

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

Bejelentés napja: (22) 1980. IV. 11. (21) 885/80
Előbbsége: (32) 1979. IV. 13 (31) 029,600
(33) US

Közzététel napja: (42) 1983. III. 28.

Megjelent: 1987. VI. 15.

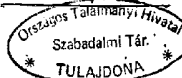
182122

Nemzetközi osztályozás:

(51) NSZÖ₃

~~C 25 B 3/04~~
C 25 B 3/04
~~C 25 B 3/04~~

C 25 B-3/04



(72)
Kyriacou Demetrios, vegyész, Clayton, California, US

(73)
The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, US

(54) Eljárás mikrokristályos ezüst-réteg felületű elektród előállítására,
valamint eljárás 2,3,5-triklórpíridin előállítására az elektród segítségével

(57)KIVONAT

A találmány eljárás mikrokristályos ezüst-réteg felületű elektród előállítására, amely abban áll, hogy

a) ezüst vagy ezüst-tartalmú vezetőt 7-nél nagyobb pH-értékű, hidroxil-ionokat tartalmazó vizes elektrolitba merítenek, a vezető felületén ezüst-oxidot anódos polarizációval (oxidálással) vagy vízoldható ezüst-só, előnyösen 100–500 ppm ezüst-koncentrációban való adagolással alakítanak ki, majd az előállított ezüst-oxidot a vezető katódos polarizációjával redukálják, vagy

b) ezüst-só vizes oldatát vizes lúg-oldattal reagáltatnak, az így előállított ezüst-oxid csapadékot egy folyadékot áteresztő szitán, előnyösen elektromos vezető-szitán rögzítenek, majd katódos poromos vezető-szitán rögzítenek, majd katódos polarizációval redukálják.

A találmány szerinti eljárással előállított elektród igen előnyösen felhasználható 2,3,5-triklórpíridin készítésére 2,3,5,6-tetraklórpíridinnek vizes elektrolitban végzett elektrolitikus redukációjában.

A találmány tárgya eljárás mikrokristályos ezüst-réteg felületű elektród előállítására és annak felhasználása 2,3,5-triklór-piridin előállításában.

A klór-piridinek nem ezüstkatóddal történő elektrolitikus redukciója, valamint az ezüstkatódok más típusu vegyületek elektrolitikus redukciójára történő felhasználása már ismert. Az ezüstelektródok különböző változatainak elektrokémiai aktivitása ez ideig számos elméleti tanulmány tárgyát képezte.

Pentaklór-piridinek szimmetrikus 2,3,5,6-tetraklórpiridinné történő elektrolitikus redukciójához ólom vagy higany katód felhasználását ismerteti a 3 694 332 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás. A reakciót egy semleges vagy savas só és víz valamilyen szerves oldószerben való oldatban hajtják végre. Ha a redukciót a pentaklór-piridin teljes átalakulásáig folytatják, akkor egy nem azonosított triklór--piridin keletkezése jelzi, hogy a tetraklór-piridin némileg túlredukálódik. Emellett környezetvédelmi megfontolások is a higany és az ólom felhasználása ellen szólnak, valamint az ólomkatódok a redukcióban nem túl hatékonyak. Ezen túlmenően, azok a próbálkozások, melyekkel az említett szabadalmi leírás szerinti eljárást ki akarták terjeszteni olyan termékek előállítására, amelyek jelentős hányadban tartalmaznak triklór-piridineket, mind ez ideig sikertelenek voltak nemcsak ólom- és higanykatódokkal, hanem a szabadalomban megfelelőként megjelölt másfajta katódokkal sem. /Az utóbbi elektródok közül többnek is az ezüstelektróddal azonos vagy annál kisebb hidrogén-tul-feszültsége van./

A találmány célja olyan eljárás kidolgozása, mellyel az eddig ismertnél kedvezőbb működésű ezüst-felületű elektród állítható elő, és ez az elektród hasznosítható a 2,3,5,6-tetraklór-piridin elektrolitikus redukciójában.

Kísérleteink során felismertük, hogy a fenti cél elérhető, ha az elektródon mikrokristályos ezüst-réteg felületet alakítunk ki.

A fentiek alapján a találmány eljárás mikrokristályos ezüst-réteg felületű elektród előállítására, amely abban áll, hogy

- a/ ezüst vagy ezüst-tartalmu vezetőt 7-nél nagyobb pH-értékű, hidroxil-ionokat tartalmazó vizes elektrolitba merítünk, a vezető felületén ezüst-oxidot anódos polarizációval /oxidálással/ vagy vizoldható ezüst-só, előnyösen 100-500 ppm ezüst-koncentrációban való adagolásával alakítunk ki, majd az előállított ezüst-oxidot a vezető katódos polarizációjával redukáljuk, vagy
- b/ ezüst-só vizes oldatát vizes lug-oldattal reagáltatjuk, az így előállított ezüst-oxid csapadékot egy folyadékot áteresztő szitán, előnyösen elektromos vezető-szitán rögzítjük, majd katódos polarizációval redukáljuk.

A találmány továbbá eljárás 2,3,5-triklór-piridin előállítására 2,3,5,6-tetraklór-piridinek vizes elektrolitban végzett elektrolitikus redukciója útján, amely abban áll, hogy a fenti módon kialakított elektródot használjuk.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös kivitelezési módja szerint az anódos polarizáció során a vezetőt standard titított kalomel-elektroddhoz viszonyítva + 0,8 V-ig terjedő feszültséggel polarizáljuk.

