

25326

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZİK SULU BROMÜR ÇÖZELTİLERİNDE ELEKTROKİMYASAL
YÜKSELTGENME ÜRÜNLERİNİN VERİMİNE ETKİ EDEN
FAKTÖRLER**

S. TİBET ÖĞÜNÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

1992

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan


Prof. Dr. Şeref Güçer

Üye


Doç. Dr. A. Ersin Karagözler

Üye


Yrd. Doç. Dr. Engin Şener

Onay

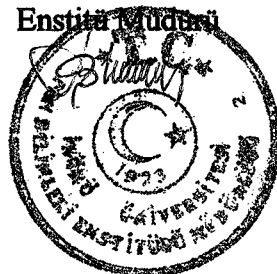
Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

/ /1992

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Prof. Dr. Bekir Çetinkaya

Enstitü Müdürü



Aileme



ÖZET

Bu çalışmada, bazik ortamdaki sodyum bromürün elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilebilecek ürünlerin verimine etki eden faktörler incelenmiştir.

Çevrimli voltametri tekniği ile sodyum bromürün bazik ortamdaki elektrokimyasal yükseltgenme basamakları araştırılmış ve kontrollü potansiyel elektrolizleri için uygun potansiyel yine bu teknik yardımıyla belirlenmiştir.

Sodyum bromürün, kontrollü potansiyel elektrolizlerinde değişken olarak, elektrot potansiyeli, pH ve elektrot cinsinin elde edilen bromlu oksit bileşiklerinin verimine etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda, hipobromit, bromit ve bromat verimini artırmak için uygun koşullar belirlenmiştir.

ABSTRACT

Factors influencing the composition of electrochemical oxidation products of aqueous alkaline sodium bromide solutions were investigated in this work.

Possible oxidation steps of bromide were studied using cyclic voltammetry and suitable electrode potentials for controlled potential electrolysis of bromide solutions were determined from the results of these voltammetric experiments.

Electrode potential, pH of the bromide solutions and the kind of electrode material were chosen as variables for the electrolysis and their influence on the yield of oxo-anions of bromine were investigated.

Optimum conditions for the preparation of hypobromites and bromates were reported.

TEŐEKKÜR

Çalışma konusunu öneren, araç ve gereç eksiklerimi gidermeme yardımcı olan ve bilimsel yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Engin Şener'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Tezin yazımında büyük yardımlarını gördüğüm Funda ve İlhami Türkdogan'a ayrıca teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1 Brom ve Oksi Bileşikleri	3
2.1.1 Brom	3
2.1.1.1 Önemi ve Özellikleri	3
2.1.1.2 Sentez Yöntemleri	4
2.1.1.3 Analiz Yöntemleri	4
2.1.2 Hipobromit	5
2.1.2.1 Önemi ve Özellikleri	5
2.1.2.2 Sentez Yöntemleri	7
2.1.3 Bromit	8
2.1.3.1 Önemi ve Özellikleri	8
2.1.3.2 Sentez Yöntemleri	9
2.1.3.3 Analiz Yöntemleri	10
2.1.4 Bromat	14
2.1.4.1 Önemi ve Özellikleri	14
2.1.4.2 Sentez Yöntemleri	15
2.1.4.3 Analiz Yöntemleri	16
2.2 Elektrokimyasal Tepkime Değişkenleri	19
2.2.1 Elektrot Potansiyeli	19
2.2.2 Akım Yoğunluğu	23
2.2.3 Elektrot Malzemesi	23
2.2.4 Adsorbsiyon	24
2.2.5 Çözelti İletkenliği	25
2.2.6 Hücre Tasarımı	25
2.3 Çevrimli Voltametri	27

2.4 Elektroliz Yöntemleri	32
2.5 Direkt ve İndirekt Elektrosentez Yöntemleri	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
3.1 Çevrimli Voltametri	39
3.1.1 Çevrimli Voltametri Deneyleri	39
3.1.2. Deney Düzenegi, Hücre Tasarımı ve Elektrot Malzemesi	40
3.1.3 Elektrotların Deneylere Hazırlanması	42
3.1.4 Çevrimli Voltametri Deneylerinde Kullanılan Yardımcı Araçlar	42
3.1.5 Kimyasal Maddeler	43
3.1.6. Çevrimli Voltametri Deney Sonuçları	43
3.2 Elektrosentez Çalışmaları	60
3.2.1 Elektrosentez Deneyleri	60
3.2.2 Deney Düzenegi, Hücre Tasarımı ve Elektrot Malzemesi	61
3.2.3 Elektrosentez Deneylerinde Kullanılan Yardımcı Araçlar	63
3.2.4 Kimyasal Analizler	63
3.2.4.1 Hipobromit Analizi	63
3.2.4.2 Bromit Analizi	64
3.2.5 Elektrosentez Deney Sonuçları	69
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	82
KAYNAKLAR	84
EK-A.1	86
EK-A.2	86

EK-A.3	86
EK-B	87
EK-C	94
EK-D	101



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1 Sodyum bromitin seçici yükseltgen olarak kullanıldığı organik tepkimeler	9
Çizelge 2.2 Bromlu türlerin tepkimeleri	18
Çizelge 2.3 Direkt ve indirekt proses türleri	38
EK-B (Çizelge 1-14) 1 M Sodyum bromür çözeltilerinin elektroliz sonuçları	87
EK-C (Çizelge 1-15) 0,1 N Sodyum hipobromit çözeltilerinin elektroliz sonuçları	94
EK-D (Çizelge 1-5) Sodyum hipobromit çözeltilerini bekletme deney sonuçları	101

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	NaBrO ₂ ve BrO ₂ ⁻ 'nin yapısı	10
Şekil 2.2a	Baryum bromitin, baryum hipobromitten eldesi	11
Şekil 2.2b	Sodyum bromitin, bromdan elde edilmesi	12
Şekil 2.3	Bromlu türlerin elektrot potansiyelleri	15
Şekil 2.4	Elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı	21
Şekil 2.5	Antrasenin indirgenmesine ait akım-potansiyel eğrisi	21
Şekil 2.6	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeneği	22
Şekil 2.7	Beher tipi hücreler.	27
Şekil 2.8	H-tipi hücre.	28
Şekil 2.9	Çevrimli voltametri potansiyel-zaman ilişkisi	29
Şekil 2.10	Çevrimli voltamogram karakteristikleri (tersinir elektron aktarımı)	31
Şekil 2.11	İndirekt yükseltgenmede türler arasındaki dönüşümler.	37
Şekil 3.1	Çevrimli voltametri hücresi	41
Şekil 3.2	Çevrimli voltametri deney düzeneği	41
Şekil 3.3	a,c,e,g,i,k) 40 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramları Pt-Pt elektrot, zemin: 1M Na ₂ SO ₄ v =50 mV/s; b,d,f,h,j,l) Zemin çözeltisinin voltamogramları a,b) pH=8 c,d) pH=9 e,f) pH=10 g,h) pH=11 i,j) pH=12 k,l) pH=13	44
Şekil 3.4	50 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramları Parlak Pt disk, pH=10.5, zemin: 1,5M Na ₂ SO ₄ a) v =5 mV/s b) v =50 mV/s c) v =250 mV/s	49

Şekil 3.5 a) 50 mM Sodyum bromürün voltamogramı	51
Parlak Pt disk, pH=11, $v = 50$ mV/s	
Şekil 3.5 b) 50 mM Sodyum bromürün +1200 mV'da karıştırıldıktan sonra alınan voltamogramı	51
Parlak Pt disk, pH=11, $v = 50$ mV/s	
Şekil 3.6 a) 200 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramı	52
Pt-Pt elektrot, pH=10, zemin: 1,5 M Na ₂ SO ₄ $v = 50$ mV/s	
Şekil 3.5 b) 200 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramı	52
Pt-Pt elektrot, pH=10, zemin: 1,5 M Na ₂ SO ₄ $v = 50$ mV/s	
Şekil 3.7 40 mM Hipobromit çözeltisinin voltamogramları	54
(Zemin voltamogramları Şekil 3.1'de verilmişti)	
Pt-Pt elektrot, zemin: 0,75 M Na ₂ SO ₄ $v = 50$ mV/s	
a) pH=9, b) pH=10, c) pH=11	
Şekil 3.8 a) 50 mM Sodyum bromürün grafit elektrotla alınan çevrimli voltamogramları	56
pH=10, zemin: 1,5 M Na ₂ SO ₄ $v = 50$ mV/s	
b) Zemin çözeltisinin aynı koşullardak çevrimli voltamogramı	
Şekil 3.9 a) 10 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramları	58
Parlak Pt disk, pH=8, zemin: 0,5 M Na ₂ SO ₄ $v = 50$ mV/s	
b) Zemin çözeltisinin aynı koşullardaki çevrimli voltamogramı	
Şekil 3.10 a) 10 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramları	59
Parlak Pt disk, pH=10, zemin: 0,5 M Na ₂ SO ₄ $v = 50$ mV/s	
b) Zemin çözeltisinin aynı koşullarda çevrimli voltamogramı	
Şekil 3.11 Kontrollü potansiyel elektroliz deney düzeneği	62
Şekil 3.12 Standart brom çözeltisinin UV spektrumu	66
Şekil 3.13 Elektroliz çözeltisinde brom varlığını gösteren UVspektrumu	66

Şekil 3.14 Hipobromit çözeltisinin UV spektrumu	67
Şekil 3.15 Elektroliz çözeltisinde hipobromit varlığını gösteren UV spektrumu	67
Şekil 3.16 Bromit çözeltisinin UV spektrumu	68
Şekil 3.17 Elektroliz çözeltisinde bromit varlığını gösteren UV spektrumu	68
Şekil 3.18 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=9, +1100 mV	70
Şekil 3.19 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=10, +1100 mV	70
Şekil 3.20 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=11, +1100 mV	71
Şekil 3.21 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=12, +1100 mV	71
Şekil 3.22 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=13, +1100 mV	72
Şekil 3.23 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=9, +1300 mV	72
Şekil 3.24 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=10, +1300 mV	73
Şekil 3.25 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=11, +1300 mV	73
Şekil 3.26 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=12, +1300 mV	74
Şekil 3.27 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi Pt levha elektrot, pH=13, +1300 mV	74
Şekil 3.28 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi	

Grafit elektrot, pH=9, +1100 mV	75
Şekil 3.29 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi	75
Grafit elektrot, pH=11, +1100 mV	
Şekil 3.30 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi	76
Grafit elektrot, pH=9, +1300 mV	
Şekil 3.31 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimi	76
Grafit elektrot, pH=11, +1300 mV	
Şekil 3.32 pH=10, 300 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deneyi sonucu	80
Şekil 3.33 pH=11, 300 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deneyi sonucu	80
Şekil 3.34 pH=10, 600 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deneyi sonucu	81
Şekil 3.35 pH=11, 600 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deneyi sonucu	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	amper; elektrot yüzey alanı (cm ²)
AV	akım verimi
C*	elektroaktif madde kitle derişimi (mol/L)
D	difüzyon katsayısı (cm ² /s)
E	elektrot potansiyeli (V)
E⁰	standart elektrot potansiyeli (V)
E₀	başlangıç potansiyeli (V)
E_a	anot potansiyeli (V)
E_h	hücre gerilimi (V)
E_k	katot potansiyeli (V)
E_{pa}	anodik pik potansiyeli (V)
E_{pa/2}	anodik yarı pik potansiyeli (V)
E_{pc}	katodik pik potansiyeli (V)
E_{pc/2}	katodik yarı pik potansiyeli (V)
E_λ	geri dönüş potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96487 C)
G⁰	standart serbest enerji
i	akım şiddeti (A)
i_{pa}	anodik pik akımı (A)
i_{pc}	katodik pik akımı (A)
i₀	elektroliz başlangıcındaki akım (A)
j	akım yoğunluğu (A/cm ²)
j₀	denge akım yoğunluğu (A/cm ²)
k⁰	elektrokimyasal hız sabiti (cm/s)
K	tepkime denge sabiti

L	litre
mN	milinormal derişim
M	molar derişim
n	mol sayısı
N	normal derişim
o.s.	oda sıcaklığında
Ox	bir redoks çiftinin yükseltgenmiş hali
P	ürün
Red	bir redoks çiftinin indirgenmiş hali
S	substrat
SCE	doygun kalomel elektrot
SHE	standart hidrojen elektrot
t	zaman
T	mutlak sıcaklık
V	hacim (mL)
V	volt
Z	bir tepkime
β	simetri faktörü
η	aşırı gerilim (V)
α	yük aktarım katsayısı
δ	difüz tabaka kalınlığı (cm)
v	potansiyel tarama hızı (v/s)

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Elektrokimyasal sentezlerde¹, 1930'lardan başlayarak sağlanan hızlı gelişmeler, elektrokimya bilimini altmışlı yılların sonunda sağlam temeller üzerine oturtmuş, böylece elektrosentez alanında yeni ufuklar açmıştır. Günümüze dek sayısız organik ve anorganik bileşiğin sentezi elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmiş bulunmakta, yüzden fazlası da endüstriyel boyutta uygulanmaktadır.

Elektrokimyasal sentez yöntemleri, yeni bileşiklerin eldesinde kullanılabilir gibi, mevcut kimyasal sentez yöntemlerine de alternatif olabilir. Hatta, çok sayıda tepkime günümüze kadar yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmiştir. Elektrosentezlerin temelde bir indirgenme veya yükseltgenme olayını içerdiği kimyacılarca iyi bilinen bir gerçektir. Doğada en bol bulunan yükseltgen oksijendir. Oksijenden yararlanarak, redoks potansiyeli 1,23 volttan² küçük olan bir bileşiği yükseltmek, termodinamik açıdan mümkündür. İndirgen olarak hidrojen ise, redoks potansiyeli 0 volttan büyük olan bileşikler için kullanılabilir. Böylece iki reaktiften yükseltgen ve indirgen olarak yararlanma, 0 ile 1,23 volt arasında redoks potansiyellerine sahip bileşiklerle sınırlı kalmaktadır. Oysa, redoks potansiyelleri -3 volt ile +3 volt arasında bulunan bütün bileşikler elektrokimyasal olarak indirgenebilir veya yükseltgenebilirler.

Öte yandan, ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen kimyasal proseslerin elektrokimyasal yolla düşük sıcaklıkta ve adi basınçlar altında gerçekleştirilebilmesiyle, kullanılan malzeme ve harcanan enerji maliyetinin düşmesi, reaktif maddelerinin kararlılığının artması ve yan tepkimelerin azal-

¹Kısaca "elektrosentez" denilmektedir

²Elektrot potansiyelleri, aksi belirtilmedikçe SHE'ye göre verilmiştir.

ması gibi avantajlar elde edilir. Bunlara ek olarak, elektrokimyasal sentez yolu çoğu zaman ürünlerin daha seçimli olarak elde edilmesine olanak sağlar.

Yukarıda tanıtılmaya çalışılan elektrosentezlerin, sağladığı çok sayıdaki üstünlükleri nedeniyle, bu çalışmada sodyum bromürün bazik ortamdaki yükseltgenme ürünlerinin elektrosentezi ve bu ürünlerin verimine etki eden faktörlerin araştırılması amaçlanmıştır.

Sodyum bromürün yükseltgenme ürünlerinin kullanım alanlarının çok geniş ve literatürde bromürün bazik ortamda elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile ilgili çalışmaların sınırlı olması nedeniyle, bu türlerin elektrokimyasal yolla elde edilmesinin incelenmesi yararlı görülmüştür.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Brom ve Oksi Bileşikleri

2.1.1 Brom

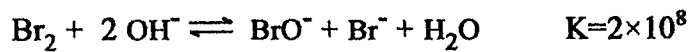
2.1.1.1 Önemi ve Özellikleri

Elementel brom, bromlu bileşiklerin eldesinde kullanılır. İyottan daha kuvvetli yükseltgen olan brom, karbon ve bileşiklerini yükseltgeyebilmektedir. Çoğunlukla birçok metali en yüksek değerliğine yükseltgeyen brom, bu özelliğinden dolayı şiddetli korozif bir maddedir. Ayrıca, havuz sularının dezenfeksiyonunda ve kağıt hamurunun ağartılmasında kullanılır. Sulu brom, alkol, asetaldehit, eter ve karbohidrat gibi organik maddeleri seçici olarak yükseltgemektedir. Örneğin, etanolü asetaldehite, asetaldehiti ise asetik asite yükseltgemektedir. Br_2/Br^- çiftinin standart elektrot potansiyeli;

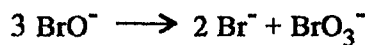


Brom, yoğunluğu yüksek, koyu kırmızı renkte bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü azdır. Buna karşılık, karbon tetraklorür, eter, metanol, alkil bromürler, karbon disülfür, metilen klorür ve kloroform gibi organik çözücülerde çözünür.

Brom, bazik ortamda bromür ve hipobromit meydana getirmek üzere hızlı bir şekilde disproporsiyonasyona uğrar [1].

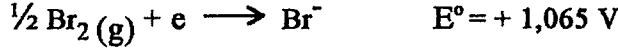
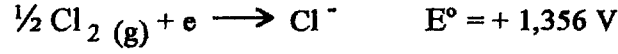


Eğer bu tepkime $0^\circ C$ 'nin altında gerçekleştirilirse aşağıda gösterilen tepkimeye göre hipobromitin, bromat ve bromüre disproporsiyonasyonu en aza indirilmiş olur.



2.1.1.2 Sentez Yöntemleri

Brom sentezi, doğal tuz göllerindeki derişik bromürün klor ile seçici olarak yükseltgenmesi esasına dayanır [1]. Gerçekte klor, bromür için uygun bir yükseltgendir. Çünkü, klorun standart indirgenme potansiyeli bromunkinden yeterince büyüktür.



Brom, bu tepkimeyle oluştuktan sonra, yüksek uçuculuk özelliğinden yararlanılarak çözeltilerden hemen uzaklaştırılır. Brom sentezi dört aşamada incelenebilir:

1. Bromürün klor ile bromu yükseltgenmesi
2. Bromun çözeltilerden buharlaştırılarak uzaklaştırılması
3. Brom buharından, bromun izole edilmesi
4. Elde edilen bromun saflaştırılması

Bromürün bromu yükseltgenmesi, klor yerine mangan dioksit, klorat, bromat, hipoklorit ile veya elektrokimyasal olarak da yapılabilir [1].

2.1.1.3 Analiz Yöntemleri

Brom analiz yöntemleri, çözelti içinde diğer bromlu türlerin bulunmadığı durumlarda kolaylıkla ve güvenilirlikle uygulanabilir. Bu analiz yöntemlerinden birinde bromu asitli ortamda KI ilave edilerek triiyodür oluşturulur ve bu triiyodür ayarlı tiyosülfat ile titre edilir. Harcanan tiyosülfat hacminden brom derişimi bulunur.

Bromun direkt veya indirekt kolorimetrik yöntemler ile de analizi mümkündür. Direkt kolorimetrik yöntemde brom, fenol kırmızısı, metiloranj, rozalin, fluoresin gibi reaktiflerle analizlenmektedir [2].

Brom, spektrofotometrik yöntemle de tayin edilebilmektedir. Bromun

maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu 390 nm'dir.

Yukarıda esaslarına kısaca değinilen brom analiz yöntemlerinin hepsi, çözelti içinde elementel brom dışındaki diğer bromlu türlerin bulunmadığı durumlarda geçerlidir [3]. Ancak brom ve oksit bileşiklerinin karışım halinde bulunduğu çözeltilerde ise, sadece bromun analizi zordur. Çünkü diğer türlerin de yükseltgen özellik taşımaları bu analizi güçleştirmektedir.

2.1.2 Hipobromit

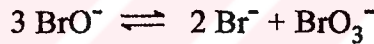
2.1.2.1 Önemi ve Özellikleri

Hipobromöz asit tuzu olan hipobromitler, kuvvetli ağartıcı maddelerdir. Bunlar birçok organik bileşimin bromlanması için reaktif olarak kullanılmaktadır.

Hipobromitler, hipokloritlerden daha zayıf yükseltgendirler. BrO^-/Br^- çiftinin standart elektrot potansiyeli:



Hipobromit, hipoklorit gibi termodinamik açıdan kararsızdır. Çünkü bazik ortamda



tepkimesi gereği bromür ve bromata bozunur.

Hipobromit ile ilgili yapılmış bir çalışmada, hipobromitin kararlılığını etkileyen faktörler incelenmiştir [4]. Buna göre, en önemli faktörlerden biri hipobromitin derişimidir. Hipobromitin derişiminin artmasıyla kararlılığı azalır. Bu çalışmada 0,01 N ile 0,5 N derişim aralığında hipobromit çözeltileri kullanılmış ve 0,1 N derişimin altında hipobromitin kararlı olduğu saptanmıştır. Bu deneyler LiOH ile bromdan hazırlanan LiBrO ile yapılmıştır.

Hidroksit iyonu derişimi de hipobromitin kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir. Hidroksit iyonu derişiminin artmasıyla, hipobromitin kararlılığı artmaktadır. Kararlılığın en yüksek olduğu hidroksit iyonu derişimi aralığının 0,1 N ile 0,5 N arasında olduğu ifade edilmektedir.

Willard ve Cake adlı araştırmacılar hipobromit kararlılığı üzerine sıcaklığın etkisini incelemişler ve sıcaklığın artmasıyla hipobromit kararlılığının azaldığını gözlemişlerdir (Kaynak [4]'ten). 0,1 N - 0,5 N hidroksit iyonu derişiminde LiBrO çözeltilsinin sıcaklık ile kararlılığı azalmaktadır. NaBrO ve KBrO çözeltileri için de benzer sonuçlar alınmıştır. Fakat LiBrO'nun 50 ve 70°C'deki kararlılığının NaBrO ve KBrO'nunkine göre daha fazla olduğu görülmüştür.

Tomicek ve Jasek'ın yaptıkları çalışma ışık etkisi ile de hipobromit çözeltilsinin kararlılığının değiştiğini göstermiştir (Kaynak [4]'ten). Hipobromit çözeltilsinin derişimi ışıkla %1,4-3,7 oranında azalmaktadır. Bu azalma, çözeltilsinin koyu renkli şişede saklanmasıyla % 1,6'dan daha az olmaktadır.

Eser miktardaki Cu, Ni, Fe, Co gibi hafif metallerin iyonları da hipobromitin kararlılığını etkilemektedir. Hipobromit kararlılığını, bu metallere en fazla Cu metali iyonlarının etkilediği gözlenmiştir. Cu(II) iyonu LiBrO'nun kararlılığını NaBrO ve KBrO'nunkine göre daha az etkilemiştir.

Hipobromiti oluştururken kullanılan reaktiflerdeki alkali metal türü de hipobromitin kararlılığını etkiler. Bunlardan Li kullanıldığında hipobromitin kararlılığı artmaktadır. Kullanılan alkali metale göre, hipobromitin kararlılık sırası aşağıdaki gibidir:



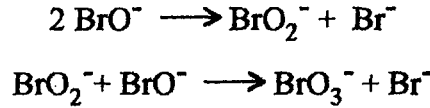
Artan Kararlılık

Bunların dışında, hipobromit çözeltilsinin oluştururken brom üzerine bazın eklenme hızı da elde edilecek çözeltilsinin bileşimini etkilemektedir. Baz ilavesi yavaş olursa hipobromit yanında bromit ve bromat da ele geçer. Ancak bazın ilave hızı, toplam yükseltgen derişimini değiştirmemektedir. Ekleme hızı 1/6 mL/s'den küçükse bromit derişimi en yüksek olur.

Velghe ve Claeys, brom üzerine bazın yavaş eklenmesinin, elde edilecek

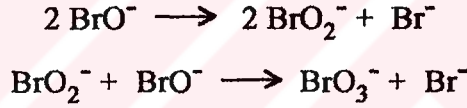
çözeltinin bileşimine etkisini kuvvetli bazik ortamda ve oda sıcaklığında incelemişlerdir [5]. Hazırlanması istenen çözeltide hipobromit derişimi üst sınırı 0,1 N olarak alınmış ve bu derişimde bromit ve bromat oluşumunun en fazla olduğu gözlenmiştir.

Hipobromit çözeltisinin çeşitli etkenlerle kararlılığını kaybetmesi aşağıdaki tepkime basamaklarıyla olmaktadır.

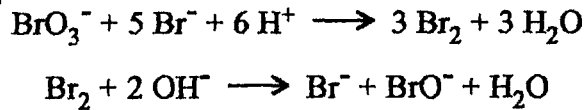


2.1.2.2 Sentez Yöntemleri

Toprak alkali hipobromitler, brom kimyasının ilk bilindiği günlerden beri bilinmektedir. Hipobromitler ticari olarak kristal halde mevcut değildir, ancak sulu bazik çözeltileri halinde elde edilir ve kullanılır. Schalder ve Kraus, 1952 yılında saf kristal halde sodyum ve potasyum hipobromiti izole etmeyi başarmışlardır [6]



Hipobromit çözeltisi, bromat ve bromürün asitli ortamda tepkimesinden oluşan brom üzerine soğutulmuş herhangi bir alkali hidroksitin hızlıca ilavesi ile oluşturulur [7].



2.1.2.3 Analiz Yöntemleri

Bromür dışındaki bromlu türlerin yükseltgen özellik taşımaları, bunların karışım halindeyken ayrı ayrı tayinlerini güçleştirmektedir. Bu nedenle, bromlu türlerin her biri için uygun analiz yöntemlerinin seçimi üzerinde durmak yararlı olacaktır.

Hipobromit analizi için kullanılan yöntemlerde sağlanan pH'da bromat

ve bromit, kullanılan reaktiflere karşı yükseltgen özellik göstermediğinden hipobromit analizi doğru bir şekilde yapılabilmektedir.

Deshmukh ve Tatawawadi'ye göre, brom-ferrosiyandır tepkimesinin yavaşlığı, hipobromitin ferrosiyandır ile analizini kolaylaştırır (Kaynak [7]'den). Bu yüzden, brom-hipobromit karışımlarında ferrosiyandır kullanılarak sadece hipobromit analizi yapılır. Hipobromit ferrosiyandır ile nicel olarak yükseltgenir. Ferrosiyandır ile hipobromit tayini bromit, bromat ve bromür yanında mikropotansiyometrik olarak kolaylıkla yapılabilir.

Karışımında bulunan hipobromit analizi için bir başka alternatif yöntem ise standart arsenit ile potansiyometrik analizdir. pH 8 ile 9 arasında hipobromit ile arsenit arasındaki tepkime hızlı olduğu için hipobromit potansiyometrik olarak analizlenir.



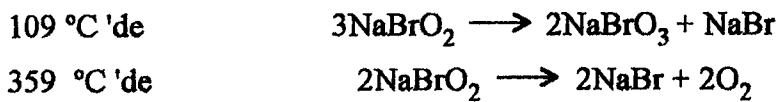
2.1.3 Bromit

2.1.3.1 Önemi ve Özellikleri

Sodyum bromit, tekstil endüstrisinde haşıl giderici ve soğutma suyu sirkülasyon sistemlerinde çamur kontrol maddesi (önleyici) olarak kullanılan fakat kimyacılarca az bilinen bir bileşiktir [8].

Ayrıca birçok organik bileşik için seçici yükseltgen olarak da kullanılır. Örneğin, 1-fenilpropen %62 verimle 1-fenil-2-brompropanon'a, 4,4-dimetil-2-penten % 83 verimle 2,2-dimetil-4-brom-3-pentanon'a, 1-Pentanol ise %94 verimle pentil pentanoat'a dönüşür. Sodyum bromitin, seçici yükseltgen olarak kullanıldığı genel organik sentez tepkimeleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Sodyum bromit, su ile karışmayan organik çözücülerde çözünmez ve bozunmaz. Ancak sıcaklık ile kararlılığını kaybeder. Örneğin,



Çizelge 2.1 Sodyum bromitin seçici yükseltgen olarak kullanıldığı organik tepkimeler

Çıkış Maddesi	Ortam	Ürünler	Kaynak
1,ω- dioller	AcOH/H ₂ O, o.s.	Laktonlar	[9]
Primer monoalkoller	AcOH/H ₂ O, o.s.	Esterler	[9]
Organik Sülfürler	NaBr/NaOH H ₂ O	Sülfoksitler	[9]
Sekonder Alkoller	NaBr/NaOH-H ₂ O	Ketonlar	[10]
Metil Ketonlar	AcOH/H ₂ O	Karboksilik Asit	[10]
Olefinler	AcOH/H ₂ O	α-bromoketonlar	[11]

denklemlerine göre bozunur. Bromit sulu çözeltilerde demir, bakır, nikel, krom, alüminyum gibi metallerin iyonlarıyla temas ettiğinde de şiddetle bozunur. Asitlerle ve indirgenlerle çok hızlı bir şekilde tepkime verir.

