban álló eredménnyel jártak. A katalitikus gázvolumetriás módszerrel /2.2./ igazolni lehetett, hogy a hidrogénezés mellékterméke szekunder butanol.

3.2.3. Pentanonok vizsgálata

Mindhárom pentanon izomer, - metil-propil-keton, dietil-keton és metil-izopropil-keton - vizsgálatát elvégeztük.

A hidrogénezés várható termékei a megfelelő szénhidrogének és alkoholok. A szénhidrogéneket a már ismertetett módon nyertük ki és határoztuk meg gázkromatográfon. A meghatározás tanúsága szerint /10. és 11. ábra/ az egyenes szénláncu ketonok esetében /metil-propil-ke-ton, dietil-ke-ton/ a keletkezett szénhidrogén egységesen pentán.

A katalitikus gázvolumetriás módszerrel /2.2. pont/ végzett vizsgálatok eredményeit összevetve a gázkromatográfiás vizsgálatokkal arra a következtetésre juthatunk, hogy a termékek 80-90 %-a megfelelő szekunder alkohol.

A metil-izopropil **ke-ton** viselkedése az előzők-től messzemenően eltért. A gázalaku termékek között a legkülönbözőbb szénhidrogének jelentek meg /12. ábra/. A metántól a normál pentánig minden telített szénhidrogén előfordult. A gázvolumetriás módszerrel végzett vizsgálatok sem vezettek egyértelmű eredményre. Nem sikerült megállapítanunk, hogy a folyadékfázisban milyen termékek maradtak vissza.

A kapott eredményekből annyi megállapítható, hogy a metil-izopropil-ke-ton hidrogénezésének mechanizmusa messzemenően eltér a többi alifás ke-tonétól, aminek oka nyilvánvalóan a szénlánc elágazó volta.

3.2.4. A hidrogénezési reakció irányának vizsgálata lugos közegben.

Lugos közegben a reakció irányának vizsgálatára szintén a 2.2. pontban ismertetett katalitikus gázvolumetriás módszert alkalmaztuk 1 liter 0,5 n KOH oldatban 2 g Pt korom jelenlétében hidrogéneztünk $\frac{1}{2}$ vagy $\frac{1}{4}$ mól ketont. A hidrogénezés közben mértük a hidrogénfogyást. Minden keton esetében ugyanannyi mól hidrogén fogyott mint a bemért keton, ami arra mutat, hogy a képződött termék nem lehet más mint a megfelelő szekunder alkohol.

A reakció elegy kezdetben 1 liter/óra sebességgel nyelte el a hidrogént, ami gyorsan csökkent. Ha ezt az értéket összevetjük a 2.2. pontban említett 4 liter/óra maximális sebességgel, akkor könnyen beláthatjuk, hogy a transzport folyamatok már a reakció kezdetén sem játszottak nagy szerepet, a későbbiekben pedig szerepük elhanyagolhatóvá vált.

A folyadékfázisban kapott terméket a 2.2. pontnak megfelelően kipreparáltuk és a forráspont alapján azonosítottuk. A termék minden esetben a megfelelő szekunder alkohol volt. Más terméket nem tudtunk kimutatni.

4. Kinetikai vizsgálatok

4.1. Elektrohidrogénezés kormozott platina elektródon

Az elektrohidrogénezés kinetikai vizsgálata elsősorban a polarizációs görbék meghatározásából áll. Az általános elektrokémiai gyakorlatoknak megfelelően a polarizációs görbék elemzésével a szóbanforgó elektródfolyamat részreakcióiról lehet felvilágosítást kapni, illetve bizonyos feltevésekből kiindulva több-kevesebb biztonsággal meg lehet állapítani, hogy mely részreakció illetve reakciók határozzák meg az egész folyamat sebességét.

4.1.1. Az öregedés, a mérések reprodukálhatósága

A polarizációs görbék felvétele előtt még azt a kérdést kellett tisztázni, hogy a ketonok elektrohidrogénezésénél milyen szerepet játszik az öregedés, mely folyamat - az eddigi tapasztalatok szerint [43] [44] - az elektrohidrogénezés egyik elkerülhetetlen kísérő jelensége. Az öregedés jelentősen befolyásolja a mérési eredményeket, azok értékelhetőségét, tehát annak kizárása, vagy a mérések értékelésénél annak tekintetbe vétele katalitikus munkák esetén

igen fontos. Különösen fontos olyan esetben, amikor nem csak tendenciák összehasonlításáról van szó, hanem kvantitatív összehasonlításra is törekszünk. Ilyen feladat olyankor adódik, amikor különböző időben különböző anyagokkal ugyanazon katalizátor jelenlétében végzett méréseket kell összehasonlítani. Munkánk során ilyen feladattal a p_H függés vizsgálatánál, részben a koncentráció függés vizsgálatánál és a különböző ketonok reakcióképességének összehasonlításánál kerültünk szembe. A fentiek miatt külön bekezdésben foglalkoztunk az öregedés kérdéssel és azzal, hogy milyen módszert használtunk az öregedésből adódó hibák kiküszöbölésére.

Az aceton esetében a feladat megoldása nem okozott különösebb nehézséget, ami valószínűleg a forgalomba kerülő aceton - legalábbis katalitikus szempontból - rendkívüli tisztaságával magyarázható.

A 13. ábrán látható 0,3 mól/liter koncentrációju aceton oldat esetén két áramerősség között történő átkapcsolás során az elektród potenciáljának időbeli változása látható. Az ábrából kitűnik, hogy igen hosszú idők alatt sem tapasztalható számottevő öregedés. Ugyanakkor figyelemreméltó, hogy viszonylag nagy áramok esetén az átkapcsolásokat maximum és minimum kialakulása követi, mely jelenség már

más, korábbi vizsgálatok során is tapasztalható volt.

Az itt bemutatottaknál kisebb áramok esetében a maximum minimum kialakulása nem ennyire jellegzetes.

Számottevő öregedés nagyobb áram, illetve potenciálintervallum befutása esetén sem tapasztalható, ha az áramerősség változtatása kis lépésekben történik, és az egyes áramerősség értékeknél tulságosan hosszú a várakozási idő.

Ha egészen kis áramoknál hosszú várakozás után egyetlen lépésben következik be nagy áramra való átkapcsolás, akkor az ehhez az áramhoz tartozó stationárius potenciál negatívabb lesz, mint amikor több lépésben, de hosszú várakozás nélkül történik az áramerősség változtatása. Az elektród tehát ilyenkor "öregszik". Ez a jelenség feltehetően kis áramokhoz tartozó potenciálokön lejátszódó, többé kevésbé irreverzibilis, lassu kemiszorpciós folyamatokkal lehet kapcsolatban. Emellett tanuskodik az, hogy erőteljes anódos és katódos polarizációval az elektród regenerálható.

Az acetonnál sokkal kedvezőtlenebb viselkedésü volt a többi keton, azaz öregedést okozó szennyeződéseköt is tartalmazott. Az öregedésből adódó probléma megoldására a következő módszert alkalmaztuk. Minden mérést külön térben, az adott kísérleteknél

használt alapoldatban, anódos regenerációval kezdünk. Egy polarizációs görbe felvétele után az elektródot kiemelve újra aktiváltuk és a mérést megismételtük. A polarizációs görbék felvételét addig ismételtük, amíg két egymást követő polarizációs görbe egybe nem esett. Ez átlagos esetben 4-5 /14. ábra/, rossz esetben 8-10 mérést jelentett. Egy ilyen szériából mindig a reprodukálható görbét használtuk fel. A polarizációs görbe megbízhatóságát még úgy is ellenőriztük, hogy aktiválás után a potenciosztátot rögtön a polarizációs görbe valamely középső pontjára állítottuk. Ebben az esetben 5-10 perc után közel ugyanazt az értéket kaptuk, mint amikor a görbét pontról pontra vettük fel, holott a görbe középső pontját kb. fél óra múlva érjük csak el. Ez azt bizonyítja, hogy az oldatból kifogytak a lassan adszorbeálódó, öregedést okozó szennyeződések.

Tapasztalatunk szerint az öregedés is mutatott bizonyos p_H - függést. Az öregedést okozó szennyeződések hatása szembetűnőbb $n/10 \text{ HClO}_4$ -ben, mint 2 n HClO_4 -ben.

Ezzel a módszerrel a 15. ábrán látható reprodukálhatóságot lehetett elérni. A két görbét ugyanazon katalizátor elektródon ugyanolyan körülmények

között vettük fel egy év időkülönbséggel. Az ábra tanúsága szerint a reprodukálhatóság olyan jó, hogy már bizonyos kvantitatív értékelésre is felhasználható még akkor is, ha az ábrát csupán kedvező esetnek tekintjük. A polarizációs görbét n HClO_4 oldatban 1 ml aceton jelenlétében vettük fel. Amint már említettük, aceton esetében kedvezőbb a helyzet, a 15. ábrának megfelelő pontosságot azonban más ketonok esetében is el lehetett érni.