Egy további előnyös kivitelezési módja eljárásunknak az,

hogy a katódos polarizáció során a vezetőt a standard telített kalomel-elektroddhoz viszonyított $-0,5$ V és $-2,0$ V közötti feszültséggel polarizáljuk.

A találmány szerinti eljárással kialakított mikrokristályok összeállhatnak úgy, hogy szorosan összetömörödve egy vagy több részből álló és a vezető felületi részével határos és abból kiszögellő "ütközőket" vagy dendriteket képeznek, vagy pedig úgy, hogy lazán összeállva diszkrét szemcséket képeznek, amelyek egymással összetapadnak, és a szubsztrátum topográfiájához hozzáidomuló, "szivacsos" vagy porózus bevonatot alkotnak.

Egy különösen előnyös változatban a katódosan polarizált elektródnak legalább egy hányada belemerül egy víz és hidroxilionokat tartalmazó elektrolitba, valamint egy olyan cellában helyezkedik el, amelyet alkalmassá tettünk elektrolitikus redukció végrehajtására.

Az ezüst-oxid részecskék kialakíthatók a vezető közvetlen közelségében, például egy ezüst vezető anódos oxidálásával, vagy kialakíthatók máshol is, mely utóbbi esetben a katolitisban lévő részecskéket, például a katolitis keverésével, a vezetőhöz juttatjuk.

A találmány szerinti eljárással előállított elektród felhasználható 2,3,5,6-tetraklór-piridin 2,3,5-triklór-piridinre való redukálására. A tetraklór-piridin lehet eredeti kiindulási anyag, de előállítható in situ is a pentaklór-piridin redukciójával, és a redukciót legalább addig folytathatjuk - lényeges tuleredukálás nélkül -, míg a katolitisban jelenlévő tetraklór- és triklór-piridin mennyiségei körülbelül egyenlők nem lesznek.

A találmány szerinti megoldás legkritikusabb vonása egyrészt az, hogy /1/ az elektród aktív ezüst borítórétegének - amely egy víz és hidroxilionokat tartalmazó oldattal érintkezik - mikrokristályokból kell állnia, amelyeket kolloid, viztartalmú ezüst-oxid szemcsék elektrolitikus redukciójával alakítottunk ki, másrészt pedig az, hogy /2/ a borítóréteget hidroxilionokat tartalmazó vízzel kell nedvesítve tartanunk.

Ha az elektromos vezetővel érintkező elektródként olyan elektródot akarunk előállítani, amely egy körülhatárolt, folyadékáteresztő ezüstpor-tömegből áll, a vezetővel közvetlenül érintkezésben álló, kezdetben kialakuló ezüstszemcsék a vezető részeként szolgálnak a következő ezüst szemcséreteg kialakulása számára. Hasonlóképpen, a vezető és az ettől távolabb lévő porszemcsék közötti érintkezés révén jön létre az ezüst-portömeg közbelső hányadán keresztül az áram vezetése.

Ha a vezető ezüst-oxid diszperzióba /vagy katolitisba/ bemezitendő hányada egy külső ezüstreteg által meghatározott érték akkor az elektród aktiválásakor /vagy újraaktiválásakor/ a redukálódó oxidot in situ előállíthatjuk az ezüst anódos oxidálásával. Így az egységes, tiszta monolit ezüst vagy az ezüsttel bevont vezetők különösen alkalmas elektródok - amelyek a cellában helyben aktiválhatók vagy újraaktiválhatók - arra, hogy egy redukció lefolytatásához használjuk fel őket.

Ennek megfelelően, az ezüst vagy az ezüsttel bevont vezetőket részesítjük előnyben. Az utóbbi típusu elektródok bármilyen kiképzésűek lehetnek - például rác, lap, pálca stb. -, mely kiképzési formák a célnak megfelelnek, valamint lehetővé teszik a folyadék gyors hozzáférését ahhoz az ezüstfelülethez, amelyen az oxid redukciónak le kell játszódnia.

Az ezüsttől eltérő nemesfémek jelenlétét az aktív felületi

rétegben nem találtuk kedvezőnek, és a bázisképző fémek pedig /főképp a nikkel és a réz/ egyenesen károsak. Ennek megfelelően nagyon fontos, hogy a vezető /vagy elektród/ körül a redukációs közeg csak minimális mennyiségű, ezüsttől eltérő fémiont tartalmazzon.

A vezetőt vagy nem szabad anódos oxidációnak kitenünk, vagy pedig a vezetőnek ezüstből vagy olyan anyagból kell állnia, amely az anódos oxidáció tervezett körülményei között nem szolgáltat lényeges mennyiségű egyéb fémiont /vagy redukálható oxidációs terméket/. Nem szükséges feltétlenül analitikai tisztaságú ezüst, de természetesen előnyös./

Egy összetett vezető külső /vagy szubsztrátum/ ezüstrétege bármilyen alkalmas módszerrel kialakítható, például elektromosan vezető "magra" vagy alapra történő galván ezüst leválasztásával. Minthogy ez a réteg célszerűen nagy felülettel rendelkezik, az ezüstréteg alapjául szolgáló felületnek nem kell símnak lennie. Ehhez hasonlóan, a külső réteg leválasztására szolgáló eljárások közül azokat részesítjük előnyben, amelyek a főképp oszlopos vagy dendrites kristálynövekedési forma révén nagy felületet eredményeznek, de nem vezetnek az ezüstréteg és az alap határfelületén folytonossági hiányokhoz.