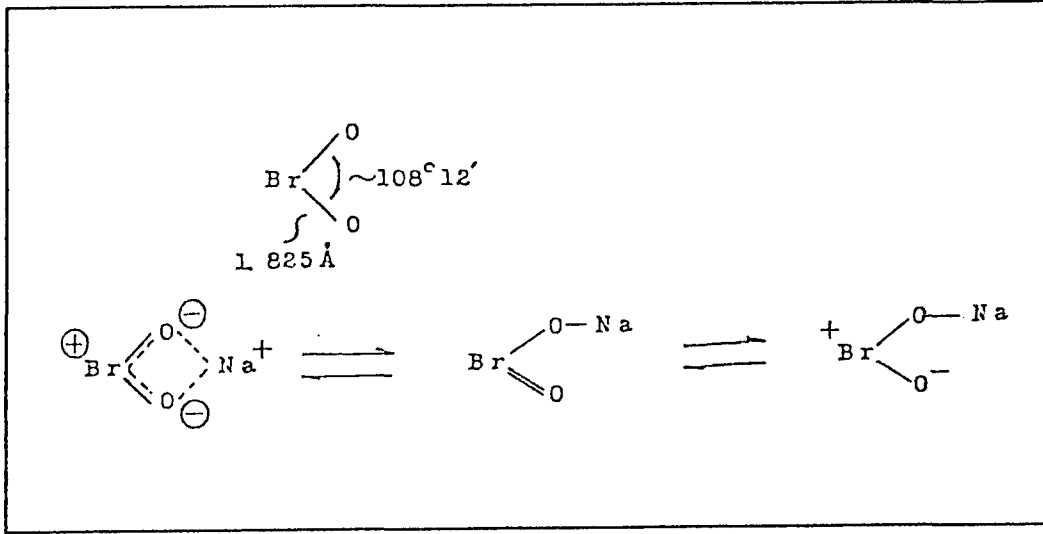
Sodyum bromitin sulu çözeltileri, oda sıcaklığında bazik bölgede kararlıdır. Oysa pH < 5'de hızla broma dönüşür. pH 6 ile 8 arasında bileşik kararsızdır, ancak elementel brom dışındaki bromlu türlere dönüşür. pH>9'da ise bromit kararlıdır.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi Sodyum bromitin ve bromit iyonunun yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır[13]. Ayrıca Pergola, Raspi ve Massagli adlı araştırmacılar bromitin platinlenmiş Pt elektrot ile voltametrik olarak tayin olanaklarını araştırmışlardır [14].

2.1.3.2 Sentez Yöntemleri

Bromitin, bir kuarterner amonyum tuzu ile HBr veya HBr'un tuzunun karışımından; ya da kuarterner amonyum bromür grubu içeren bir polimerin elektrooksidasyonu ile sentezi üzerine bir patent mevcuttur [14].

Bromitin elde edildiği diğer bir yöntemde ise, %100 verim elde edilir [15]. Bu yöntemde benziltrimetilamonyum bromür yan zinciri içeren polimer boncuklar, elektrolitik olarak yükseltgendikten sonra ürün, bir alkali metal ya da toprak alkali metal hidroksiti ile yer değiştirme tepkimesi sayesinde alkali metal

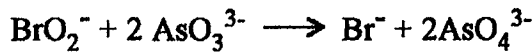


Şekil 2.1. NaBrO₂ ve BrO₂⁻'nin yapısı

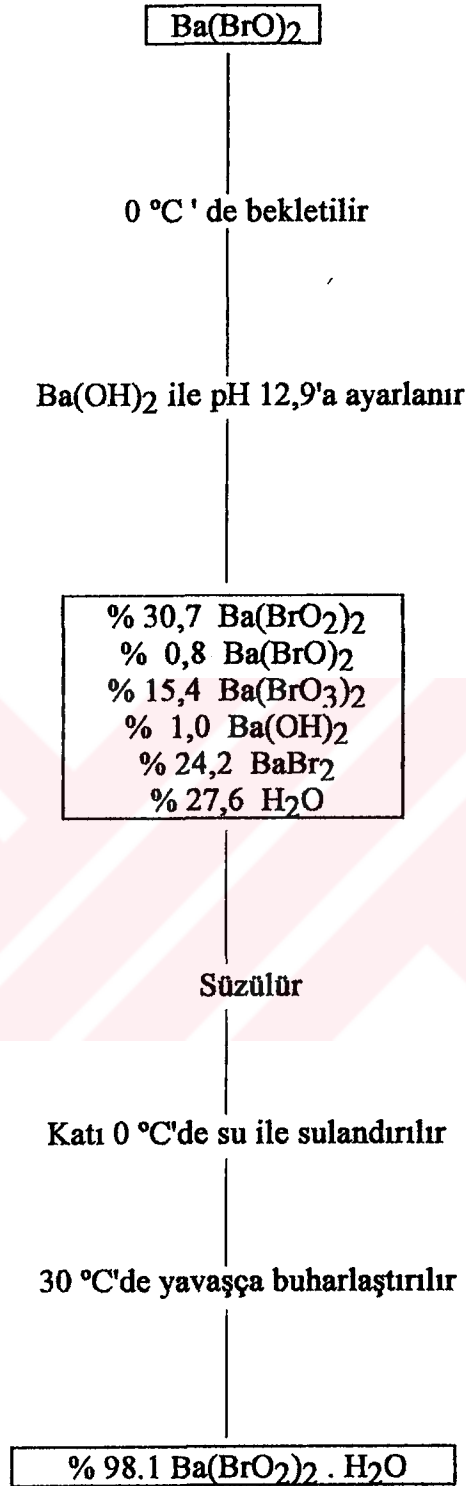
bromite dönüştürülür. Bromit sentezi için kimyasal yöntemlerden diğer ikisi Şekil 2.2.a ve b'de verilmiştir [16,17].

2.1.3.3 Analiz Yöntemleri

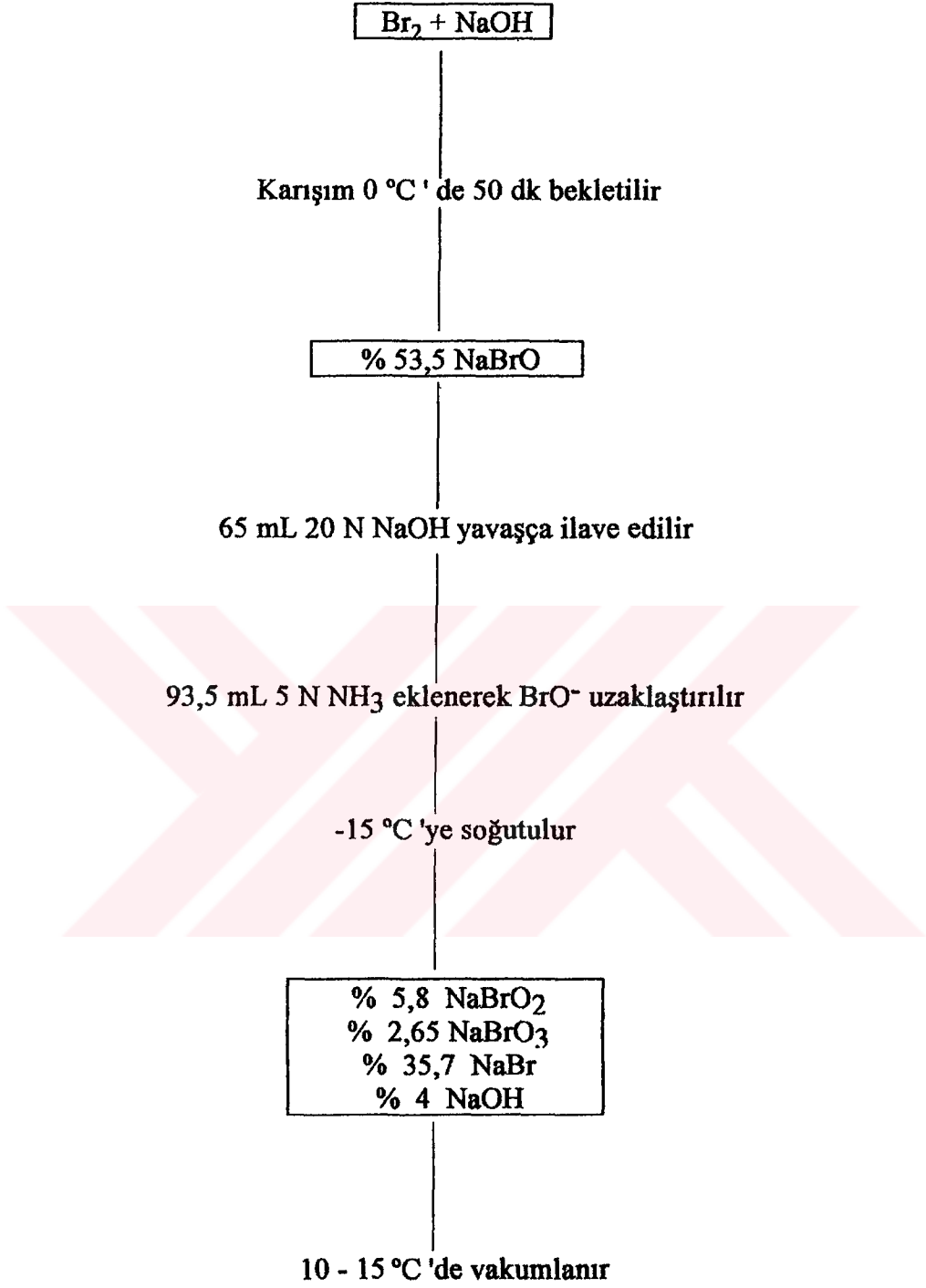
Hipobromit yanındaki bromit analizi de standart arsenit ile yapılabilir. Bromit analizi yapılmadan önce Bölüm 2.2.3'teki esaslara göre hipobromit analizinin yapılması gerekir. Ayrıca, bromitin arsenit ile tepkimesi çok yavaş olduğundan, hipobromit analizinden sonra çözeltiye katalizör olarak osmiyum tetraoksit ilave edilerek bromit de potansiyometrik olarak analizlenir. Bu analizin pH 9,7 ile 9,9 arasında yapılması önerilmektedir. Hipobromit ve bromit analizinin gerçekleştirildiği pH 8 ile 10 arasında bromat iyonu aktif değildir. Bu nedenle hipobromit ve bromit analizi, bromat yanında doğru olarak yapılabilir. Osmiyum tetraoksit katalizörü yanında, bromit %2'den daha küçük hata ile tayin edilebilmektedir.



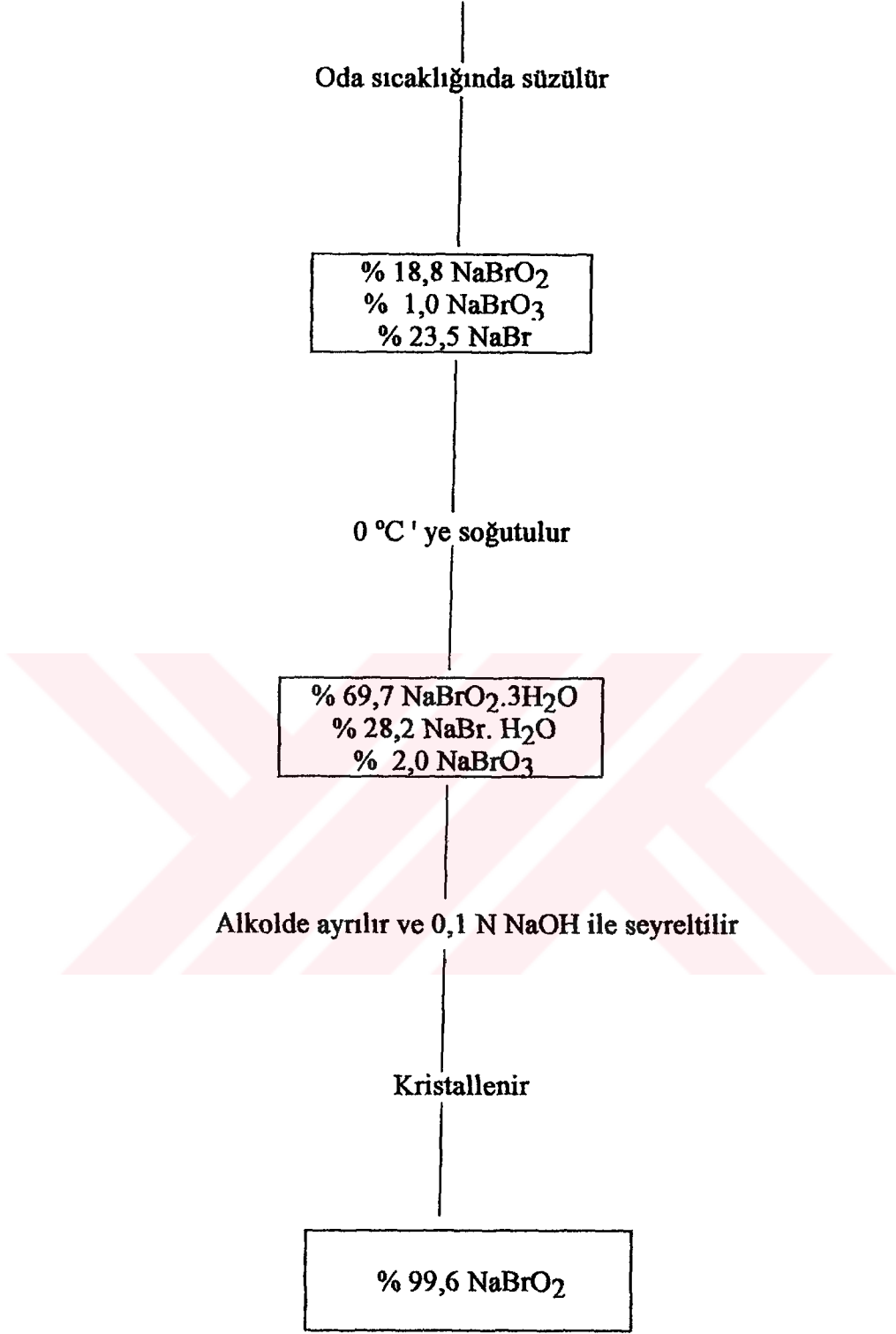
Hipobromit çözeltisindeki bromitin titrimetrik analizi ile ilgili bir başka çalışmaya göre bromit, oldukça doğru bir şekilde analizlenebilmektedir[18]. Bromitin arsenit ile direkt tepkimesi çok yavaş olduğundan ortama aşırı iyodür



Şekil 2.2a Baryum bromitin, baryum hipobromitten eldesi

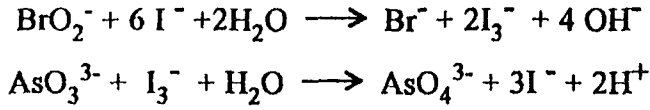


Şekil 2.2b. Sodyum bromitin, bromdan elde edilmesi



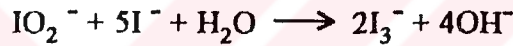
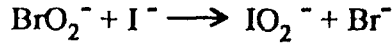
Şekil 2.2b'nin devamı

eklenerek triiyodür oluşturulur ve triiyodürün fazlası standart arsenit ile titre edilir. Çünkü bromit ile iyodür arasındaki tepkime çok hızlıdır.

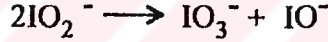


Bu analizde örneğe potasyum iyodürün ilavesi sırasında ortamın pH'ı 7,9 ile 8,7 arasında olmalıdır. Çünkü pH, 9,3'ten büyük olursa triiyodür oluşumu çok yavaşlar. Dolayısıyla analiz negatif hatayla sonuçlanır.

Potasyum iyodürün analiz ortamına ilave hızı da analiz sonucunu etkileyen diğer bir faktördür. Çünkü bromit ile iyodür arasında birbirini takip eden bir tepkimede;



triyyodür oluşur. Ancak yeterli iyodür olmayınca birinci tepkimedeki IO_2^- farklı bir tepkimeyle bozunur.



Bu tepkimeyle inaktif iyodatın oluşması nedeniyle analiz sonucu negatif hatalı bulunur. Bu analiz yöntemindeki hata kaynakları, pH'ın kontrolü ve yeterli miktardaki aşırı KI'nın hızlı ilavesi ile ortadan kaldırılabilir.

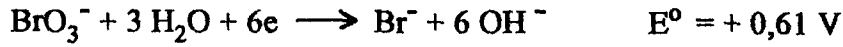
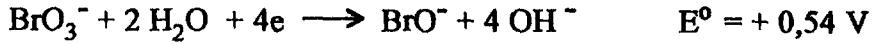
2.1.4 Bromat

2.1.4.1 Önemi ve Özellikleri

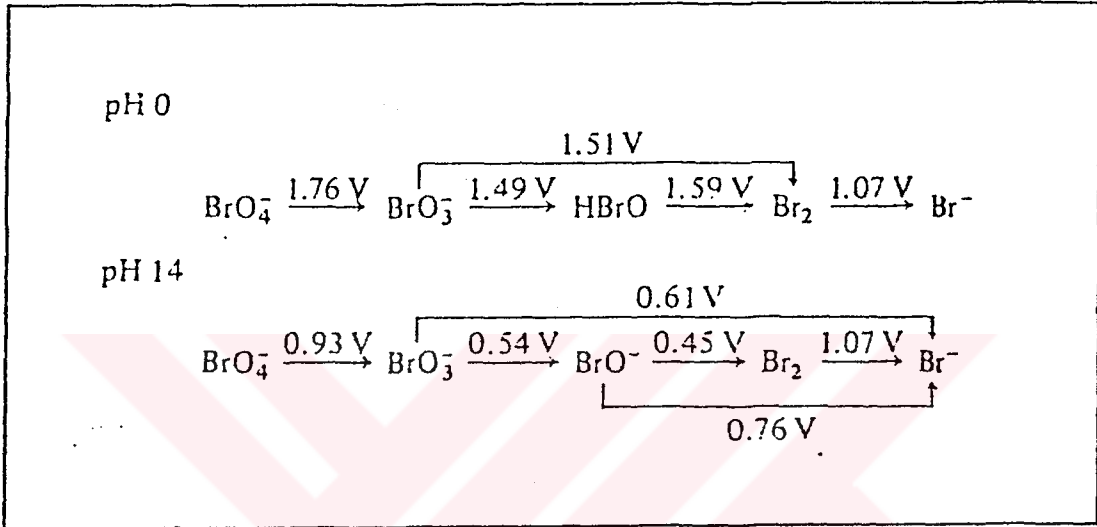
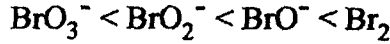
Sodyum bromat saç şekillendiricilerde yükseltgen ve nötralleştirici olarak kullanılır. Ayrıca bazı organik bileşiklere yükseltgen olarak etki etmektedir. Örneğin, sekonder alkollerin ketonlara yükseltgenmesi RuCl_3 katalizörü yanında bromat ile gerçekleşmektedir [19].

Bromatlar normal koşullarda kararlıdır ve bunların yükseltgenme özelliklerine dayanan birçok analitik uygulamaları mevcuttur. Bromatın standart

elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.



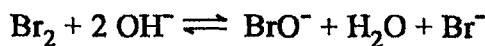
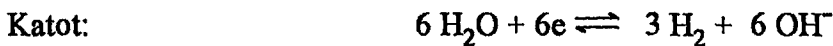
Bromlu bileşiklerin yükseltgeme güçleri sağa doğru artar.

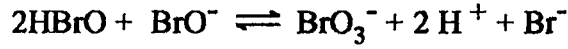


Şekil 2.3. Bromlu türlerin elektrot potansiyelleri

2.1.4.2 Sentez Yöntemleri

Alkali bromatlar, dikromat yanında bromür çözeltisinin elektroliziyle sentezlenir [20]. Katot olarak paslanmaz çelik veya bakır, anot olarak ise grafit, platinlenmiş bakır, platinlenmiş titan, platinlenmiş grafit veya PbO_2 kaplanmış çelik kullanılır. Elektroliz 0,1-0,25 A/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilir. Elektrolizlenen çözelti soğutulurak bromat kristal halde elde edilir. Bromatın bromürden elektrokimyasal eldesindeki tepkimeler şunlardır:





Bromatın bir başka sentez yöntemi daha mevcuttur [1]. Bölüm 2.2.3'te anlatılan hipobromit oluşumu sırasında hipobromite ek olarak BrO_3^- ve Br^- de oluşur. Bu karışımdan bromat tuzu, çözünürlüğünün azlığı sayesinde kolaylıkla ayrılır.

2.1.4.3 Analiz Yöntemleri

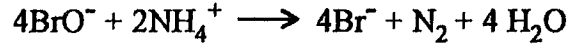
Bromat derişimi, karışımda bulunan toplam yükseltgen derişiminden, tayinleri ve Bölüm 2.1.2.3 ile 2.1.3.3'te açıklanan hipobromit ve bromit derişimlerinin çıkarılması ile bulunur. Burada bu nedenle, toplam yükseltgen miktarını bulmaya yarayan analiz yöntemleri anlatılmıştır.

Toplam yükseltgen analiz yöntemlerinden biri hipobromit, bromit ve bromatın asitli ortamda arsenit ile bromüre indirgenmesi temeline dayanır [18]. Ancak bu analizde bromlu türlerin asitlendirilmesi gerektiğinden analiz ortamında oluşan bromun uçuculuk özelliği, analizin negatif hata ile sonuçlanmasına sebep olur. Bu nedenle, bu yöntem, pek kullanışlı değildir.

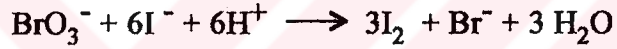
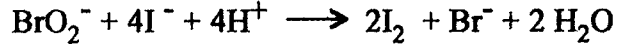
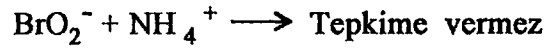
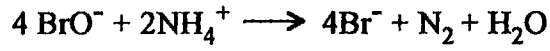
Toplam yükseltgen tayini için daha sağlıklı olan diğer bir yöntem ise örnek içindeki hipobromit, bromit ve bromatın asitli ortamda KI ile triiyodür oluşturması ve triiyodürün de nişasta indikatörü yanında standart tiyosülfat ile titrasyonu esasına dayanır [18].

Bromlu türlerin analizinde kullanılan diğer bir reaktif de amonyum sülfattır [21]. Hipobromit ve amonyum sülfat arasındaki tepkime ile hipobromit, bromit ve bromatı aynı anda basit ve doğru olarak analizlemek mümkündür. Chapin'e göre bu analizde hipobromitin fenol ile uzaklaştırılabileceği savunulmuşsa da bu yöntem rağbet görmemiştir. Bu analizde hipobromit

karişımdan amonyum sülfat ile uzaklaştırılır. Analizin esasını teşkil eden tepkime şudur:



Tepkime, pH 8 ile 9 arasında niceldir. Amonyum iyonu hipobromit ile seçici olarak tepkime verdiği halde bromit ve bromat ile tepkime vermez. Bu yzden bu analiz kolaylıkla ve doğrulukla yapılabilir.



Çizelge 2.2 Bromlu türlerin tepkimeleri

TÜR	REAKTİF	TEPKİME	pH
Br ⁻	H ₂ SO ₄	$2 \text{Br}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{OH}^-$	Asidik
Br ⁻	MnO ₂	$2 \text{Br}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Asidik
Br ⁻	BrO ₃ ⁻	$\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Asidik
Br ⁻	Cl ₂	$2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$	
Br ₂	OH ⁻	$\text{Br}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$	Kuvvetli bazik
Br ₂	I ₂	$5 \text{Br}_2 + \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{IO}_3^- + 10 \text{Br}^- + 12 \text{H}^+$	
Br ₂	S ₂ O ₃ ²⁻	$4 \text{Br}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{Br}^- + 10 \text{H}^+$	
BrO ⁻	NH ₄ ⁺	$4 \text{BrO}^- + 2 \text{NH}_4^+ \longrightarrow 4 \text{Br}^- + \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	8~9
BrO ⁻	AsO ₃ ³⁻	$\text{BrO}^- + \text{AsO}_3^{3-} \longrightarrow \text{Br}^- + \text{AsO}_4^{3-}$	
BrO ⁻	Cr ⁺³	$3 \text{Cr}^{+3} + 3 \text{BrO}^- + 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{Br}^- + 10 \text{H}^+$	
BrO ⁻	(NH ₂) ₂ CO	$3 \text{BrO}^- + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	
BrO ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	$4 \text{BrO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+$	
BrO ⁻	-	$2 \text{BrO}^- \longrightarrow \text{BrO}_2^- + \text{Br}^-$	
BrO ₂ ⁻	I ⁻	$\text{BrO}_2^- + \text{BrO}^- \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$	
BrO ₂ ⁻	I ⁻ << ise	$\text{BrO}_2^- + 6 \text{I}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Br}^- + 2 \text{I}_3^- + 4 \text{OH}^-$	
BrO ₂ ⁻	Br ⁻	$\text{I}_3^- + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AsO}_4^{3-} + 3 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$	
BrO ₂ ⁻	AsO ₃ ³⁻	$\text{BrO}_2^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{IO}_2^- + \text{Br}^-$	
BrO ₂ ⁻	-	$\text{IO}_2^- + 5 \text{I}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{I}_3^- + 4 \text{OH}^-$	
BrO ₂ ⁻	-	$2 \text{IO}_2^- \longrightarrow \text{IO}_3^- + \text{IO}^-$	
BrO ₂ ⁻	AsO ₃ ³⁻	$\text{BrO}_2^- + 3 \text{Br}^- + 4 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	< 5
BrO ₂ ⁻	-	$\text{BrO}_2^- + 2 \text{AsO}_3^{3-} \longrightarrow \text{Br}^- + 2 \text{AsO}_4^{3-}$	
BrO ₂ ⁻	-	$3 \text{BrO}_2^- \longrightarrow 2 \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$	
BrO ₃ ⁻	AsO ₃ ³⁻	$\text{BrO}_3^- + 3 \text{AsO}_3^{3-} \longrightarrow \text{Br}^- + 3 \text{AsO}_4^{3-}$	6~8

2.2 Elektrokimyasal Tepkime Değişkenleri

Bir elektrosentezin başarıya ulaşabilmesi için kimyasal tepkimelerdeki değişkenlere ek olarak göz önüne alınması gereken başka değişkenler de vardır. Elektrokimyasal olmayan tepkimelerde genel olarak çözücü, substrat ve yardımcı bileşenlerin cinsleri ve derişimleri, sıcaklık, basınç, pH ve tepkime süresi başlıca değişkenler olurken, elektrokimyasal tepkimelerde bunlara ek olarak aşağıdaki değişkenlerin göz önüne alınması gereklidir (Weinberg, 1974; kaynak [22]'den).

1. Elektrot potansiyeli
2. Akım yoğunluğu
3. Elektrot malzemesi
4. Adsorpsiyon
5. Çözelti iletkenliği
6. Hücre tasarımı

2.2.1 Elektrot potansiyeli

Elektrot potansiyelinin önemi, elektron aktarım basamağı üzerindeki doğrudan etkisinden; ayrıca substratın, ara ürünlerin ve son ürünün adsorpsiyon karakteristiklerini ve kullanılan elektrodun yüzey karakteristiklerini değiştirebilmesinden ileri gelir.

Elektron Aktarım prosesi

Elektrot yüzeyinde elektron aktarımı için gerekli enerjiyi sağlayan etken elektrot potansiyelidir ($\Delta G = nFE^0$). Elektrot potansiyelinin çözücü-elektrot sisteminin getirdiği sınırlar nedeniyle -3V ile +3,5V arasında uygulanabilmesi, bir indirgenme veya yükseltgenme tepkimesi için yürütücü kuvvetin ortalama 3 eV ya da 260 kcal/mol olarak sağlanabilmesi anlamına gelir. Bu da kimyasal indirgen veya yükseltgenler karşısında kararlı olan pek çok bileşiğin indirgenebilmesi ya da yükseltgenbilmesine olanak sağlar. Örneğin alkan ve

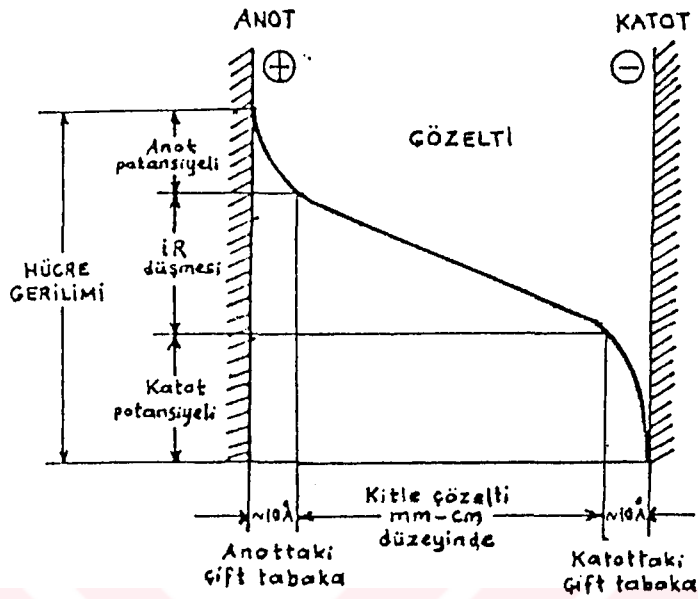
alkenler bu suretle karbonyum iyonlarına yükseltgenebilirler (Betram vd. 1971, Clark vd. 1972, Coleman vd. 1972, Fleischman ve Pletcher 1968, Fleischman ve Pletcher'den 1973; kaynak [22]'den).

Öte yandan, elektrokimyasal olmayan sistemlerde olduğu gibi termodinamik verilerin elverişli olması, tepkimenin kabul edilebilir bir hızda gerçekleşmesi için yeterli değildir. Nitekim çoğu organik bileşiğin elektrot tepkimesi tersinmez olduğundan yeterli tepkime hızının sağlanabilmesi için $\eta = E - E^{\circ}$ gibi bir aşırı gerilimin uygulanması gerekir. Bir başka deyişle elektrot potansiyeli, termodinamik enerji gereksinimini karşılamaktan başka elektron aktarımının hızını da belirlemektedir. Bu elektrot potansiyeli - hız ilişkisi Butler-Volmer eşitliği ile verilebilir :

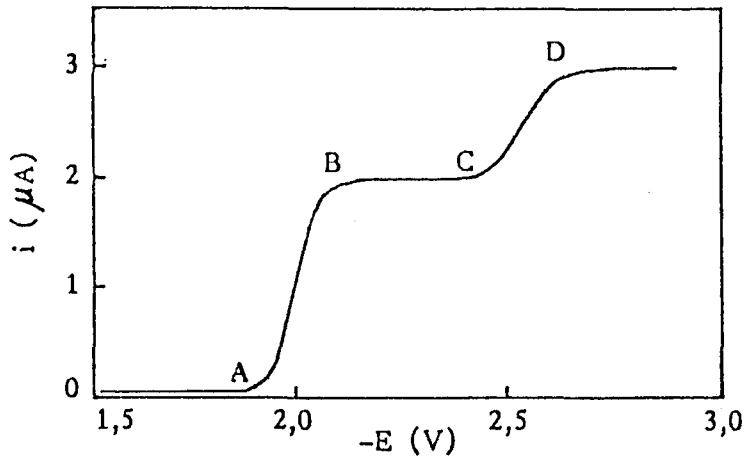
$$j = j_0 \{ \exp [(1 - \beta) n F \eta / R T] - \exp (-\beta n F \eta / R T) \}$$

Bir elektroliz hücresinin elektrotları arasına uygulanan gerilim ile sözü geçen elektrot potansiyelleri arasındaki ilişki Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir. Preparatif bir elektroliz için uygun potansiyelin seçimi, sistemin kararlı hal akım-potansiyel eğrisinden yararlanarak yapılabilir. Şekil 2.5'te antrasenin dimetilformamitte civa katot üzerinde indirgenmesine ait akım potansiyel eğrisi görülmektedir.