Az előzőekben ismertetett módszert csak ott alkalmaztuk ahol a kvantitatív összehasonlítás szükségessége felmerült.

Lugos közegben szintén megvizsgáltuk az öregedés kérdését. Tapasztalataink szerint a mérések jól reprodukálhatók. Egyik keton esetében sem tapasztaltunk öregedés miatti reakcióssebesség csökkenést, ami tulajdonképpen meglepő, magyarázata az adszorpciós viszonyokban keresendő.

4.1.2. Galvanosztatikus vizsgálatok.

A polarizációs görbék galvanosztatikus uton történő meghatározása a potenciosztátok terjedése óta kisebb háttérbe szorult. Számos esetben - így például az előző részben tárgyalt hidrogénezési reakció irányának meghatározásánál is - szükségesnek látszik a galvanosztatikus eljárás alkalmazása.

Ennek megfelelően munkánkat galvanosztatikusan különböző acetonskoncentrácók mellett felvett polarizációs görbékkel kezdtük, amelyek a 16. ábrán láthatók. Az alapoldat $n \text{ HClO}_4$ volt.

A görbék kezdeti, kis áramokhoz tartozó szakaszán az áram - potenciál összefüggés lényegében független az acetonskoncentrácótól, a polarizációs görbe /lg I-E/ ebben az intervallumban közel egyenes. 160 mV-nál pozitívabb potenciálokra a reakció sebessége a koncentrácótól függetlenül rendkívül kicsi, kísérleti körülményeink között a kísérő szennyezések mellékreakciói miatt már nem azonosítható az árammal.

A galvanosztatikusan mérésből kitűnik, hogy az acetons elektrohídroszénzése 100 mV-nál jóval pozitívabb potenciálokra is számottevő sebességgel lejátszódik. Metil-etil-keton és különösen dietilketon esetében a reakció mérhetővé csak ennél negatívabb potenciálokra válik. Ugyanakkor a metilpropil-keton reakciókészsége még az acetonsnál is nagyobbaknak tűnik. Ezekre a kérdésekre a potenciosztatikus vizsgálatok kapcsán lesz még célszerű visszatérni.

A 16. ábrából az is kitűnik, hogy nagy áramoknál - áramsűrűségeknél - a polarizációs görbe erő-

sen elhajlik, a mérés bizonytalanná válik. Ezt tükrözi a görbéken feltüntetett szaggatott vonallal jelzett szakasz.

Ez a tény viszont arra hívja fel a figyelmet, hogy a teljes polarizációs görbe felvételére csak potenciosztatikus módszerrel van lehetőség, ezért a többi keton esetében savas közegben eltekintettünk galvanosztatikuss polarizációs görbék felvételétől.

4.1.3. Potenciosztatikus vizsgálatok

Különböző acetonkoncentrációk esetében potenciosztatikus módszerrel meghatározott áram - potenciál görbék a 17. ábrán láthatók. A mérések ugyanabban a rendszerben történtek, mint a galvanosztatikuss vizsgálatok. Az ábrán látható görbék közül c_5 kivételével/ kitűnik, hogy a potenciál negatív irányba történő változtatásával csak egy ideig növekszik az áram, határáramot érünk el, sőt a hidrogénleválasztást megelőző potenciálintervallumban az áram még kismértékben csökken is. Az áram újból csak a hidrogénleválás következtében növekszik. A koncentráció növelésével a határáram is növekszik. Először is azt kell leszögezni, hogy a tapasztalt határáram semmiképpen sem lehet diffúziós határáram. Ez a hidrogén diffúziós határáramával való összehasonlítás-

ból látható be. Az adott kísérleti körülmények között a hidrogén diffúziós határárama kb. 8 mA. Ennél a határáramnál a hidrogén koncentrációja az oldatban 10^{-3} mól/l-nél kisebb. Az acetón diffúzióállandója ugyan kisebb, mint a hidrogéné, de egy mól hidrogén kisüléséhez 2 F, viszont egy mól acetón redukciójához 4 F töltés szükséges.

Ezekből következik, hogy a 17. ábrában feltüntetett görbékhez tartozó koncentrációértékeknél a diffúziós határáramok közel két nagyságrenddel nagyobbak, mint a valójában mért határáram. Ez viszont azt jelenti, hogy a határáram megjelenését más folyamatoknak kell tulajdonítani.

A határáram időben változik, nagysága a felvétel irányától is függ. Ez látszik a 18. ábrán.

Ezek a megfigyelések is bizonyítják, hogy a határáram nem lehet diffúziós határáram, mert diffúziós korlátozás esetén sem az öregedés, sem a felvétel irányának megválasztása nem játszhat szerepet, tehát okát a felületen kell keresnünk.

Külön figyelmet érdemel viszont az a jelenség, hogy a határáram nem mindig konstans, esetenként gyenge maximum és minimum tapasztalható a potenciál függvényében a határáram szakaszon belül.

Ez a maximum-minimum különösen kisebb koncent-

reakciónál válik észrevehetővé, s hogy megjelenik-e, az nagymértékben függ az elektród előéletétől.

A 19. ábrán $6,5 \cdot 10^{-2}$ mól/l aceton koncentrációnál felvett polarizációs görbe /1/ látható. Az ábrán a hidrogénleválás polarizációs görbéje is fel van tüntetve /2. görbe/. Ez utóbbi felvétele tiszta alapoldatban argonatmoszférában végzett mérésekkel történt. A két görbe különbsége felel meg a tulajdonképpeni elektrohidrogénezési görbének /3/, feltéve, hogy az aceton jelenléte illetve a hidrogénezési reakció miatt a hidrogénleválásban változás nem történt. /Itt kell megjegyezni, hogy a hidrogénleválás miatt figyelembe veendő korrekció csak kis koncentrációk esetén számottevő. Nagyobb koncentrációknál - mint ez a 18. és 19. ábrák összehasonlításából kitűnik - a korrekció elhanyagolható./

A galvanosztatisztikus vizsgálatoktól eltérően a potenciostatisztikus vizsgálatokat nem csak az aceton, hanem a metil-etil-keton és a három pentanon izomer esetében is elvégeztük.

A $n \text{ HClO}_4$ alapoldatban 1 ml keton bemérése esetén /45 ml alapoldatban/ a különböző ketonok elektrohidrogénezésekor kapható polarizációs görbék a 20. ábrán láthatók. Az ábra módot nyújt a megvizsgált

ketonok hidrogénezésekor tapasztalható különbségek és hasonlóságok szemléltetésére, beleértve a sebességek összehasonlítását is.

Az első megállapítás, amelyet az ábra alapján tehetünk az, hogy a különböző ketonok polarizációs görbéinek tendenciái lényegében megegyeznek. Minden polarizációs görbe a 0 mV körüli tartományban hirtáráramba megy át. A maximum-minimum megjelenése már nem ennyire általános. A dietil-keton és a metil-izopropil-keton esetében hiányzik.

Mivel a polarizációs görbék reprodukálhatósága eléri az öregedésről szóló fejezetben bemutatott pontosságot, a polarizációs görbék végeredményben megadják a különböző ketonok azonos körülmények között történő hidrogénezésének sebességarányait is.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a legnagyobb sebességgel hidrogéneződő metil-propil-keton és az aceton kivételével közel azonos sebességgel hidrogéneződnek a vizsgált ketonok.

A szemléleteség kedvéért a pentanon izomereket külön is bemutatjuk a 21 ábrán, annak demonstrálására, hogy a molekulaszervezet milyen különbséget okozhat. /Az ábrán bemutatott görbék esetében az alapoldat ugyancsak 1 n HClO_4 oldat volt, csupán a ketonkoncentráció fele akkora, mint a 20. áb-

rának megfelelő polarizációs görbék esetében./

A különböző ketonok elektrohidrogénezésének koncentrációfüggésével szintén foglalkoztunk. Méréseink célja ebben az esetben csupán az volt, hogy meggyőződjünk arról, van-e eltérés az acetonhoz képest. Mivel lényegében az acetonnál kapható kép más ketonok esetében is igaz, a nagyfoku hasonlóság miatt ábrák közlésétől eltekintünk.

4.1.4. A határáramban mutatkozó rendellenességek magyarázata

A határáram egyetlen reagáló komponens esetén azt jelenti, hogy az időegység alatt elreagáló molekulák száma nem függ a potenciáltól. Abban az esetben, ha a reagáló komponens többféle különböző töltésámenettel járó reakcióban vehet részt a határsebességhez tartozó határáram nagysága a termékelosztástól fog függni.