A találmány egyik megvalósítási formájában egy olyan típusú aktív felsőréteg, amely az ezüst szubsztrátumréteggel határos kiszögellésekből áll, váltakozva visszaoldódó szubsztrátumréteggént szolgálhat, így - periódikus pólusváltással - létrehozhatunk olyan borítóréteget, amely összetapadt ezüstrészecskékké felülethez hozzáidomuló és porózus rétegeből áll. Ily módon a bevonatot egy olyan legkülső réteggel látjuk el, amely igen nagy felülettel rendelkezik, és szerkezete erősen hasonlít a molekulaszűrők szerkezetére.

Amennyiben a vezetőt nem akarjuk anódos oxidációnak kitenni, akkor az bármilyen egyébként semleges, elektromosan vezető anyagból állhat, amelyhez az ezüst mikrokristályok oda tudnak tapadni anélkül, hogy a kevert katodit hatására leszakadnának róla. Ilyen vezető lehet például a nikkel, a rozsdamentes acél és - legalábbis elvileg - a réz és a grafit. Hasonlóképp, ha egy ilyen vezetőt először egy ezüstbevonattal látunk el, akkor az összetett vezetővé válik, amelyet anódos oxidációval aktiválhatunk.

Mint már említettük, a kolloid ezüst-oxid szemcséket kialakíthatjuk a katoditba történő bevezetésük előtt, vagy adott esetben kialakíthatók a katoditban is, mégpedig az ezüst alapréteggel közvetlenül érintkezésben álló katoditrétegben.

Vizet és hidroxilionokat tartalmazó katoditban az oxidot könnyen úgy állíthatjuk elő, hogy a katolithoz kis mennyiségű vizoldható ezüstsót, például ezüst-nitrátot adagolunk, miközben a keletkező kolloid, vizes ezüst-oxid szemcséket megfelelő mértékű keveréssel diszpergálva tartjuk. A sötét előnyösen hig vizes oldat formájában adagoljuk. Kialakulásukat követően az oxidszemcsék a negatív töltésű katódra /a vezető felületén/ redukálódnak, és felépítik a mikrokristályos ezüstréteget, azaz aktiválják a katódot.

Nem összetapadó ezüstporból álló aktív borítóréteg kialakulását elősegíti az egymással és/vagy a vezetővel szoros érintkezésben álló /redukálható/ ezüst-oxid szemcsék hatékony immobilizálása; ekkor a redukció során a mikrokristályok mindinkább egyszerre alakulnak ki, és a korábban kialakult kristályok növekedését fékezi a később kialakult kristályok növekedése.

A találmány szerinti eljárás kivitelezhető olyan módon is, hogy az aktiv ezüstréteget egy folyadékáteresztő tasakban elhelyezett ezüstpor képezi, vagy az elektromos vezetőt a por veszi körül, vagy maga az elektromos vezető alkotja a tasakot, mely körül fogja a port. Ebben a kiviteli formában a mikrokristályok porszemcsékké állnak össze.

A tasak lehet elektromosan vezető, vagy nem, de a katolit mindkét fázisa számára könnyen áthatolhatónak kell lennie. Ha a tasak elektromosan vezető, akkor egyben vezetőként is szolgálhat. Amennyiben a tasak elektromosan nem vezető, akkor szükség van egy külön kialakított vezetőre /amely lehet például egy drót vagy egy fémrács/, amely beágyazható a redukálendő oxid-szemcsék közé. A tasak lehet lyukacsos szerkezetű /például finom szitaszerkezetű fátolszövet vagy rács/ vagy mikropórusos /például olyan poli/tetrafluor-etilén/vagy polietilén diafragma, amelynek a porozitása és átlagos pórusmérete megengedi a vízből, bázisból, oldószerből és redukálható anyagból álló emulzió megfelelő sebességű átáramlását/.

A redukálendő ezüst-oxid szemcsék által alkotott test körül úgy kell megformálnunk a tasakot /pl. összelapítással, hullámossá tétellel vagy nyújtással/, hogy némi nyomást gyakoroljunk rá, ezáltal biztosítván a jobb érintkezést az ezüstpor szemcsék között.

Amennyiben a port nem szándékozzuk a továbbiakban aktiválni /vagy újraaktiválni/, a központi vezető vagy vezető tasak állhat például nikkelből, rozsdamentes acélból vagy még rézből is, amelyhez az ezüst kisebb mértékben tapad, ezáltal biztosítjuk az ezüst-oxid részecskék teljesebb átalakulását szabad ezüst részecskékké.

Az aktiválásnak egy másik változatában az aktiv borítórétet alkotó ezüst magából az ezüst szubsztrátumból származik. Az aktiválatlan elektródot bemártjuk vagy bemejtjük vizet és hidroxilionokat tartalmazó katolitba, amelyben anódosan oxidáljuk /anódosan polarizáljuk/, ezáltal az alapréteg ezüst egy hányadát átalakítjuk kolloid ezüst-oxiddá, és ezzel egyidőben durvítjuk /korrodáljuk/ a felületet. Ekkor megváltoztatjuk az elektród polaritását, és az oxidot elektrolitikusan átalakítjuk mikrokristályos ezüstszemcsékké vagy kiszögellésekké /anélkül, hogy újraaktiválnánk a felszínt, amelyhez a mikrokristályos ezüstszemcsék hozzátapadnak/. Előnyösen úgy járunk el, hogy a pólusváltást körülbelül 30 másodpercenként többször megismételjük. Ugyanez az eljárás alkalmazható olyan, találmány szerinti katódok újraaktiválására is, amelyek csökkent aktivitást mutatnak.

