

5. ábra

A fluoreszcein hatása az emittált fény intenzitására.  $[L_1] = 4 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>,  $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-1}$  mol l<sup>-1</sup>,  $[O_2] = 4,2 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>,  $[H_2O] = 2$  tf.-%

hasznosítási tényező növekedése max. 50%-ot tett ki. Másrészt, a csökkentő hatás megegyezik Weber<sup>13</sup> vizsgálatainak eredményével, mely szerint a fenolos vegyületek rendszerint csökkentik a luminol kemilumineszcenciájának intenzitását.

Megállapítható, hogy a reakció gázelegyek oxigéntartalmának meghatározására alkalmas; a vizsgált rendszer erre kb. 1–80 tf.-% intervallumban ad lehetőséget mintegy 2% hibával. A meghatározáshoz kalibrációs görbe felvétele szükséges. Mivel a reagens a mérés során fogy, folyamatos meghatározáshoz a luminololdatot olyan sebességgel kell a cellán átfolyatni, hogy az oldódási egyensúly minden pillanatban beálljon és a folyadékáramlás a reakcióban elhasználdott luminolt pótolja.

Gyakran felhasználják a reakciót a kemilumineszcencia jelenségének bemutatására<sup>14</sup>. Tapasztalataink szerint a leghatásosabb, ha luminol alkálikus DMSO-os oldatán felváltva N<sub>2</sub>- és O<sub>2</sub>-gázt vezetünk keresztül. Ekkor egy sötét periódust felvillanásszerű fénykibocsátás követ, amely nagy előadótermekben is kiválóan látható. Mindez jól

demonstrálja, hogy a hidegfény-emisszió kémiai reakció, a luminol molekuláris oxigénnel történő oxidációjának következménye.

### Összefoglalás

Az eredmények bizonyítják, hogy a luminolnak DMSO–etanolos közegben molekuláris oxigénnel történő oxidációja egy oxigéntartalmú intermedier reverzibilis képződésén keresztül megy végbe. Meghatároztuk ennek a vegyületnek a stabilitási állandóját. Megvizsgáltuk különböző paraméterek hatását a reakció sebességére, és összefüggést állapítottunk meg az emittált fény intenzitása és a reaktánsok koncentrációja között. 2 tf.-% vizet tartalmazó DMSO-ban a fluoreszcein jelentős mértékben csökkenti a fénykibocsátás mértékét.

Új eljárást javasolunk gázelegyek oxigénkoncentrációjának meghatározására és a hidegfény-emisszió kísérleti bemutatására.

### The mechanism of the interaction of luminol and molecular oxygen. M. Beck and F. Joó

The results prove that the alkaline oxidation of luminol by molecular oxygen in DMSO–ethanol solutions takes place through the reversible formation of an oxygen-containing intermediate. The stability constant of this compound has been determined. The effects of different parameters were investigated, and a quantitative relationship has been established between the intensity of the emitted light and the concentrations of reactants.

In DMSO containing 2 vol.-% of water, fluorescein significantly quenched the light output.

New methods for determining oxygen concentrations in gases and for demonstrating cold light emission are suggested.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1971. VI. 22.

<sup>13</sup> K. Weber: Ber., 75. B 565. 1942.

<sup>14</sup> E. H. White: J. Chem. Ed., 34. 275. 1957.

## Az oxigéntúlfeszültség függése a víz aktivitásától, IV.\*

A víz aktivitásának változtatása nemelektrolit által perklórsavoldatban

ERDEY-GRÚZ TIBOR, GALLYAS MIKLÓS és SZETÉY ZOLTÁNNÉ

Az elektrolitikus oxigénfejlődés túlfeszültségének a víz aktivitásától való függésére vonatkozó korábbi vizsgálatainkat<sup>1, 2, 3</sup> kiterjesztettük az

\* III. közlemény: <sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Erdey-Grúz T., Golopenczáné Bajor O. és Gallyas M.: Magyar Kém. Folyóirat, 72. 501. 1966.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50. 179. 1966.

<sup>2</sup> Erdey-Grúz T., Gallyas M. és Szetey Z.-né: Magyar Kém. Folyóirat, 77. 133. 1971.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 69. 203. 1971.

<sup>3</sup> Erdey-Grúz T., Gallyas M. és Szetey Z.-né: Magyar Kém. Folyóirat, 77. 193. 1971.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 69. 433. 1971.

anion hatásának tanulmányozására. E közleményünkben a híg perklórsavoldatokkal végzett kísérleteinkről számolunk be. A perklórsavas oldatokban a viszonyok egyszerűbbek, mint a gyakorlatilag sokkal fontosabb kénsavoldatokban. Nem képződnek peroxidok, és sok jel mutat arra, hogy a perklórsavoldatok szerkezete egyszerűbb a kénsavoldatokénál.