A ketonok hidrogénezésénél, mint láttuk, kétféle termék képződhet. Aceton esetében, a propán képződéséhez mólónként $4 F / z_1 = 4/$ az izopropilalkohol képződéséhez $2 F / z_2 = 2/$ töltésre van szükség. Ha n -nel jelöljük a határsebességnél az időegység alatt elreagáló mólok számát, és feltételezzük, hogy egyidejűleg propán és izopropilalkohol képződhet,

akkor a határáramra i_h /

$$i_h = F / z_1 n_1 + z_2 n_2 / \quad /4.1./$$

összefüggés lesz érvényes, ahol n_1 illetve n_2 az időegység alatt propánná, illetve izopropilalkohollá alakuló acetón móljainak a számát jelenti. Természetesen egyidejűleg a

$$n = n_1 + n_2 = \text{konstans} \quad /4.2./$$

egyenlőségnek is fenn kell állnia. A korábban elmondottakból viszont kitűnt, hogy a propán és izopropilalkohol csak bizonyos potenciáloktól kezdve keletkezhet egyidejűleg. A szokásos elektrokémiai szemléletmódra s az irodalomra támaszkodva bizton-
sággal állithatjuk, hogy az izopropilalkohol és a propán aránya a hidrogénezés termékében adott acetón koncentrációnál a potenciál függvénye: f/E ,
azaz

$$\frac{n_2}{n_1} = f(E) \quad /4.3./$$

A /4.1./ egyenlőség alapján

$$i_h = F n_1 [z_1 + z_2 f(E)] \quad /4.4./$$

továbbá

$$n_1 = \frac{n}{1 + f(E)} \quad /4.5./$$

figyelembevételével

$$i_h = \frac{Fn}{1 + f(E)} [z_1 + z_2 f(E)] \quad /4.6./$$

A /4.6./ egyenletből következik, hogy i_h -f(E) nagyságától függően - Fnz_1 és Fnz_2 között mozoghat. A két szélső eset annak felel meg, amikor csak propán, illetve csak izopropilalkohol képződik. A kísérleti tények azt bizonyítják, hogy az első eset valóban létezik, s pozitív potenciálokon elsősorban csak propán képződik. Elképzelhető tehát, hogy a határáram csökkenése kis pozitív és negatív potenciálokon az izopropilalkoholnak a termékben való megjelenésével függ össze. Tekintettel arra, hogy az izopropilalkohol sokszor a termék igen kis részét teszi csak ki, mennyiségének viszonylagosan jelentős növekedése sem eredményezi a határáram számottevő csökkenését.

Az elmondottak alapján más megvilágításba helyezni néhány, eddig öregedésnek tekintett jelenséget is. Az elektrohidrogénezésnél általában öregedésről - aktivitáscsökkenésről - beszélnek, ha egy adott potenciálon az áram időben csökken. X. de Hempt-

tinne szerint acetonelektrohidrogénezésekor [5] negatív potenciálokon hosszabb időt várakozva a 22. ábrán látható görbét kapjuk.

Az ábrán i_t a teljes áramot, i_p a propánnak, i_i az izopropilalkoholnak, i_{H_2} a hidrogénleválásnak megfelelő áramot jelenti. A szerzők szerint i_t csökkenésében az elektród aktivitásának csökkenése tükröződik, továbbá az izopropilalkohol megjelenése és részarányának növekedése a termékben ezzel az öregedéssel párhuzamos.

Az előbb kifejtettekből viszont az következik, hogy ilyenkor legfeljebb a szelektivitásban bekövetkező változásról beszélhetünk, mert az acetonelektrohidrogénezés sebessége esetén is csökkenő áramot kell kapnunk, ha az izopropilalkohol képződési sebessége nő. Ennek illusztrálására a 23. ábrán egy idealizált esetet mutatunk be, azzal a feltevéssel, hogy az izo-propanol képződésének sebessége az időben lineárisan változik. /Az egyes betűk jelentését illetően l. a 22. ábrához tartozó szövegrészt./

A 22. és 23. ábra összevetéséből világosan látható, hogy i_t csökkenése az acetonelektrohidrogénezés szempontjából korántsem jelenti az elektródkatalizátor aktivitásának csökkenését.

4.1.5. Az elektrohidrogénezés sebességének függése a keton koncentrációtól és a hidrogénion koncentrációtól.

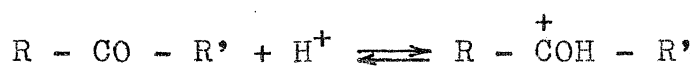
Az előző részekben bemutatott görbékéből kitűnt, hogy az oxo vegyület koncentrációjától elsősorban a tapasztalt határáram nagysága függ. Nem túlságosan nagy /1 mól/l-nél/kisebb/ koncentrációnál a határáram szakaszánál pozitívabb potenciálokon a koncentráció hatása alig észlelhető, mint ez a 16. és 17. ábrából kitűnik.

A hidrogénion koncentrációnak a különböző ketonok hidrogénezésének sebességére gyakorolt hatását a 24-30 ábrák szemléltetik. Az ábrákon bemutatott mérések általában elérik az öregedésről szóló fejezetben bemutatott pontosságot, tehát - mint már említettük - bizonyos kvantitatív következtetésekre is lehetőséget adnak. A méréseket acetone és metil-etil-keton esetében 0,05 n - 8 n HClO_4 alapoldatban végeztük azonos keton koncentrációk /45 ml alapoldatban 1 ml keton/ mellett /25., 28. ábra/. A méréseket ebben a két esetben két csoportra osztottuk, egyrészt azért, mert az ábra túl sok mérés miatt érthetetlenül zsufolt lett volna, másrészt azért - mint ahogy ez a 25. és 27. ábrából kitűnik - mert a 0,1 n - 2 n savkoncentráció tar-

tományában a p_H függés más képet mutat mintha az egész 0,05 n - 8 n $HClO_4$ tartományt tekintjük. A többi keton esetében csupán azzal a kérdéssel foglalkoztunk, hogy viselkedésük mennyiben tér el a már említett két keton viselkedésétől.

A főbb megállapítások a következők lehetnek.

1. A 24. és 26. ábra tanúsága szerint 0,1 n - 2 n $HClO_4$ esetén közel ugyanazokat a polarizációs görbéket kapjuk annak ellenére, hogy a hidrogénion koncentráció 20-szorosára változott. Ebből következik, hogy a hidrogénezés sebessége ebben a tartományban alig függ a hidrogénion koncentrációtól. Ez egyben azt is jelenti, hogy kevésbé valószínű, hogy a hidrogénezési reakcióban



előegyensúlyban képződő protonizált komplex venne részt. Abban az esetben, ha a fenti egyensúly valóban szerepet játszana a propánt eredményező reakcióban, akkor a háttáráram arányos lenne a hidrogénion koncentrációval. A 19. a és c ábráknak megfelelő kép illik a pentanonokra is, amint az jól látható a 28,29,30. ábrákból.

A metil-izopropil-ke-ton viselkedése azonban ebben az esetben is eltér a többi ketonétól, mivel a p_H függetlenség csak 0,1 - 0,5 n savkoncentrációk között tapasztalható. Amint a 3.2.3. pontban is említettük a metil-izopropil-ke-ton viselkedése más reakciómechanizmust takar. Ez nyilván a p_H függésben is mutatkozik.

Általában elmondhatjuk, hogy egyszerű alifás ketonok hidrogénezésének sebessége 0,1 n - 2 n $HClO_4$ tartományban nem arányos az oldat p_H -jával.

2. Erősen savas oldatban a fentiektől teljesen eltérő kép adódik, amit a 25. és 27. ábrára jól szemléltet. Az ábrák alapján azt lehet-
nők, hogy a ketonok hidrogénezésének sebessége egyértelmű p_H függést mutat. Tulajdonképpen már a 2 n savban kapott polarizációs görbe esetében mért határáram is kicsit nagyobb, mint 1n sav esetében, de ez az eltérés még végeredményben a mérési hibák nagyságrendjébe esik. A 2 n - 8 n $HClO_4$ oldatokban mért polarizációs görbék esetében az eltérés a 2 n - 0,1 n savban kapottakhoz képest olyan nagy, hogy csupán mérési hibák-

kal nem magyarázható. Az eltérés különösen kifejezett a 4 n - 8 n tartományban , ahol nem csak a határáram nagyságában, a görbék meredekségében is igen jelentős eltérés mutatkozik.

A pentanonok esetében az acetone és a metil-etil-ke-tonhoz hasonló részletes vizsgálatokból a mérések rendkívüli munkaigényessége miatt eltekintettünk , csupán a 0,1 n, 1 n és a 4 n HClO₄ oldatban felvett polarizációs görbével kívántuk érzékelteni a hasonló viselkedést. Ennek alapján a 28,29,30. ábrák tanúsága szerint nyugodtan állíthatjuk, hogy a pentanonok viselkedése megegyezik a két legegyszerűbb ke-ton viselkedésével.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a vizsgált alifás ke-tonok reakciósebességének p_H függése az elektrohidrogénezés körülményei között erősen savas oldatban - a metil-izopropil-ke-tonnál tapasztalható különbségektől eltekintve - teljesen egységes képet mutat a molekula nagyságától függetlenül.