Fontos - jóllehet nem teljesen ismert - szerepet játszik a víz a finomszerkezet kialakulásában és megtartásában, amely alapvetően szükséges a metastabilis ezüst borítórét aktiválásához /és szelektivitásához/. Ugy a víznek, mind a hidroxilionoknak /legalábbis hidratált hidroxilionoknak/ jelen kell lenniük a borítórétben annak kialakulásakor, valamint annak katódként történő felhasználásakor is. A már kialakított mikrokristályos szerkezet némileg felbomlik és aktivitása jelentős mértékben csökken, ha annak víztartalma egy bizonyos minimális kritikus szint alá csökken. Az, hogy ez a szint egy monomolekuláris rétegnek felel-e meg /a borítórét teljes, folyadék által hozzáférhető felülete fölött/, nem ismert. Habár a kritikus víz- és lúgtartalom könnyen meghatározható bármely specifikus, reprodukálható katód esetén, ez nem szükséges ak-

akkor, ha a katódot egyszerűen bemerítve tartjuk egy megfelelő lugban, vizes közegben. Az utóbbi közeg előnyösen egyszerűen az, amelyben aktiválásakor bemerítettük, vagy az a vizes fázis-katolít, amelyet a tervezett redukcióhoz alkalmazunk. Az aktiválási folyamatot a redukálendő anyagot /pl. pentaklór-piridint/ és annak szerves oldószerét tartalmazó szerves fázis - az alkalmazott lugos vizes közeggel - jelenléte nem fordítja visszajára. Ennek megfelelően, az aktiválást legcélszerűbben a redukcióban - amely redukcióhoz a katódot alkalmazzuk - első lépésként hajtjuk végre. Ez vonatkozik mindkét, fent említett általános aktiválási eljárásra, amelyeket az alábbiakban részletesen tárgyalunk.

Az aktiválás során - amely magába foglalja az ezüst-oxid szemcsék kialakulását a katolítban - nem szükséges, hogy magas ezüsttartalmat biztosítsunk a katolítban / a katolít vizes fázisában/: körülbelül 100 ppm ezüsttartalom általában kielégítő, és az 500 ppm-et lényegesen meghaladó ezüsttartalom nem szolgáltat további előnyöket, sőt alkalomadtán káros lehet. Az ezüstös oldatát hozzáadhatjuk az előre elkészített katolítkeverékhez, vagy a katolítkeverék vizes lugkomponenséhez mielőtt a lugkomponenst diszpergálnánk a szerves fázisban. Az oxidleválasztási lépés során a megfelelő mértékű keverést kényelmesen mágneses keverővel valósítjuk meg.

Az aktiv ezüst borítórétet kialakításakor a redukálendő ezüst-oxid részecskéket elkészíthetjük egy különálló tartályban, majd onnan vezetjük be a katolítba a kialakításukkor használt vizes közeggel együtt vagy attól elkülönítve. Ha borítórétgként az ezüstöt por formájában akarjuk felhasználni, akkor célszerű az oxidszemcsék kiszűrése, és azok átvitele /vizes luggal nedvesítve/ a tasakba, amelyben redukáljuk azokat. A tasak készülhet vékony fátolszövetből vagy más megfelelő anyagból, amelyen az oxid részecskék elhelyezkednek, vagy lehet még egy előre kialakított, porózus konténer /például egy porózus-szén fluor-tartalmu elastomer tasak/, amelyben a részecskéket lazán összetömörítjük.

Az elektród anódos oxidációját magába foglaló aktiválási eljárás során az áramsűrűséget általában úgy szabályozzuk, hogy az elektród felületén a feszültség néhány perces időszak alatt egy kezdeti értékről - például 0 voltról - egy végső értékre - legalább +0,3 voltra, előnyösen körülbelül +0,6 voltra - emelkedjék. Ezen eljárásban nem szükséges a katolithoz /vagy vizes lughoz/ ezüstöt hozzáadunk.

Ismeretes [Elektrochemical Reactions, Charlott és munkatársai; 298-299 old.; Elsevier Pub.Co., Amsterdam, N.Y. /1962/], hogy progresszíven magasabb potenciálokon - hidroxilionok jelenlétében - az ezüst elektrolitikus oxidációjakor nemcsak Ag_2O képződik, hanem magasabb rendű oxidok is, amelyekben az ezüst névleges vegyértéke nagyobb 1-nél. 13 n KOH oldatban az Ag_2O_2 és Ag_2O_3 képződésének megfelelő, számított pozitív anód-potenciál rendre +0,6 és +0,8 volt. Az ezüst-oxid részecskék - amelyekből később az aktiv ezüstréteget állítjuk elő - in situ előállításához jelenleg a +0,6 volt potenciált tekintik optimálisnak; jöllehet még magasabb, +0,8 volt potenciálérték sem kizárt.

Mindkét aktiválási eljárásban az oxid redukálása a katód negatív polarizálását követeli meg. A fent ismertetett első módszerben negatív katódpotenciállal kell indítanunk, amely

-0,5 és -2,0 volt közötti tartományban lehet; előnyösen -1,0 és -1,5 volt között van. A második módszerben a katód potenciálját fokozatosan ellenkező irányban változtatjuk. Azaz a katód potenciálját az oxidációs lépésben elért értékről /+0,3- -0,6 volt/ fokozatosan csökkentjük -0,5 voltra vagy annál alacsonyabb értékre /-2,0 voltig/. Az első módszerben az oxidredukció korai szakaszában az áram viszonylag alacsony. Ezt követően az áram nőni fog egészen egy lényegében állandó értékig, feltéve, hogy redukálható anyag jelen van a katoditban. A második módszerben azonban az áram egy kezdeti szintről leesik egy minimumra, amely ponton /-0,5 volt potenciál/ az oxidredukció teljes. Ha a potenciált tovább csökkentjük, akkor az áram növekedni fog - ismét feltételezve egy redukálható anyag jelenlétét - 1,5 amper értékig /Katódpotenciál: -1,3 és -1,5 volt között/.