Örnekte, antrasene bir veya iki elektron eklenmesiyle farklı ürünlerin meydana gelmesi kaçınılmaz olduğuna göre tek elektron aktarımıyla oluşan ürününü istenmesi halinde elektrot potansiyeli A ile C arasında, iki elektron aktarımıyla oluşan ürününü istenmesi halinde ise C'den daha büyük olmalıdır. Ayrıca ilgi duyulan tepkimenin mümkün olan en yüksek hızda gerçekleşmesini sağlamak için düzlüklere rastlayan potansiyellerde, enerjinin israf edilmemesi için de düzlüklerin düşük potansiyel bölgelerinde çalışılmalıdır.

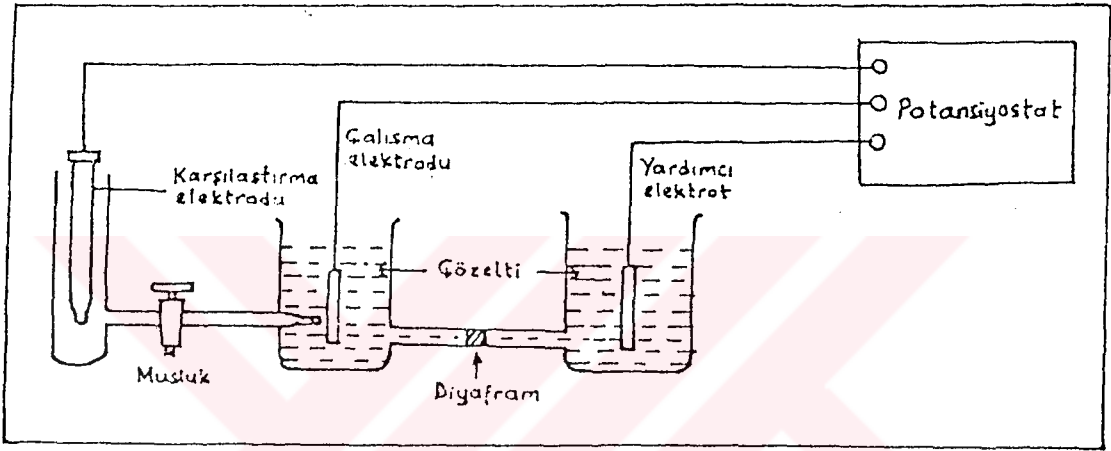


Şekil 2.4 Elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı



Şekil 2.5. Antrasenin indirgenmesine ait akım-potansiyel eğrisi

Özellikle organik substratların elektrot yüzeylerinde indirgenmesi veya yükseltgenmesinde son ürünün cinsini belirleyen etkenlerden biri yine elektrot potansiyelidir. Sonuç olarak, elektrot potansiyeli tepkime seçimliliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır. Elektrot potansiyeli üç elektrotlu hücrede, bir potansiyostat yardımıyla kusursuz bir şekilde denetlenebilir. Böyle bir düzenek Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeni

Elektroliz akımı, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrotu arasından geçirildiğinden karşılaştırma elektrodunun polarizasyonu tamamen önlenmiştir. Ayrıca çalışma elektrodunun potansiyeli, kendisine 1 mm uzaklık ile yerleştirilmiş olan Luggin kapilerinin aracılığı ile ölçüldüğünden çözeltideki iR düşmesi de karşılanmış olur. Luggin kapilari ucu ile çalışma elektrodu arasındaki 1 mm mesafe boyunca meydana gelecek iR düşmesi ise pek çok halde önemsenmeyecek düzeydedir (birkaç mV). Sentez amaçlı çalışmalarda 10 hatta 50 mV'tan daha düşük ayrımlara¹ gerek olmadığı için böyle bir hücrede potansiyel denetiminin mükemmel olduğu söylenebilir. H tipi olarak bilinen bu hücre

¹ Rezolüsyon

çok amaçlı olup küçük çaptaki sentetik çalışmalarda da yaygın biçimde kullanılmaktadır. Elektrot potansiyelinin, seçimliliği önemli derecede etkilediği hallerde laboratuvar ölçeğinde potansiyostatik olarak yapılan ön deneyler, büyük ölçekteki elektrolizlerin hangi koşullarda yapılması gerektiği konusunda önemli bilgiler sağlar.

2.2.2 Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu, elektrokimyasal tepkime hızının bir ölçüsüdür¹. Bu nedenle de yüksek düzeyde tutulması istenir [23]. Bu da çözelti iletkenliğini, elektrot özgül alanını ve kütle taşınma hızlarını artırmanın yanı sıra genellikle kontrollü akım modunda çalışma da sağlar. Ancak bu durumda elektrot potansiyelinin değişmesi yan tepkime ürünlerinin artmasına da neden olabilir. Bu açıdan akım yoğunluğu, hacim-zaman verimini ve akım verimini; dolayısıyla ürün saflığını etkileyen önemli bir elektrokimyasal değişkendir.

2.2.3 Elektrot malzemesi

Elektrokimyasal sentez için en önemli şart doğru seçilmiş elektrot malzemesidir [24]. Herşeyden önce farklı elektrot yüzeylerinde hidrojen ve oksijen aşırı gerilimleri de çok farklı olduğundan, verimli olarak çalışabilecek katodik veya anodik potansiyelin alt ve üst sınırları da farklı olmaktadır². Daha önemlisi elektrot cinsi; çözeltideki substrat, ara ürün ve son ürün gibi türlerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonunu belirlediğinden, sadece bu nedenle farklı elektrot yüzeylerinde aynı koşullarda tepkime ürünleri farklı olabilmektedir (Fleischman ve Pletcher 1973; kaynak [22]'den).

Ayrıca, aynı bir elektrot yüzeyinin özelliği, başta uygulanan potansiyel olmak üzere koşullara göre değişebilmekte bu da elektrot yüzeyinde meydana gelen tepkimeleri etkilemektedir. Soy metal olarak bilinen platin yüzeyi çok dar

¹ Akım yoğunluğu elektrokimyasal tepkime hızının bir ölçüsüdür.

Tepkime hızı ($\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$) = $j(\text{A/cm}^2) / nF$

²Buna potansiyelin tamponlama etkisi de denilmektedir (Ebersson ve Nyberg 1976; kaynak [22]'den)

bir potansiyel aralığında (0,4 - 0,8 V) yalın durumdadır.

Elektrodun koşullarına göre değişen bu yüzey özellikleri de üzerinde meydana gelen tepkimeleri çok defa etkilemektedir. Örneğin platin oksitleri, bir çok tepkimede inhibitif etki göstermektedir.

Elektrokimyasal sentezlerde kullanılacak olan elektrot malzemelerinin seçiminde bazı pratik genellemeler de mevcuttur (Rifi ve Covitz 1974; kaynak [22]'den). İndirgenmezliklerinden dolayı hemen bütün metaller kimyasal dayanımlı oldukları ortamlarda katot malzemesi olarak kullanılabilirler. Sık kullanılan katot malzemeleri arasında civa, platin, kurşun, kalay, alüminyum, çelik, bakır, nikel ve karbon sayılabilir. Sulu ortamda kullanılacak katot malzemesinin hidrojen aşırı gerilimi, indirgenme tepkimeleri için potansiyel sınırını belirler. Susuz ortamda ise potansiyel sınırını belirleyen, çözücü-elektrolit sisteminin bozunma potansiyelidir.

Anot olarak kullanılabilen malzeme çeşidi, korozyon nedeniyle çok daha sınırlıdır. Platin ve diğer soy metaller voltametrik çalışmalarda ve laboratuvar ölçeğindeki sentezlerde en sık kullanılan anot malzemeleridir. Ancak pahalı oluşları sebebiyle endüstride pek kullanılmazlar. Anodik çalışmalarda oksijen aşırı geriliminin rolü, katodik çalışmalardaki hidrojen aşırı geriliminin yukarıda değinilen rolüne benzer. Yani potansiyel üst sınırını sulu ortamda oksijen çıkışı, susuz ortamda ise çözücü -elektrolit sisteminin bozunması belirler.

2.2.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon etkilerinin çift tabaka yapısını önemli ölçüde değiştirebildiği de bir gerçektir. Bu etkiler çift tabakadaki türlerin ve derişimlerinin; çift tabaka sığası, yük dağılımı ve arayüz gerilimi gibi birçok fiziksel özelliğin değişmesine yol açar. Adsorpsiyon ayrıca elektrot cinsine ve potansiyeline bağlı olarak, türlerin çift tabaka içindeki yönelmelerini de etkiler (Ross vd 1975; kaynak [22]'den). Tüm bunların sonucu olarak elektrokimyasal bir tepkimenin mekanizması ve kinetiği, adsorpsiyon olaylarından etkilenir. Bir başka deyişle

adsorbsiyonun, ürün seçimliliği ve stereokimyası, tepkime hızı ve verimi üzerinde önemli etkileri olabilmektedir.

2.2.5 Çözelti İletkenliği

Potansiyostatik çalışmalarda çözelti iletkenliği gerilimin ne kadar duyarlıkla denetlenebileceğini belirler. İletkenliğin çok düşük olması halinde Luggin kapilerinin ucu ile çalışma elektrodu arasındaki karşılanmamış¹ direnç yüksek olacağından önemli ölçüdeki iR düşmesi elektrot potansiyelinin de hatalı ölçülmesine neden olur.

Büyük ölçekteki elektrolizler açısından iletkenliğin önemi daha çok prosesin ekonomisi yönündedir. Çünkü, iletkenliği düşük olan çözeltilerde daha büyük olan iR düşmesi "boşa harcanan enerji" anlamına gelir. Bu nedenle daima çözelti iletkenliğinin yüksek olmasına çalışılır.

2.2.6 Hücre Tasarımı

Elektrokimyasal hücre, elektrolitik bir prosesin en kritik etkenlerinin bulunduğu bir yerdir. Çalışmanın amacına göre elektrokimyasal hücreleri voltametrik, preparatif² ve endüstriyel hücreler; anot ve katot bölmelerinin ayrılmasına göre bölmeli ya da bölmesiz hücreler; elektroliz çözeltisinin durumuna göre kesikli hücreler ve akış hücreleri; elektrotlarının geometrisine göre iki boyutlu ve üç boyutlu elektrot hücreleri; elektrot kutuplarına göre tek kutuplu ve çift kutuplu hücreler; nihayet elektrotların durumuna göre sabit elektrotlu ve hareketli elektrotlu hücreler olarak gruplandırmak mümkündür.

Kesikli hücreler kullanım basitlikleri nedeniyle daha çok laboratuvar ölçeğindeki elektrolizler için kullanılırlar.

Anot ve katot tepkimeleri arasında girişim bulunması halinde bölmeli hücrelerin kullanılması zorunlu olur. Ancak laboratuvar ölçeğinde fazla sorunlu olmayan bölmeli hücrelerin endüstriyel ölçekteki sorunları henüz tam olarak

¹ Uncompensated

² Laboratuvar ölçeğinde

çözülebilmiş değildir. Bu nedenle, amaçlanan bir elektrosentezin öncelikle bölmesiz bir hücrede yapılıp yapılamayacağı incelenmeli, ancak zorunlu hallerde bölmeli hücre tasarımına başvurulmalıdır. Bu noktada anodik ve katodik sentezler arasında önemli bir fark bulunmaktadır. Anodik sentezlerde çoğu zaman çözücü-elektrolit sistemini, katotta proton indirgenmesi olacak şekilde ayarlamak mümkündür. Böylece substrat veya ürünlerin katotta indirgenmesi önlenmiş ve bölmeli hücre kullanımına gerek kalmamış olur. Ancak katodik sentezler için buna benzer uygun bir anodik tepkime bulunmadığı için bölmeli hücre kullanılması çoğu zaman gerekli olmaktadır (Ebersson ve Nyberg 1976, Baizer 1984; kaynak [22]'den).

Preparatif hücrelerin tasarımında aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır (Pletcher 1975; kaynak [22]'den):

1. Çalışma elektrodunun potansiyelini doğru olarak ölçmek ve denetlemek mümkün olmalıdır. Bunu sağlamak için potansiyostatik denetimli üç elektrotlu hücreler kullanılır.

2. Çalışma elektrodunun tüm yüzeyi boyunca akım yoğunluğunun, dolayısıyla potansiyelin düzgün dağılımı sağlanmalıdır. Bunun için, iki düzlem elektrot birbirine paralel olarak veya çapları oldukça farklı olan uzun silindirik iki elektrot eşmerkezli olacak şekilde yerleştirilerek bir düzenleme yapılabilir.

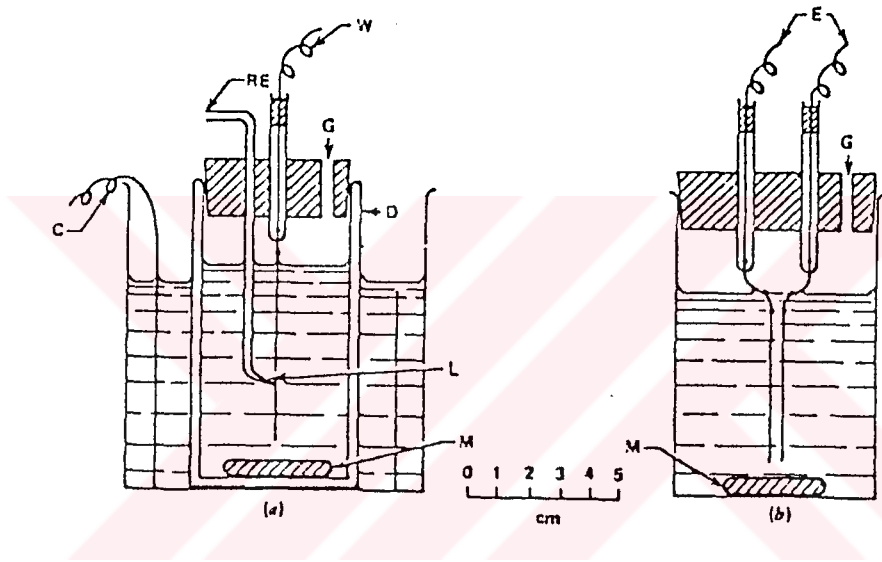
3. Çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot, çözelti direncini azaltmak için mümkün olduğunca birbirine yakın yerleştirilmelidir.

4. Akımı sınırlamaması için yardımcı elektrodun yüzey alanı çalışma elektrodununkinden büyük tutulmalı; ilgilenilen ürünün yardımcı elektrotta veya bu elektrodun tepkime ürünleri tarafından tüketilmesi veya yardımcı elektrot ürünlerinin çalışma elektrodunda yeniden tepkimeye girme olasılığı halinde anot ve katot uygun bir diyafram (membran veya sinter) ile birbirinden ayrılmalıdır.

Laboratuvar ölçeğinde sıkça kullanılan en basit elektrokimyasal hücre olan "beher tipi" hücre (Şekil 2.7)'de, hem voltametrik hem de preparatif amaçlı

çalışmalar için uygundur. Çalışma elektrodu birinci amaç için platin tel, ikinci amaç için platin kafes veya levhadır. Azot ve argon atmosferi G girişinden çözeltiliye daldırılan bir boru ve tıkaçta açılan bir çıkış yardımıyla sağlanabilir. Şekil 2.7'deki bölmesiz hücre daha da basit olup, çözelti direncinin yüksek olduğu ve diyaframın gerekmediği hallerde kullanılabilir.

Preparatif elektrolizlerde en çok kullanılan hücre ise "H-tipi" olarak bilinen üç bölmeli bir hücredir (Şekil 2.8).



Şekil 2.7 Beher tipi hücreler.

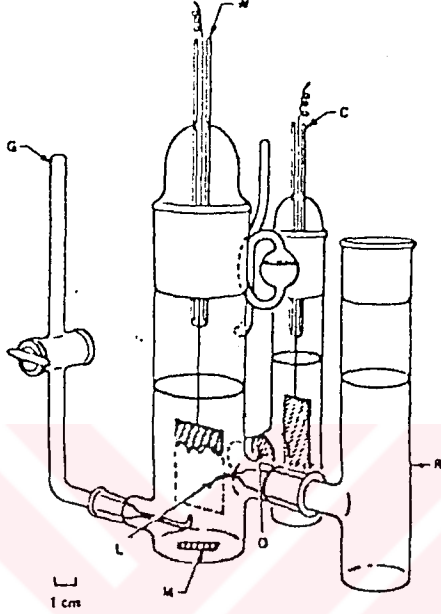
C- yardımcı elektrot bağlantısı, D-diyafram, E-elektrotlar, G-gaz çıkışı deliği, L-Luggin kapileri, M-magnet, RE-karşılaştırma elektrodu, W-çalışma elektrodu.

Bu iki basit tasarımın dışında pek çok genel ve özel amaçlı elektroliz hücresi mevcuttur (Tomilov vd 1972, Weinberg 1974, Sawyer ve Roberts 1974; kaynak [22]'den)

2.3 Çevrimli Voltametri

Polarografik teknikler sınıfına giren çevrimli voltametri, durgun bir elektrodun potansiyelini doğrusal olarak değiştirerek akım-potansiyel ilişkisini

inceleyen ve elektrot tepkimelerinin aydınlatılmasında başta gelen modern yöntemlerden biridir. Bir dalga üretici ile sağlanan üçgen bir potansiyel



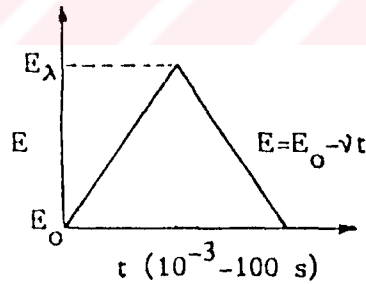
Şekil 2.8 H-tipi hücre.

C- yardımcı elektrot bağlantısı, D-diyafram, G-gaz girişi deliği, L-Luggin kapileri, M-magnet, R-karşılaştırma elektrodu için bölme, W-çalışma elektrodu.

programı (Şekil 2.9), üç elektrotlu bir hücrenin çalışma elektroduna uygulanır ve hücreden geçen akım, bir X-Y kaydedicisi, hafızalı osiloskop ya da bir bilgisayar yardımıyla elektroda uygulanan potansiyele karşı çizdirilir [25]. Elde edilen bu akım-potansiyel eğrilerine "voltamogram" adı verilir. Potansiyel değişim hızı¹ 1 V/s'den küçükse voltamogramlar X-Y kaydedicisi ile alınabilir. Aksi halde hafızalı osiloskop ya da bilgisayar kullanılması gerekir.

¹ Tezin sonraki bölümlerinde tarama hızı olarak nitelenecektir.

Çevrimli voltametri deneylerinde kullanılan hücrede, arayüzündeki elektrot tepkimesi incelenen elektroda çalışma elektrodu, bu elektrodun potansiyelini ölçmede kullanılan elektroda referans elektrot ve çözelti içindeki elektrik akımı için devreyi tamamlayan üçüncü elektroda da yardımcı elektrot adı verilir. Bu elektrotlar "potansiyostat" adı verilen ve asıl ödevi çalışma elektrodunun potansiyelini denetleme olan cihaza bağlanırlar. Bu "potansiyostatik" devrede referans elektrot üzerinden akım geçirilmediği için bu elektrodun polarizlenerek potansiyelini değiştirmesi söz konusu olmaz. Ayrıca, çözelti iletkenliğinin düşük olduğu durumlarda referans elektrot, çalışma elektroduna bir "Luggin kapileri" ile yaklaştırılarak iki elektrot arasındaki ohmik düşmeden kaynaklanan potansiyel ölçüm hatası büyük ölçüde giderilebilir.



Şekil 2.9. Çevrimli voltametride zaman-potansiyel ilişkisi

Çevrimli voltametride kullanılan çalışma elektrotları, yerine göre parlak ya da platinlenmiş platin disk veya tel, asılı civa damla, camsı karbon veya karbon pasta elektrotlardır.

Çevrimli voltametri de diğer polarografik teknikler gibi difüzyon kontrollü koşulları gerektirdiğinden ölçümler sırasında karıştırma yapılmaz ve migrasyon akımlarını önlemek için, yüksek derişimde bir inert elektrolit¹ kullanılır (ideal olarak bu elektrolit derişiminin, incelenen elektroaktif tür derişimine oranla 50 ile 100 kat büyük olması istenir) [25].

Seçilen potansiyel aralığında çözeltide indirgenebilen ve/veya yükseltgenebilen türler varsa, ayrıca bunların derişimi çok yüksek değilse, voltamogramlarda indirgenmeye ve yükseltgenmeye karşılık gelen katodik ve anodik pikler ele geçer. Bu piklerin yüksekliği elektroaktif madde derişimine bağlı olduğu halde pik potansiyelleri esas olarak yalnızca maddenin türüne ve yapısına bağlıdır. Çözücünün, elektrodun veya yüksek derişimli elektrolitin elektrot tepkimesi vermesi halinde ise pik elde edilmez, akım artışı sürekli olur. İndirgenme tepkimesi tersinir ise, elektrot potansiyeli başlangıç değerine dönerken katodik pikle aynı şiddette bir anodik pik elde edilir (Şekil 2.10). Tersinir olan bütün elektrot tepkimelerinde bu iki pik potansiyeli arasındaki fark $\Delta E_p = 59/n$ olması gerektiğinden, voltametri, tersinirliğin belirlenmesi için çok kullanışlı bir tekniktir. Tersinirlik azaldıkça ΔE_p artar; tam tersinmez hallerde dönüştteki pik tamamen ortadan kaybolur. Çevrimli voltametride tersinirlik, yarı tersinirlik ve tersinmezlik ölçütleri EK-A.1, EK-A.2, EK-A.3'te verilmiştir.

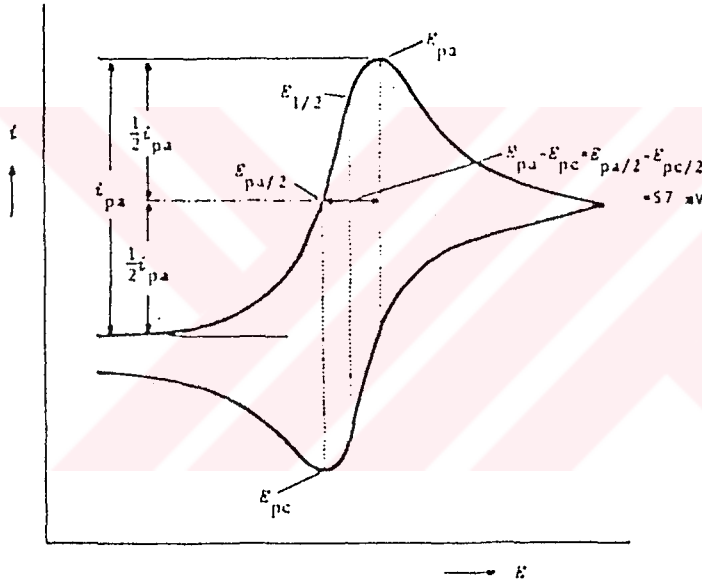
Öte yandan tersinirlik, elektrokimyasal tepkimenin ileri ve geri yöndeki hız sabitlerinin büyüklüğü yanı sıra elektrot potansiyelinin değişim hızıyla da ilgilidir. Çünkü, hız sabitinin büyüklüğüne bağlı olarak değişen, elektrot-çözelti arayüzündeki Ox ve Red derişimlerinin Nernst eşitliğinin gerektirdiği orana ulaşma hızı, potansiyel değişim hızına yetişebildiği ölçüde tersinirlik mevcut olacaktır. Pratikte bu, $k_s \geq 0,3 v^{1/2}$ ile sağlanır. Bu nedenle elektrokimyasal tersinirliğin araştırılması için değişik tarama hızlarının uygulanmasına ihtiyaç

¹ "Taşıyıcı elektrolit" olarak nitelenecektir. Destek elektrolit veya zemin elektroliti olarak da adlandırılabilir.

vardır.

Voltamogramlardaki piklerin hangi türün yükseltgenmesi veya indirgenmesine karşılık geldiğini anlamak için çoğu kez, tepkime verdiği düşünülen türün tek olarak aynı koşullarda voltamogramını almak yeterli olur. Aynı potansiyelde bir pik elde ediliyorsa, tepkimenin o türe ait olduğu belirlenmiş olur. Bu tepkimede elde edilen ürünün ne olduğunu saptamak için ise bu ürünün verebileceği anodik veya katodik tepkimeler (yukarıdakine benzer olarak) incelenir.

Ayrıca tersinir olmayan bir tepkimeye ait voltamogramdan, dönüş potansiyeli, pik akımının başladığı potansiyelden büyük olmayacak şekilde



Şekil 2.10. Çevrimli voltamogram karakteristikleri (tersinir elektron aktarımı)

E_{pa} : Anodik pik potansiyeli $E_{pa}/2$: Anodik yarı pik potansiyeli

i_{pa} : Anodik pik akımı

E_{pc} : Katodik pik potansiyeli $E_{pc}/2$: Katodik yarı pik potansiyeli

i_{pc} : Katodik pik akımı

seçilirse katodik bir tepkimenin anodik bir tepkimeye (veya tersi) karşılık gelip gelmediği saptanabilir.

Bunların dışında çevrimli voltametri yardımıyla; elektrokimyasal tep-

kimelerin hız sabitleri (k_s), aktarılan elektron sayıları (n), denge akım yoğunlukları (j_0), anodik ve katodik transfer katsayıları (α_a, α_c), elektrot yüzeylerinin gerçek alanları belirlenebilir; çok basamaklı elektrokimyasal tepkimelerin mekanizmaları Nicholson-Shain ölçütlerine dayanarak aydınlatılabilir. Bu tür çalışmalar tez konusu içinde yer almadığı için burada bunların ayrıntısına girilmemiştir. Ancak tersinirlik ölçütleri EK.A'da verilmiştir.

2.4 Elektroliz Yöntemleri

Denetlenen değişkenin gerilim ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri iki gruba ayrılmaktadır:

1. Potansiyel kontrollü elektrolizler
2. Akım kontrollü elektrolizler

Elektroliz ortamında farklı potansiyellerde farklı tepkimelerin cereyan etmesi olasılığı varsa potansiyel kontrollü bir elektroliz ile yalnızca istenen ürünün meydana gelmesi sağlanabilir [23]. Bu nedenle potansiyel kontrollü elektrolizler, özellikle birbiri ardına iki elektron değişimine uğrayan substratlarla çalışıldığı hallerde avantaj sağlarlar. Preparatif elektrolizlerde potansiyel kontrollü potansiyostat yardımıyla sağlanır. Potansiyostatın başlıca işlevi, elektroliz süresince anot ve katot arasına uygulanan gerilimi düzenleyerek çalışma elektrodu potansiyelinin sabit kalmasını sağlamaktadır. Şekil 2.3'te gösterildiği üzere, hücreye uygulanan gerilim ile anot ve katot potansiyelleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$E_h = E_a - E_k + iR \quad (1)$$

(1) eşitliğinin sağtarafında bulunan niceliklerin tümü elektroliz boyunca değişme eğilimindedirler. Anot ve katot potansiyelleri, elektroaktif türlerin derişimlerdeki değişmelerden dolayı Nernst eşitliği gereğince değişmeye hazırdırlar. Çözelti direnci elektrolizde bazı iyonların tüketilmesi ve bazı iyonların çözeltiliye dahil edilmesi nedeniyle değişmekte, Ohm yasası gereğince elektroliz akımının da değişmesine neden olmaktadır. Potansiyostat, çalışma elektrodu ile yardımcı

elektrot arasına uyguladığı gerilimi değiştirerek çalışma elektrodunun aşırı gerilimini, bu elektrodun potansiyelindeki anlık değişmeyi bertaraf edecek şekilde artırmakta veya azaltmakta, böylece potansiyelin sabit kalmasını sağlamaktadır.

Elektroliz akımı ile elektroliz parametreleri arasındaki ilişki Faraday yasası ile 1.Fick yasasının birleştirilmesiyle kurulabilir.

$$i_t = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot C_t^*}{\delta} \quad (2)$$

Elektroliz süresi ile elektroliz akımı arasındaki bağıntı da (2) eşitliğinden çıkılarak elde edilir;

$$i_t = i \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}\right) \quad (3)$$

Elektroliz akımı derişimle orantılı olduğundan benzer şekilde;

$$C_t^* = C^* \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}\right) \quad (4)$$

(3) ve (4) eşitliklerinden, potansiyel kontrollü elektrolizler için bazı önemli sonuçlar çıkarılabilir. Bunlardan birincisi, gerek elektroliz akımının gerekse elektroaktif madde derişiminin birinci mertebeden bir bozunma kinetiği göstermesidir. Bu da tepkime hızının elektroliz boyunca üstel olarak azalması anlamına gelir ve potansiyel kontrollü elektrolizlerin başlıca dezavantajını oluşturur. İkinci sonuç, bu elektrolizlerin belirli bir oranda (örneğin %99) tamamlanması için gerekli olan sürenin elektroaktif maddenin başlangıç derişimine bağlı olmamasıdır. Bu konudaki sınırlama genellikle, kullanılan potansiyostatın akım ve gerilim kapasitesiyle ilgilidir (Fry 1972; kaynak [22]'den). Belirli bir orandaki dönüşüm için gerekli olan sürenin V ve δ ile artacağı; A ve D ile azalacağı da yine eşitliklerden görülmektedir. Nitekim karıştırma ile difüz tabaka kalınlığı azaldığından elektrokimyasal tepkime hızı artar. Elektrot yüzey alanı ve çözelti hacmi parametrelerini ise birarada düşünmek gerekir. Çözeltiyi içine alacak olan hücrenin boyutları (dolayısıyla hacmi), artırılan elektrot yüzey alanı ile birlikte

artarsa tepkime hızında bir artış sağlanmaz. Önemli olan birim hacimdeki elektrot yüzey alanını mümkün olduğunca artırabilmektir. Sıcaklığı artırarak difüzyon katsayısını büyütmek ($2 / ^\circ\text{C}$) mümkün ise de bu yaklaşım burada anlatılan diğer çözümler kadar cazip değildir.