4.1.6. A sebességegyenlet alakja.

Az aceton propánt eredményező elektroredukciójának sebességére X. de Hemptinne és Schunck az

$$i = k(E) \frac{\beta(E,a) c_A}{1 + \beta(E,a) c_A} \quad /4.7./$$

összefüggést írják fel [5], ahol k a sebességi állandó, β az aceton adszorpciós koefficiense, c_A az aceton koncentrációja az oldatban. A k sebességi állandót az elektródpotenciál, a β adszorpciós koefficiens mind az elektródpotenciál, mind az elektród állapotának, aktivitásának függvényének tekintik. Idézett szerzők az elektródpotenciál mérőszámaként valamely elektródra, adott esetben kalomeť elektródra vonatkoztatott potenciálértékeket használták. Az aktivitásra vonatkozóan mérőszámokat nem emlitenek. Megállapításaink szerint k és β a potenciállal ellentétes irányban változik, azaz k növekedését β csökkenése kíséri és fordítva.

Saját kísérleti eredményeink alapján megállapítható, hogy a propánt eredményező reakció sebességegyenlete

$$i = \frac{B c_A}{1 + D c_A \cdot 10^{bE_r}} \quad /4.8./$$

formában írható fel, ahol B és D adott közeg, alapoldat esetében konstans.

E_r , a relatív hidrogénpotenciál, azaz az acetontmentes alapoldatba merülő 1 atmoszférás hidrogénelektrodra vonatkoztatott elektródpotenciál. /4.8./ linearizált formára is átirható, s így könnyen ellenőrizhető, hogy a kísérleti adatok valóban megfelelnek /4.8./-nak. Először azt kell figyelembe venni, hogy E_r negatív irányba történő változásával mikor $Bc_A \cdot 10^{bE_r} \ll 1$, az áram, a sebesség határértéket ér el $/i_h/$

$$i_h = Bc_A \quad /4.9./$$

/4.9./-et /4.8./-ba visszahelyettesítve az

$$i = \frac{i_h}{1 + \frac{D}{B} i_h \cdot 10^{bE_r}} \quad /4.10./$$

összefüggéshez jutunk, amelyből átrendezve az

$$\frac{i_h}{i} - 1 = i_h \frac{D}{B} \cdot 10^{bE_r} \quad /4.11./$$

egyenlőséget kapjuk. /4.11./ logaritmizálása a

$$\lg \left(\frac{i_h}{i} - 1 \right) = \lg \frac{i_h D}{B} + bE_r \quad /4.12/$$

egyenlet eredményezi, melyben $\lg \left(\frac{i_h}{i} - 1 \right)$ már lineáris függvénye E_r -nek. A kísérletileg meghatározott i_h és i értékek segítségével meghatározott

$\lg \left(\frac{i_h}{i} - 1 \right)$ értéket az E_r függvényben ábrázolva egyenest kell kapni, ha a kiindulási /4.8./ sebességi egyenlet alapján felrajzolt pontok valóban egyenesre esnek, s így a /4.8./ sebességi egyenlet lényegében helyesnek tekinthető. Az egyenesek iránytangenséből b értéke is meghatározható, amely $\sim 1/40$ mV^{-1} -nek adódik /31. ábra/.

Miután munkánkat az acetoneon kívül a többi alifás ketonra /metil-etil-keton, 3 pentanon izomer/ is kiterjesztettük, bebizonyosodott, hogy a /4.8./ egyenlet még olyan esetben is alkalmazható, ahol a termék zöme már nem szénhidrogén, hanem a megfelelő alkohol. b értéke ezekben az esetekben is $\sim 1/40$ mV^{-1} .

A /4,8./ sebességegyenlet a későbbiekben a kinetikai egyenlet s a mechanizmus megállapításához szolgál alapként. E kérdések tárgyalása előtt azonban a folyamat kinetikájával mechanizmusával szorosán összefüggő alapvető jelenségeket kell szemügyre venni.

5. Adszorpció s jelenségek vizsgálata

A heterogén katalitikus reakciók általában fázis-határokon, a katalizátor felületén adszorbeált komponensek között lejátszódó folyamatok, illetve a reagáló komponensek közül legalább egy adszorbeált állapotban van. A komponensek adszorpció s sajátságainak felderítését, ismeretét tehát nélkülözhetetlen láncszemnek kell tekinteni egy adott reakció sajátságának feltárása során. A ketonok adszorpció-jára vonatkozóan az irodalomból nem sok adat áll rendelkezésre, ezért acetón esetében nyomjelző s technikával néhány alapvető vizsgálatot kellett elvégezni [38].

A hidrogén adszorpcióra viszont rendkívül széles körű irodalom található [45][46][47][48], s legfeljebb csak arra a kérdésre kellett választ adni, hogy acetón jelenlétében hogy alakul a hidrogén adszorpciója.

5.1. Acetón adszorpciójának vizsgálata nyomjelző s technikával.

Az adszorpció természetére, az adszorbeált acetón viselkedésére jellemző sajátságok háromféle vizsgálattal közelíthetők meg a legjobban.

- 1 az adszorpció potenciálfüggésének
- 2 az adszorpció koncentrációfüggésének és végül,
de nem utolsó sorban
- 3 az adszorbeált molekulák mozgékonyságának
vizsgálatával.

Kis acetón koncentrációnál az adszorpció potenciálfüggését a 32. ábra szemlélteti. Az adszorpció egy viszonylag szűk intervallumban /200-600 mV/ nem függ a potenciáltól. Az intervallum két oldalán be-
következő adszorpciócsökkenés nyilván a hidrogéne-
zési illetve oxidációs reakciókkal függ össze. /A
diffúziós utánpótlás sebessége kisebb mint a reak-
cióé./ Emellett tanuskodik az is, hogy az acetón
koncentrációjának változtatásával az intervallum
szélessége is változik. Nagyobb koncentráció - szé-
lesebb intervallum.

Az adszorpció másik lényeges kérdése az adszor-
beált spécies mozgékonyságával kapcsolatos. A moz-
gékonyság vizsgálatára a platinán adszorbeált jel-
zett acetón inaktív acetonnal történő cseréjének
tanulmányozása kínálkozott alkalmas módszerként.
Ezeknél a kísérleteknél az eljárás a következő volt.
200-500 mV közötti potenciálon, adott koncentráció-
ju jelzett acetón oldat esetén az adszorpció beállá-
sa után inaktív acetón hozzáadásával az oldat kon-

centrációjának legalább két nagyságrenddel történő növelésére került sor.

A kísérleti tapasztalat ilyenkor az volt, hogy a felületen adszorbeált jelzett acetontól származó aktivitás nem, illetve csak igen lassan csökken, azaz a csere nem, illetve csak igen lassan játszódik le. A potenciál negatív irányba történő változásával /200 mV-nál negatívabb potenciálok/ a jelzett acetontól a felületről leszorul. Ezt szemlélteti a 33. ábra.

A leszorítás ebben az esetben kémiai reakcióval magyarázható, tehát azzal, hogy a kemisorbeált molekula reakcióba lép, hidrogéneződik s a hidrogénezett termék már el tud távozni a felületről. Az acetontól adszorpciója a fentiek szerint irreverzibilis folyamat, s így nem meglepő, hogy olyan potenciálokra, amelyekre semmiféle reakcióval nem kell számolni, az adszorbeált mennyiség a koncentrációtól sem függ.

Az adszorpció mérésekből levonható leglényegesebb következtetés talán az, hogy a folyadék és adszorpció fázisban lévő acetontól molekulák között semmiféle egyensúly nem tételezhető fel, tehát a kinetikai megfontolásokba adszorpció előegyensúlyt, adszorpció izotermákkal kapcsolatos feltételezése-

ket nem lehet bevonni.

Az aceton adszorpciójával kapcsolatban még számos érdekes megfigyelésről lehetne számot adni, de ezek tárgyalásától, mivel az értekezésben tárgyalt alapvető kérdésekhez csak érintőlegesen csatlakoznak, célszerűnek látszik eltekinteni.

5.2. A hidrogén és acetonadszorpció kapcsolata.

Az aceton hidrogénezésének kinetikája és mechanizmusának felderítése szempontjából - mint arról már szó volt - fontos lehet annak megállapítása, hogy miként módosul a hidrogénadszorpció aceton jelenlétében.

Az előzetes várakozásokkal ellentétben elég meglepő eredmény született. A töltési görbék tanúsága szerint azokon a potenciálokon, amelyeken már nem játszódik le a hidrogénezési reakció, aceton jelenlétében a hidrogénadszorpció lényegében semmit sem változott. Ez látható a 34. ábrán.