Mielőtt bármelyik módszerrel aktiválnánk a katódot, előnyösen megtisztítjuk, például 10 perces vizes sósavba /viz és cc. sósav 1:1 arányu elegyében/ történő beáztatással. Ehhez hasonlóan, ha egy katódot egy ideig használtunk, és újra aktiválni akarjuk, akkor azt hasonló módon meg kell tisztítani, hogy eltávolítsuk a felületére esetleg levált káros fémeket.

A találmány szerinti katódokkal végrehajtott elektrolitikus redukcióhoz alkalmas katoditok vizet, egy vizoldható és hidroxilion forrásként szolgáló anyagot, redukálható anyagot és egy az utóbbi számára szolgáló oldószert tartalmaznak.

A vizoldható lug /hidroxilion forrásként szolgáló anyag/ lehet egy hidroxid - például egy alkálifém-hidroxid - vagy egy erős bázisnak és egy gyenge savnak a sója, például nátrium-acetát. Más típusu vizoldható bázisokat is használhatunk - például ammóniát vagy trietanol-amint - hidroxilion forrásként szolgáló anyagokként, feltéve, hogy az ilyen típusu bázisból olyan mennyiséget alkalmazunk, amely nem zavarja /az emulzionokkal való komplexképzéssel/ a katód esetleges újraaktiválását.

A katodit oldószerekkomponense előnyösen egy semleges szerves folyadék, amely vízzel elegyedik, és a redukálható anyagból legalább annyit képes feloldani, amely lehetővé teszi a redukciónak megfelelő sebességgel való lefolytatását. A "semleges" alatt olyan oldószert értünk, amely a redukció körülményei között nem alakul át vagy nem reagál kedvezőtlenül /a katóddal vagy a katoditot alkotó anyagokkal/ elfogadhatatlan mértékben. Általában ilyen oldószerek a THF /tetrahidro-furán/, dioxán, alkoholok, rövidszénláncu alkilén-/és dialkilén-/glikol-mono-éterek és -diéterek/ szulfolán és rövidszénláncu amidok, például dimetil-formamid /DMF/ vagy dimetil-acetamid. A pentaklór- és/vagy 2,3,5,6-tetraklór-piridin redukciójára előnyös oldószerek a THF és a glikoléter/izopropanol elegyek.

A katodit vizes és szerves fázisainak összetétele és relatív mennyisége széles határok között változhat. A vizes fázisban a hidroxilionoknak olyan mennyiségben kell jelen lenniük, hogy a pH 7-nél magasabb legyen, de ne legyen annyira magas, hogy az lényeges mértékben megtámadja a redukálható anyagot. A szerves fázis redukálható anyag tartalma olyan magas legyen, amilyen csak elérhető anélkül, hogy ezt a fázist alkalmatlanná tennék legalább néhány százalék víz oldatban tartására. A katodit alkotórészeinek legelőnyösebb relatív mennyiségei természetesen minden adott redukció esetén könnyen meghatározhatók empirikus úton.

Elektrolitikus redukciók végrehajtásakor a találmány sze-

rinti katódokkal megfelelően alkalmazhatjuk a hagyományos anódokat. Így az anód bármilyen egyébként megfelelő anyag lehet, például grafit, platina vagy ezüst, amelyek nem lépnek káros kölcsönhatásba az anolittal.

A megfelelő anolitok vizet és legalább egy kevés hidroxil-iont tartalmaznak, mely utóbbinak elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy elnyomja az esetleg jelenlévő más oxidálható anionok nemkívánt anódos oxidációját. Rendszerint az anolit egyetlen vizes fázisból áll, és nem tartalmaz szerves anyagokat. Az anolit és a katolit összekeveredését egy porózus válaszfallal akadályozzuk meg, mely válaszfal például egy hagyományos porózus kerámia anolitedény vagy egy közbenső porózus diafragma lehet. Általában megfelelő anolitok az alkálifém-hidroxidok vizes oldatai, és a 25 %-os vizes nátrium-hidroxid igen jónak bizonyult a pentaklór-piridin és a 2,3,5,6-tetraklór-piridin redukciójában.

Az alkalmazott katódpotenciál és cellafeszültség függ a használt redukálható anyag és lug milyenségétől, a cella geometriájától stb. Mindazonáltal a tetraklór-piridin vagy 2,3,5,6-tetraklór-piridin redukciójához -1,0 és -1,5 volt közötti katódpotenciál /telített kalomelelektrodra vonatkoztatva/ és 7-9 volt cellafeszültség előnyös. Érdemes megemlítenünk, hogy a tetraklór-piridinnek 2,3,5-triklór-piridinné való átalakulásában jó konverziókat érhetünk el -1,3 voltos katódpotenciállal és 8 voltos cellafeszültséggel /a katolit és az anolit elválasztására porózus kerámiaedényt használunk/.

Az alábbiakban ismertetjük az utóbbi redukciók paramétereinek előnyös tartományait.