Ürün seçimliliği açısından sağladığı avantaj nedeniyle laboratuvar düzeyinde tercih edilen gerilim kontrollü elektrolizlerin endüstride uygulaması yok gibidir. Bunun bir nedeni, bu tür elektrolizlerin gerektirdiği kapasitede¹ potansiyostatların yapılamayıdır. Akım kontrollü elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan elektroaktif madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması uygulanan gerilimin arttırılmasıyla mümkün olacaktır. Bu gerilim artışının sebep olabileceği sakıncaları ortadan kaldırmak amacıyla endüstride genellikle, tüketilen madde reaktöre sürekli olarak beslenerek derişimi sabit tutulmaya çalışılır. Bunun sonucu olarak, akım kontrollü elektroliz aynı zamanda sabit gerilim altında yapılmış olur. Diğer bir yöntem ise, akım kontrollü elektrolizi, gerilimin yaklaşık olarak sabit kaldığı süre sonunda durdurmaktır.

Laboratuvar ölçeğinde ise akım kontrollü elektrolizlerin avantajı daha basit düzeneklerle yapılabilmelerinden ibarettir. Potansiyostat bulunmayan bir laboratuvarda uygun bir sabit akım devresi kolaylıkla kurulabilir. Ayrıca devreden geçen yük miktarı zamanla doğru orantılı olduğundan ($Q=i.t$) akım verimini belirlemek için kulonmetre veya elektronik integratör gibi bir aygıt gerektirmez.

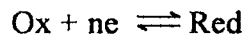
2.5. Direkt ve İndirekt Elektrosentez Yöntemleri

Elektrokimyasal bir tepkimeyi, elektrokimyasal olmayan bir tepkimeden ayıran en önemli özellik, gerek anot yüzeyinde gerekse katot yüzeyinde en az birer cins maddenin elektron alış-verişi ile yapısal değişikliğe uğramasıdır. Bütün elektrosentezlerin temelinde bu indirgenme-yükseltgenme olayı bulunur.

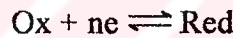
¹ Potansiyostatların akım kapasitelerinin 0.2-10 A arasında olmasına karşılık endüstriyel boyuttaki bir elektroliz için akım gereksinimi çoğu kez 1000 amperin oldukça üstündedir.

Ancak beklenen ürünün, böyle bir değişiklikle tek basamakta meydana gelmesi az rastlanan bir durumdur. Çoğu zaman elektron aktarım basamağı öncesinde, daha sık olarak da sonrasında kimyasal tepkime basamakları yer alır. Bazen de ikinci bir elektron aktarım basamağı bunlar arasında yer alır. Elektrokimyasal tepkimeler, bu basamakların türüne ve sırasına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar:

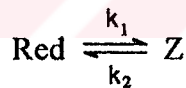
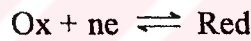
1. E: Yük aktarım tepkimesi



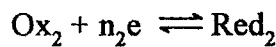
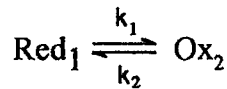
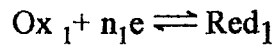
2. CE: Yük aktarımından önce kimyasal bir tepkime



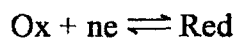
3. EC: Yük aktarımından sonra kimyasal bir tepkime

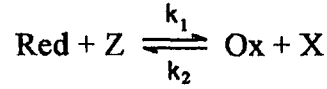


4. ECE: İki yük aktarım basamağı arasında kimyasal bir tepkime



5. Katalitik tepkime





Ayrıca buradaki basamakların tersinir olup olmamasına göre yukarıdaki tepkimelerin çeşitli kombinezonlarından oluşan mekanizmalar da mevcuttur.

En genel şekliyle bir elektrosentez şu olaylardan oluşur:

1. Yük aktarımı (heterojen kinetik)
2. Yük aktarımı basamağı ile bağlantılı olan kimyasal tepkimeler (homojen kinetik).
3. Kütle taşınması (difüzyon, konveksiyon)
4. Adsorpsiyon ve diğer yüzey olayları

Elektrosentezin asıl çıkış maddesi olan substratın elektrotla doğrudan yük aktarımına katılıp katılmamasına göre de elektrokimyasal sentezler, direkt ve indirekt olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Başlıca direkt ve indirekt elektrokimyasal proses tipleri ve örnekleri Çizelge 2.3'te görülmektedir. Bugüne kadar gerçekleştirilen elektrosentezlerin büyük bir bölümü direkt sentezlerdir.

İndirekt yöntemde, çözelti içinde substrattan farklı bir maddenin elektrokimyasal tepkimesi sonunda meydana gelen ve yük taşıyıcı olarak anılan ara ürün, substratla kimyasal bir tepkime vererek istenen ürünü oluşturur (Şekil 2.11). Bu arada yük taşıyıcı da başlangıçtaki haline dönüştüğünden, bu tür tepkimelerin bir tür katalitik karakterde olduğu kabul edilir (Baizer 1983; kaynak [22]'den). Substrattan farklı olan bir elektroaktif maddenin bu şekilde, substratla aynı ortamda redoks türü oluşturması ve onunla tepkime vermesi "in situ" tipinde bir indirekt elektrosentez olarak tanımlanır. İkinci tip bir indirekt elektrosentezde yine elektrokimyasal yolla üretilen bir redoks türü ayrı bir ortamda substratla tepkimeye sokulur ve üründen ayrılarak tekrar elektrokimyasal bir hücreye gönderilir. İndirekt yöntemde aşağıdaki hallerde başvurulur:

1. Çözücü-elektrolit sisteminin bozunması ile sınırlanmış bir potansiyel

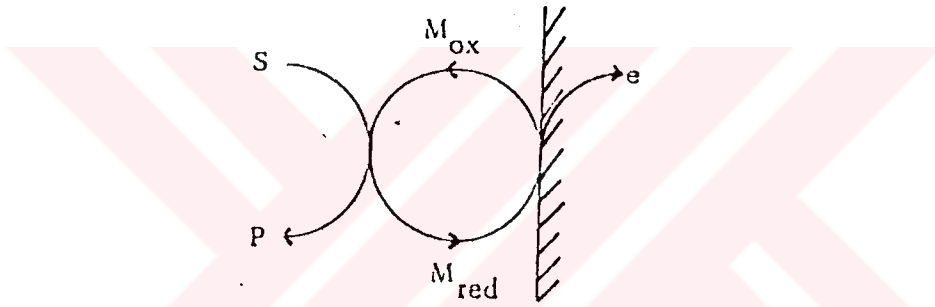
aralığında substratın doğrudan indirgenememesi/yükseltgenememesi.

2. Direkt elektrosentez mekanizmasının, arzu edilenden farklı ürünler meydana getirmesi.

3. İstenen tepkimenin hızının çok düşük olması

4. İstenmeyen yan ürünlerin ayrıca elektrot yüzeyini örtmesi gibi olumsuz fiziksel etkilerin bulunması (Ibl vd 1979; kaynak [22]'den).

5. Direkt yöntemle elde edilebilen ürünün daha düşük potansiyellerde elde edilmek istenmesi.



Şekil 2.11. İndirekt yükseltgenmede türler arasındaki dönüşümler.

S - substrat; **P** - ürün; **M_{ox}**- yük taşıyıcının yükseltgenmiş hali;

M_{red} - yük taşıyıcının indirgenmiş hali

Çizelge 2.3. Direkt ve indirekt proses türleri

DİREKT PROSESLER	ÖRNEKLER
1. Radikal oluşumu : $A^- \longrightarrow A^\cdot + e$ veya $A^+ + e \longrightarrow A^\cdot$	Kolbe elektrolizi; $H^+ + e \longrightarrow H^\cdot$
2. Radikal katyon oluşumu : $A \longrightarrow A^{+\cdot} + e$ veya $A^{2+} + e \longrightarrow A^{+\cdot}$	Aromatiklerinyükseltgenmesi
3. Radikal anyon oluşumu : $A + e \longrightarrow A^{\cdot-}$ veya $A^{2-} \longrightarrow A^{\cdot-} + e$	$O_2 + e \longrightarrow O_2^{\cdot-}$ Aromatiklerin indirgenmesi
4. Katyon/Karbonyum iyonu oluşumu : $A^\cdot \longrightarrow A^+ + e$ veya $A^{+\cdot} \longrightarrow A^{2+} + e$	$OAc^- \longrightarrow CH_3^+ + CO_2 + 2e$
5. Anyon/Karbanyon oluşumu : $A^\cdot + e \longrightarrow A^-$ veya $A^{\cdot-} + e \longrightarrow A^{2-}$	$I_2 + 2e \longrightarrow 2I^-$ $CH_3^\cdot + e \longrightarrow CH_3^-$
İNDİREKT PROSESLER	
1. Elektrot yüzeyi içinde oluşturulan türlerle	Elektroflorlama
2. Elektrot yüzeyi üzerinde oluşturulan türlerle	Cl^-_{ads} , HO^-_{2ads} , H^-_{ads}
3. Çözelti içindeki redoks türleri ile	Nitroaromatiklerin Sn^{4+}/Sn^{2+} ile anilinlere indirgenmesi

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Çevrimli Voltametri

3.1.1 Çevrimli Voltametri Deneyleri

Elektrosentez deneylerinin koşullarının belirlenmesine yardımcı olmak üzere, bromlu türlerin yükseltgenmesindeki elektrokimyasal basamaklar ile bunların pH ve elektrot-elektrolit cinsine bağlılığı, çevrimli voltametri deneyi ile araştırılmıştır.

Bölüm 2.2'de belirtildiği gibi, elektrot cinsi, elektrokimyasal tepkime mekanizmalarını etkileyebildiğinden çevrimli voltametri deneylerinde, platinlenmiş Pt disk, parlak Pt disk ve grafit elektrot olmak üzere üç farklı elektrot ile çalışılmıştır. Bütün bu deneylerde referans elektrot olarak, potansiyeli SHE'ye göre 20 °C 'de 0,25 volt olan 3M KCl'li kalomel elektrot kullanılmış ve bütün elektrot potansiyelleri bu değere göre verilmiştir. Elektrot cinsi etkisi incelenirken pH, tarama hızı ve yönü, destek elektrolit cinsi ve derişimi gibi diğer değişkenler sabit tutulmuştur.

Çevrimli voltametri deneylerinde taşıyıcı elektrolit olarak 0,75 M ile 1,5 M derişimlerde sodyum sülfat ve sodyum perklorat kullanılmıştır. Voltamogramı alınacak bromlu türlerin derişimi ise genelde 10-20-40-50 mN olarak seçilmiştir. Tasarlanan her voltametri deneyi için bromlu türü içermeyen fakat bunun dışındaki bileşimi aynı olan çözeltilerle aynı elektrot, tarama hızı ve yönü kullanılarak ayrı ayrı zemin voltamogramları alınmıştır. Zemin voltamogramlarında, önce geniş potansiyel tarama aralığı seçilmiş ve gerektiğinde bu aralık daraltılarak zemine ait bütün olası piklerin incelenmesi sağlanmıştır. Seçilen potansiyel aralığının alt ve üst sınırlarını, ortamın pH'ına bağlı olarak sırasıyla hidrojen ve oksijen gaz çıkışları sınırlamıştır. pH'a bağlı olarak bu aralık -900 mV ile +1400 mV arasında değişmektedir. Ancak bu çalışmada ilgilenilen pikler 0 ile +1400 mV arasında yer aldığından bu aralıktaki voltamogramlar

verilmiştir.

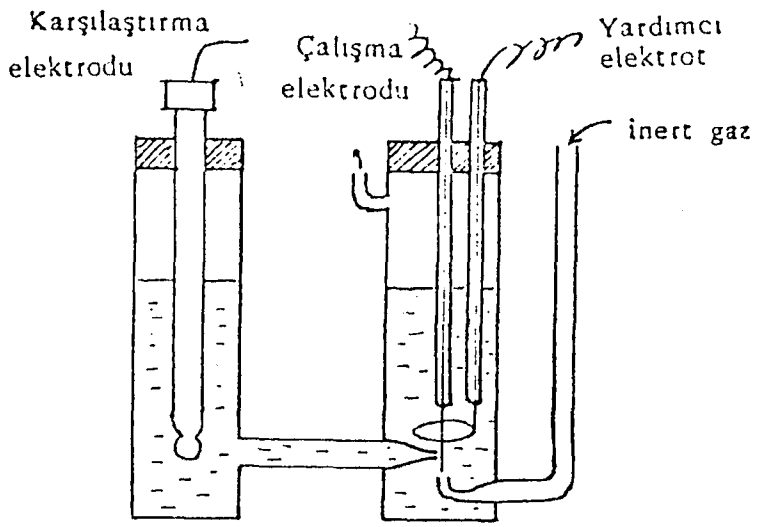
Tarama hızı ise, piklerin aydınlatılması ve tepkime kinetiği açısından önem taşıyan diğer bir parametredir. Bu nedenle 5-500 mV/s arasında değişen tarama hızları ile alınan voltamogramların karşılaştırılması da yapılmıştır. Tarama yönü, kullanılan substratın türüne bağlı olarak seçilmiştir. Örneğin, sodyum bromür ile yapılan deneylerde negatif potansiyelden pozitive doğru tarama yapılırken, bromat ile pozitif potansiyelden negatife doğru, hipobromit ve bromit ile ise her iki yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Ayrıca, uygulanan elektrot potansiyellerinin pozitif olması ve daha çok anodik piklere ilgi duyulması nedeniyle, anodik pik akımları IUPAC konvansiyonunun aksine potansiyel ekseninin üst tarafında gösterilmiştir.

Çevrimli voltametri deneylerinde, brom ve oksijen bileşiklerinin kimyası gereği pH etisi önemli bir yer tutmaktadır. Hipobromit ve bromitin asidik bölgede kararsız olması nedeniyle pH aralığı genelde 8 ile 13 arasında seçilmiştir. Sodyum bromür ve diğer oksijen bileşikleriyle pik akım ve potansiyellerinin yukarıda açıklanan etkenlerle değişimi incelenerek bromlu türlerin elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

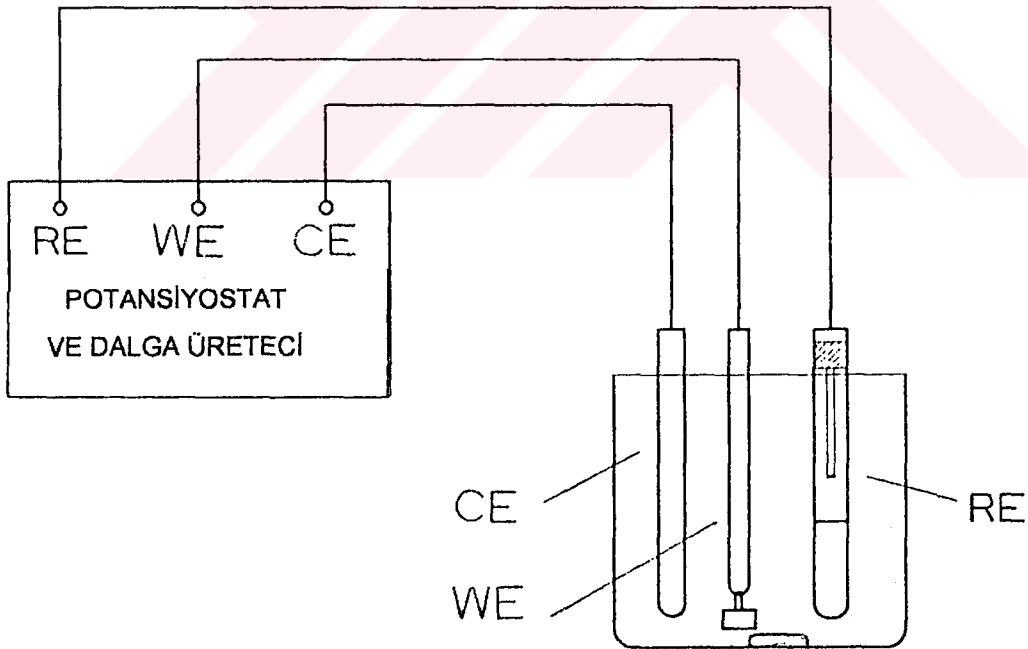
3.1.2. Deney Düzenegi, Hücre Tasarımı ve Elektrot Malzemesi

Çevrimli voltametri deneylerinde beher tipi diyaframsız hücre ve Şekil 3.1'de gösterilen diyaframsız voltametri hücresi kullanılmıştır. Bu hücre çalışma, yardımcı ve referans olmak üzere üç elektrottan oluşur. Yardımcı elektrot olarak Pt tel ve levha elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak kullanılan platinlenmiş Pt'nin, parlak Pt'nin ve grafit elektrodun yüzey alanları sırasıyla 0.339 cm², 0.196 cm², 0.096 cm² dir.

Bölüm 2.3'de belirtildiği gibi çevrimli voltametri deneyleri "potansiyostat" adı verilen cihaz yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Çevrimli voltametri deney düzenegi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Çevrimli Voltametri Hücresi



Şekil 3.2 Çevrimli Voltametri Deney Düzenegi

3.1.3 Elektrotların Deneylere Hazırlanması

Çevrimli voltametri deneylerinde kullanılan platinlenmiş platin elektrodun hazırlanması şu şekildedir:

Pt levha elektrot önce kral suyu ile sonra da ılık HNO_3 ile temizlendikten sonra distile su ile iyice yıkanır. Daha sonra 0,1 M H_2SO_4 'de $0,5 \text{ A/cm}^2$ de 5 dk süre ile katodik olarak polarizlenir. 50 ppm $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ içeren %2'lik kloroplatinik asit çözeltisinde $0,1 \text{ A/cm}^2$ de 2 dk süre ile platinlenir.

Platinlenmiş platin elektrot, her kullanımdan önce 0,1 M H_2SO_4 de $0,5 \text{ A/cm}^2$ de 15 s katodik, 15 s anodik olmak üzere beşer defa polarizlenir. Platinlenmiş platin elektrot, seyreltik H_2SO_4 veya damıtık suda saklanmalı ve elektrot haftada bir platinlenir.

Ayrıca kullanılan diğer çalışma elektrotları deneyden önce elektrokimyasal ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemde önce elektrot HNO_3 - H_2SO_4 karışımında 5-10 dk bekletilir ve distile su ile iyice yıkanır. Bunun ardından elektrot test çözeltisine daldırılarak çalışma elektrodunun potansiyeli SCE'ye göre 0 volt'a ayarlanır. Bu potansiyel akım sıfır oluncaya kadar uygulanır. Daha sonra hidrojenin adsorblanmayacağı bir potansiyele kadar çalışma elektrodunun potansiyeli artırılır. Örneğin SCE'ye göre $\sim 50 \text{ mV}$ uygulanabilir. Bu işleme de akım sıfır oluncaya kadar devam edilir.

3.1.4 Çevrimli Voltametri Deneylerinde Kullanılan Yardımcı Araçlar

Çevrimli voltametri deneyleri, Wenking marka POS 73 model potansiyostat ve YEW marka 3022 model kaydedici ile yapılmıştır. Kullanılan potansiyostatın uyguladığı potansiyelin doğruluğu 1 mV, akım kapasitesi 1 amper, gerilim kapasitesi ise 65 volt'tur.

pH ölçümleri ise HANNA marka HI 8314 model bir pH-metre ile yapılmıştır. Her deney öncesi pH-metrenin kalibrasyonu $\text{pH} = 6,88$ - $10,04$ tampon çözeltileri ile yapılmıştır.

3.1.5 Kimyasal Maddeler

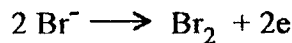
Çevrimli voltametri deneylerinde taşıyıcı elektrolit olarak kullanılan sodyum sülfat ve sodyum perklorat Merck markadır. Voltametrik ve elektrosentez amaçlı kullanılan sodyum bromitin iyodometrik analizler sonunda %70'lik olduğu anlaşılmıştır.

Kullanılan diğer kimyasal maddeler (sodyum bromür, sodyum bromat, arsenik (III) oksit, sodyum tiyosülfat pentahidrat, nitrik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit, potasyum iyodür) Merck markadır.

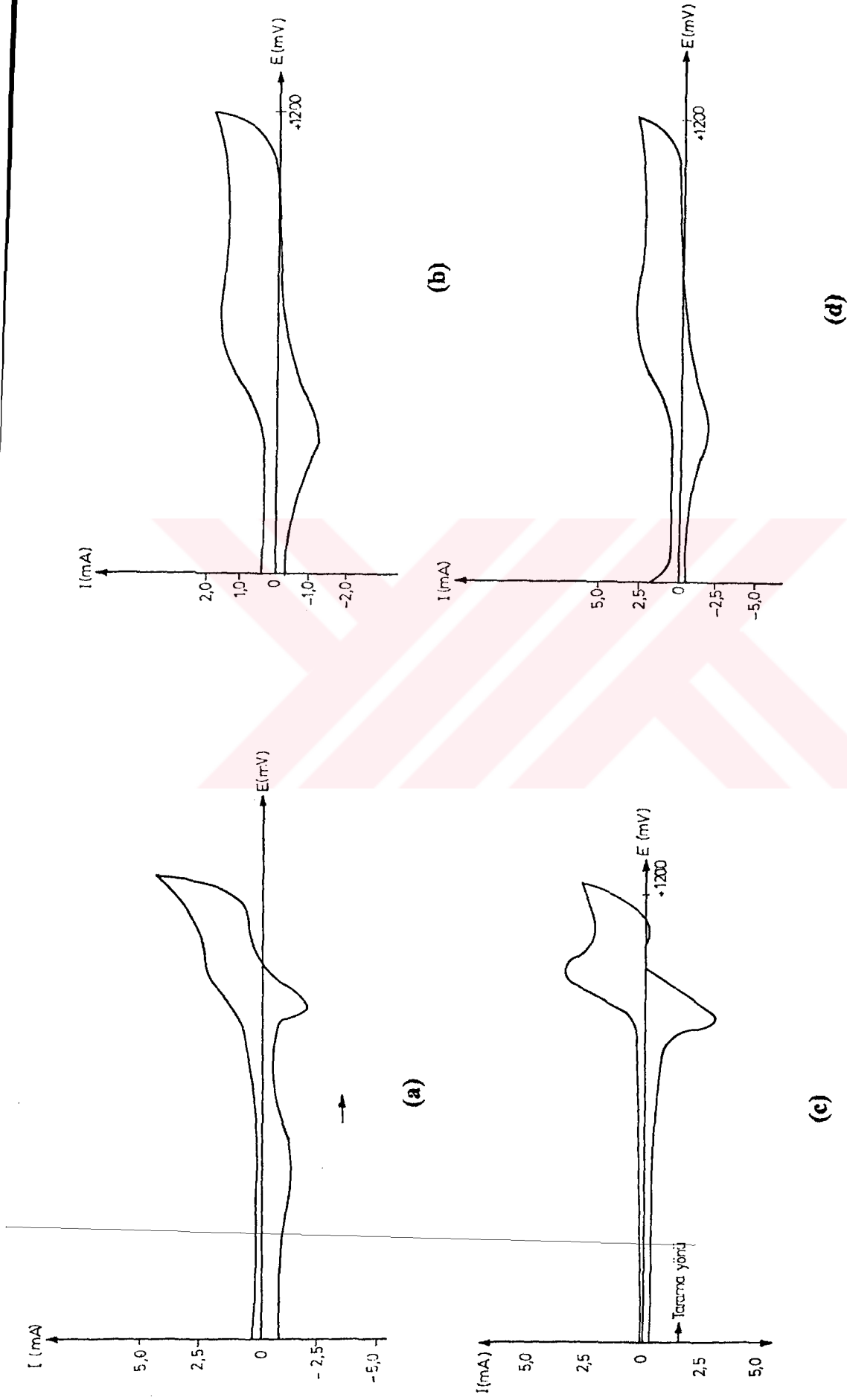
3.1.6. Çevrimli Voltametri Deney Sonuçları

Sodyum bromürün voltamogramlarında, zemin voltamogramlarından farklı olarak biri anodik diğeri katodik olmak üzere iki pik görülmektedir. Bunlardan birincisi +980 mV'da, diğeri ise +890 mV'da ortaya çıkmaktadır.

Sodyum bromür ile pH 8 ile 10 aralığında yapılan voltametrik çalışmalarda +980 mV dolayında elektrot yakınında bromun kendine özgü kahve rengi gözle dahi görülebilmektedir. pH>10'da brom renginin gözlenmemesi, muhtemelen oluşan bromun hidroksil iyonlarıyla hızla tepkime vererek tüketilmesinden kaynaklanmaktadır. pH<10 için anodik pikin



tepkimesine ait olduğu, pH>10 için ise yükseltgenme ürününün brom mu yoksa, bromun oksidasyon ürünlerinden biri mi olduğu çevrimli voltametrinin özelliklerinden yararlanılarak aydınlatılabilir. Bu amaçla, platinlenmiş Pt disk elektrotla, sodyum bromun pH 8 ile 13 arasındaki çözeltilerinin voltamogramları alındığında Şekil 3.3'de görüldüğü gibi anodik ve katodik pik potansiyellerinin pH ile hiç değişmediği gözlenmektedir. Buna göre +980 mV'da bromür pH'dan bağımsız olan bir türe, yani brom a yükseltgenmektedir.