A perklórsavoldatból való oxigénfejlődés kinetikájával számos kutató foglalkozott annak eldöntése érdekében is, hogy milyen mértékben vesznek részt az anódfolyamatban az anionok.

Kaganovics és Gerovics<sup>4</sup> <sup>18</sup>O-izotóppal végzett kísérletei arra mutatnak, hogy viszonylag kis áram-sűrűségek esetén az anódon fejlődő oxigén a vízmolekulákból származik, nagyobb áram-sűrűségek esetén azonban az anionokból származó oxigén is hozzájárul ehhez. Az anionokból valószínűleg nem közvetlenül fejlődik az oxigén, hanem az anód felületén képződő felületi oxidok közvetítésével, amint az Beck és Moulton<sup>5</sup> széles hőmérséklet- és perklórsavkoncentráció-tartományban végzett kísérleteiből következik. Damjanovič, Dey és Bockris<sup>6</sup> szerint is az oxigénfejlődés közben felületi oxidok jelenlétével kell számolni. Savas és lúgos közegben azonos típusú felületi oxidok képződnek, és a fedettség nő az alkalmazott anódpotenciállal. A folyamat sebességmeghatározó lépése savas közegben a vízmolekula, lúgos közegben a hidroxidion töltésvesztése.

Kísérleteinkben a víz aktivitása változtatásának a túlfeszültségre kifejtett hatását vizsgáltuk. A víz aktivitását az oldatban  $\epsilon$ -kaprolaktám hozzáadásával változtattuk.

### A kísérleti módszer

A polarizációs potenciálnak, illetve a túlfeszültségnek az áram-sűrűségtől való függését feltüntető polarizációs görbéket, valamint a víz aktivitását a már korábban leírt<sup>1,7</sup> kísérleti berendezésekben határoztuk meg 15,0, 25,0, illetve 40,0 °C hőmérsékleten. Az oldatokat pro analysi minőségű perklórsavból, előbb vízből, majd alkoholból átkristályosított kaprolaktámból és lúgos kálium-permanganátról kétszer desztillált vízből készítettük. A perklórsav koncentrációja 0,1 mól/l volt. A víz aktivitását izopiezitikus módszerrel mértük, összehasonlító oldatként pro analysi minőségű konc. kénsavat használtunk.

### A kísérleti eredmények

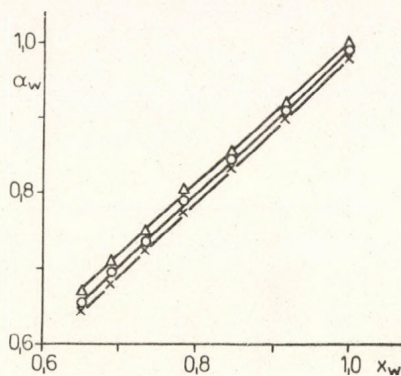
A 15,0, 25,0 és 40,0 °C hőmérsékletű, kaprolaktámmal változtatott vízakaktivitású perklórsavoldatban levő víz móltörtje ( $x_w$ ), aktivitása ( $a_w$ ) és aktivitási együtthatója ( $\gamma_w$ ) közötti összefüggésre vonatkozó mérési eredményeinket az 1. és 2. ábra, valamint az 1. táblázat foglalja össze. Az  $a_w = f(x_w)$ , valamint a  $\gamma_w = f(x_w)$  függvény képe a vizsgált vízakaktivitás-tartományban egyenes. [Kénsavas kaprolaktámoldatokban korábbi kísérleteink szerint<sup>1</sup> az  $a_w = f(x_w)$  függvény három részből áll: a kisebb vízakaktivitás-tartományban két különböző hajlásszögű egyenesből,  $a_w = 0,92$  felett erősen görbült. Ennek megfelelően a  $\gamma_w = f(x_w)$  görbének egy éles mini-

<sup>4</sup> P. И. Каганович, М. А. Герович и Е. Н. Еникеев: Докл. Акад. Наук СССР, 108. 107. 1956. — М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. А. Вергелесов и Л. Н. Горюхов: Докл. Акад. Наук СССР, 114. 1049. 1957. — М. А. Герович и Р. И. Каганович: Труды 4. Сов. Электрохимии, Москва, 1959. 277. о.

<sup>5</sup> T. R. Beck and R. W. Moulton: J. Electrochem. Soc., 103. 247. 1956.

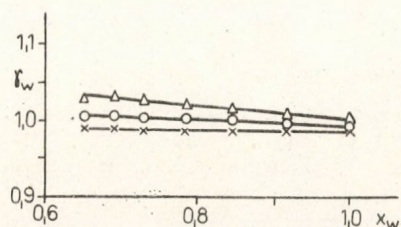
<sup>6</sup> A. Damjanovič, A. Dey, J. O'M. Bockris: Electrochim. Acta, 11. 791. 1966.