Áramsűrűség: 0,05-0,5 A/in² /7,75-77,5 mA/cm²/ /előnyösen 0,2-0,3 A/in² /31-46,5 mA/cm²/;

Hőmérséklet: 10-50 °C /előnyösen 20-30 °C/;

Kontakt idő /redukció során nem újraaktivált katód esetén/: a pentaklór-piridinnek 2,3,5,6-tetraklór-piridinné való teljes átalakulásához kb. 2,5 óra, körülbelül egyenlő mennyiségű tetra- és 2,3,5-triklór-piridineket, valamint kis mennyiségű diklór-piridin/eket tartalmazó terméké váló átalakulásához körülbelül 6 óra.

Elektrodtávolság: 1,0-2,5 cm; nagyobb távolság növeli a szükséges cellafeszültséget, kisebb távolságok pedig növelik annak a valószínűségét, hogy az elektrodok érintkeznek a közbenső porózus anolitikonténerrel, ezáltal meggátolják az elektrodot körülvevő folyadék /katolit vagy anolit/ áramlását.

Az alábbiakban példákkal mutatjuk be a találmányt.

1. példa

Ezüst rácskatód in situ aktiválása és pentaklór-piridin 2,3,5,6-tetraklór-piridint és 2,3,5-triklór-piridint tartalmazó keverékké történő redukálása.

Egy mágneses keverővel ellátott, 200 ml-es főzőpohárba egy oldatot töltöttünk, amely 100 ml THF-víz 1:1 arányú elegyet, 10 g pentaklór-piridint és 15 g nátrium-acetátot tartalmazott. A kapott kétfázisú keverékbe egy porózus kerámia /mikorund/ anolitedényt helyeztünk oly módon, hogy az 5 cm magas és 5 cm-es átmérőjű edényből 4 cm merüljön az elegybe. Az edénybe 50 ml 25 %-os nátrium-hidroxidot töltöttünk, és beállítottunk egy - hengeresre kiképzett, 4 cm magas és 3 cm-es átmérőjű - ezüst rácscanódot úgy, hogy a henger és az edény ten-

gelye egybeessenek. Az anódedény köré egy a katolítba teljesen bemeztett, koncentrikusan elhelyezett, 7 cm magas és 4 cm-es átmérőjű, hengeresre kiképzett ezüst rácskatódot helyeztünk. A katódon kívül a katolítba behelyeztünk egy telített kalomel referencielektrodát is, amelynek a hegye majdnem hozzáért a katódhoz. A cella hőmérsékletét vízfürdő segítségével 20-30 °C-on tartottuk. A cella kapcsolatban állt egy változtatható feszültségű egyenáramforrással és egy kapcsolóval, valamint a cellafeszültség, a katód feszültség /a referencielektrodához viszonyítva/ és a cellán átfolyó áram mérésére szolgáló berendezésekkel.

Bekapcsoltuk a mágneses keverőt, és olyan sebességre állítottuk be, hogy biztosítva legyen a katolít fázis hatékony emulgalása. Az /egyen-/ áramkört zártuk, és a katódpotenciált a referencielektrodához képest -1,5 voltra állítottuk be. A potenciálkülönbséget a cellában olyan értékre állítottuk be /8 volt/, hogy a cellán átfolyó áram 1,0 A legyen. Amint az áram megindult, a katolítba hozzáadtunk 1 ml 2 %-os ezüst-nitrát oldatot. 30 perc alatt az áram oly mértékben megnőtt, hogy a cellán átfolyó 1,0 A-os áram fenntartása érdekében a katódpotenciált vissza kellett vennünk -1,1 voltra /ezáltal a cellafeszültséget 0,4 voltal csökkentjük/. Tehát a katód aktiválódott.

A redukciót hagytuk folyni 1,0 A-es sebességgel /áramsűrűség: 5 A/in², azaz 0,77 A/cm²/, és analízis céljából a katolítból rendszeresen mintát vettünk. Az elemzést gőzfázisú kromatográfiás eljárással és az IR-spektrumok felvételével végeztük el /összevetve a kiindulási anyagok és a redukciós termékek hiteles standard mintáival/. Az 1. táblázatban bemutatjuk az egymást követő mintavételek által szolgáltatott eredményeket, megadva a bemért pentaklór-piridin és a keletkező 2,3,5,6-tetraklór- és 2,3,5-triklór-piridin közelítő relatív mennyiségeit az idő függvényében.

1. táblázat

Teljes eltelt idő/óra/	Pentaklór- piridin /%/	2,3,5,6-tetraklór- piridin /%/	2,3,5- triklór- piridin /%/
0,5	59	41	0
1,0	38	62	0
2,0	15	85	nyomokban
2,8	5	90	5
3,0	4	90	6
4,0	nyomokban	85	15
5,0	0	70	30
6,0	0	50	50

A terméket a katolítból 3 x 20 ml diklór-metánnal extraháltuk, és az egyesített extraktumokat vízzel mostuk és bepárlással nyertük ki /a triklór-vegyület szublimációs veszteségeinek elkerülése végett elővigyázatosságra van szükség/. A kapott maradék szilárd kristályok és egy kevés olaj keveréke, teljes súlya 9,5 g. A kristályos fázis 2,3,5-triklór-piridin komponensét szublimáltatással különítettük el, és a maradék 2,3,5,6-

-tetraklór-piridint kapott formájában felhasználtuk kiindulási anyagként további triklór-származék előállítására /a már ismertetett elektrolitikus módon/, vagy átkristályosítással tisztítottuk.

2. példa

Lényegében ugyanezeket az eredményeket kaptuk, amikor az előző kísérletet grafit, acél vagy platina/nikkel anóddal hajtottuk végre és katoditként vagy a fenti folyadék komponenseket, vagy viz, benzol és izopropanol /vagy egy glikoléter/ elegyet /a komponensek megközelítő térfogati aránya: 5,5:2,5:5,0/ használtuk.