A tiszta alapoldatban /n HClO_4 / felvett töltési görbe /1. görbe/ és 10^{-1} mól/l koncentrációban acetont tartalmazó oldat esetén felvett töltési görbe összehasonlításából a fenti megállapítás egyértelműen következik. /Az acetonhoz tartozó görbén a kettős réteg-szakasz után jelentkező lapos rész

az aceton oxidációjának tulajdonítható./

Ezek a kísérleti megfigyelések összhangban vannak - legalábbis nem mondanak ellent - egy olyan elképzelésnek, amely szerint az aceton és hidrogén adszorpciója egymástól függetlennek tekinthető. Ez a függetlenség például úgy képzelhető el, hogy más más aktivhely fajtán adszorbeálódik egyik is, másik is.

5.3. Anionadszorpció hatása.

Az anionadszorpciónak a hidrogénezésre illetve elektrohidrogénezésre gyakorolt esetleges hatásának vizsgálatát, illetve e kérdés tárgyalását az teszi szükségessé, hogy olyan megállapításokkal találkoztunk az irodalomban [5] [6], hogy Cl^- ionok jelenlétében a hidrogénezési reakció egyáltalán nem játszódik le. Ezt a hatást az anionadszorpciónak tulajdonítják.

HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 alapoldatok esetén az anionok specifikus hatása alig, vagy egyáltalán nem tükröződik a hidrogénezés kinetikai sajátságaiban. Jóllehet a Cl^- -ionok specifikus adszorpciója az említett anionoknál lényegesen erősebb, ez még nem indokolna olyan hatást, amelynek eredménye a hidrogénezési folyamat teljes megszűnése volna.

Ezenkívül a Cl^- -ionok savas közegben platina felületen bekövetkező adszorpciójának potenciálfüggésére - nyomjelzős technikával végzett mérések alapján [49] - a 35. ábrán látható görbe a jellemző. A görbéből kitűnik, hogy azokon a potenciálokon /100-150 mV-nál negatívabb potenciálok/, amelyeken a hidrogénezési folyamat lejátszódik, a Cl^- -ionok adszorpciója még egészen jelentéktelen. A HSO_4^- és H_2PO_4^- [50] ionok adszorpciójára is ugyanez vonatkozik, illetve ezeknél az ionoknál még gyengébb is az adszorpció /36. és 37. ábra/. A ClO_4^- ionok adszorpciójára vonatkozóan mérés nem történt, de a többi ion adszorpciójának vizsgálatára n HClO_4 alapoldatban került sor. Ilyen körülmények között a kis koncentrációban jelenlevő egyéb ionok adszorpciója észlelhető volt, így biztonsággal állítható, hogy a HClO_4 ionok még a HSO_4^- és a H_2PO_4^- ionoknál is gyengébben adszorbeálódnak. Az elmondottak alapján nehéz volna magyarázatot adni a HCl gátló hatására.

Valóban n HCl alapoldatban végzett elektrohidrogénezési vizsgálatokkal kísérleti úton kellett a korábbi állítások helytelenségét bebizonyítani. A 38. ábrán 0,15 mól/l acetonskoncentrációnál n HCl alapoldat esetén felvett elektrohidrogénezési görbe látható. Mint a 17. és a 38. ábra összehasonli-

tásából kiderül számottevő különbség a sósavban és a perklórsavban végzett mérések között nincs. A potenciál függés jellege, a sebesség nagyságrendje lényegében azonos.

6. A szénhidrogént eredményező folyamat mechanizmusáról.

Az előző fejezetekben elmondottak alapján kísérletet lehet tenni először a szénhidrogént eredményező folyamatok mechanizmusának megfogalmazására.

Ehhez a következő lényeges megállapításokat kell figyelembe vennünk.

1. A nyomjelzős technikával végzett mérések alapján az adszorpciós lépést gyakorlatilag irreverzibilisnek kell tekinteni. A potenciál negatív irányában történő változtatásakor határáram szakasz alakul ki. Ez a határáram nem lehet diffúziós határáram.

2. Az adszorpciót több elemi lépésből álló összetett folyamat követi, melyre az elektrohidrogénezési folyamatokra általánosan érvényes összefüggések szem előtt tartásával [41][42] a

$$i = k_R \theta \cdot 10^{-bE} \quad /6.1./$$

egyenlet írható fel, ahol E az "abszolút" potenciál, θ arra az adszorbeált köztitermékre vonatkoztatott

boritottság, mely sebességmeghatározó módon vesz részt a felületen lejátszódó reakcióban.

Természetesen a többi köztitermékre vonatkozóan is van valamilyen boritottság, s ezenkívül a nyomjelzős mérésekből megállapítható, hogy a felület egy részén az adszorpció olyan erős, hogy a hidrogénezési reakció során sem távozik az így megkötött molekula a felületről. Mindezekre a boritottság összegét θ' -vel jelölve, stacionárius esetben a

$$i = k_R \theta \cdot 10^{-bE} = k_a c_A (1 - \theta' - \theta) \quad /6.2./$$

összefüggés írható fel, melyből a

$$\theta = \frac{k_a c_A (1 - \theta') - i}{k_a c_A}$$

helyettesítéssel a következő egyenlet írható fel:

$$i = \frac{k_a c_A (1 - \theta') k_R \cdot 10^{-bE}}{k_R \cdot 10^{-bE} + k_a c_A} \quad . \quad /6.3./$$

A /6.3./ egyenlet mind a /4.7./, mind a /4.10./ egyenlettel egyenértékű. A /6.3./ egyenlet átrendezéssel a következő formában, azaz a /4.7./ egyenlettel hasonló alakban is felírható:

$$i = k_R (1 - \theta') \cdot 10^{-bE} \frac{\frac{k_a}{k_R} \cdot 10^{bE} c_A}{1 + \frac{k_a}{k_R} \cdot 10^{bE} c_A} \quad /6.4./$$

A /4.7./ és /6.4./ egyenletek összevetéséből, /ha $(1 - \theta') \approx 1$, vagy konstans/

$$k(E) = k_R (1 - \theta') \cdot 10^{-bE} \quad /6.5./$$
$$\beta(E, a) = \frac{k_a}{k_R} \cdot 10^{bE} \quad .$$

A $k(E) \cdot \beta(E, a)$ szorzat, /6.5./ figyelembevételével, független a potenciáltól s ez összhangban van azzal a kvalitatív megállapítással, hogy k és β ellentétesen változnak a potenciállal.

A /4.10./ egyenlettel való azonosság a megfelelő szorzások elvégzése után látható be. Ekkor

$$B = k_a (1 - \theta')$$
$$D = \frac{k_a}{k_R} \cdot 10^{bE_H} \quad /6.6./$$

ahol E_H a referencia hidrogénelektrod potenciálja.

Az elmondottakból megállapítható, hogy a /6.3./ egyenlettel megadott kinetikai összefüggés nemcsak

a /4.10/, hanem az X. de Hemptinne-tól származó /4.7./ sebességegyenletet is kielégíti. Ennek az eredménynek általános jelentősége is van, ugyanis egy konkrét példa kapcsán sikerült bebizonyítani, hogy a hidrogénezéseknél elég gyakran tapasztalható, a /4.7./ egyenlethez hasonló alaku sebességegyenletek létezése még korántsem jelenti azt, hogy a reakciót megelőző adszorpciós folyamat előgyensúlyként kezelhető.

X. de Hemptinne és munkatársai véleménye szerint ugyanis a vizsgált esetekben a /4.7./ egyenlet azért érvényes, mert a reakció során acetone nézve adszorpciós egyensúly alakul ki az elektród felületén, s ez az adszorpciós egyensúly Langmuir típusú izotermával írható le, azaz az acetone vonatkoztatott borítotttságra a

$$\theta = \frac{\beta(E, a) c_A}{1 + \beta(E, a) c_A} \quad /6.7./$$

összefüggés érvényes.

A hidrogénezési sebességre

$$i = k(E) \theta \quad /6.8./$$

egyenletet tekintik érvényesnek, s így /6.8./-ba /6.7./ behelyettesítésével a /4.7./ egyenlethez lehet jutni.

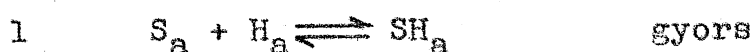
Nyomjelzős technikával végzett mérésekből viszont az adódik, hogy a /6.7./ egyenlet nem lehet érvényes különösen olyan koncentrációknál és potenciáloknál, melyeknél a hidrogénezési reakció már számottevő sebességgel lejátszódik. Először, ha fel is tételezzük, hogy az acetone nézve adszorpciós egyensúly alakul ki a kormozott platina felületén, nagyon kétséges, hogy azt egyszerű Langmuir izotermával le lehessen írni, ugyanis kormozott platinaelektrodon különböző szerves anyagokkal végzett adszorpciós vizsgálatok azt tanúsítják, hogy a Langmuir izoterma ezekben az esetekben nem alkalmazható [51].