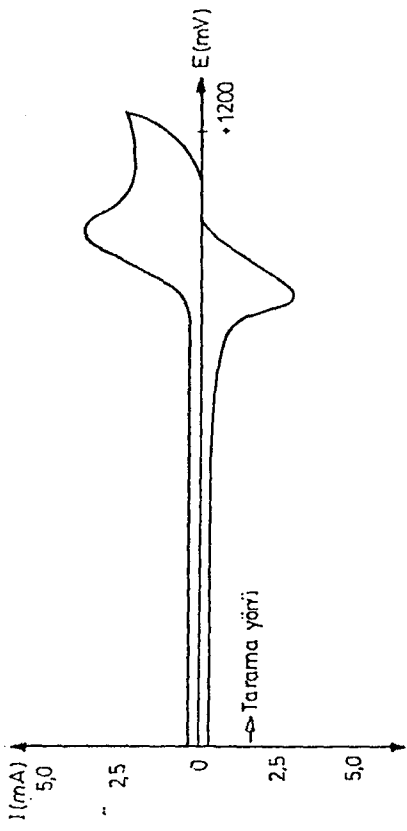


Şekil 3.3 a,c,e,g,i,k) 40 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramları

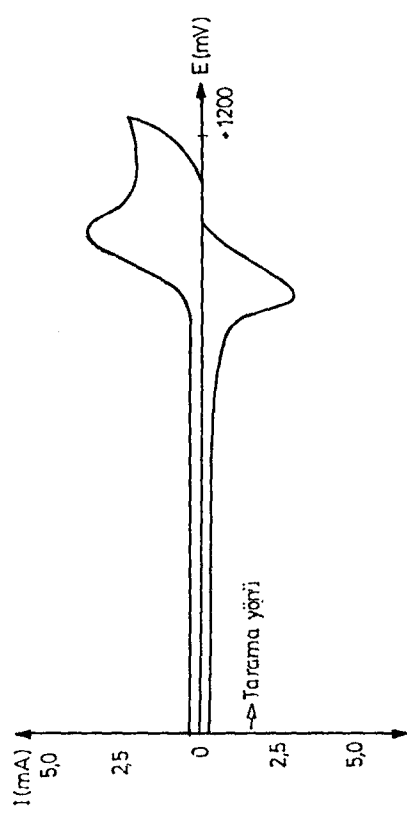
Pt-Pt elektrot, zemin: 1M Na₂SO₄ v=50 mV/s;

b,d,f,h,j,l) Zemin çözeltisinin voltamogramları

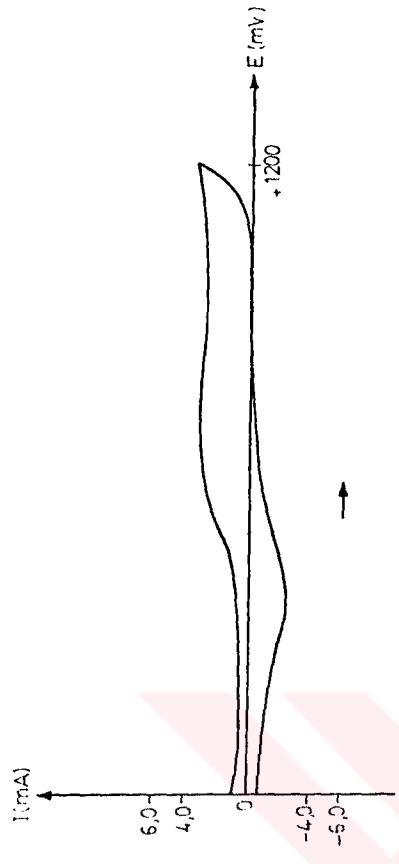
a,b) pH=8 c,d) pH=9



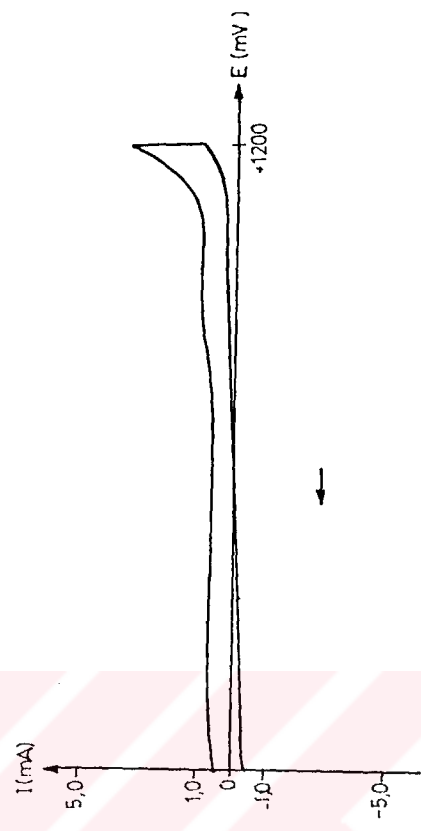
(e)



(g)

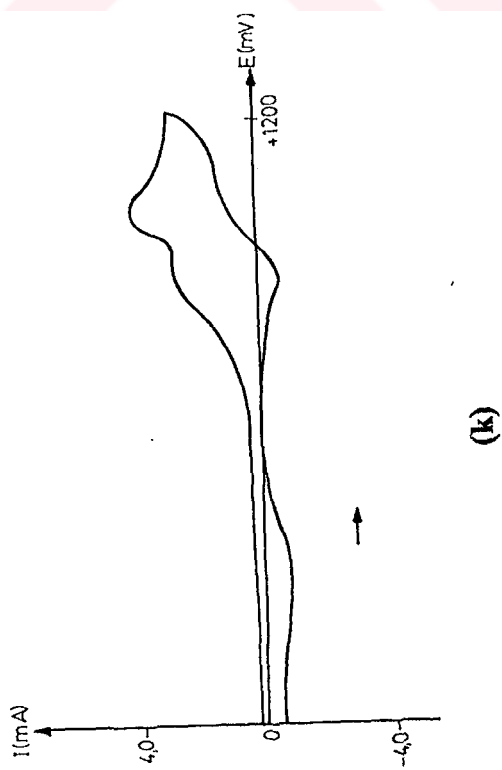
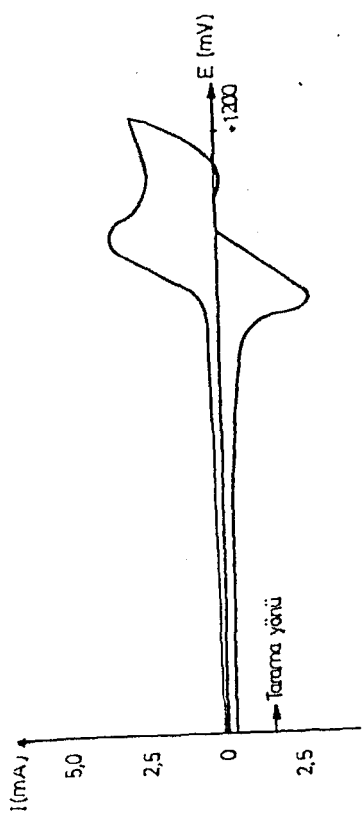
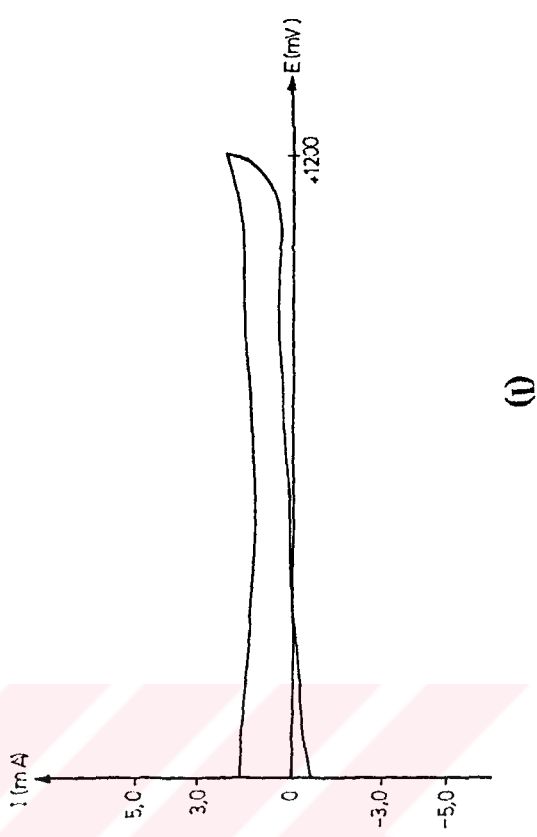
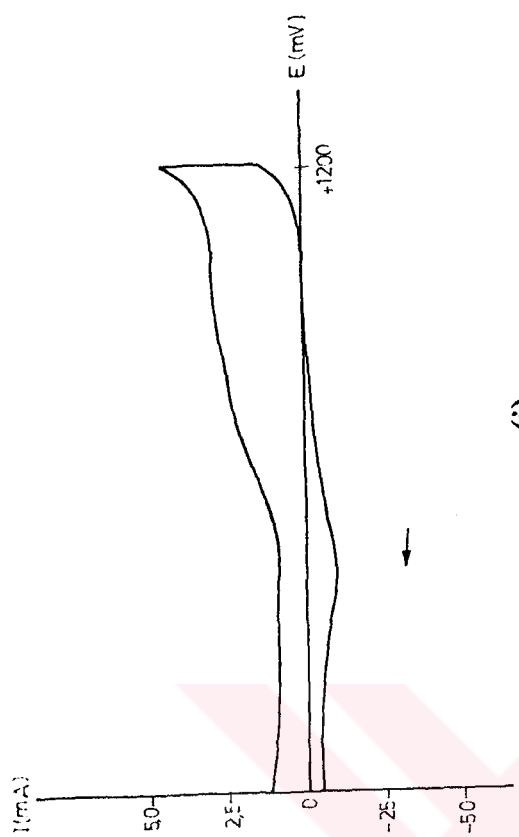


(f)



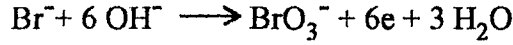
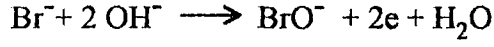
(h)

Şekil'in 3.3 devamı e,f) pH=10 g,h) pH=11



Şekil 3.3'ün devamı i,j) pH=12 k,l) pH=13

Çünkü bromürün, bromun oksit bileşiklerine yükseltgenmesi söz konusu olsaydı aşağıdaki tepkime denklemleri uyarınca pik potansiyellerinin pH ile değişmesi gerekirdi.



Sodyum bromürün voltamogramlarında +890 mV'da ortaya çıkan katodik pikin, +980 mV'da bromürün yükseltgenmesi sonucu oluşan bromun indirgenmesi olup olmadığını araştırmak için dönüş potansiyelinden yararlanılmıştır. Buna göre tarama, anodik pikin oluşmaya başladığı potansiyelden geri döndürüldüğünde, katodik pik oluşmazsa, bu pikin yükseltgenme ürününün indirgenmesine karşılık geldiği anlaşılacaktır. Sodyum bromürün voltamogramında +900 mV'dan geri döndürüldüğünde, katodik pikin oluşmadığı gözlenmiş böylece, katodik pikin brom ya da bromun bazik ortamda verebileceği bir ürünün indirgenmesine ait olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Katodik pikin yukarıda belirtilen türlerden hangisinin indirgenmesine ait olduğunu belirlemek amacıyla farklı tarama hızlarıyla alınan voltamogramlar aşağıda açıklanan şekilde karşılaştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde aynı koşullarda 5, 50 ve 250 mV/s tarama hızları ile birer voltamogram alınmış ve bu voltamogramlarda anodik pik akımlarının katodik pik akımlarına oranları belirlenmiştir. Şekil 3.4'de bu oranların tarama hızının artması ile küçüldüğü görülmektedir. pH 10,5'deki sodyum bromürün voltamogramlarındaki 5, 50 ve 250 mV/s tarama hızlarındaki i_{pa}/i_{pc} oranları sırasıyla 3,4 , 1,43 ve 1,14 olarak hesaplanmıştır. Yani, artan tarama hızı, katodik pik şiddetini artırmakta dolayısıyla, i_{pa}/i_{pc} oranlarını azaltmaktadır. Bunun nedenine geçmeden Bölüm 2.1'de belirtildiği gibi bromun, hidroksit iyonu ile hipobromit ve bromata

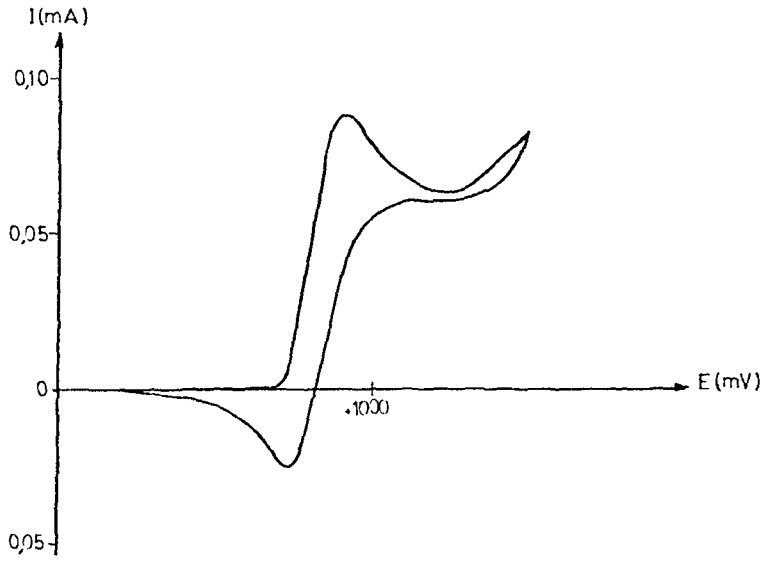
kimyasal tepkime ile dönüştüğünü bir kez daha hatırlatalım. Buna göre +980 mV'da oluşan brom, hızlı taramalarda yavaş taramalara göre, indirgenme potansiyeline gelene kadar daha az kimyasal tepkimeye gireceğinden, katodik pik bromun bromüre indirgenmesi ise bu pik büyük olacaktır. Tersine, eğer yavaş taramalarda katodik pik büyüyorsa; bu indirgenme bromürün yükseltgenmesinden oluşan bromun değil, bromun kimyasal tepkime ürününe ait olacaktır. Yukarıda verilen i_{pa}/i_{pc} oranlarından katodik pikin bromürün elektrokimyasal tepkimesinden oluşan ürünün indirgenmesine yani bromun bromüre indirgenmesine ait olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca katodik pikin, hipobromitin indirgenmesi olup olmadığını araştırmak için sodyum bromür ile parlak Pt disk elektrotta negatif potansiyelden pozitif doğru tarandığında dönüş potansiyeli olarak seçilen +1200 mV'da bekletilirken, çözelti hızlıca karıştırılıp ve sonra taramaya devam edildiğinde katodik pikin yok olması bize indirgenen türün hipobromit olamayacağını gösterir (Şekil 3.5).

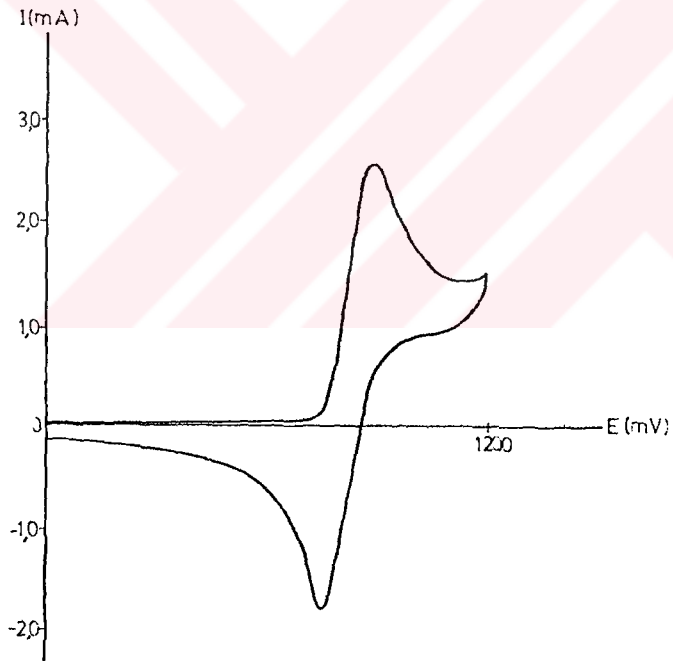
Sodyum bromür çözeltisinin, platinlenmiş Pt disk elektrotta pH 10 ve pH 13 için elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldığında pH'ın artmasıyla katodik pikin küçüldüğü gözlenmektedir (Şekil 3.6). Bunun nedeni yine brom ile hidroksit iyonu arasındaki kimyasal tepkimedir. Anodik pik bromürün bromu yükseltgenmesine ait olduğunda, pH 13 olan ortamda elektrot yüzeyindeki brom derişimi hidroksil iyonu yardımıyla daha çabuk azalacağından, katodik pik pH 10'daki çözeltiye göre daha küçük olacaktır.

Sonuçta bromürün +980 mV'da bromu yükselttiği, +890 mV'da ise bromun bromüre indirgendiği kesin olarak saptanmıştır.

Bromür dışındaki diğer bromlu türlerin elektrokimyasal tepkime verip vermediklerinin araştırılması için hipobromit, bromit ve bromat kullanılarak zemin ile aynı koşullarda voltamogramlar alınmıştır.



(a)

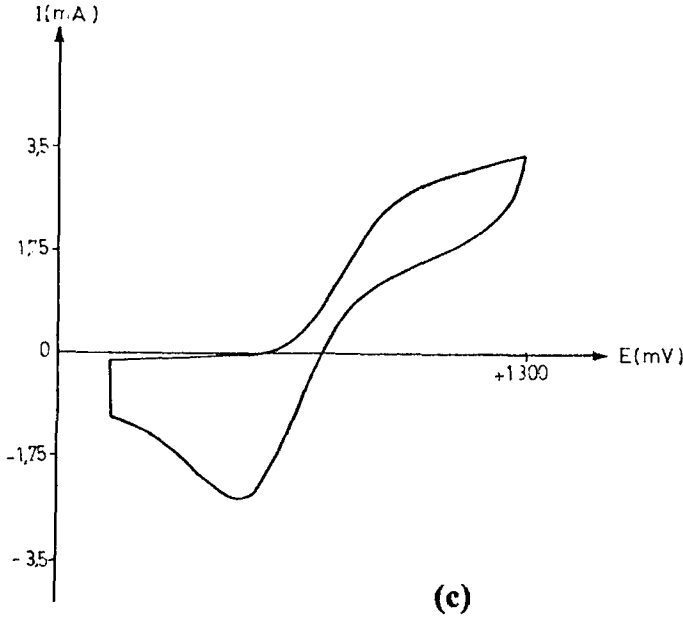


(b)

Şekil 3.4 50 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramı

Parlak Pt disk, pH=10.5, zemin: 1.5M Na₂SO₄

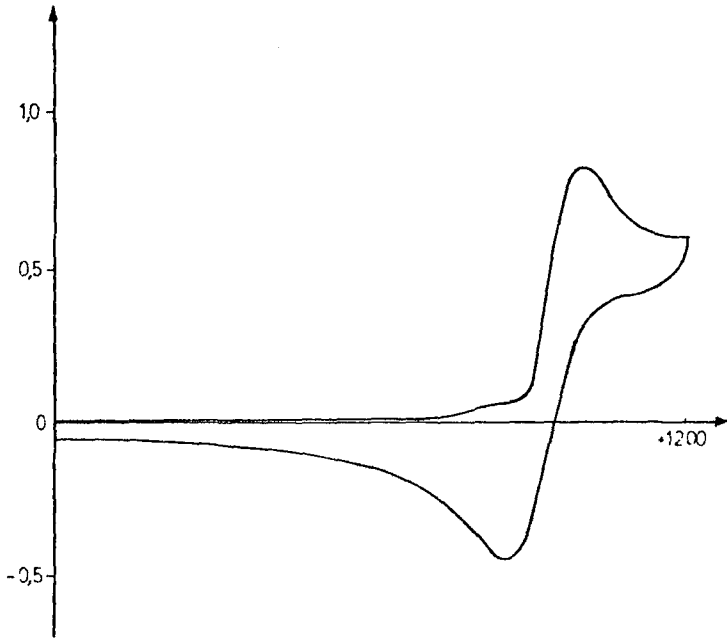
a)v =5 mV/s b)v =50 mV/s c) v =250 mV/s



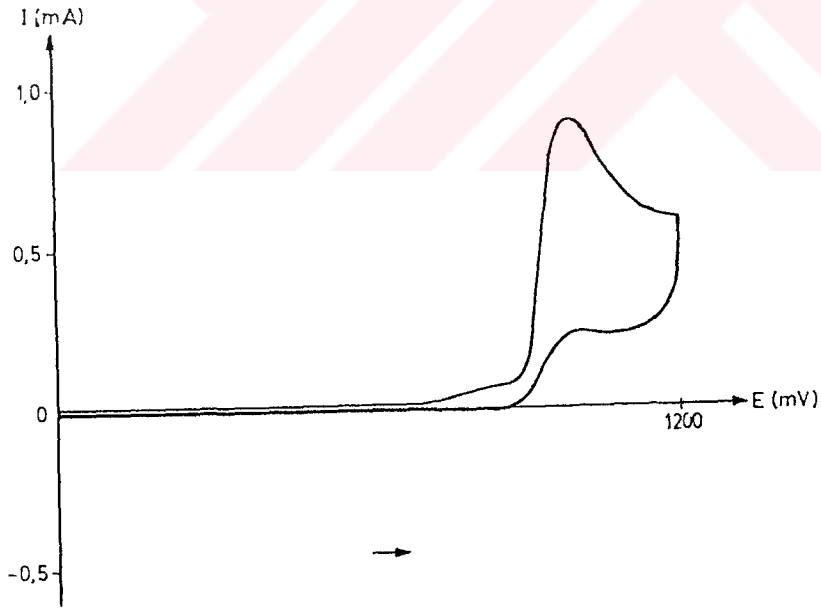
Şekil 3.4'ün devamı

Hipobromitin pH 9 ile 12 arasında platinlenmiş Pt elektrot ile alınan voltamogramlarında, sodyum bromürün voltamogramlarından farklı olarak pik ortaya çıkmamaktadır (Şekil 3.5). Hipobromit, brom ve sodyum hidroksitten çıkılarak hazırlanırken eşdeğer miktarda, brom oluşmaktadır. Bromitin ise safsızlık olarak %20 dolayında bromür içerdiği yapılan analizler sonucunda anlaşılmıştır. Bu nedenle, hipobromit ve bromitle alınan voltamogramlarda gözlenen anodik ve katodik piklerin, bromürün brom'a yükseltgenmesine ait anodik pik ve bromun bromüre indirgenmesine ait katodik pik olduğu sonucuna varılmıştır. Platinlenmiş platin disk elektrot ile +1200 mV' a kadar yapılan taramalarda bu koşullarda bromürün brom'a yükseltgenmesi dışında başka bir türe yükseltgenmesine ait pik gözlenmemiştir.

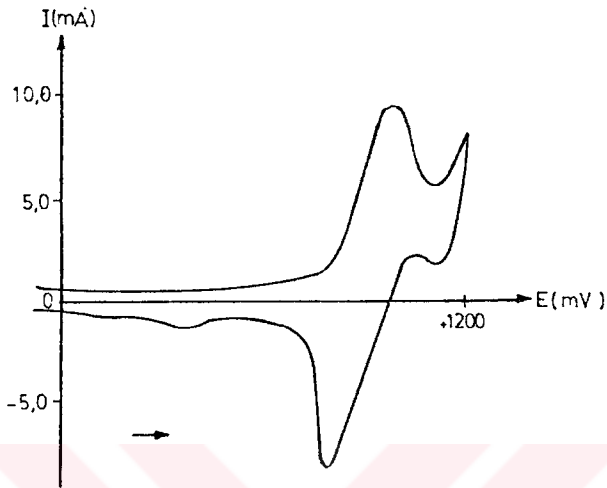
Bunların dışında, kullanılan elektrot cinsinin elektrokimyasal tepkimeler üzerine etkisini incelemek amacıyla grafit, platinlenmiş Pt disk ve parlak Pt disk elektrotlarla aynı koşullarda (tarama hızı, bromür derişimi, pH, taşıyıcı elektrolit cinsi ve derişimi) voltamogramlar alınmış ve yukarıda aydınlatılmış olan anodik ve katodik piklerin yine aynı potansiyellerde ortaya çıktığı



Şekil 3.5 a) 50 mM Sodyum bromürün voltamogramı
Parlak Pt disk, pH=11, $v=50$ mV/s

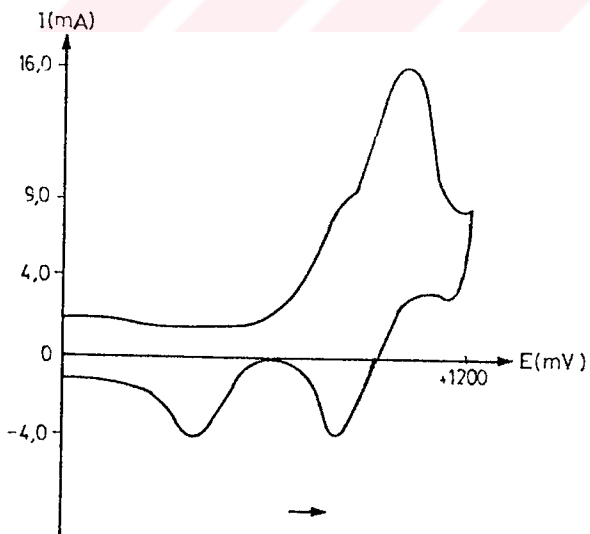


Şekil 3.5 b) 50 mM Sodyum bromürün +1200 mV'da karıştırıldıktan sonra
alınan voltamogramı
Parlak Pt disk, pH=11, $v=50$ mV/s



Şekil 3.6 a) 200 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramı

Pt-Pt elektrot, pH=10, zemin:1.5 M Na₂SO₄, v=50 mV/s



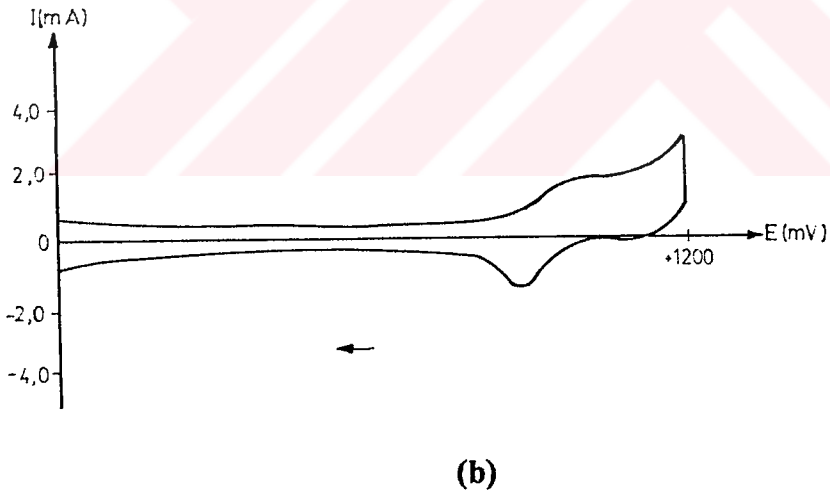
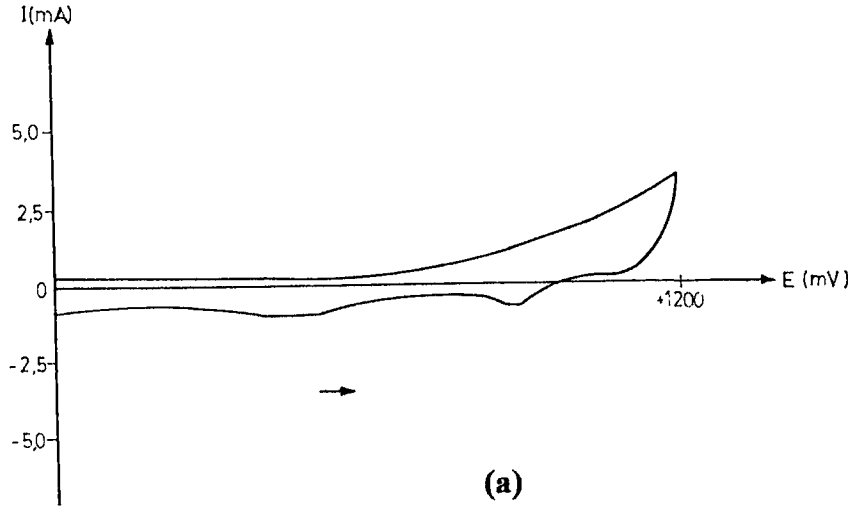
Şekil 3.6 b) 200 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramı

Pt-Pt elektrot, pH=10, zemin:1.5 M Na₂SO₄, v=50 mV/s

gözlenmiştir (Şekil3.7). Sadece grafit elektrotta anodik pik potansiyeli 50 mV kadar pozitif, katodik pik potansiyeli ise 80 mV kadar negatife kaymaktadır. Bu da grafit elektrotta bu tepkimenin daha tersinmez olduğunu göstermektedir.

Taşıyıcı elektrolit cinsinin, sodyum bromürün elektrokimyasal tepkimelerine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla sodyum sülfat ile alınan voltamogramlarla aynı koşullarda sodyum perklorat ile de tekrarlanmıştır. Ancak her iki taşıyıcı elektrolit ile alınan voltamogramların aynı olmasından, sodyum sülfat yerine sodyum perklorat ile farklı elektrokimyasal tepkimelerin ortaya çıkmadığı gözlenmiştir (Şekil 3.8 - Şekil 3.9).

Özetle, çevrimli voltametri deneyleri ,bromürün yükseltgenmesine ait bir tek anodik pikin mevcut olduğunu, bromürün bromdan başka bir türe elektrokimyasal olarak yükseltgenmediğini ve bromun da başka bir bromlu türe elektrokimyasal olarak yükseltgenmediğini ortaya koymaktadır. Hipobromit ile yapılan çevrimli voltametri deneylerinden hipobromitin de başka bir türe elektrokimyasal olarak yükseltgenmediği ortaya konulmuştur. Ayrıca, bromürün kontrollü potansiyel elektroliz deneylerinde yükseltgenmesi için önemli olan potansiyel alt sınır da 1000-1100 mV olarak saptanmıştır.