3. példa

A találmány szerinti, aktivált ezüstelektródok jellemzése
/a/ Egy sima ezüsthóliát /0,005" x 2" x 3" méretű /0,013 x 5,1 x 7,6 cm/ bemerítettünk egy néhány száz ppm koloid ezüst-oxidot tartalmazó 10 %-os vizes marószódába /amelyet úgy készítettünk el, hogy egy hig ezüst-nitrát oldatot hozzáadtunk a marószódához/. Egy ellenelektrodot is bemerítettünk a marószódába, majd az ezüsthóliát katódosan -1,5 voltal polarizáltuk /telített kalomelelektrodhoz viszonyítva/, és a feszültséget az utóbbi elektród és az anód között úgy állítottuk be, hogy az áramerősség 1,5 A legyen. Körülbelül fél percig hagytuk folyni a katódfelületen az ezüst-oxid redukcióját.

Egy kis darabot levágtunk az ezüstözött fóliából, majd levegőn megszáritottuk. A fólia durva, matt és fehér színű volt. A fólia többi részét bemerítve tartottuk a katoditban, és kétszer alávetettük egy négy-négy pólusváltásból álló polarizálási sorozatnak, melyet 30 másodperces időközökben hajtottunk végre. A kapott, "anódosan oxidált" fóliát eltávolítottuk a cellából, majd levegőn megszáritottuk. Külső: sötétbarna-feke-te hab.

Mindkét fóliadarabot /az anóddal szemközti oldalán/ scanning elektromikroszkópiás /SEM/, röntgensugár diszperzív fluoreszcenciás és elektrondiffrakciós /visszaverődéses/ eljárással vizsgáltuk. A mattfehér fólia /nem anódosan oxidált/ külső rétege szemmel láthatóan egy az alapfóliával érintkező, félig gömbalaku "ütközőkből" álló, tömör bevonat. Az "ütközők" maximum 25 mikron nagyságúak, sűrűn összetömörült, lapközéppontos, kocka alaku mikrokristályokból állnak, az "ütközők" alapjainak oldalsó részei érintkezésben állnak, és néha egymásba olvadnak, ilyenkor több részegységből álló "ütközőket" alkotnak, amelyek maximális mérete 30-50 mikron.

Az anódosan oxidált fólia mikroszkópiás topográfiája lényegében hasonló, de az ütközőket viszonylag vékony ezüstréteg borítja, ezáltal a felület 100-szoros nagyításban "mohaszerű". Ez a bolyhos réteg szorosan összetömörült, lapközéppontos, kocka alaku ezüst mikrokristályokból áll, melyek mérete kis szórással a 0,05 mikronos átlag körül van. 10000-szeres nagyításban a bolyhok szivacsos szerkezetűeknek látszanak.

/b/ Nikkel alapra ammóniás ezüst-nitrát oldatból galvánikusan leválasztottunk egy ezüstréteget, majd az alapról a bevonatot fóliaként lefejtettük, majd SEM, röntgensugár fluoreszcenciás és elektrondiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá. A fóliának az ezüstoldatnak kitett felülete mosás és szárítás után mattfehér volt, és 2000-szeres nagyításban a felületén általában szabálytalan, lapított "ütközők" voltak láthatók, melyek maximális mérete 25 mikron volt, valamint a lapított szabálytalan alaku mikro-kiszögellések révén erodált külsejük volt. Az ütkö-

zók némelyike jól definiált, különálló, legfeljebb 6-10 mikron méretű részekből állt. 50000-szeres nagyításban mindegyik diszkrét felületrész viszonylag sima volt.

A fólia visszamaradó részét az /a/ pontban ismertetettek szerinti módon anódosan oxidáltuk, mostuk, levegőn szárítottuk, majd SEM stb. eljárásokkal vizsgáltuk. Színe barna volt, és egy általában dendrites kiszögellésekből álló réteg borította, és a hosszabb kiszögellések alapjai csokorba fonódtak, néha nagyobb területen egymásba olvadtak. Az egyes dendritek átmérője 5-10 mikron, hosszuk pedig 10-20 mikron /2000-szeres nagyításban vizsgálva/. A dendriteket szorosan összetömörült, lapközéppontos, kocka alakú mikrokristályok alkotják, és a dendritek felületét diszkrét, de összetapadó, általában térben lapított, porózus ezüstkristály külsőréteg alkotja, melyek maximális kiterjedése 0,05-0,07 mikron.

/c/ Egy darab tiszta ezüsfóliát /amely lényegében ugyanolyan, mint az /A/ pontban használt fólia/ SEM-mel vizsgáltunk, és úgy találtuk, hogy 500-szoros nagyításnál a felülete egy pirtörőlköző felületére /nagyítás nélkül/ hasonlít. 10000-szeres nagyításban olyan szemcsehatárok mutatkoztak, amelyek egy egyébként sima iszapréteg enyhe kidomborodásai közötti kezdeti repedezésekre emlékeztetnek.

A fóliát bemelegítettük egy az ellenelektrodot is tartalmazó, 6 %-os vizes nátrium-hidroxid oldatba, és az alábbiak szerint 3 percig anódosan oxidáltuk. A fólia potenciálját /telített kalomellelektrodhoz viszonyítva/ kb. 30 másodperc alatt 0-ról +0,3 V-ra, majd a következő 2,5 perc alatt fokozatosan +0,6 V-ra emeltük. Ezt követően a potenciált fokozatosan 0 V-ra, végül -1,3 V-ra csökkentettük.