<sup>7</sup> Erdey-Grúz T. és Golopenczáné Bajor O.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 435. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34. 281. 1962.



1. ábra

A víz aktivitásának ( $a_w$ ), függése a móltörtjétől ( $x_w$ ) 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatban.  $\times$  15 °C,  $\circ$  25 °C,  $\Delta$  40 °C



2. ábra

A víz aktivitási együtthatójának ( $\gamma_w$ ) függése a móltörtjétől ( $x_w$ ) 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatban.  $\times$  15 °C,  $\circ$  25 °C,  $\Delta$  40 °C

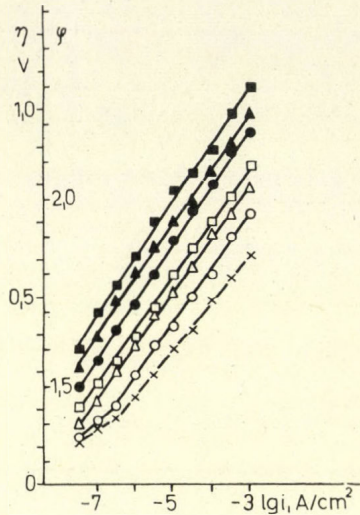
1. táblázat

A víz móltörtje ( $x_w$ ), aktivitása ( $a_w$ ) és aktivitási együtthatója ( $\gamma_w$ ) különböző koncentrációban  $\epsilon$ -kaprolaktámmal tartalmazó 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatban

Kaprolaktám-koncentráció, mól/1000g 0,1 mól l <sup>-1</sup> koncentráció- jú perklórsav- oldatban	A víz móltörtje, $x_w$	15 °C		25 °C		40 °C	
		$a_w$	$\gamma_w$	$a_w$	$\gamma_w$	$a_w$	$\gamma_w$
0	0,998	0,981	0,983	0,984	0,986	0,997	0,999
5	0,915	0,900	0,984	0,908	0,993	0,919	1,004
10	0,846	0,833	0,985	0,847	1,001	0,857	1,013
15	0,786	0,775	0,986	0,788	1,005	0,809	1,020
20	0,735	0,724	0,985	0,736	1,002	0,751	1,022
25	0,689	0,678	0,985	0,692	1,005	0,708	1,027
30	0,649	0,643	0,991	0,653	1,006	0,669	1,032

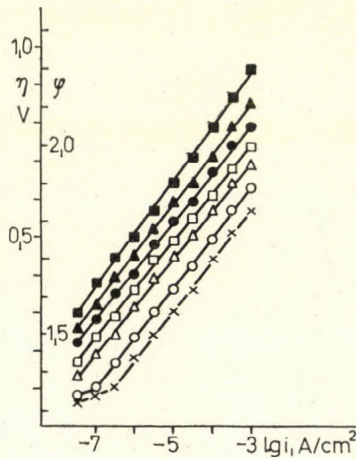
muma ( $x_w = 0,85$ ) és egy maximuma ( $x_w = 0,95$ ) van.] Adott móltörtű oldatban a hőmérséklet növekedtével az aktivitás és az aktivitási együttható is növekszik, bár perklórsavoldatokban kisebb mértékben, mint kénsavoldatokban.

A polarizációs potenciálnak ( $\varphi$ , ugyanazon oldatba merülő hidrogénelektóddal szemben mérve), illetve a túlfeszültségnek ( $\eta$ ) az áram-sűrűségtől való függését különböző vízakaktivitású oldatokban a 3–5. ábra tünteti fel. Az általunk vizsgált áram-sűrűség-intervallumban a túlfeszültség a Tafel-egyenletnek megfelelően lineárisan változik az áram-sűrűség logaritmusával, de a legnagyobb vízakaktivitású oldatokban kis áram-sűrűségértékeknél megtörik az egyenes és egy meredekebb szakasszal folytatódik. (Kénsavas oldatok esetében a perszulfátképződés miatt magasabb



3. ábra

A túlfeszültség ( $\eta$ ) illetve a polarizációs potenciál ( $\phi$ ) változása az áramsűrűséggel különböző vízaktivitású 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatokban 15 °C-on.  $\times$  0,1 mól/l  $\text{HClO}_4$ ,  $\circ$   $a_w = 0,900$ ,  $\triangle$   $a_w = 0,833$ ,  $\square$   $a_w = 0,775$ ,  $\bullet$   $a_w = 0,724$ ,  $\blacktriangle$   $a_w = 0,678$ ,  $\blacksquare$   $a_w = 0,643$