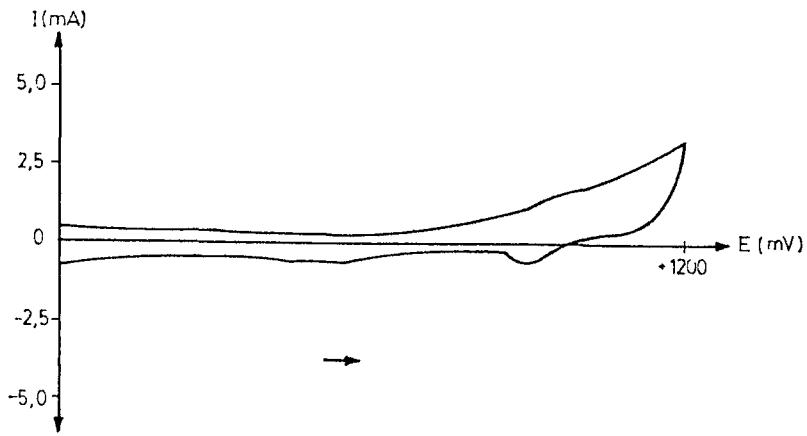


Şekil 3.7 40mN Hipobromit çözeltisinin voltamogramları

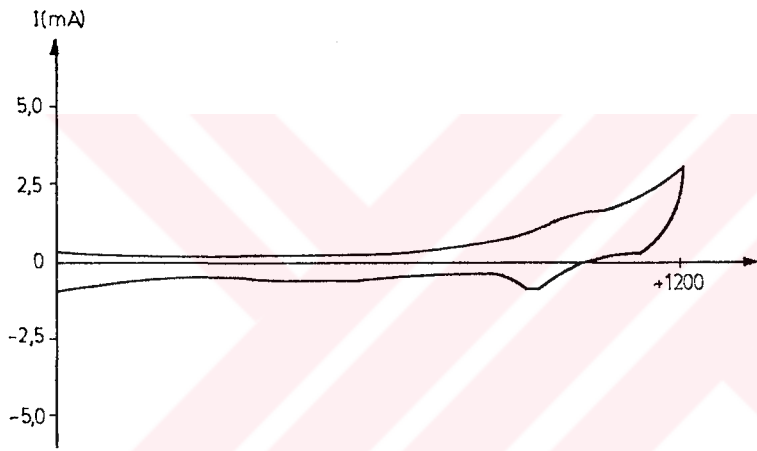
(Zemin voltamogramları Şekil 3.1'de verilmişti)

Pt-Pt elektrot , zemin: 0,75 M Na_2SO_4 $v=50$ mV/s

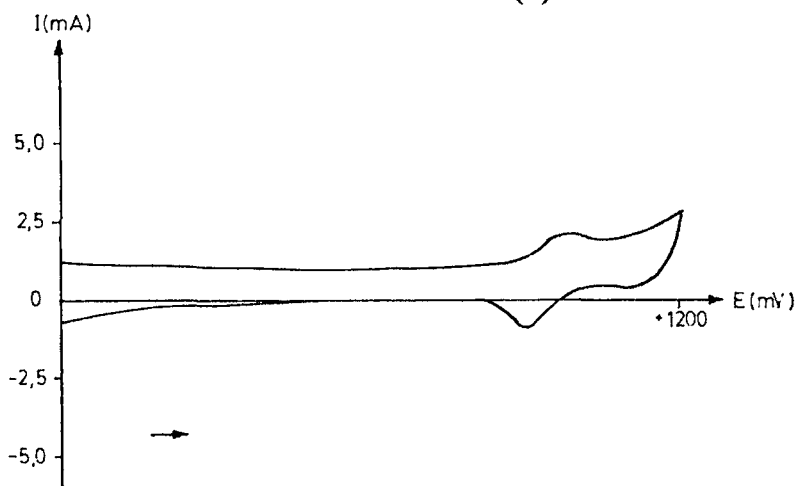
a) pH=9 , b) pH=10 , c) pH = 11 , d) pH=12 , e) pH=13



(c)

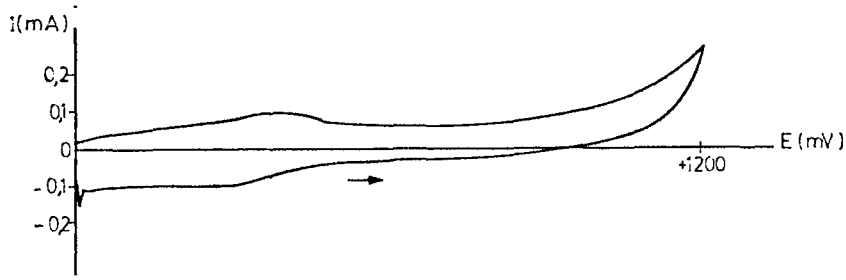


(d)

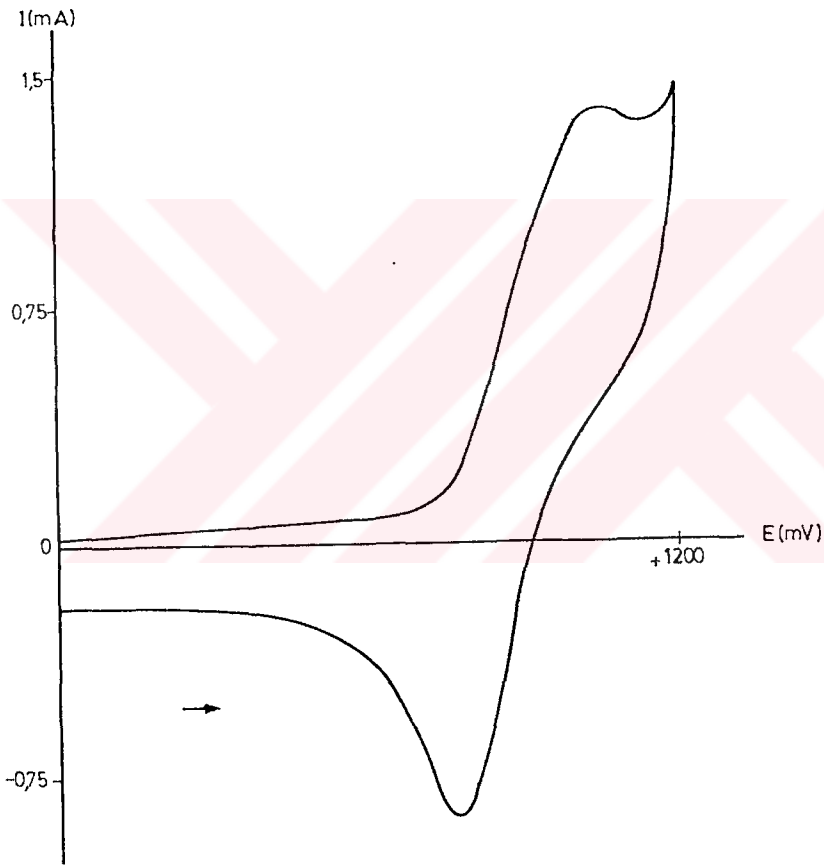


(e)

Şekil 3.7'nin Devamı

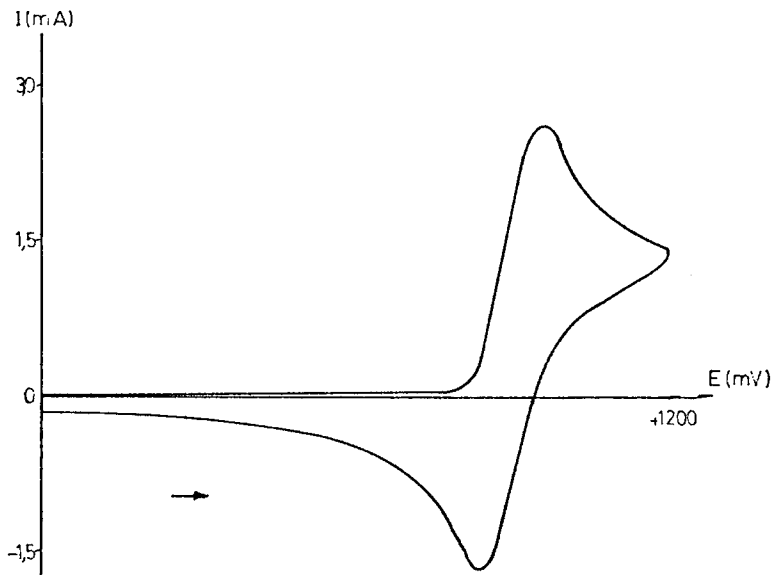


(a)

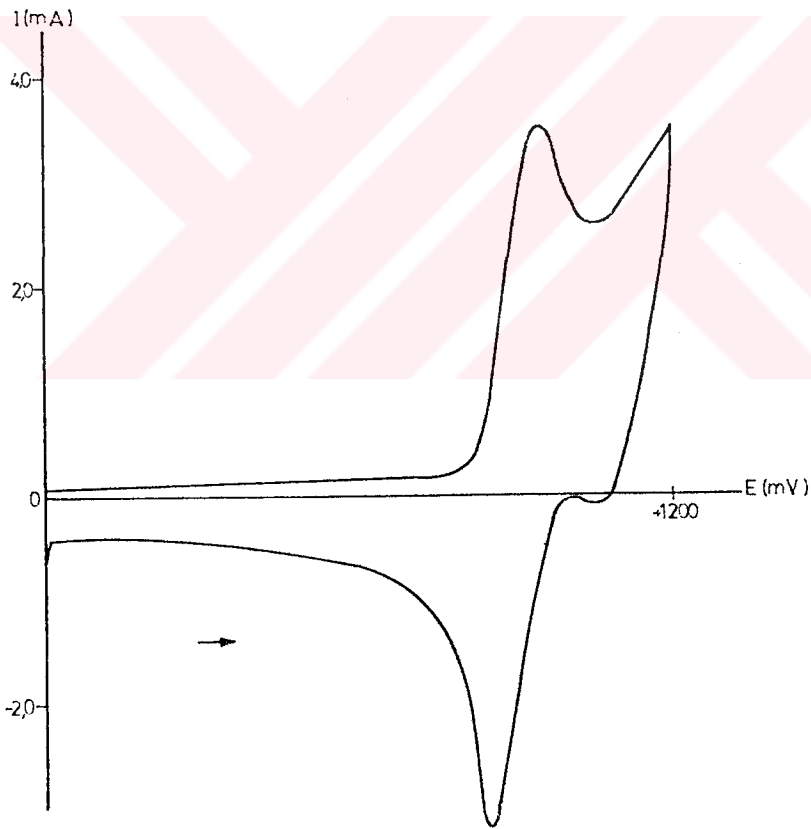


(b)

Şekil 3.8 50 mM Sodyum bromürün farklı elektrotlarla alınan çevrimli voltamogramları, pH=10, zemin: 1.5 M Na₂SO₄ v=50 mV/s
 a) Zemin çözeltisinin aynı koşullardaki çevrimli voltamogramı
 b) Grafit elektrot c) Parlak Pt disk elektrot
 d)Platinlenmiş Pt elektrot

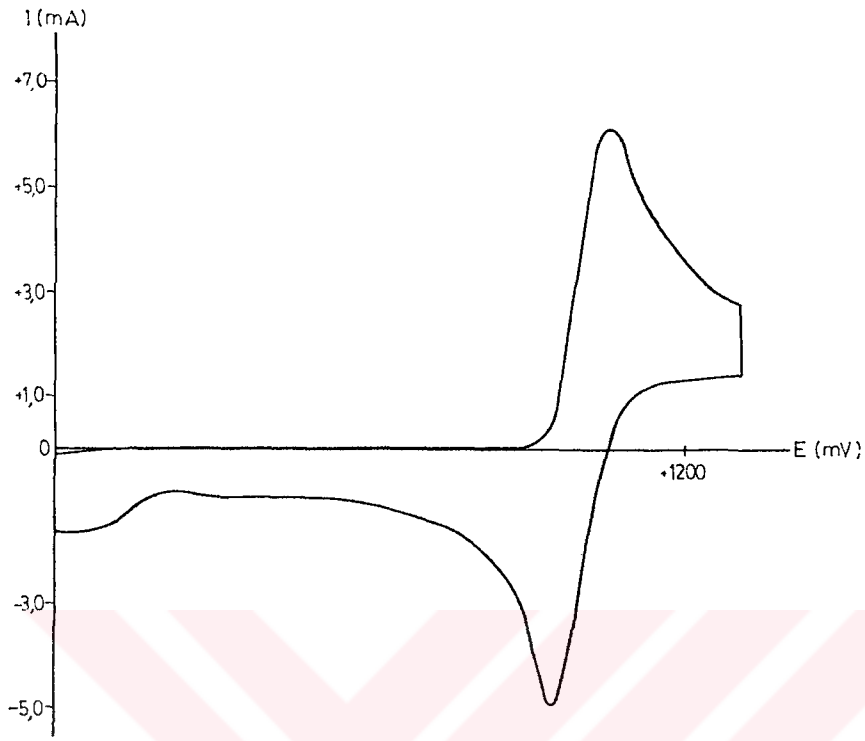


(c)



(d)

Şekil 3.8'in devamı



(a)

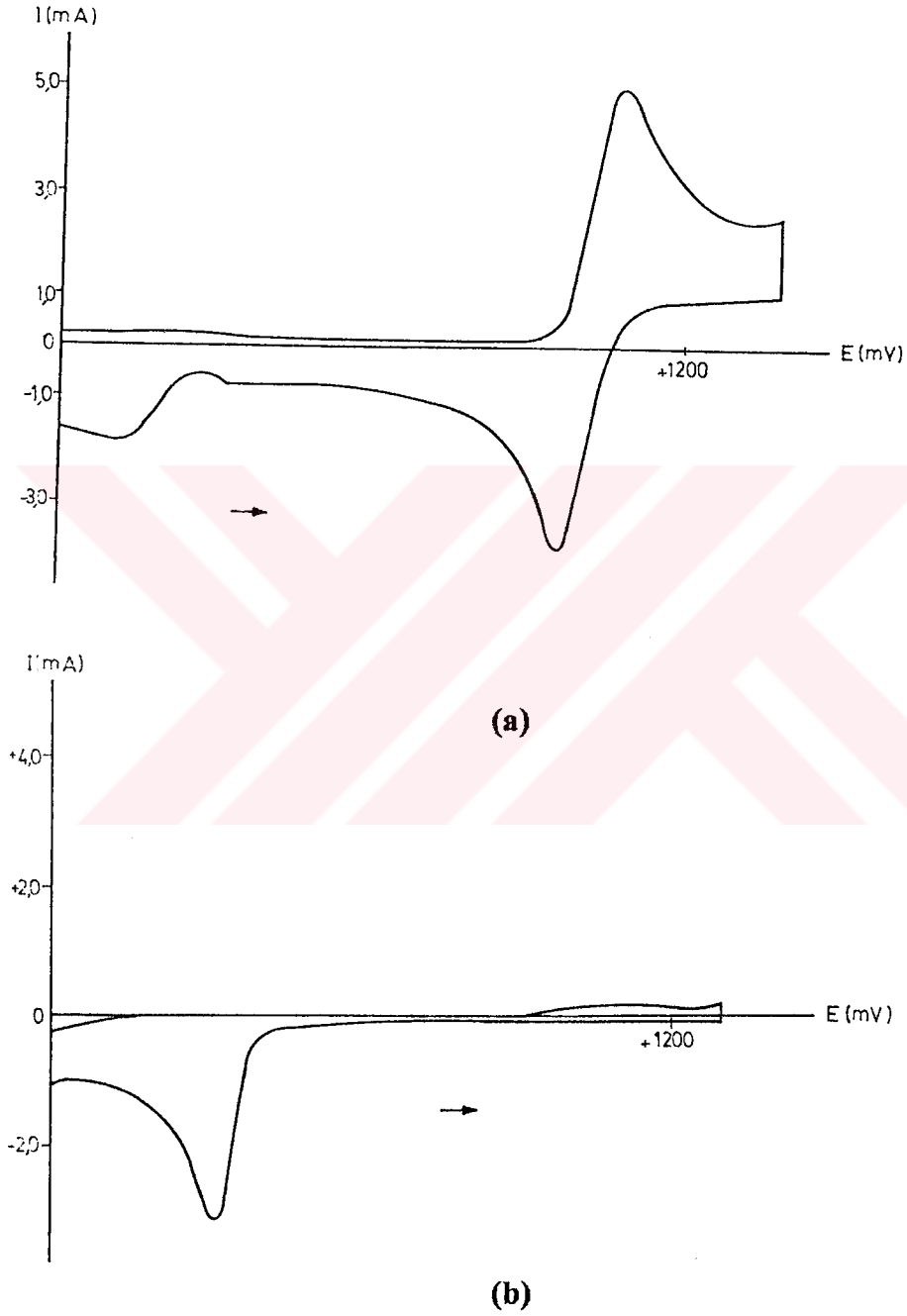


(b)

Şekil 3.9 a) 10 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramları

Parlak Pt disk , pH=8, zemin: 0.5 M NaClO₄ , v=50 mV/s

b) Zemin çözeltisinin aynı koşullardaki çevrimli voltamogramı



Şekil 3.10 a) 10 mM Sodyum bromürün çevrimli voltamogramı

Parlak Pt disk, pH=10, zemin: 0.5 M NaClO₄ v= 50 mV/s

b) Zemin çözeltisinin aynı koşullardaki çevrimli voltamogramı

3.2 Elektrosentez Çalışmaları

3.2.1 Elektrosentez Deneyleri

Daha önce Bölüm 2.2'de, bir elektrosentez çalışmasında önemli olabilecek deneysel değişkenler genel bir çerçevede incelenmişti. Bu bölümde ise bu değişkenlerin yapılan çalışmada nasıl seçildikleri anlatılmıştır.

Çevrimli voltametri deneylerinde, substrat derişimi ile elektrot yüzey alanının küçük olması ve çok kısa sürede potansiyel taraması yapıldığından sodyum bromürün yükseltgenme tepkimeleri gözlenememiş olabilir. Bu nedenle bu etkenler, kontrollü potansiyel elektrolizleri ile tekrar araştırılmıştır.

Kontrollü potansiyel elektroliz deneyleri ile çıkış maddesi olarak seçilen sodyum bromür ve sodyum hipobromitin elektrolizlerindeki ürünlerin verimine elektrot potansiyelinin, pH'ın ve elektrot cinsinin etkileri incelenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi hipobromit, yavaş bir tepkime ile bromit ve bromatı oluşturabilir. Bunu anlayabilmek için bromür dışında hipobromit elektroliz sonuçları araştırılmıştır.

Kontrollü potansiyel elektrolizlerinde uygulanacak potansiyel, çevrimli voltametri deneylerinden alınan sonuçlar dikkate alınarak saptanmıştır. Buna göre +1,0 voltun üzerinde seçilen potansiyel aşırı gerilimi de göz önünde bulundurarak +1100 mV ve +1300 mV olarak seçilmiştir. Ancak +1300 mV'dan daha yüksek potansiyellere çıkılamamıştır. Çünkü bazik çözeltiler ile çalışıldığından, oksijen gaz çıkışı elektrot potansiyelini, bu değerle sınırlamaktadır.

Elektrosentez deneylerinde önemli olan diğer bir etken ise elektrot malzemesinin cinsidir. Bölüm 2.2'de belirtildiği sebeplerden farklı elektrot yüzeylerinde, aynı koşullarda tepkime ürünleri farklı olabileceğinden kontrollü potansiyel elektrolizlerinde değişik elektrot kullanılmak istenmiştir. Voltametrik çalışmalarda kullanılabilen elektrot malzemelerinden altının bromürlü ortamda kompleksleşerek çözünmesi alternatifleri kısıtlamıştır. Bu nedenle sadece platin

ve grafit elektrotları kullanılarak farklı pH ve elektrot potansiyelleri ile yapılan elektrolizlerdeki sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca elektroliz süresini kısaltmak için elektrot yüzey alanlarının büyük olmasına dikkat edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen elektroliz ürünlerinin kararlılığına pH'ın etkisi çok büyük olduğu için elektroliz koşullarında pH önemli bir yer tutmaktadır. Buna göre elektroliz edilecek çözeltinin pH'ı bazik bölgede seçilmiş ve elektrolizler 9 ile 13 arasındaki her birim pH'da farklı elektrot cinsi ve potansiyelinde tekrarlanmıştır.

Alınan sonuçlarla, hangi pH ve elektrot potansiyelinde hangi yükseltgen türün ne kadar oluştuğu saptanmıştır.

Substrat derişimi, elektriksel çift tabakanın yapısını ve elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon-desorpsiyon olaylarını etkileyebileceği için bir etken olarak seçilmiştir. Substrat derişimi alt sınırı, belli bir sürede ürün miktarını artırmak açısından yüksek tutulmak istenmiş ve bu nedenle 500 mN substrat derişimi, çalışılacak en düşük derişim olarak kabul edilmiştir. Ancak en çok kullanılan substrat derişimi 1M'dır.

Elektrolizlerde çıkış maddesi olarak sodyum bromür ve sodyum hipobromit seçilmiş ve farklı iki çıkış maddesi ile yapılan elektrolizlerde elde edilen ürünlerin cins ve derişimlerdeki farklılıklar araştırılmıştır.

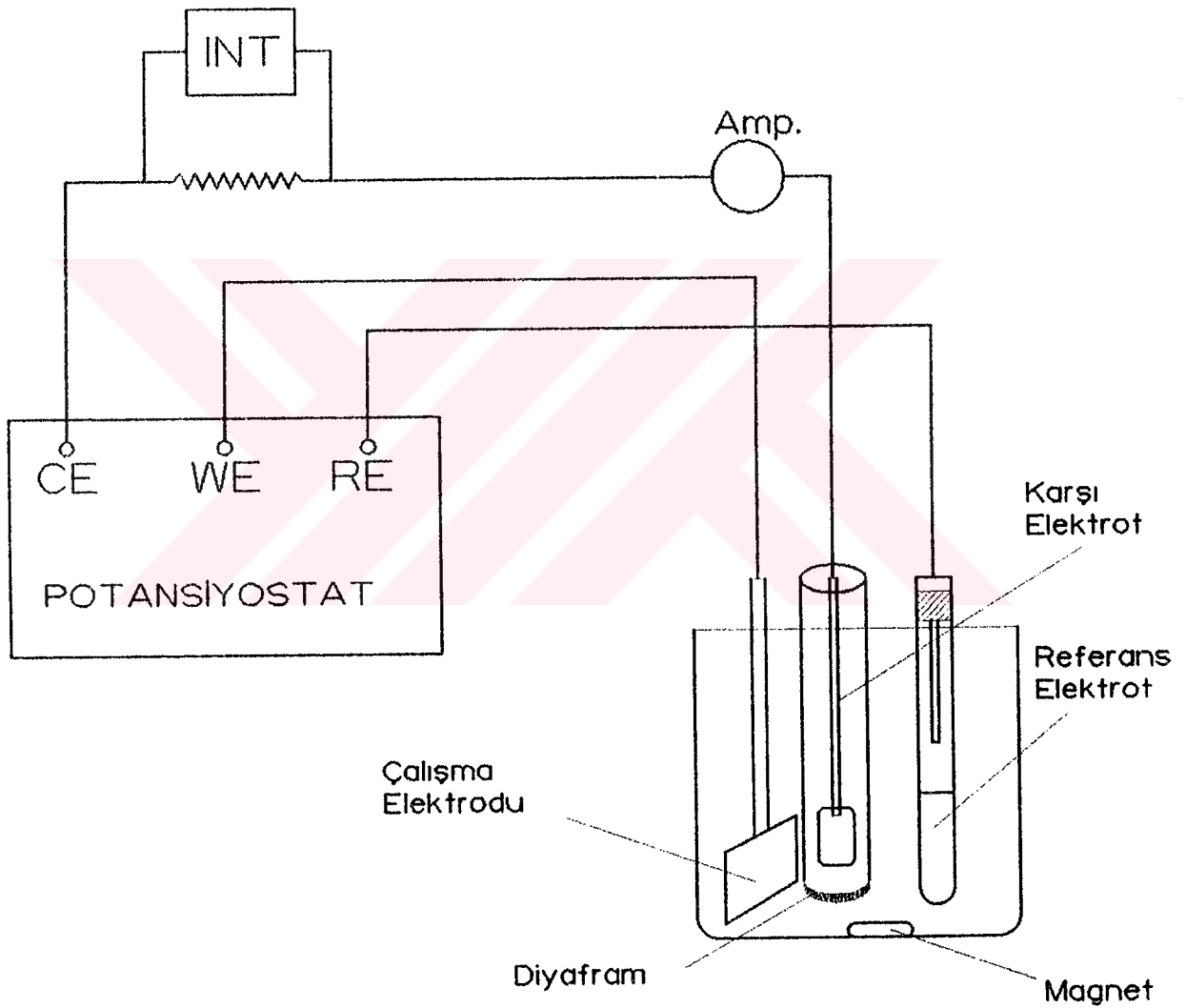
3.2.2 Deney Düzeneği, Hücre Tasarımı ve Elektrot Malzemesi

Kontrollü potansiyel elektroliz deneylerinde diyaframlı olmak üzere H-tipi ve beher tipi hücreler kullanılmıştır. Bölüm 2.2.6'da belirtildiği gibi anot ve katot tepkimeleri arasında girişim bulunması halinde bölmeli hücre kullanılması zorunlu olmaktadır. Bu çalışmada da anotta bromürün elektrolizi sırasında oluşabilecek yükseltgen türlerin, katotta tekrar indirgenmesine engel olmak amacıyla diyaframlı hücre kullanılmıştır.

Elektrolizlerde anot olarak kullanılan elektrotlar ise grafit ve platin

levhadır. Bunların yüzey alanları, sırasıyla $9,07 \text{ cm}^2$ ve 18 cm^2 dir.

Kontrollü potansiyel elektrolizlerinde deney düzeneğini, sabit potansiyel kaynağı olarak kullanılabilen, potansiyostat tamamlar. Bu düzende elektroliz devresine integrator paralel, ampermetre ise seri olarak bağlanır. Şekil 3.11'de kontrollü potansiyel elektroliz düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.11 Kontrollü potansiyel elektroliz deney düzeneği

3.2.3 Elektrosentez DeneYlerinde Kullanılan Yardımcı Araçlar

Elektrosentez deneylerinde Wenking POS 73 model bir potansiyostat sabit potansiyel kaynağı olarak kullanılmıştır. Bölüm 3.1.4'e belirtildiği gibi kullanılan potansiyostatın gerilim kapasitesi 65 voltur. Devreden geçen akım, cihazın analog göstergesinden duyarlılıkla izlenebilmektedir.

Elektroliz hücresinden geçen elektrik yük miktarı ise, Sistem Teknik marka 254 model bir elektronik integratör yardımıyla izlenmiştir. Deneylere başlanmadan önce integratörün kalibrasyonu %0,06 doğrulukla yapılmıştır.

Elektroliz ürünlerinin potansiyometrik titrasyonlarında Orion marka 601 A model iyonanalizör kullanılmıştır. Potansiyometrik titrasyon sonuçları ise ikinci türev tekniği ile hesaplanmak üzere bir Sinclair QL bilgisayar kullanılmıştır.

3.2.4 Kimyasal Analizler

Sodyum bromürün elektrolizleri sırasında oluşan bromun oksidasyon ürünlerinin karışımındaki nitel analizi için UV-spektrumları alınmış ve bu şekilde brom, hipobromit ve bromitin elektroliz çözeltilerindeki varlığını tespit etmek mümkün olmuştur. Bu spektrumlarda brom, hipobromit ve bromitin soğurum yaptığı dalga boyları sırasıyla 390, 330 ve 295 nm'dir (Şekil 3.12 ve 3.14).

Elektrolizlerde elde edilen bromlu türlerden hipobromitin analizi direkt [5], bromit ve toplam yükseltgen analizleri ise indirekt ve iyodometrik olarak yapılmış [11], dönüm noktaları potansiyometrik ve ikinci türev tekniği ile belirlenmiştir.

3.2.4.1 Hipobromit Analizi

Elektroliz çözeltilerinden alınan 1 mL örnek üzerine 8 mL 0,3 N NaHCO₃ eklenerek ortamın pH'ı 8'e ayarlanır. Daha sonra 30 mL damıtık su ilavesinden sonra ayarlı arsenit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilir. Harcanan arsenit çözeltisinin hacmi, hipobromitin dönüm noktasını belirler. Hipobromit derişimi;

$$N_{\text{BrO}^-} = \frac{N_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{As}_2\text{O}_3}}{V_{\text{örnek}}}$$

bağıntısıyla hesaplanır.

3.2.4.2 Bromit Analizi

Hipobromit analizi yapılmış olan çözeltiye aşırı KI¹ ilave edilerek oluşturulan triiyodür yine ayarlı arsenit ile titre edilir. Bu şekilde harcanan toplam arsenit hacminden hipobromit için harcanan arsenit hacmi çıkarılarak, bromitin dönüm noktası belirlenir ve bromit derişimi;

$$N_{\text{BrO}_2^-} = \frac{N_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot \Delta V_{\text{As}_2\text{O}_3}}{V_{\text{örnek}}}$$

bağıntısıyla hesaplanır.

3.2.4.3 Bromat Analizi

Hipobromit ve bromit analiz örnekleriyle aynı anda alınan 1 mL'lik başka bir örnek, önce 25 mL su ile seyretilir, üzerine potasyum iyodürün aşırısı eklenir ve 12 mL 3M H₂SO₄ ile asitlendirildikten sonra ayarlı tiosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörü yanında titre edilir. Bu şekilde bulunan toplam yükseltgen derişiminden daha önce bulunmuş olan hipobromit ve bromit derişimleri çıkarılarak, örnekteki bromat derişimi hesaplanır [16].

$$N_{\text{Toplam}} = \frac{N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{örnek}}}$$

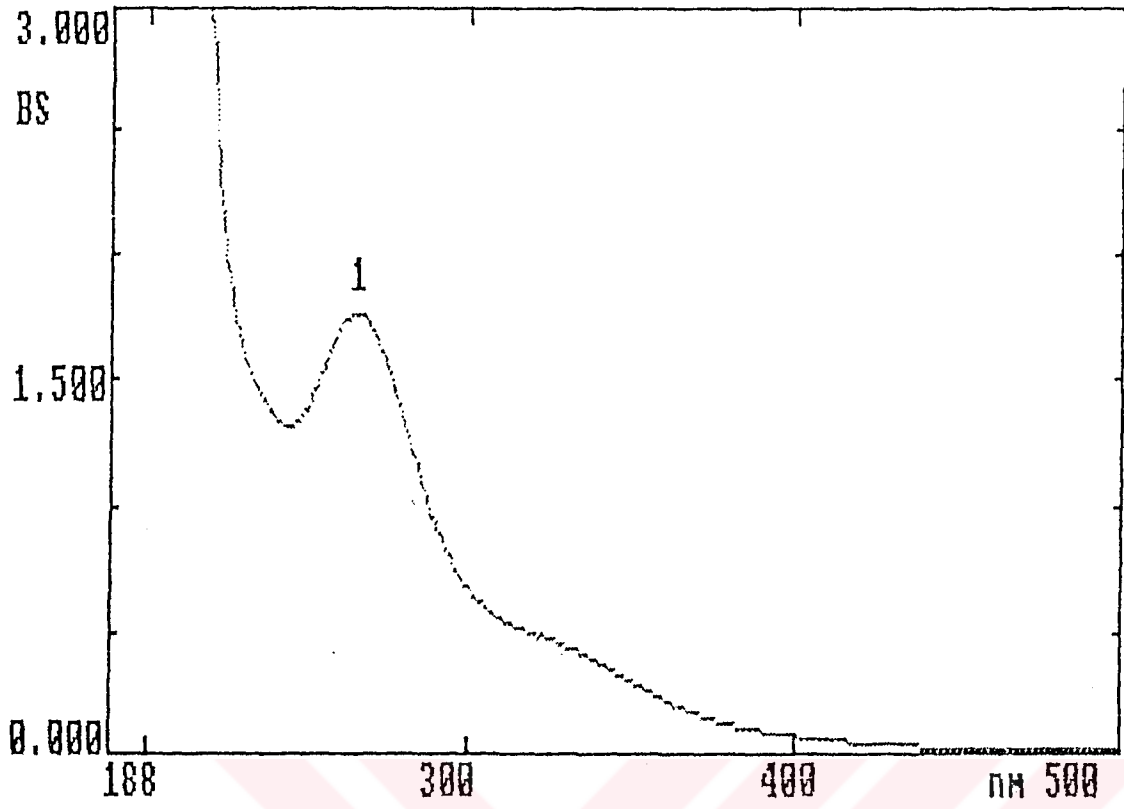
$$N_{\text{BrO}_3^-} = N_{\text{Toplam}} - [N_{\text{BrO}^-} + N_{\text{BrO}_2^-}]$$

Toplam yükseltgen analizi yapılırken, ortamda bulunan bromlu yükseltgen türlerin derişiminin tamamı analizleniyor. Toplam yükseltgen analizinden

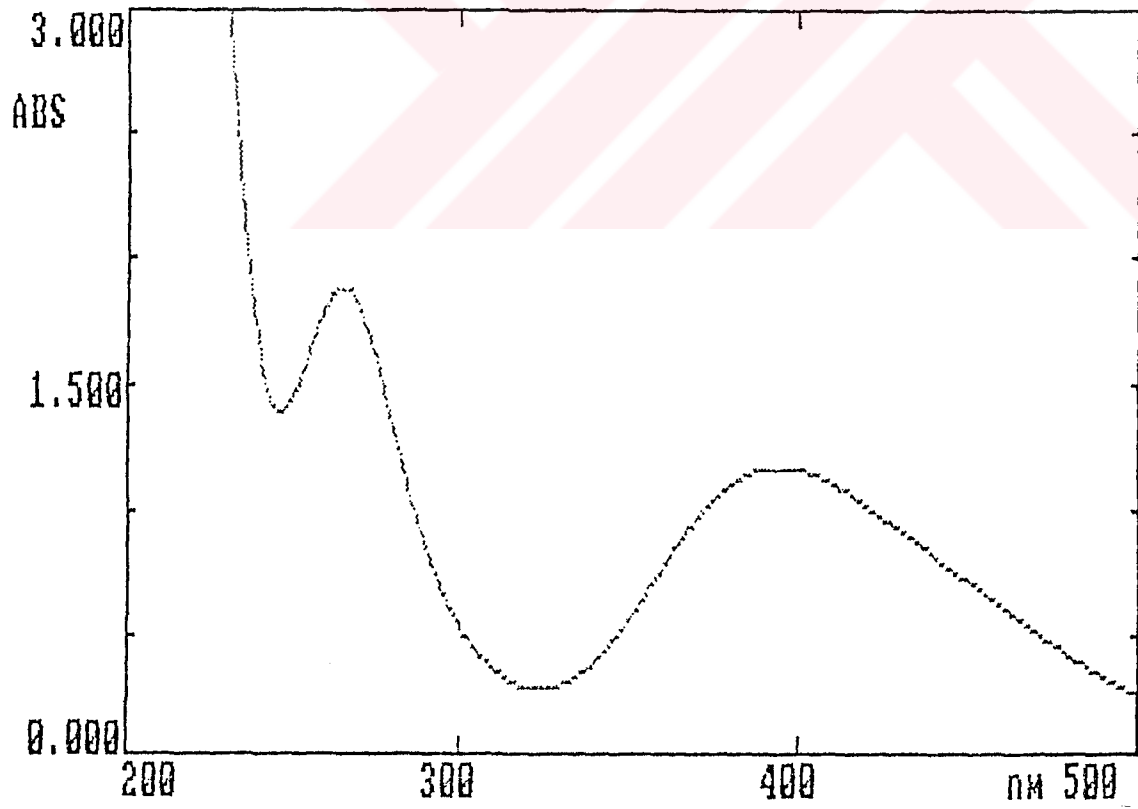
¹ iyodat içermemektedir.

de, bromatın derişimi hesaplanacağı için hipobromit, bromit ve bromatın dışında, bu sonucu etkileyebilecek bromun hangi pH'a kadar varolabileceği araştırıldı. Bu amaçla bromun CCl_4 ile özütlenemesinden yararlanarak bromun kararlı olduğu pH sınırının 9,5-10 olduğu tespit edilmiştir.