Az anódosan oxidált fóliát - ellepéséhez szükséges mennyiségű cellafolyadékkal - egy üveg konténerbe zártuk, és azonnal SEM, röntgensugár diszperzív fluoreszcenciás és elektrondiffrakciós vizsgálatoknak vetettük alá.

A nedves, anódosan oxidált fóliából levágtunk egy mintadarabot, és nedvesen SEM vizsgálatnak vetettük alá. Egy másik levágott mintadarabot a SEM vizsgálat előtt 24 órán át szárítottunk. Az anódosan oxidált fólia maradék részét még 24 órán át a cellafolyadékban tartottuk, majd ezután vizsgáltuk.

12500-szoros nagyításban a frissen aktivált /nedves/ fóliát egy tapadó, erősen porózus réteg borította, mely réteg összeállt, szögletes szemcsékből állt. A szemcséket túlnyomórészt egynél több mikrokristály alkotta /lapközéppontos, kocka alakú/, melyek mérete /maximális kiterjedése/ 120 Å /0,012 mikron/ és 0,5 mikron között változott.

A levegőn szárított minta becsapódási rétegének szerkezetét egyenesen sűrűbbnek találtuk, és a réteg viszonylag magas arányban tartalmazott nagy /maximális kiterjedés: 0,2-0,5 mikron/ szemcséket, melyek /25000-szeres nagyításban/ könnyen felismerhetők általában kocka alakú formájukról.

A cellafolyadékban tartott mintát vizsgálva megállapítottuk, hogy a réteg sűrűsége kevésbé egyenletes, oldalirányban néhol szétszakadozó, ilyen helyeken kilátszik a bevonat nélküli, sima alapfelület. Az általában kocka alakú szemcsék alacsonyabbak, kevésbé határozottak és többnyire kisebbek /maximális kiterjedésük: 0,3 mikronig/.

4. példa

Ezüstpor katód előállítás

Híg /2 %-os/ vizes ezüst-nitrát oldatnak 5 %-os vizes nátrium-hidroxidhoz való hozzáadásával előállítottunk egy 2 g ezüstöt tartalmazó, vizes ezüst-oxid csapadékot. A csapadékot leszűrtük, majd /nedvesen/ átvittük egy lapos, megfelelően kialakított, 100 mesh sűrűségű, rozsdamentes acélból készült szitára, melyet összehajtva redősitettünk, így egy elektromosan vezető, 5 cm x 7,5 cm méretű tasakot alakítottunk ki, amely magába zárta - visszatartotta - a csapadékot. A tasakot bemerítettük 5 %-os vizes nátrium-hidroxidba - amelybe bemerítettünk egy grafit ellenelektrodot is -, és az oxid/ok/ ezüstporrá való redukálása végett katódosan polarizáltuk. Az áramerősség a kezdeti 4 A-ról 15 perc alatt fokozatosan lecsökkent, és 0,5 A-re állt be /átlagos katódpotenciál: -1,5 V/ és a redukció lényegében végbement.

A keletkező ezüstpor egy részét - egy kevés cellafolyadékkal együtt - eltávolítottuk, és szárítás nélkül SEM vizsgálatnak vetettük alá. A porszemcsék szerkezetét lényegében hasonlóan találtuk a frissen aktivált minta szerkezetével /az előző példa /c/ pontjában a nedves fóliaminta/.

A maradék port több, egymást követő, 20 perces pentaklór-piridin redukcióhoz használtuk fel katódként. Nem tapasztaltunk aktivitáscsökkenést, és a redukciók lényegében az 1. példában ismertetett módon és azzal azonos eredménnyel folytak le.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás mikrokristályos ezüst-réteg felületű elektród előállítására, azzal jellemezve, hogy

- a/ ezüst vagy ezüstartalmu vezetőt 7-nél nagyobb pH-értékű, hidroxil-ionokat tartalmazó vizes elektrolitba merítünk, a vezető felületén ezüst-oxidot anódos polarizációval /oxidálással/ vagy vizoldható ezüst-só, előnyösen 100-500 ppm ezüst-koncentrációban való adagolásával alakítunk ki, majd az előállított ezüst-oxidot a vezető katódos polarizációjával redukáljuk, vagy
- b/ ezüst-só vizes oldatát vizes lug-oldattal reagáltatjuk, az így előállított ezüst-oxid csapadékot egy folyadékot áteresztő szitán, előnyösen elektromos vezető-szitán rögzítjük, majd katódos polarizációval redukáljuk.

2. Az 1. a/ igénypont szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy az anódos polarizáció során a vezető standard telített kalomel-elektroddhoz viszonyítva +0,8 V-ig terjedő feszültséggel polarizáljuk.

3. Az 1. a/ és 1. b/ igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy a katódos polarizáció során a vezetőt a standard telített kalomel-elektroddhoz viszonyított -0,5 V és -2,0 V közötti feszültséggel polarizáljuk.

4. Eljárás 2,3,5-triklór-piridin előállítására 2,3,5,6-tetraklór-piridinnek ezüst elektród segítségével vizes elektrolitban végzett elektrolikus redukciója útján, azzal jellemezve, hogy a 2,3,5,6-tetraklór-piridint szerves oldószerben, mint katoliban, az 1. igénypont szerinti eljárással előállított ezüst-elektrodd alkalmazásával redukáljuk.

rajz nélkül

F.k.: Himer Zoltán
Országos Találmányi Hivatal

KÓDEX