4. ábra

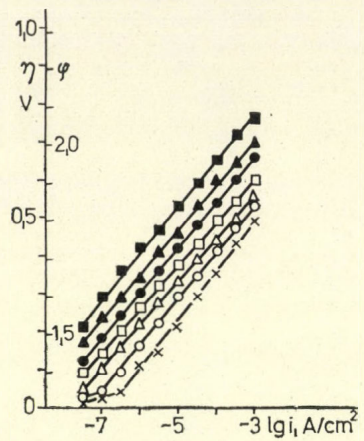
A túlfeszültség ( $\eta$ ) illetve a polarizációs potenciál ( $\phi$ ) változása az áramsűrűséggel különböző vízaktivitású 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatokban 25 °C-on.  $\times$  0,1 mól/l  $\text{HClO}_4$ ,  $\circ$   $a_w = 0,908$ ,  $\triangle$   $a_w = 0,847$ ,  $\square$   $a_w = 0,788$ ,  $\bullet$   $a_w = 0,736$ ,  $\blacktriangle$   $a_w = 0,692$ ,  $\blacksquare$   $a_w = 0,653$

2. táblázat

A Tafel-egyenlet b értékei különböző vízkoncentrációjú perklórsavoldatokban

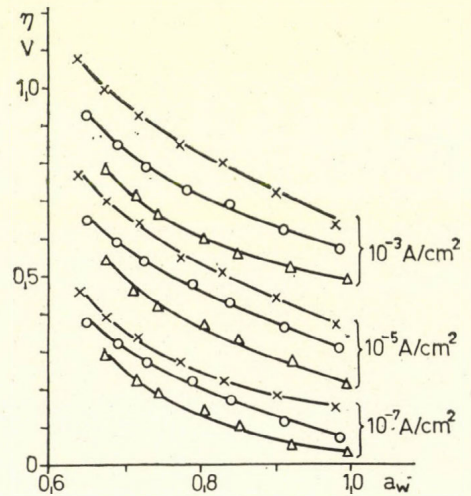
$x_w$	15 °C	25 °C	40 °C
0,998	0,12	0,13	0,13
0,915	0,14	0,13	0,12
0,841	0,14	0,12	0,11
0,784	0,14	0,13	0,12
0,732	0,15	0,13	0,12
0,686	0,15	0,13	0,12
0,646	0,15	0,14	0,12

hőmérsékleteken és nagyobb áramsűrűségek esetén egy harmadik szakasz is megjelenik.) A Tafel-egyenesek meredekségei ( $b = \frac{d\eta}{d \lg i}$ ) kevéssé tér-



5. ábra

A túlfeszültség ( $\eta$ ) illetve a polarizációs potenciál ( $\phi$ ) változása az áramsűrűséggel különböző vízaktivitású 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatokban 40 °C-on.  $\times$  0,1 mól/l  $\text{HClO}_4$ ,  $\circ$   $a_w = 0,919$ ,  $\triangle$   $a_w = 0,857$ ,  $\square$   $a_w = 0,809$ ,  $\bullet$   $a_w = 0,751$ ,  $\blacktriangle$   $a_w = 0,708$ ,  $\blacksquare$   $a_w = 0,669$



6. ábra

A túlfeszültség változása a vízaktivitással 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatban.  $\times$  15 °C,  $\circ$  25 °C,  $\triangle$  40 °C

nek el egymástól (l. a 2. táblázatot), a hőmérséklet növekedtével kissé csökkennek. A víz aktivitásának csökkenése növeli az állandó áramsűrűségre vonatkoztatott túlfeszültséget (l. a 6. ábrát).

### Az eredmények diszkussziója

A perklorátion, amelyben a négy oxigénatom tetraédes elrendezésben veszi körül a klóratomot, viszonylag jól illeszkedik a víz szerkezetébe. Ez a tetraéder Forslind<sup>8</sup> szerint közelítőleg azonos alakú és méretű, mint a vízmolekulák által alkotott tetraéder. Ezért a perklorátionok helyettesíthetik a vízmolekulákat anélkül, hogy lényegesen megzavarnák a víz folyadékszerkezetét, és oxigénatomjaik hidrogénkötéseket létesíthetnek a szomszédos vízmolekulákkal.

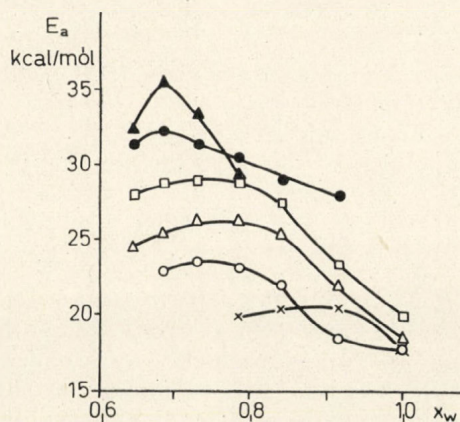
<sup>8</sup> Erdey-Grúz T.: Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971. 58. o.