Másrészről - mint erről szó volt - kiderült, hogy az acetone adszorpciója igen erős, deszorpciósebessége kicsi, s így számottevő reakciósebességek esetén adszorpciós előegyensúly nem alakulhat ki.

Az elektródon lejátszódó potenciálfüggő folyamatra jellemző b állandóra - mint erről már szó volt - $\sim \frac{1}{40} \text{ mV}^{-1}$ érték adódott a kísérleti eredményekből. Meg kell jegyezni, hogy a /4.12/ összefüggés egészen kis áramoknál már nem érvényes, s így a további gondolatmenet szigorúan csak arra a tartományra vonatkozhat, melyre az /4.12./ egyenlet érvényes. Kis áramoknál /130-140 mV-nál pozitívabb potenciálokon/ egyrészt nagy mérési bizonytalanság, más-részt 200

mV felett már oxidációs folyamatok kerülnek előtérbe. A propánt eredményező reakció nyilván több elemi lépésből áll. Az eddigi megfigyelések alapján legfeljebb azt lehet valószínűsíteni, hogy milyen elemi lépések játszhatnak szerepet a reakcióban.

Az alábbiakban kimutatható, hogy



kezdeti elemi lépésekből álló folyamatok feltételezése esetén a kísérleti megfigyelésekkel összhangba hozható kinetikai összefüggésekhez lehet jutni. S_a -val az adszorbeált acetont, SH_a és X-el a közti termékeket jelöljük. A további, végül propánt eredményező lépéseket gyorsnak tekintjük. 1 egyenletből, ha előgyensúlyt tételezünk fel

$$[SH_a] = K \cdot [S_a][H_a] \quad /6.9./$$

Ekkor a 2. egyenletre a

$$k_3 K [S_a][H_a][H^+] \exp \left[- (1 - \alpha) \frac{F}{RT} E \right] = i \quad /6.10./$$

összefüggés írható fel.

Adszorbeált hidrogén aktivitását az ugyanolyan

p_{H} -ju oldatba merülő hidrogénelektrodra vonatkoztatva, 1 atm nyomásu hidrogén aktivitását nem tekintve,

$$[\text{H}_a] = \exp \left[- (E - E_{\text{H}_2}) \frac{F}{RT} \right] = \exp \left[- \frac{F}{RT} E_r \right] \quad /6.11./$$

továbbá a hidrogénaktivitásra a fenti feltételek esetén

$$[\text{H}^+] = \exp \frac{F}{RT} E_{\text{H}_2} \quad /6.12/$$

összefüggést helyettesítve be

$$i = k_3 K [\text{S}_a] [\text{H}^+]^\alpha \exp \left[- \frac{(2-\alpha)F}{RT} E_r \right] \quad /6.13./$$

összefüggéshez jutunk. $\alpha = 0,5$ feltevés, valamint a tizes alapra való áttérés esetén $\frac{1}{b} = \sim 40$ mV-ot kapunk. Ugyanakkor k_R -re

$$k_R = k_3 K [\text{H}^+]^\alpha \quad /6.14./$$

adódik, tehát a sebességegyenlet a következő alakot ölti:

$$i = k_R [\text{S}_a] 10^{-bE_r} \quad /6.15./$$

A /6.14./ és /6.15./ összevetéséből és logaritmusra

való áttérés után a következő összefüggéshez jutunk:

$$\lg i = K_1 + \alpha \lg [H^+] - bE \quad /6.16./$$

ahol $K_1 = \lg [S_a] + \lg k_3 + \lg K$.

A /6.16./ egyenletből következik, hogy konstans ketonkoncentráció mellett a $\log i - E$ görbék a hidrogénion koncentráció változásával egymással párhuzamosan $\alpha \lg [H^+]$ távolságra futnak. A 24., 26., 28., 29., 30. ábrákon ez a feltétel lényegében teljesül.

A határáramot $k_R [S_a] 10^{-bE} \gg K_a c_A$ feltétel teljesülése esetén érjük el. Nagyobb hidrogénion koncentrációnál nagyobb pozitív potenciálon érjük el a határáramot. A 24, 26, 28, 29, 30. ábrákon bemutatott mérések lényegében ennek a feltételnek is eleget tesznek.

A mérési hibák a várt jelenségeket nyilvánvalóan eltorzítják. Ez a magyarázata annak, hogy a 0,1 n - 2 n $HClO_4$ oldatban /24. és 26. ábra/ felvett polarizációs görbék esetén a jelenségek nem olyan kifejezettek, mint azt a levezetés alapján várhatnók.

A 24, 26, 28, 30 ábra alapján nyugodtan állithatjuk, hogy a /6.16./ egyenlettől eltérő p_H függés 0,1 n - 2 n savkoncentráció tartományában nincs,

ami másszóval azt bizonyítja, hogy a protonált komplex a reakcióban nem játszik szerepet.

A protonált komplex szerepén kívül foglalkozni kell még a ketonok savak és bázisok által katalizált enolizációjának szerepével is, mivel feltételezhető, hogy a keto forma helyett az enol forma lép reakcióba a platinán adszorbeált hidrogénnel. Ez azt jelentené, hogy a reakció kezdeti lépése egy szén-szén kettős kötés telítése, és a szénhidrogén a további lépésekben alakul ki.

A szén-szén kettős kötés telítésének sebességmeghatározó volta könnyen kizárható.

Amint Nagy Ferenc és munkatársai bebizonyították a szén-szén kettős kötés hidrogénezése gyökös mechanizmus szerint megy végbe [42], másszóval az adszorbeált hidrogénatomok reagálnak az adszorbeált szubsztráttal. Ez általában két lépésben megy végbe és a polarizációs görbék iránytangense ebben az esetben $\frac{1}{60} \text{ mV}^{-1}$. Amint később látni fogjuk / 9.2. pont / a hidrogénezés sebességének p_{H} függése is más képet mutat mint amit a ketonoknál kaptunk.

Az enol forma részvétele ellen szól még az is, hogy a reakció sebessége nem arányos a sav / katalizátor / koncentrációjával, továbbá, hogy a keto-enol átalakulás viszonylag kis sebességgel megy végbe, tehát nem lehet a redukciót megelőző homogén egyensúly [5] [54].

7. Az alkoholt eredményező folyamat
mechanizmusáról.

A 6. pontban a szénhidrogént eredményező folyamat mechanizmusára levezetett összefüggések szigorúan véve csak az acetone alkalmazhatók, mivel csak az acetone esetében sikerült bebizonyítani, hogy a határáramot megelőző potenciálokon kizárólag szénhidrogén a reakcióban keletkező termék. A többi ketone esetében a szénhidrogént eredményező reakció mellett olyan folyamatokkal is kell számolni, amelyek eredménye a megfelelő szekunder alkohol.

A mért áram alkoholképződés esetén, a szénhidrogénképződés és az alkoholképződés sebességének összegéből tevődik ki:

$$i_0 = i_{\text{CH}} + i_{\text{COH}} \quad /7.1./$$

ahol i_{CH} a szénhidrogénképződés, i_{COH} pedig az alkoholképződés sebességét fejezi ki.

A /7.1./ egyenlet azt fejezi ki, hogy az alkohol és a szénhidrogén szimultán reakcióban keletkezik, tehát az alkohol - mint már említettük - nem közti-terméke a szénhidrogénképződésnek.

Mindkét folyamatra az elektróhidrogénezésre ál-

talánosan érvényes összefüggések szem előtt tartásával a sebességegyenletek külön külön felírhatók:

$$i_{\text{CH}} = k_{R_1} [S_a] 10^{-b_1 E_r} \quad /6.15./$$

$$i_{\text{COH}} = k_{R_2} \Theta 10^{-b_2 E_r} \quad /7.2./$$

ahol Θ arra a köztitermékre vonatkozó boritottság, amely sebességmeghatározó módon vesz részt az alkohol képződésében.

Párhuzamos elektródfolyamatok esetén mindig az a folyamat dominál, amelynek a sebessége az adott potenciálon nagyobb, ez pedig az iránytangensek $/b_1; b_2/$ a boritottságok vagy koncentrációk $/S_a ; \Theta/$ arányának függvénye. Ha az egyik folyamat elhanyagolható a másikhoz képest, akkor a kisebb sebességű folyamat csak akkora változást hozhat létre a $\log i - E$ görbe mentében, amely nem nő túl a kísérleti hibák nagyságán. Ha a két sebesség összemérhető, akkor a Tafel egyenlet nem érvényes, mivel a kapott görbe két exponenciális összege.

A megvizsgált ketonok esetében összemérhető sebességgel a metil-etil-keton hidrogénezésekor képződik alkohol és szénhidrogén.