A nagy dipólusmomentumú kaprolaktámmolekulák semleges molekuláknak tekinthetők, amelyeknek közvetlen közelében — számos megfigyelés és elméleti megfontolás alapján<sup>9</sup> — valószínűleg nő a rendezettség és a kötés erőssége a jégszerű szerkezetű vízmolekula-csoportokban, mintegy jéghegy alakul ki körülöttük. Azt a lehetőséget sem szabad emellett figyelmen kívül hagyni, hogy a kaprolaktámmolekulák — nagy méretüknél fogva — sztérikus deformáló hatást is kifejthetnek, és esetleg nagyobb körzetekben változtatják meg, illetve bontják fel a vízmolekulák közötti hidrogénkötéseket, illetve maguk is létrehozhatnak hidrogénkötéseket.

A víz aktivitási koefficiensének monoton növekedése a víz móltörtjének a csökkenésével arra mutat, hogy perklórsavas kaprolaktámmolekulákban a kaprolaktámmolekuláknak a víz szerkezetét megbontó hatása dominál. Megnő a lazábban kötött, aktívabb vízmolekulák aránya és aktivitásuk nagyobb lesz, mint a megbontatlan jégszerű szerkezetű vízben volt. A túlfeszültség növekedése a víz aktivitásának a csökkenésével feltehetően hasonlóképpen magyarázható, mint a kénsavas oldatok esetén<sup>1</sup>.

A nagy vízaktivitású oldatokban, amelyekben  $\gamma_w$  alig tér el az egyenestől, valószínűleg „szabad”, illetve a változatlan folyadékszerkezetnek megfelelő vízmolekulákból fejlődik az oxigén, és a túlfeszültség növekedését ezek aktivitásának csökkenése okozza, amihez hozzájárulhat a vízmolekuláknak az anód felületén kialakult kettős réteg elektromos erőtere általi deformációja. A kis vízaktivitású oldatokban a szabad vízmolekulák elfogyása folytán mindinkább előtérbe kerül a kaprolaktámmolekulák által megváltoztatott szerkezetű (pl. a hidrátburokban különbözőképpen megkötött) vízből való oxigénfejlődés.

Alátámasztja e nézetet az elektródfolyamat sebességmeghatározó lépése reális aktiválási energiájának a változása a víz móltörtjével (l. a 7.



7. ábra

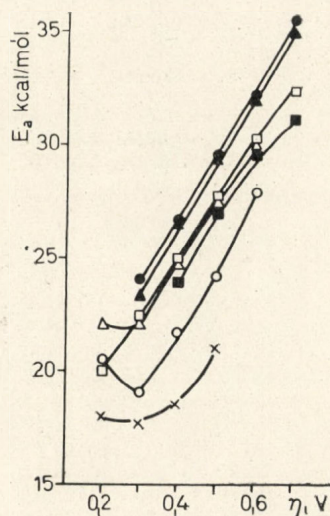
Az aktiválási energia ( $E_a$ ) mint a víz móltörtjének ( $x_w$ ) a függvénye 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatokban, különböző túlfeszültségeknél.  $\times \eta = 0,20$  V,  $\circ \eta = 0,30$  V,  $\Delta \eta = 0,40$  V,  $\square \eta = 0,50$  V,  $\bullet \eta = 0,60$  V,  $\blacktriangle \eta = 0,70$  V

<sup>9</sup> Részletesebben I. J. L. Kavanau: Water and Solute—Water Interactions. Holden-Day Inc., London, 1964. 25—28. o.

ábrát). Tiszta vizes oldatokból kiindulva a vízaktivitás csökkenésével  $E_a$  eleinte növekszik, majd maximumon átmenve kissé csökken, de értéke mindvégig nagyobb, mint a tiszta vizes oldatban. A maximum megjelenése a görbén arra mutat, hogy legalább két ellentétes irányban ható tényező befolyásolja az aktiválási energiát.

Kísérleteink alapján feltételezhető, hogy a maximumnak a tiszta víz felőli oldalán a „szabad” vízmolekulákból fejlődik az oxigén. E molekulák azonban nem szükségszerűen azonos állapotúak, illetve állapotuk az anódfelületen függhet a potenciáltól. A víz aktivitásának a csökkenésével mindinkább nagyobb aktiválási energiájú vízmolekulák tartják fenn az elektródfolyamatot.  $E_a$  maximumának a másik oldalán viszont olyan szerkezeti kötésekben levő vízmolekulák tartják fenn az elektródfolyamatot, amelyek aktiválási energiája a víz aktivitásának a további csökkenésével csökken. A  $b$  értékek közelítő állandósága (l. a 2. táblázat) arra mutat, hogy e változások alig érintik a sebességmeghatározó lépés mechanizmusát.

Hasonló következtetésekre juthatunk, ha az aktiválási energiának a túlfeszültségtől való függését vizsgáljuk (l. a 8. ábrát). Azokban az oldatokban, amelyekben viszonylag nagy a víz akti-



8. ábra

Az aktiválási energia ( $E_a$ ) mint a túlfeszültség ( $\eta$ ) függvénye 0,1 mól/l koncentrációjú perklórsavoldatokban.  $\times x_w = 0,998$ ,  $\circ x_w = 0,915$ ,  $\Delta x_w = 0,846$ ,  $\square x_w = 0,786$ ,  $\bullet x_w = 0,735$ ,  $\blacktriangle x_w = 0,689$ ,  $\blacksquare x_w = 0,649$

vitása, az anódos oxigénfejlődés aktiválási energiája a legkisebb túlfeszültségtől kiindulva a túlfeszültség növekedtével eleinte csökken, majd minimumon átmenve növekszik. Az  $x_w = 0,78$ -nál kisebb móltörtű oldatokban viszont  $E_a$  monoton és közelítőleg lineárisan növekszik a túlfeszültséggel. Ez is arra mutat, hogy a víz koncentrációjától, illetve aktivitásától függően különböző szerkezeti kötésekben levő molekulák dominálnak az anódfolyamatban. Elegendő víz jelenlétében a polarizációs potenciál növekedtével az anódfelületen levő vízmolekulák eleinte úgy deformál-

lódnak, hogy könnyebben, kisebb aktiválási energiával fejlődik belőlük oxigén. A kettős rétegben levő erőter további változása viszont aktiválási energiát növelő deformációt idéz elő. A viszonylag kevés vizet tartalmazó oldatokban úgy látszik, hogy a kísérletikörülményeink között mérhető értékektől kezdve ez a hatás dominál. Lehet persze, hogy eleve is különböző állapotú molekulák vannak az oldatban, és az áramsűrűség növekedtével mind nagyobb arányban kell a nagyobb aktiválási energiával elbomló vízmolekuláknak bekapcsolódnia az elektródfolyamatba.

Az aktiválási energiának kis vízaktivitású oldatokban bekövetkező csökkenésében szerepe lehet annak is, hogy ha nincs elegendő vízmolekula jelen a kaprolaktám teljes hidratációjához, akkor előtérbe lép a kaprolaktámmolekulák asszociációja, ami az asszociálatlan molekuláktól eltérően változtatja meg a körülöttük levő vízmolekulák állapotát.

Összehasonlítva a perklórsavas és a kénsavas<sup>1</sup> oldatokra vonatkozó méréseink eredményeit, megállapítható, hogy azonos kaprolaktámkoncentráció esetén a kénsavas oldatokban kis vízaktivitás esetén nagyobb, közepes vízaktivitás esetén pedig kisebb a víz aktivitása, mint perklórsavas oldatokban;  $x_w < 0,735$  esetén mindhárom vizsgált hőmérsékleten azonos a víz aktivitása a kétféle oldatban.

3. táblázat

Kénsavas, illetve perklórsavas kaprolaktámoldatokban mért túlfeszültségértékek különbsége különböző hőmérsékleteken és különböző áramsűrűségek esetén  
 $[\Delta = \eta_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \eta_{\text{HClO}_4} \text{ (volt)}]$

Áramsűrűség, A/cm <sup>2</sup>	$x_w$	$A_{15^\circ\text{C}}$	$A_{25^\circ\text{C}}$	$A_{40^\circ\text{C}}$
10 <sup>-7</sup>	0,998	0,149	0,101	0,127
	0,915	0,126	0,102	0,138
	0,841	0,125	0,069	0,086
	0,784	0,124	0,052	0,085
	0,732	0,086	0,045	0,065
	0,686	0,084	0,032	0,041
	0,646	0,081	0,030	0,034
10 <sup>-5</sup>	0,998	0,142	0,126	0,133
	0,915	0,117	0,105	0,099
	0,841	0,100	0,064	0,094
	0,784	0,068	0,046	0,089
	0,732	0,012	0,040	0,079
	0,686	0,011	0,038	0,068
	0,646	0,001	0,041	0,070
10 <sup>-3</sup>	0,998	0,179	0,187	0,128
	0,915	0,112	0,165	0,155
	0,841	0,099	0,163	0,155
	0,784	0,063	0,150	0,152
	0,732	0,013	0,123	0,140
	0,686	0,006	0,088	0,130
	0,646	0,006	0,081	0,109

A túlfeszültség valamennyi kénsavoldatban nagyobb, mint az ugyanolyan vízaktivitású perklórsavas oldatban, a különbség azonban a víz aktivitásának a csökkenésével és a hőmérséklet csökkenésével csökken (l. a 3. táblázatot).

A kénsavas és perklórsavas oldatokból való oxigénfejlődés aktiválási energiájának a különbsége bonyolultabban változik a víz aktivitásával (l. a 4. táblázatot).