Ennek ellenére a polarizációs görbék menetében nem mutatkozik jelentős eltérés, sem az acetonhoz, sem pedig a pentanonokhoz képest. Az iránytangensek is közel ugyanazok, függetlenül a keton minőségétől. /31. ábra/.

Ebből az következik, hogy a sebességmeghatározó lépést egy olyan köztitermék kialakulásában kell keresni, amely egyrésztől alkoholt, másrésztől szénhidrogént eredményezhet.

Ezzel magyarázható, hogy a polarizációs görbékben nem tükröződik a különböző ketonok hidrogénezésének mechanizmusában mutatkozó eltérés, amely, ha másban nem, de a részlépések sebességének arányában biztosan jelentősen eltér, amit a termékösszetétel változása bizonyít.

8. Ketonok hidrogénezése erősen savas közegben.

Amint a 7. pontban bebizonyítottuk a $0,1n - 2n$ $HClO_4$ -nak megfelelő p_H tartományban a sebességmeghatározó lépés olyan közti termék kialakulásához vezet, amely a keton minőségétől függően szénhidrogént vagy szekunder alkoholt eredményezhet.

Ez a közti termék, amelynek összegképlete a szekunder alkohol összegképletével egyezik meg vagy deszorbeálódik szekunder alkoholt eredményezve vagy

pedig szénhidrogénig továbbhidrogéneződik. A felületi komplexum kialakulásához legfeljebb két lépés szükséges. A $0,1n - 2n \text{ HClO}_4$ savkoncentrációnak megfelelő tartományban a 6. pontban foglalt mechanizmus mutatkozott elfogathatónak, mivel a belőle levezethető polarizációs görbe iránytangense a mért értékekhez hasonló $\sim \frac{1}{40} \text{ mV}^{-1}$.

A sav koncentrációjának növelésével a 25. 27. illetve a 28. és 30. ábra tanúsága szerint megváltozik a határáram nagysága és a polarizációs görbék iránytangense.

A nagyobb határáram arról tanuskodik, hogy ilyen körülmények között a ketonok adszorpciója kedvezőbbé vált.

Erősen savas közegben a 25. és 27. ábra tanúsága szerint a polarizációs görbék iránytangense $\sim \frac{1}{25} \text{ mV}^{-1}$, ami igen jelentős eltérés az $1n$ oldatban mérhető $\sim \frac{1}{40} \text{ mV}^{-1}$ -hoz képest.

A ketonok minőségéből adódó különbségek lényegében ugyanazok mint $1n$ oldatban. Ebből egyrészt az következik, hogy a termékösszetétel sem térhet el jelentősen attól mint $1n$ oldatban a különböző ketonok esetében kaptunk, másrészt pedig az, hogy a reakció mechanizmusában a sebességhatározó lépés ebben az esetben is egy olyan közti termék kialakulása, amelyből alkohol vagy szénhidrogén keletke-

zik. Erre itt is a legjobb bizonyíték a különböző ketonok azonos körülmények között igen hasonló polarizációs görbéi.

Ha mind hidrogénionokkal mind pedig adszorbeált hidrogénatomokkal feltételezünk felületi reakciót akkor - eltekintve a transzportfolyamatoktól és az adszorpciótól - a fenti termék kialakulása hat lehetséges mechanizmus eredményeképpen jöhet létre, azonban egyik mechanizmus sem eredményez ilyen kis $\sim \frac{1}{25} \text{ mV}^{-1}$ iránytangensst. Ebből világosan látható, hogy az iránytangens megváltozása nem a mechanizmus megváltozásával függ össze.

A fentiekből az következik, hogy a megváltozott iránytangens ellenére e 6. pontban foglalt mechanizmusnak továbbra is érvényesnek kell lennie, azonban valószínű, hogy a nagy hidrogénion aktivitás miatt a felületen lejátszódó elemi lépések sebességarányai oly mértékben megváltoznak, hogy már nem a töltésátlépés az egyértelműen lassu lépés, és ez a polarizációs görbék iránytangensének a megváltozását okozza.

A meglévő kísérleti adatok ahhoz már nem elégségesek, hogy az előzőekben ismerttetett következtetéseken túlmenően az egyszerű alifás ketonok erősen savas közegben végbemenő hidrogénezésének folyamatait teljes részletességgel felderítsük.

9. Ketonok lugos közegben történő hidrogénezésének vizsgálata.

Mielőtt a kísérleti eredmények ismertetésére térnénk meg kell jegyezni, hogy a megvizsgált ketonok /aceton butanon, pentanon izomerek/ viselkedésében nem mutatkozott semilyen eltérés, ennek következtében elég egy keton példájában bemutatni a kapott eredményeket. Munkánkban modellként az acetont választottuk. Vizsgálataink során az előzőekben ismertetett katalitikus gázvolumetriás vizsgálatokon /2.2./ kívül - melynek eredménye szerint a reakcióban csupán a megfelelő szekunder alkohol képződik - foglalkoztunk a hidrogénezés sebességének a ketonkoncentrációtól és a hidrogénionkoncentrációtól való függésével is abból a célból, hogy megállapítsuk a felületi reakció mechanizmusát és kinetikáját.

9.1. A hidrogénezés sebességének függése a ketonkoncentrációtól.

Vizsgálataink során először a hidrogénezés sebességének a ketonkoncentrációtól való függésével foglalkoztunk. A 39. ábrán a különböző acetonkoncentrációk mellett meghatározott polarizációs görbéket tüntettük fel. /Összehasonlítás céljából

feltüntettük az ugyanolyan körülmények között mért hidrogénleválási görbét is./ Az ábrából látható, hogy kis ketonkoncentrációk mellett a kapott áram jórészt a hidrogénleválásból adódik, tehát a ketonok lugos közegben igen kis sebességgel hidrogénezhetők. Ez megmagyarázza, hogy miért uralkodott hosszú időn át az a vélemény, hogy a ketonok lugos közegben vizes oldatban platinafémeken nem hidrogénezhetők.

Mivel a 0 mV környezetében az áram jelentős része a hidrogénleválásból adódik, a 39. ábrán bemutatott polarizációs görbék két párhuzamos elektródfolyamat eredményeképpen jöttek létre. Mint ismeretes, szimultán elektródreakciók esetében mindig az a folyamat nyomja rá bélyegét a bruttó folyamat kinetikájára, amelynek a sebessége a nagyobb. Ebben az esetben ez azt jelenti, hogy ~ 10 mV-ig hidrogénezés, majd utána a hidrogénleválás a jelentősebb.

Az előzőekben elmondottak miatt a jobb áttekinthetőség kedvéért a 40. ábrán ábrázoltuk 39. ábrán bemutatott polarizációs görbéket, levonva a hidrogén fejlesztésre fordított áramot. /A levonás magában foglalja azt a feltételezést, hogy az acetont mentes oldatban felvett hidrogénleválási görbe acetont jelenlétében is érvényes. /A 40. ábra ta-

nusága szerint a reakció sebessége függ a keton koncentrációtól, bár azzal nem egyszerűen arányos, mivel a 4-szeres koncentrációnövekedés közelítőleg 3-szoros sebességnövekedést okoz a polarizációs görbék iránytangense $\sim \frac{1}{60}$ mV.

A lugos közegben kapott rendkívül kis reakciósebesség a savas közegben végzett vizsgálatok után a fentiekben túlmenően is rendkívül meglepő volt, és mindjárt a vizsgálatok elején utalt arra, hogy a hidrogénezés mechanizmusa ebben az esetben alapvetően eltér attól a reakciómechanizmustól ami, a savas közegben létezik, még abban az esetben is, amikor a termék zöme alkohol és nem szénhidrogén.

Ez ajelenség a fentiekben kívül alátámasztotta a savas közegben végbemenő hidrogénezés esetében a hidrogénionok speciális szerepéről alkotott elképzelést is.

9.2. A hidrogénezés sebességének függése a hidrogénion koncentrációtól.

Mivel a 39. és 40. ábrán bemutatott vizsgálatok nem elegendőek a reakció mechanizmusának megállapításához, ezért ebben az esetben is elvégeztük a reakciósebesség p_H - függésének vizsgálatát, amelyet a 41. ábrán mutatunk be. /Az ábrán a kü-

lönböző lugkoncentrációkhoz tartozó polarizációs görbék a könnyebb áttekinthetőség kedvéért 20 mV-al el vannak tolvva./

Mint az ábrából látható

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p_H} \right)_{C_k E_r} = 0 \quad 8.1.$$

ahol C_k a ketonkoncentrációt, E_r a relativ hidrogénpotenciált jelenti.

A 8.1. egyenlet által leirt feltétel teljesülése egyértelműen arra mutat, hogy a sebességmeghatározó lépés egy olyan elemi lépés, amelyben az adszorbeált szubsztrátum vagy köztitermék egy adszorbeált hidrogénatommal reagál.