4. táblázat

Kénsavas, illetve perklórsavas kaprolaktámoldatokban mért aktiválási energiák különbsége különböző túlfeszültségértékekénél  
 $[\Delta = E_{a, \text{H}_2\text{SO}_4} - E_{a, \text{HClO}_4} \text{ (kcal/mól)}]$

$x_w$	$A_{\eta=0,2 \text{ V}}$	$A_{\eta=0,3 \text{ V}}$	$A_{\eta=0,5 \text{ V}}$	$A_{\eta=0,6 \text{ V}}$	$A_{\eta=0,7 \text{ V}}$
0,998	0,52	7,63	-5,30	—	—
0,915	-3,18	9,58	-6,57	-10,99	—
0,841	-8,92	2,30	-12,43	-14,39	—
0,784	—	-2,85	-14,06	-15,76	-13,45
0,732	—	-3,77	-14,96	-16,66	-20,82
0,686	—	-4,22	-17,36	-18,39	-21,15
0,646	—	—	-17,83	-18,22	-19,01

A fenti összehasonlításból arra következtethetünk, hogy a szulfát- és perklorátion tulajdonságaiban (töltésében, nagyságában, illetve alakjában) mutatkozó eltérések az itt vizsgált jelenségek vonatkozásában is számottevőek, ha elegendő víz áll rendelkezésre a hidrátburkok kialakítására, és a víz folyadékszerkezete nincsen még szétromcsolva. Ha viszont a viszonylag nagy koncentrációban jelenlevő kaprolaktám számottevően megváltoztatta a víz szerkezetét, illetve csökken a vízmolekulák aránya, akkor kevésbé esik latba a kétféle ion sajátosságainak a különbsége (pl. az, hogy a perklorátion jobban beilleszkedhet a víz szerkezetébe, mint a szulfátion). Ezért ebben az esetben a túlfeszültségben mutatkozó eltérések magyarázatára feltételezhető, hogy a két ion jelenlétében valószínűleg nem az oldat, hanem a kettős réteg szerkezete, illetve az anódfelületen adszorbeált vízmolekulák állapota a különböző.

### Összefoglalás

0,1 mól/l koncentrációjú vizes HClO<sub>4</sub>-oldatban ε-kaprolaktám által csökkentve a víz aktivitását, az utóbbi lineárisan csökken, az aktivitási koefficiens pedig lineárisan nő a víz móltörtjének a csökkenésével.

Az elektrokémiai oxigénfejlődés túlfeszültsége állandó áramsűrűség esetén nő a víz aktivitásának csökkenésével. A túlfeszültség Tafel-egyenesének hajlása ( $b = 0,12-0,15$ ) csak kevésbé függ a víz aktivitásától és a hőmérséklettől.

Az anódfolyamat reális aktiválási energiája tiszta vízből kiindulva eleinte növekszik a víz aktivitásának a csökkentésével, majd  $x_w = 0,735$  táján lapos maximumon átmenve a víz aktivitásának további csökkenésével  $E_a$  is csökken.

Azon oldatokban, amelyekben  $x_w > 0,8$ , a túlfeszültség növekedtével az aktiválási energia eleinte csökken, majd minimumon átmenve növekszik. Kiseb vízkoncentrációjú oldatokban viszont  $E_a$  közelítőleg lineárisan növekszik a túlfeszültség növekedtével.

**Abhängigkeit der Sauerstoffüberspannung von der Aktivität des Wassers, IV. Änderung der Aktivität des Wassers durch Nichtelektrolyte in Perchlorsäurelösung.** T. Erdey-Grúz, M. Gallyas und É. Szetey

Wird die Aktivität des Wassers in wäßrigen Perchlorsäurelösungen von 0,1 Mol/Liter durch Zugabe von  $\epsilon$ -Kapolaktam verringert, so nimmt die Wasseraktivität mit abnehmendem Molenbruch des Wassers linear ab, während der Aktivitätskoeffizient linear zunimmt.

Die Überspannung der elektrochemischen Sauerstoffentwicklung nimmt bei konstanter Stromdichte mit abnehmender Wasseraktivität zu. Die Neigung der Tafelschen Geraden der Überspannung ( $b = 0,12 - 0,15$ ) ist nur geringfügig von der Wasseraktivität und der Temperatur abhängig.

Die reelle Aktivierungsenergie des Anodenvorganges steigt — von den reinen wäßrigen Lösungen ausgehend — anfangs mit abnehmender Wasseraktivität, durchläuft in der Umgebung von  $x_w = 0,735$  ein flaches Maximum und nimmt mit der Wasseraktivität ab.

Die Aktivierungsenergie nimmt mit steigender Überspannung anfangs ab, durchläuft bei  $\eta \approx 0,3$  V ein Minimum und nimmt dann zu. In Lösungen mit niedrigerer Wasserkonzentration steigt  $E_a$  annähernd linear mit der zunehmenden Überspannung.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

Erkezett: 1971. VI. 28.

## Indol és indolszármazékok, XII.\*

### Anilin képződése o- és p-etil-anilinből

MÁTHÉ ÁRPÁD, GERECS ÁRPÁD és TÓTH TIBOR

Sok irodalmi adat található arra vonatkozólag, hogy o-etil-anilin (o-Et-A) gázfázisú heterogén katalitikus dehidrociklizálása során indol mellett o-vinil-anilin, továbbá anilin és etilén is keletkezik<sup>1-5</sup>. Egyikünk szintén vizsgálta az o-Et-A átalakulását indollá<sup>6</sup>, és a reakció termékelegyében indol és változatlan o-Et-A mellett anilint, a gyűrűben alkilezett anilineket, vinilszármazékokat és aromás szénhidrogéneket talált, ami összhangban van más szerzők eredményeivel. Ezen túlmenően egyikünk részletesen tanulmányozta<sup>7</sup> az o-Et-A dehidrociklizációja termékelegyének összetételét gázkromatográfiai módszerekkel.

Az irodalmi adatok és saját eredményeink indokoltá tették annak további tanulmányozását, hogy megállapítható-e valamilyen összefüggés az indol és az anilin képződése között. Katalizátorul a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot választottuk, mert előkísérleteink során ezzel a katalizátorral az anilin képződésére erős maximumot kaptunk a hőfok függvényében. Bevontuk vizsgálataink körébe a p-etil-anilint (p-Et-A) is, hogy így esetleg választ kapjunk arra, hogy az o- vagy a p-helyzetnek van-e valamilyen befolyása a dezalkilezésre. Figyelmet szenteltünk e vizsgálatok során az egyéb közbenső- vagy melléktermékeknek is, különösképpen a 2,4-dietil-anilinnek, mert ez mind az o-Et-A-ból, mind a p-Et-A-ból kapott folyékony termékelegyben számottevő arányban jelent meg. Azonosítására a

gázkromatográfiai analízis kapcsán külön vizsgálatokat kellett végeznünk.

### A kísérletek leírása

#### I.

Az ebbe a csoportba tartozó kísérletek célja, annak megvizsgálása, hogy az o-Et-A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on levezetett heterogén katalitikus dehidrociklizálásánál hogyan változik az anilin és az indol képződése a hőfok függvényében.

E kísérletek közös jellemzői a következők:

A katalizátor  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (003 P, holland gyártmány), amit 18 mm belső átmérőjű üvegsőben helyeztünk el. A katalizátorréteg hossza 21,5 cm. A reaktorcsövet elektromos fűtőköpeny veszi körül. Hőmérsékletet az üvegső külső falához érintett termoelemmel mértünk hat ponton, annak a három hőmérsékletnek átlagát pedig, amelyet a cső katalizátorral töltött szakaszának elején, közepén és végén mértünk, tekintettük hőmérsékleti jelzőszámoknak.

A hígító közeg vízgőz. A víz és az o-Et-A dugattyús adagoló szivattyúkon keresztül jut a kb. 250°-os elpárolgatóba, és innen a gőzeleg a reaktorba lép. Az o-Et-A és H<sub>2</sub>O moláris aránya 1 : 7 körül van. Az o-Et-A adagolásának sebessége 40–45 g/óra.

A reaktorból kilépő elegy kondenzátoron halad át. A kondenzátum szerves fázisát súlyra mértük és gázkromatográfiai elemzésnek vetettük alá.

A folyékony termékelegyben a következő komponenseket azonosítottuk gázkromatográfia útján: anilin (A), o-toluidin (o-Me-A), o-Et-A, o-amino-sztirol (o-Vi-A) és indol (I). (Legtöbb esetben két, egyelőre még nem azonosított csúcs is jelentkezett, melyek egyikére a továbbiakban még visszatérünk.)

A fentiekben vázolt kísérletek részletes eredményeiből az 1. táblázatban a következőket ismertettjük: 1. átlaghőmérséklet, °C; 2. időtartam, perc; 3. összes konverzió az át nem alakult o-AEB

\* XI. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, 77. 531. 1971.

<sup>1</sup> C. Hansch and G. Helmkamp: J. Amer. Chem. Soc. 73. 3080. 1951.

<sup>2</sup> W. Erner, G. A. Mills and R. K. Smith: U.S.P. 2,953,575. 1960.

<sup>3</sup> S. E. Voltz: U.S.P. 2,886,573 1959.

<sup>4</sup> Socony Mobil Oil Co.: Neth. Appl. 6,505,911 1965.

<sup>5</sup> A. A. Artamanov, A. A. Balangyin, G. M. Marukján i M. I. Kotelenyec: Het. Sz., 1967. 565.

<sup>6</sup> Máthé Á.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 239. 1969.

<sup>7</sup> Tóth T.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 242. 1969.