9.3. Egyszerű alifás ketonok hidrogénezésének mechanizmusa lúgos közegben.

Amint az előzőekben is megállapítottuk az egyszerű alifás ketonok hidrogénezése lúgos közegben sokkal egységesebb és egyszerűbb képet mutat mint savas közegben. A termék csupán a megfelelő szekunder alkohol. A reakció sebessége függ a ketonkoncentrációtól de független a közeg p_H -jától a 8.1. egyenletnek megfelelően. A polarizációs görbék iránytangense pedig $\sim \frac{1}{60}$ mV. Mindezek a kísér-

leti eredmények arra mutatnak, hogy - amint már említettük - a sebességmeghatározó lépés egy gyökös felületi reakció.

A kérdés a továbbiakban csupán az hogy a lehetséges két hidrogén atomot hány lépésben veszi fel a keton molekula, és melyik a sebességmeghatározó lépés. Az $\sim \frac{1}{60}$ mV iránytangens - amint előző munkánkban bebizonyítottuk - arra mutat, hogy gyökös reakció esetén a sebességmeghatározó lépés egy olyan felületi reakció, amely egyetlen hidrogén atom felvételével jár. Ez két reakció lépést jelent, azaz a reakció mechanizmusa:



A fenti két lépésből csak az egyik a sebességmeghatározó, azonban arra vonatkozóan, hogy melyik, nem végeztünk semilyen vizsgálatot.

A fenti mechanizmus figyelembevételével a reakció sebességére a következő sebesség egyenlet vezethető le:

$$i = k [S]^{-1} e^{-\frac{F}{RT} E_r}$$

ahol $[S]$ annak az adszorbeált közti terméknek a felületi koncentrációja, amely sebességmeg-

határozó módon vesz részt a felületi reakcióban. E_p a relatív hidrogénpotenciál, azaz a katalizátor elektród potenciálja az ugyanolyan p_H -ju oldatba merülő hidrogénelektrodhoz képest.

Végül a 42. ábrán összehasonlítás végett közel azonos ketonkoncentrációk mellett ln KOH oldatban különböző ketonokkal felvett polarizációs görbéket ábrázoltuk. Az ábra szintén jól demonstrálja a különféle ketonok hasonló viselkedését, mivel a reakció sebességek teljesen függetlenek a molekula fajtájától.

Irodalom

1. M.E. Manzselej i A.F. Solin: Zs. Fiz. Him., 37,
1825. /1963/.
2. D.V. Szokolszkij: Gidrirovanyie v rasztvorach.
Izd. Akad. Nauk. Kazach SzSzR Alma Ata 1962.
3. A.P. Tomilov, Sz.G. Majranovszkij, M.Ja. Fiosin,
V.A. Szmirnov: Elektrohimiya organyicseszkih
szoegyinyenyij Himija, Leningrád 1968. V.G.
Homjakov, A.P. Tomilov: Zs. Prikl. Himii
36, 373. /1962/.
4. M.J. Allen: Organic electrode processes, Reinhold
1958 New York.
5. X.de Hemptinne, K. Schunck: Trans. Faraday Soc.
65, 591. /1969/.
6. X.de Hemptinne, K. Schunck: Ann. Soc. Sci. Bruxelles
80, 289. /1966/.
7. X.de Hemptinne, J.C. Jungers: Z. phys. Chem. N.F.
15, 137. /1958/. X.de Hemptinne: Mém. Cl.
Sci. Acad. R. Belg., N^o 1726, 1961.
8. A. Farkas, L. Farkas: J. Am. Chem. Soc. 61, 1336.
/1939/.
9. Masao Koizumi: Sc. Pap. I.P.C.R. 37, 414. /1960/.
10. Yoshihise Kaneko et. al: Shokubai 8, 138. /1966/.
11. P. Zuman: The Elucidation of Organic Electrode
Processes Academic Press, New York, London
1969.

12. P. Zuman: Coll. Czech. Chem. Comm. 33, 2548. /1968/.
13. P. Salomaa, H. Keisala: Acta Chem. Scand. 20,
902. /1966/.
14. H.J. Campbell, J.T. Edward: Can. J. Chem. 38,
2109 /1960/.
15. S. Nagakura, A. Minegishi, K. Stanfield: J. Am. Chem.
Soc. 79, 1033. /1957/.
16. P. Zuman, D. Barnes, A. Rývolová-Kejharová: Disc.
Faraday Soc. 45, 202. /1968/.
17. H. van Bekkum, A.D.G. Kieboom, K.J.G. van Putte:
RECUEIL 88, 52. /1969/.
18. V.G. Homjakov i A.P. Tomilov: Zs. Prikl. Himii
36, 378. /1962/.
19. A.P. Tomilov, M.I. Kalatina: Zs. Prikl. Himii 38,
1574. /1965/.
20. A.P. Tomilov, L.A. Ignatyeva: Zs. Prikl. Himii.
38, 2715. /1965/.
21. A.P. Tomilov, B.L. Kljuev: Elektrohimiija 3, 1168.
/1967/.
22. M.J. Allen: Proceedings of the Sixth Meeting of
C.I.T.C.E. 481. Butterworths London 1955.
23. V.A. Szmírnov, M.G. Szmírnova, L.A. Demcsuk, D.P.
Szemcsenko: Kataliticeszkie reakcii v
zsidkoj faze. 314, Akad. Nauk Kaz. Sz.Sz.R.
Alma-Ata 1963.

24. K.J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag 1961.
25. G. Horányi, J. Solt and F. Nagy: J. Electroanal. Chem. 31, 87 /1971/.
26. J. Solt, G. Horányi and F. Nagy: Acta Chim. /Budapest/ 63, 385. /1970/.
27. G. Horányi, E.M. Rizmayer and F. Nagy: Acta Chim. /Budapest/ 69, 35. /1971/.
28. Erdey-Gruz Tibor, Proszk János: Fizikai-Kémiai Praktikum 299, Bpest, 1962.
29. Erdey-Gruz T., Zimmer K.: Magyar Kém. Foly. 62, 302. /1956/.
30. F. Nagy and G. Horányi: Acta Chim. /Budapest/ 49, 243. /1966/.
31. B.I. Podlovcsenko: Elektrohimiija 1, 101. /1965/.
32. W.M. Clark: Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems. 505. 1. 1960. Baltimore.
33. H. Adkins et. al: J. Am. Chem. Soc. 71, 3622 /1949/.
34. N.A. Lange: Handbook of Chemistry, X. Ed. 1967.
35. J.H. Perry: Chemical Engineer' s Handbook, IV. Ed. 1963.
36. Piersma, B.I., Gileadi, E.: Modern Aspects of Electro-Chemistry Ed. by J. O'M. Bockris Vol. 4, 47. Plenum Press London, 1966.
37. Conway, B.E.: Rev. Pure and Appl. Chem. 18, 105 /1968/.

38. Horányi Gy., Solt J., Szabó S. és Nagy F.: Magy. Kém. Folyóirat 76, 333. /1970/.
39. Solt J., Szabó S., Horányi Gy. és Nagy F.: Magy. Kém. Folyóirat 77, 17. /1971/.
40. G. Horányi, S. Szabó, J. Solt and F. Nagy: Acta Chim. /Budapest/ 68, 205. /1971/.
41. F. Nagy, I. Telcs und G. Horányi: Acta Chim. /Budapest/ 37, 295. /1963/.
42. F. Nagy: MTA Kém. Oszt. Közl. 25, 321. /1966/.
43. Vértes Gy. és Nagy F.: Magy. Kém. Folyóirat 72, 526. /1966/.
44. Telcs I. és Jáky M.: Magy. Kém. Folyóirat 73, 128. /1967/.
45. I. Telcs, M. Jáky: Acta Chim. /Budapest/ 58, 275. /1968/.
46. I. Telcs: Acta Chim. /Budapest/ 59, 263. /1969/.
47. I. Telcs and M. Jáky: Acta Chim /Budapest/ 59, 271. /1969/.
48. M. Breiter: J. Phys. Chem. 68, 2249. /1964/.
49. G. Horányi, J. Solt and F. Nagy: Acta Chim. /Budapest/ 68, 29. /1971/.
50. G. Horányi, E.M. Rizmayer and F. Nagy: Acta Chim. /Budapest/ 68, 339. /1971/.
51. G. Horányi, J. Solt and F. Nagy: Acta Chim. /Budapest/ 68, 39. /1971/.

52. T. Sekine, A. Yamyra and Kiichiro Sugino: J. Electrochem. Soc. 112, 439. /1965/.
53. O.R. Brown and K. Lister: Discs. Faraday Soc. 45, 106-115. /1968/.
54. A.A. Bothner-By and C. Sun: J. Org. Chem. 32, 492. /1966/.