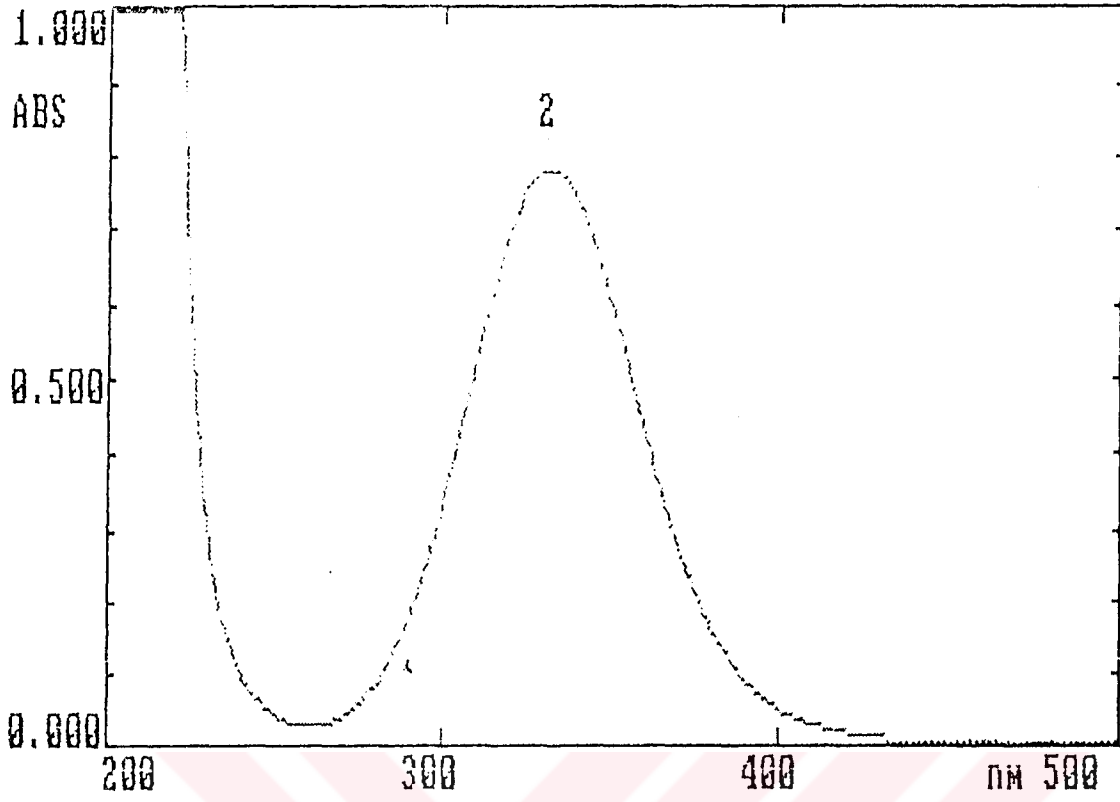




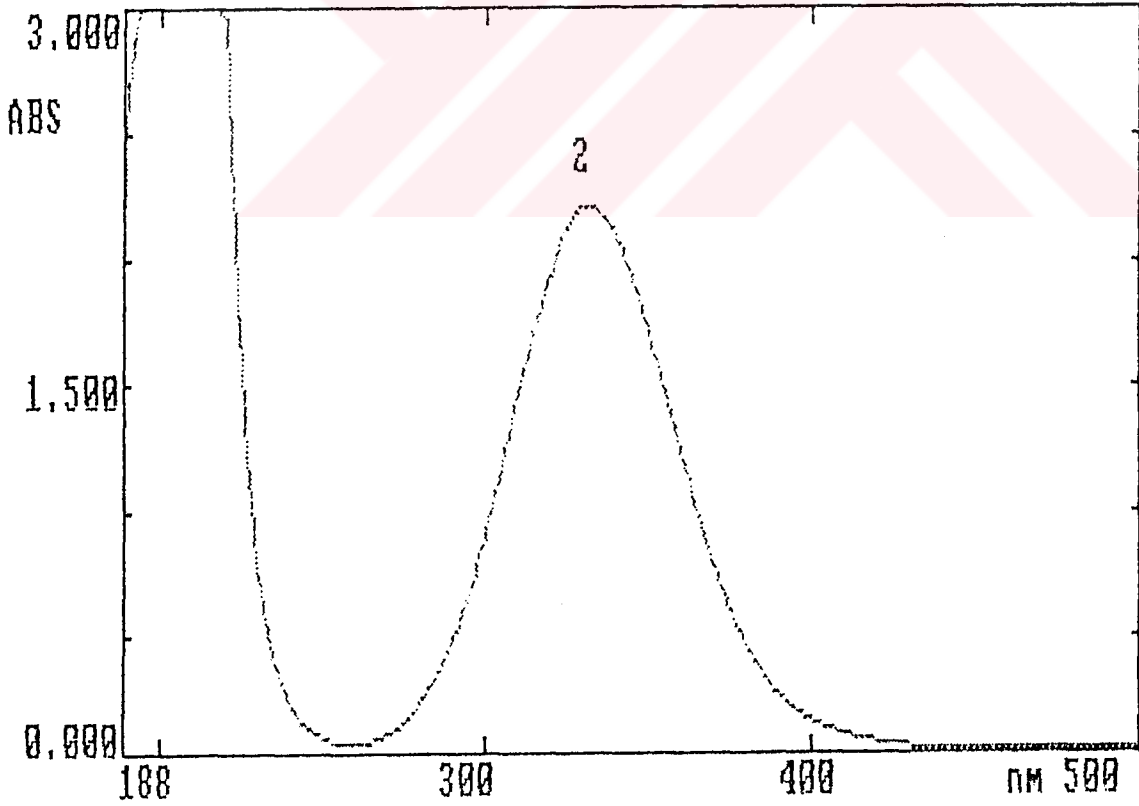
Şekil 3.12 Standart brom çözeltisinin spektrumu



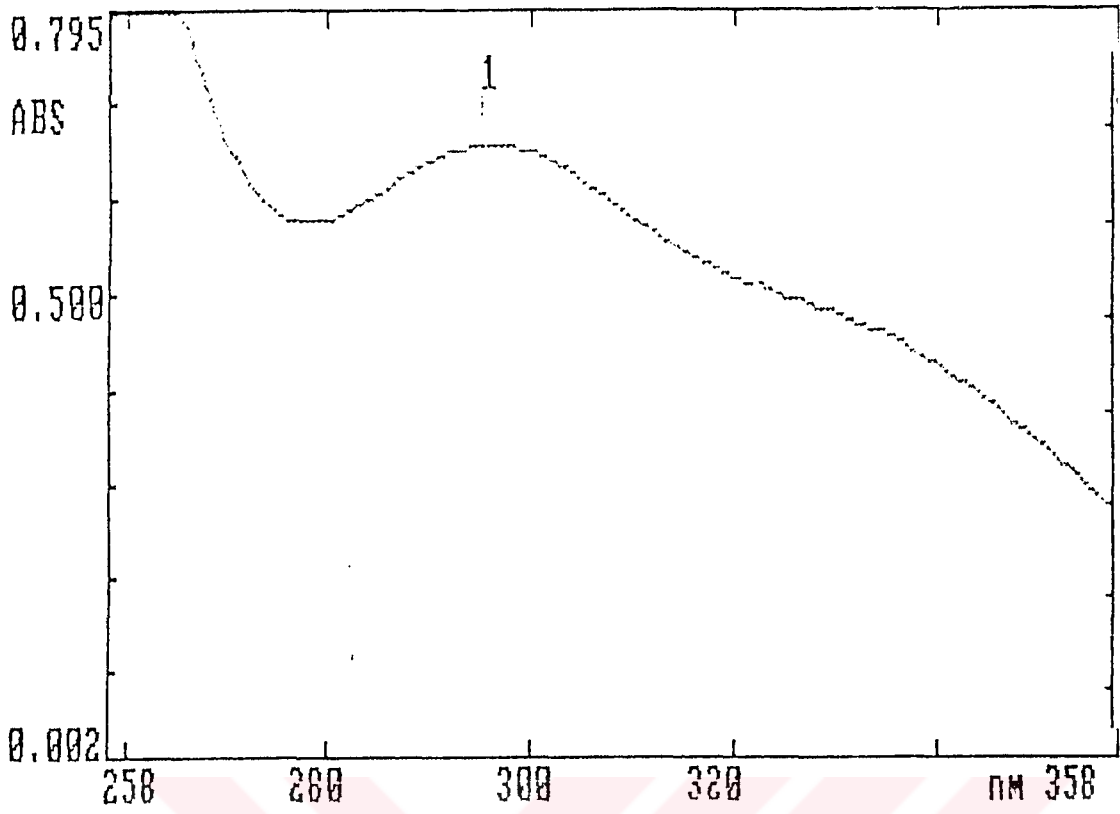
Şekil 3.13 Elektroliz çözeltisinde brom varlığını gösteren spektrum



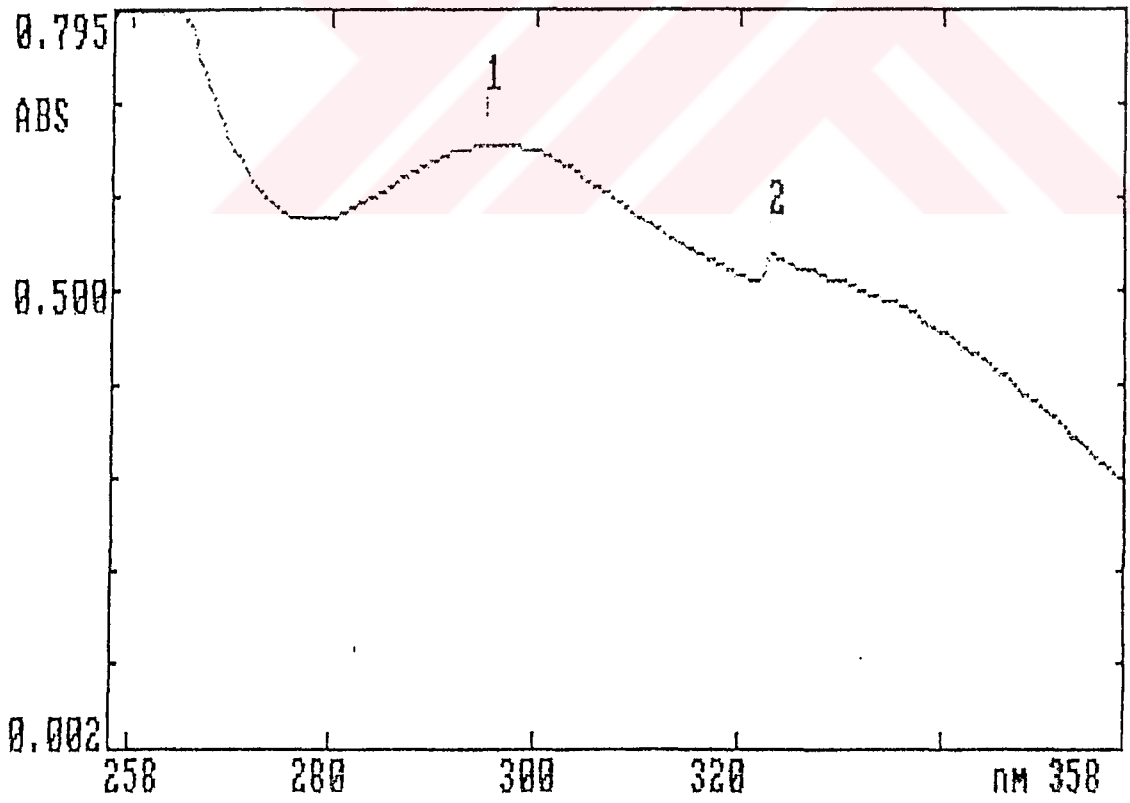
Şekil 3.14 Hipobromit çözeltisinin spektrumu



Şekil 3.15 Elektroliz çözeltisindeki hipobromit varlığını gösteren spektrum



Şekil 3.16 Bromit çözeltisinin spektrumu



Şekil 3.17 Elektroliz çözeltisindeki bromit varlığını gösteren spektrum.

3.2.5 Elektrosentez Denev Sonuçları

Sodyum bromürün +1100 mv ve +1300 mV 'da Pt levha elektrot ile yapılan elektrolizlerinde elde edilen hipobromit, bromit ve bromatın derişimlerine pH'ın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, pH 9 ile 13 arasındaki bromür çözeltilerinin elektrolizleri yapılmıştır.

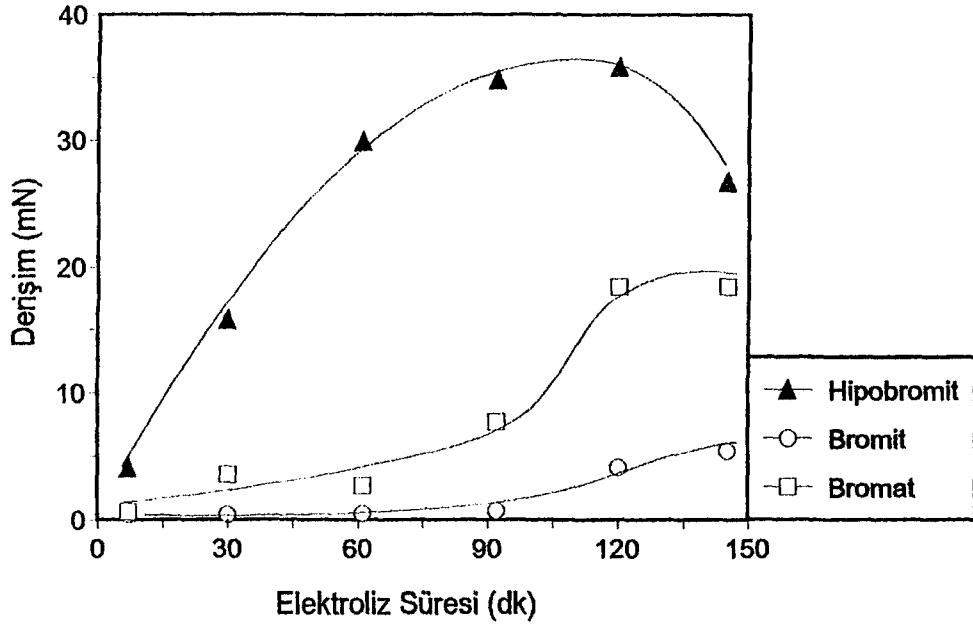
Sodyum bromürün Şekil 3.18; 3.19; 3.20; 3.21 ve 3.22'de verilmiş olan elektroliz sonuçlarına göre hipobromit Pt levha elektrotla +1100 mV'da pH 9 ve 10'da en yüksek derişime ulaşmakta ve artan pH ile hipobromit derişiminin azaldığı görülmektedir. +1300 mV'da yapılan elektrolizlerde ise, +1100 mV'daki elektrolizlerdekinin tersine hipobromit derişiminin pH ile arttığı ve +1300 mV'da pH 13'te en yüksek değere ulaştığı gözlenmektedir (Şekil 3.23-3.27).

Grafit elektrotta, sodyum bromürün pH 9'daki çözeltisinin gerek +1100 mV gerekse +1300 mV'daki elektrolizinden elde edilen hipobromit derişiminin Pt levha elektrot ile elde edilene göre daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 3.18; 3.23; 3.28 ve 3.30). +1100 mv'da grafit elektrotta, bromürün elektrolizinden elde edilen hipobromit derişimi artan pH ile artmaktadır. pH'ı 11 olan sodyum bromürün grafit elektrotta +1100 mV'daki elektrolizinden elde edilen hipobromit derişimi pH 9'da aynı potansiyelde yapılan elektrolizden elde edilene göre çok daha yüksektir (Şekil3.28 ve 3.29)

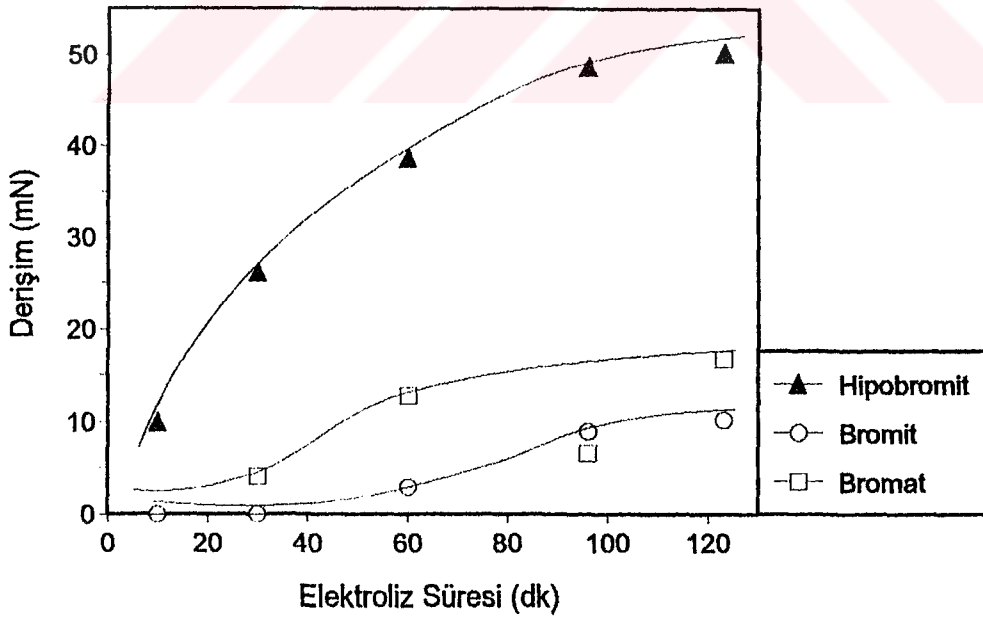
Sodyum bromürün pH 9'da grafit elektrotta elektrolizi için uygulanan elektrot potansiyeli dikkate alındığında ulaşılan hipobromit derişimi +1300 mV'da +1100 mV'a göre daha fazladır.

Kısaca hipobromit eldesi için grafitin, platine göre daha uygun bir elektrot malzemesi olduğu, çözelti pH'nın 11 ve uygulanan elektrot potansiyelinin +1300 mV olarak seçilmesiyle hipobromit veriminin en yüksek düzeye ulaştığı söylenebilir (Şekil 3.31).

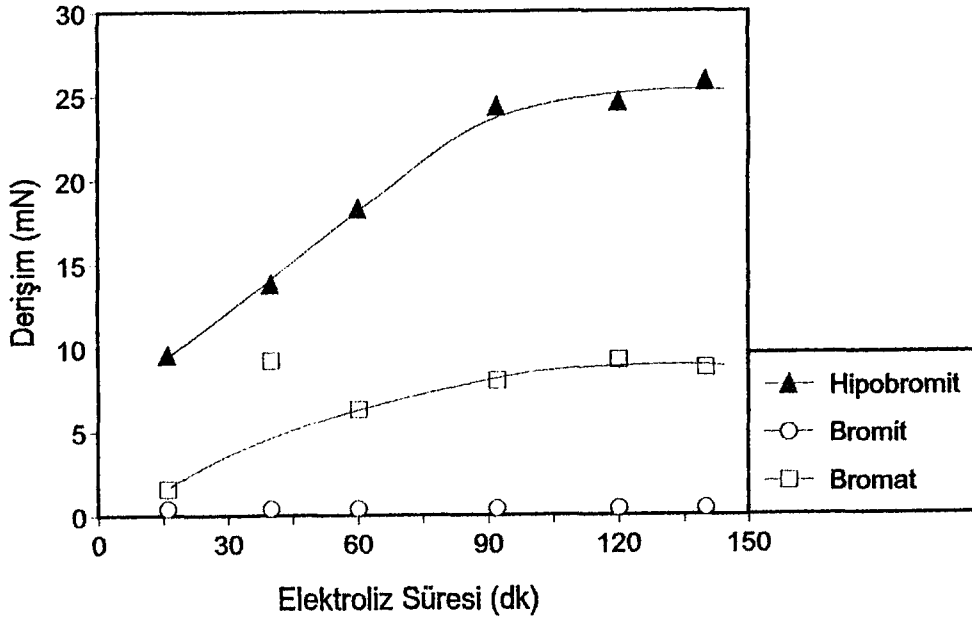
Sodyum bromürün elektrolizinden elde edilebilen yükseltgen ürünlerden bromitin Pt levha elektrotta +1100 mV ya da +1300 mV'da kuvvetli bazik



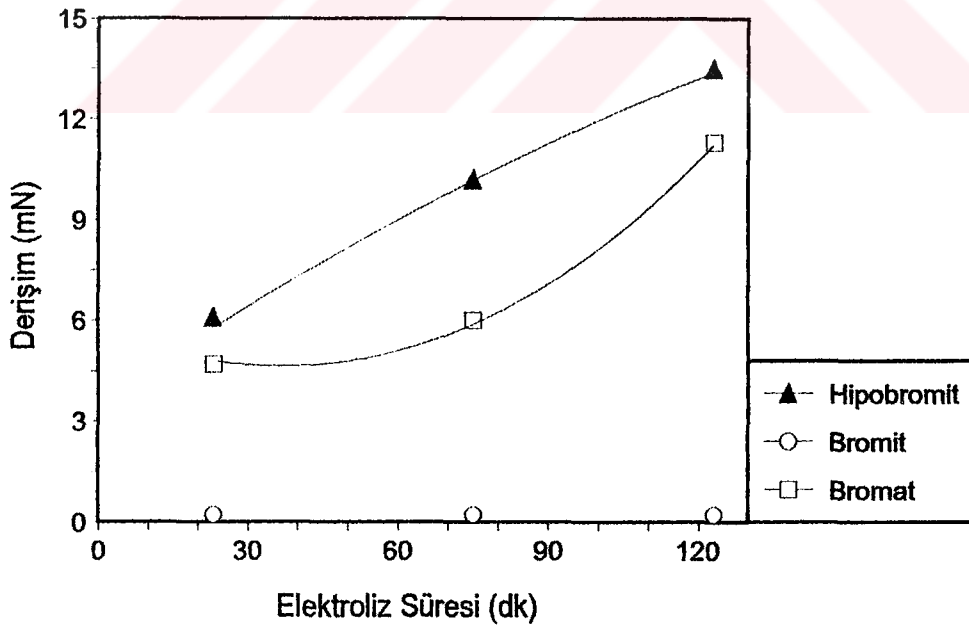
Şekil 3.18 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=9, +1100 mV



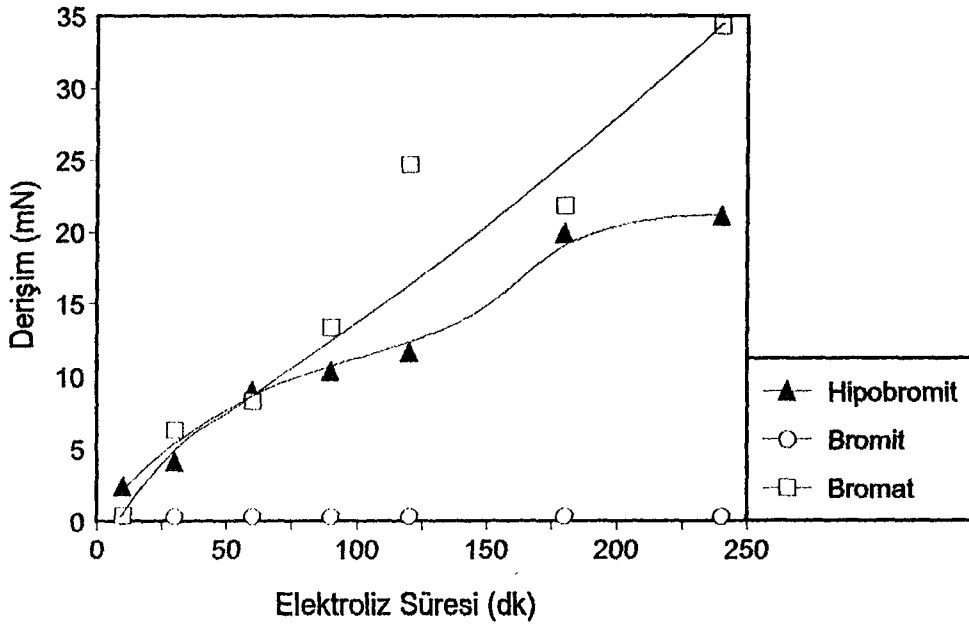
Şekil 3.19 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=10, +1100 mV



Şekil 3.20 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=11, +1100 mV

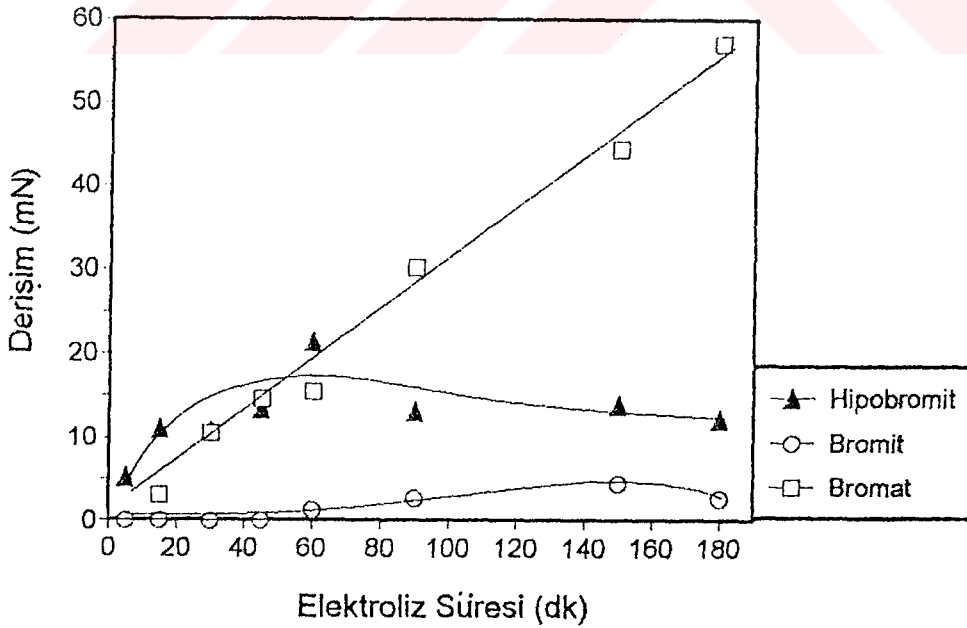


Şekil 3.21 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=12, +1100 mV



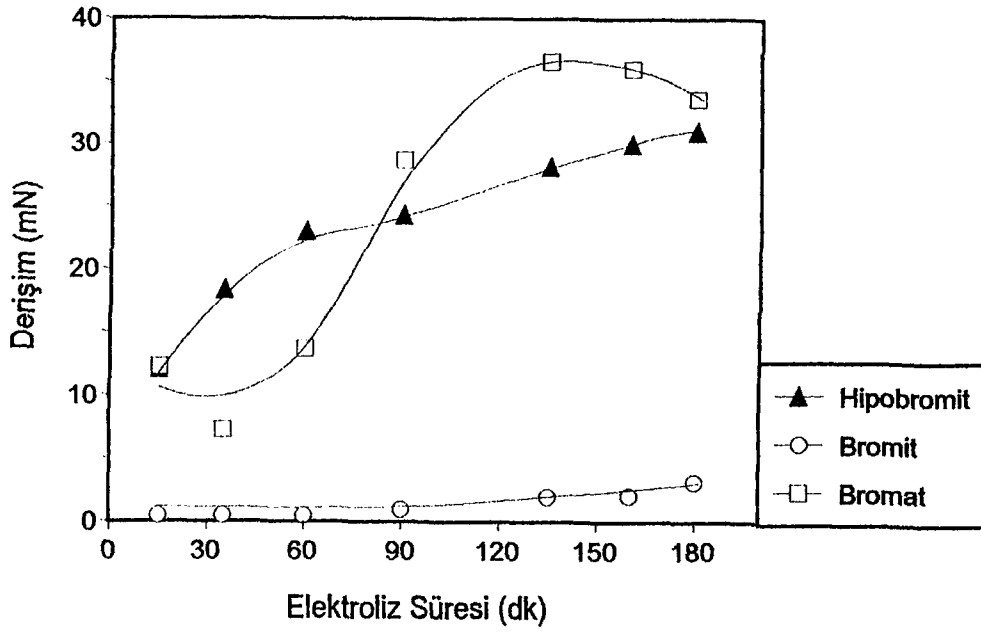
Şekil 3.22 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri

Pt levha elektrot, pH=13, +1100 mV

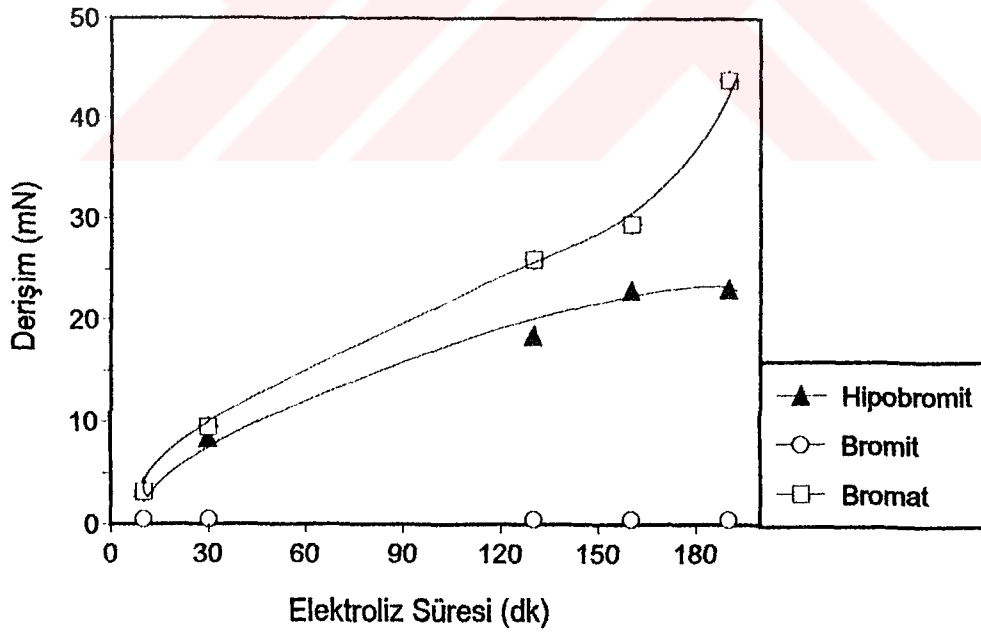


Şekil 3.23 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri

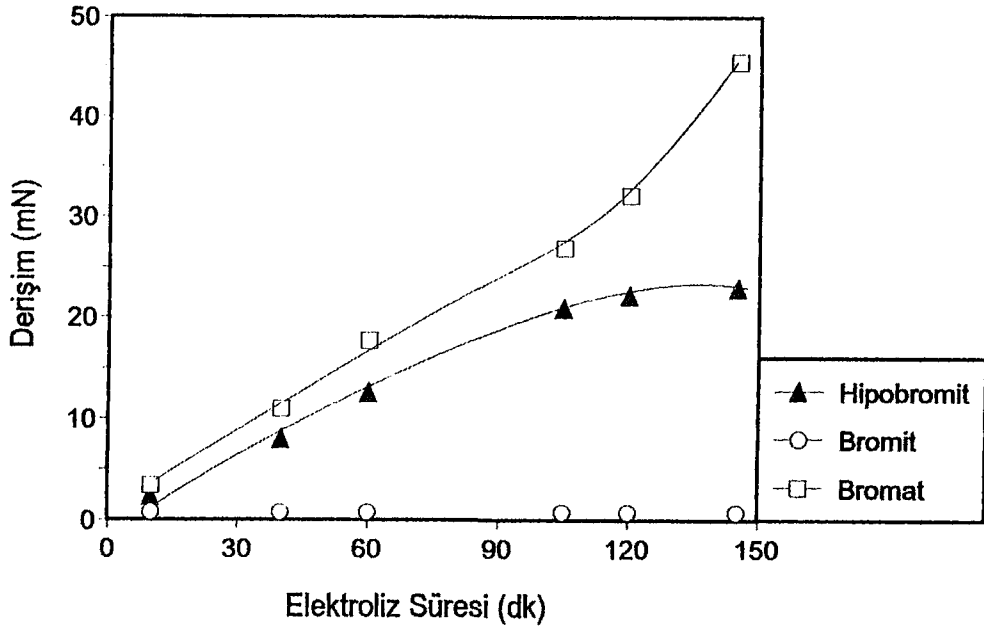
Pt levha elektrot, pH=9, +1300 mV



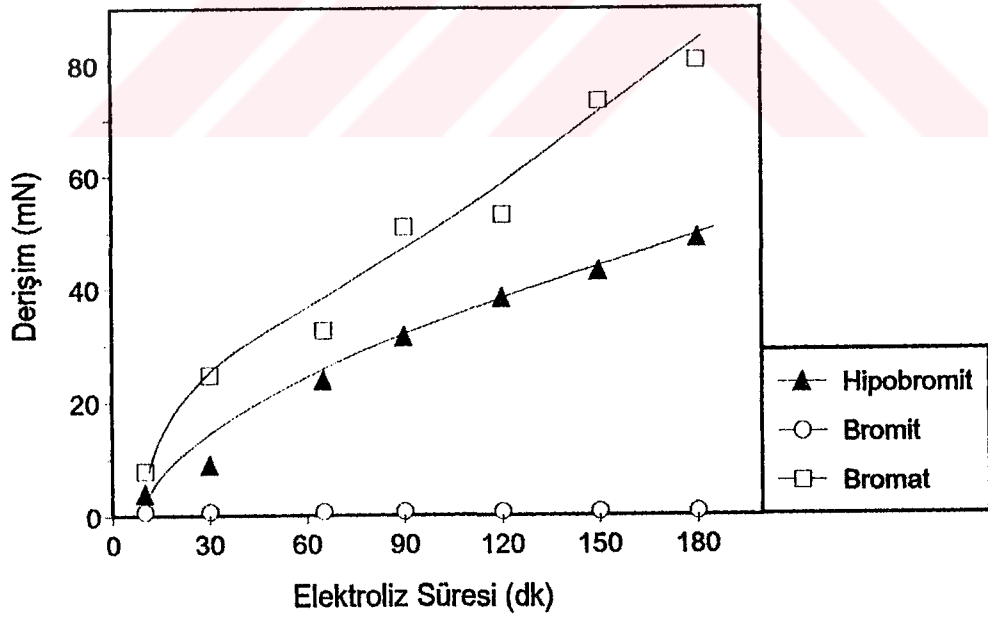
Şekil 3.24 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=10, +1300 mV



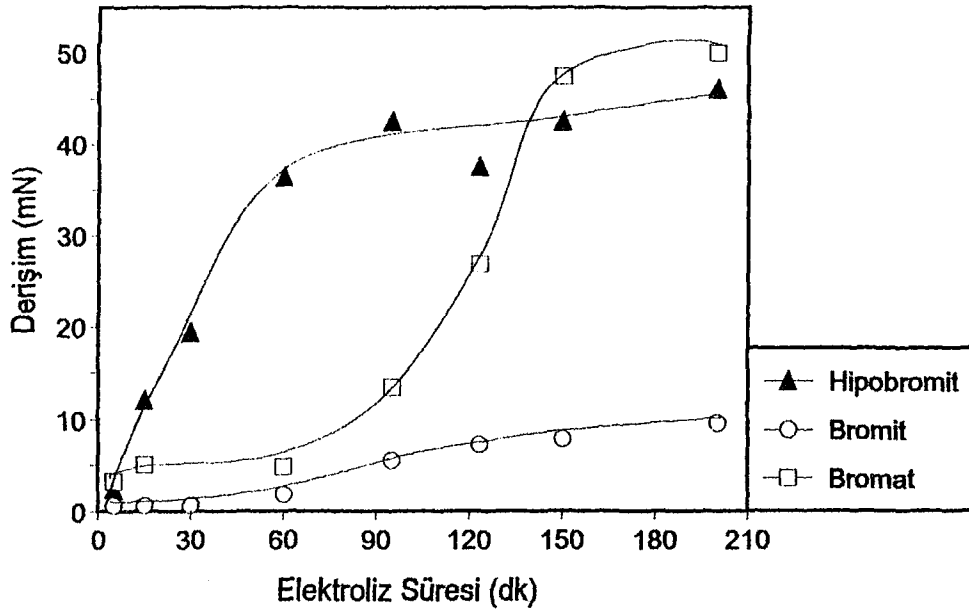
Şekil 3.25 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=11, +1300 mV



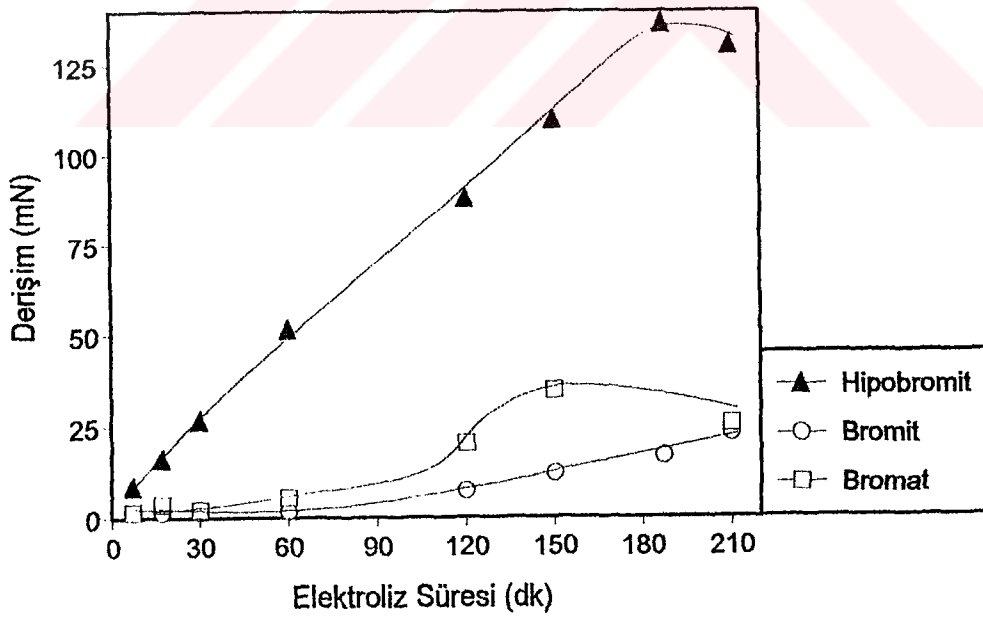
Şekil 3.26 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=12, +1300 mV



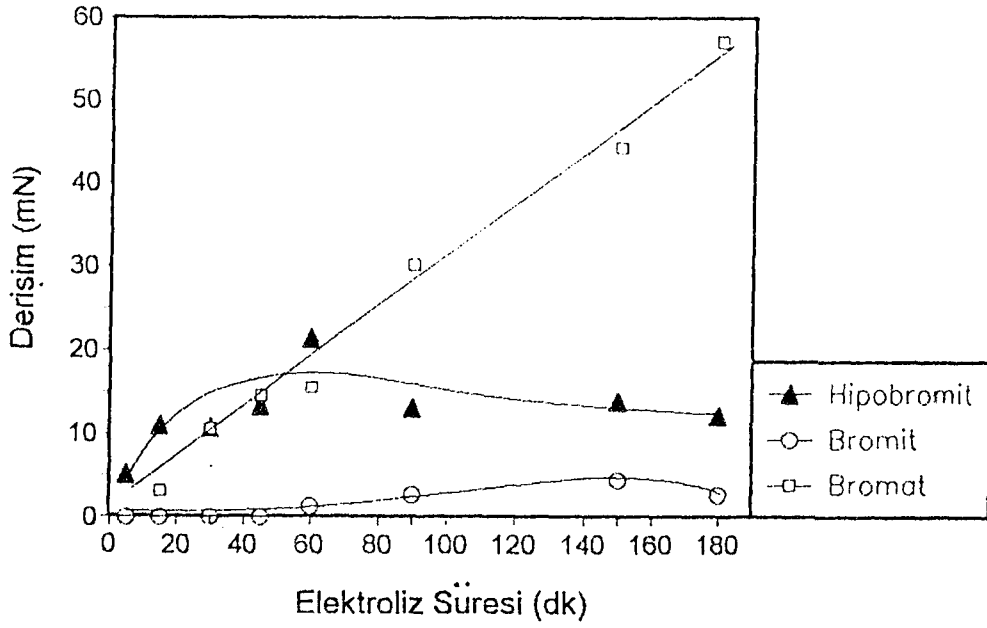
Şekil 3.27 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Pt levha elektrot, pH=13, +1300 mV



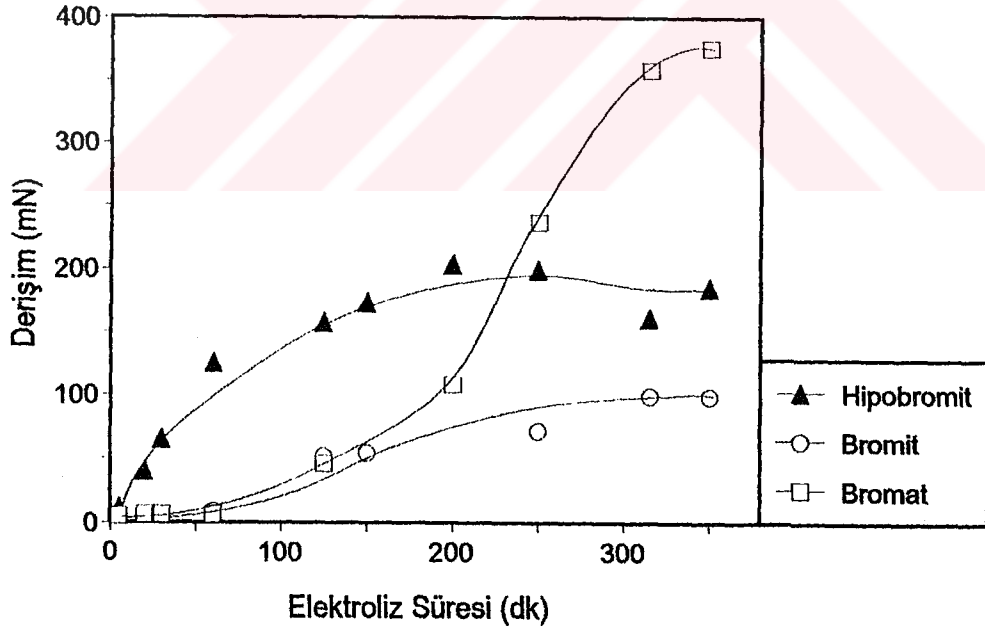
Şekil 3.28 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Grafit elektrot, pH=9, +1100 mV



Şekil 3.29 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Grafit elektrot, pH=11, +1100 mV



Şekil 3.30 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Grafit elektrot, pH=9, +1300 mV



Şekil 3.31 1M Sodyum bromürün elektroliz ürünlerinin derişimleri
Grafit elektrot, pH=11, +1300 mV

çözeltilerde, düşük derişimlerde ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 3.18-3.28).

Grafit elektrotta ise pH'ı 11 olan sodyum bromürün elektrolizinden elde edilen bromit miktarı her iki potansiyelde de pH'ı 9 olan sodyum bromürün elektrolizinden elde edilene göre çok daha yüksektir. Diğer taraftan +1300 mV'da elde edilen bromit, +1100 mV'da aynı pH'larda elde edilene göre daha yüksek derişimdedir (Şekil 3.28-3.31).

Bromit verimi üzerine elektrot cinsinin etkisi incelendiğinde, aynı elektroliz koşullarında bromit veriminin, grafit elektrotta platin levha elektroda göre daha yüksek olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.25 ve 3.31). Örneğin, Şekil 3.23 ve 3.30'den görülebileceği gibi sodyum bromürün pH'da grafit elektrotta +1300 mV'daki 155. dk'da elde edilen bromit derişimi 20 mN iken aynı koşullarda ve aynı süre sonunda platin levha elektrotta 4 mN olmaktadır.

Kısaca bromit verimi pH'ı 11 olan sodyum bromürün grafit elektrotta, +1300 mV'daki elektroliziyle en yüksek düzeye çıkmaktadır (Şekil 3.31).

Elektrolizlerdeki bromat verimleri incelendiğinde platin levha elektrotta gerek +1100 mV'da gerekse +1300 mV'da artan pH ile bromat derişimlerinin düzenli bir şekilde arttığı, bu artışın +1300 mV'daki elektrolizlerde daha belirgin olduğu görülmektedir (Şekil 3.18-3.27). Örneğin pH 13'deki sodyum bromürün elektrolizinde 180 dk sonundaki bromat derişimlerini karşılaştırsak, +1300 mV'da elde edilen bromat derişimlerinin, +1100 mV'dakine göre yaklaşık üç kat daha yüksek olduğu görülür (Şekil 3.22 ve 3.27). Platin levha elektrotla yapılan elektrolizlerde çalışma aralığının en üst değeri olan pH 13'de bromat derişimi en yüksek düzeye ulaşmaktadır.

Grafit elektrottaki bromat verimlerine pH'ın etkisi dikkate alındığında ilginç bir durumla karşılaşmaktadır. +1300 mV'da yapılan elektrolizlerde bromat derişimi, beklenenin aksine düşük pH'da (pH 9) daha hızlı bir artış göstermektedir (Şekil 3.30). Elektrolizlerin 150 dk'sında pH 9'da 163 mN bromat oluşurken pH 11'de 63 mN bromat elde edilmektedir. Platin levha

elektrottakinin tersine olan bu durum +1100 mV'da o kadar belirgin değildir. Hipobromitin elektroliz sonuçlarını verdikten sonra bu konu tekrar ele alınacaktır.

Grafit elektrotta bromat verimleri de hipobromit ve bromit verimleri gibi platin levha elektrottakilere göre daha yüksek olmaktadır. Örneğin, +1300 mV'da ve pH 11'de yapılan elektrolizlerde 180 dk sonunda platin elektrotla 40 mN bromat elde edilirken, grafit elektrotla 88 mN elde edilmektedir (Şekil 3.25 ve 3.31).

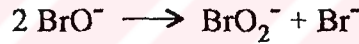
Diğer taraftan bromat derişimleri her iki pH'da da artan elektrot potansiyeli ile hızlı bir artış göstermektedir (Şekil 3.28-3.31).

Sonuç olarak bromat verimi, bromit veriminde olduğu gibi, pH'ı 11 olan sodyum bromürün grafit elektrotta +1300 mV'daki elektroliziyle en yüksek değerine ulaşmaktadır (Şekil3.31).

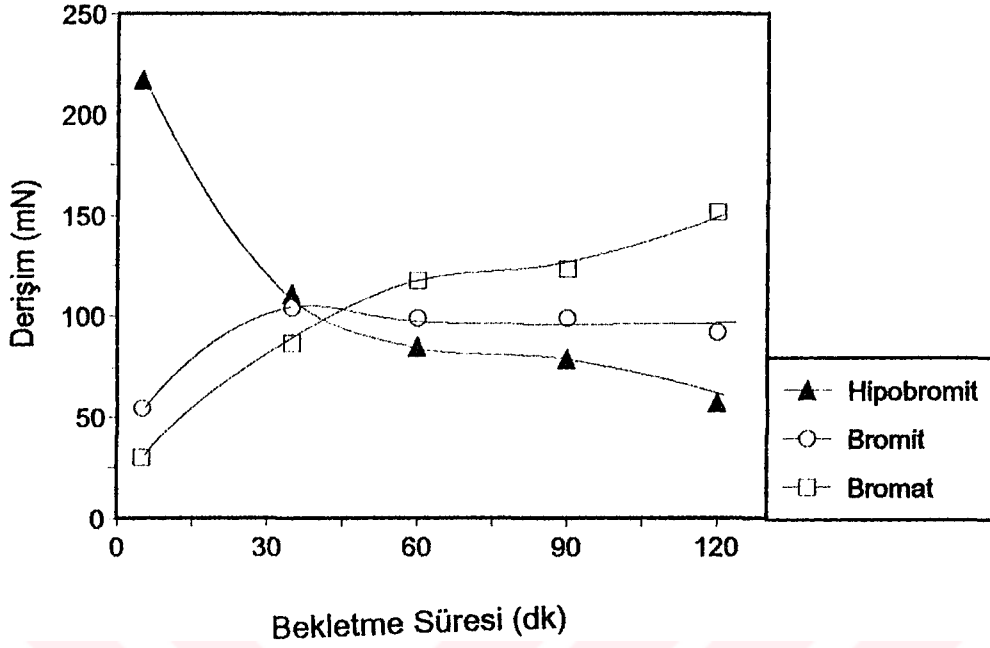
Sodyum bromür elektrolizlerinden sonra, sodyum hipobromitin elektroliz ürünleri incelendiğinde bromit ve bromat derişimlerinde artış olmadığı gözlenmiştir (EK C). Öte yandan grafit elektrotla yapılan sodyum bromür elektrolizlerinde hipobromit derişiminin 125 mN'den 157 mN'e çıkması sırasında bromit derişiminin yaklaşık altı katlık bir artış göstermesi (Şekil3.31), bromitin, derişik hipobromit çözeltilerinin kararsızlığı sonucunda kimyasal olarak oluştuğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Bu konuya tam bir açıklık getirebilmek için pH 11'de 180 mN derişimde hazırlanan bir hipobromit çözeltisi 100'er mL'lik iki eşit kısma ayrılarak, biri grafit elektrotla +1300 mV'da elektrolizlenmiş, diğeri ise aynı anda bekletmeye alınmıştır.

90 dakika sonunda elektroliz edilen çözeltide 35,2 mN bromit bulunurken, bekletilen hipobromit çözeltisinde 32,1 mN bromit oluştuğu gözlenmiştir. Aradaki fark analiz hatası olabileceği gibi, hipobromit çözeltisinde mevcut bromür iyonlarının brom a yükseltgenmesi sonucunda ortama dahil olan ilave hipobromit iyonlarının bozunmasıyla da açıklanabilir.

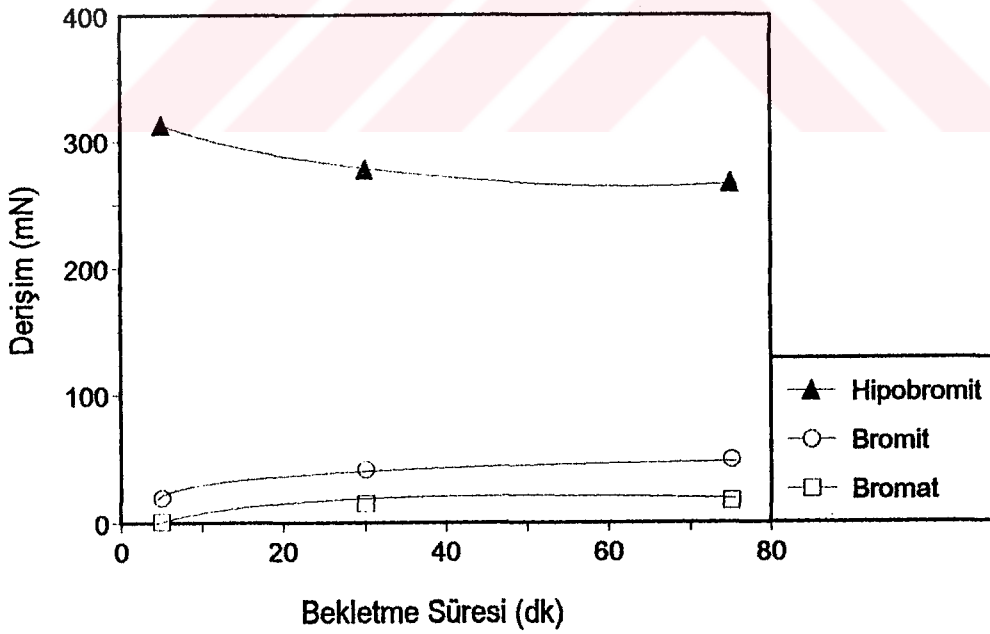
Değişik derişimlerdeki hipobromit çözeltilerinin farklı pH'larda elektroliz edilmeden bekletilmesiyle ele geçen ürünlerin derişimlerini zamana göre izlemekle, çözeltili içinde cereyan eden kimyasal tepkimeler hakkında da önemli bilgiler edinilebileceği düşüncesiyle pH'ı 10 ve 11 olan 300 ve 600 derişimlerdeki hipobromit çözeltilerinin bekletme deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.32-3.35'de verilmiştir. 300 mN'lik hipobromitin pH 11'de karıştırılarak bekletilmesi sonucunda derişimindeki düşüşün küçük olduğu ve buna paralel olarak bromit ve bromat derişimlerindeki artışın da düşük olduğu Şekil 3.33'te görülmektedir. Oysa aynı derişimdeki hipobromitin pH 10'da bekletilmesi esnasındaki derişim düşüşü, aynı süre için (75 dk) pH 11'dekinin yaklaşık 8 katıdır (Şekil 3.32). Yine bu düşüşe paralel olarak bromit ve bromat derişimlerindeki artışlar çok yüksek olmuştur. Bu grafikten çıkarılan ilginç bir sonuç da bromit derişiminin belirli bir düzeye kadar yükselmesi, daha sonra sabit kalmasıdır. Bundan sonra hipobromit bozunması yalnızca bromat ve bromüre olmaktadır.



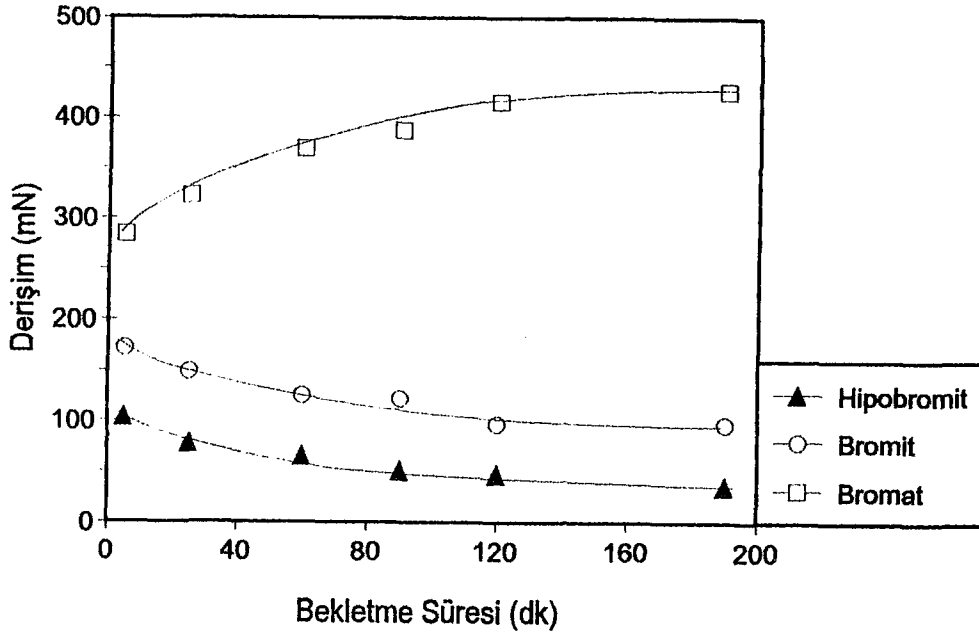
600 mN'lik hipobromitin de pH 10 ve pH 11'deki bekletme deneyleri de benzer sonuçlar vermektedir (Şekil 3.34 ve 3.35). Yalnız buradaki derişim değişimleri doğal olarak daha hızlı olmakta, elde edilen bromit ve bromat derişimleri de yine hızlı kinetiğin sonucunda daha yüksek bulunmaktadır. Bu grup deneylerde ilave olarak saptanan bir husus da pH 10'da bromit derişiminin ilk 5 dakika içinde maksimuma erişmesi, bundan sonra da yavaş bir düşüş göstermesidir (Şekil 3.34 ve 3.35). pH 11'de ise bu süre 60 dakikanın üzerinde olmakta ve bromit derişiminde düşme gözlenmektedir. İki grupta yapılan bekletme deneylerinden çıkan ortak sonuç, bromit eldesi açısından uygun pH'ın 11, bromat eldesi açısından ise uygun pH'ın 10 olduğudur.



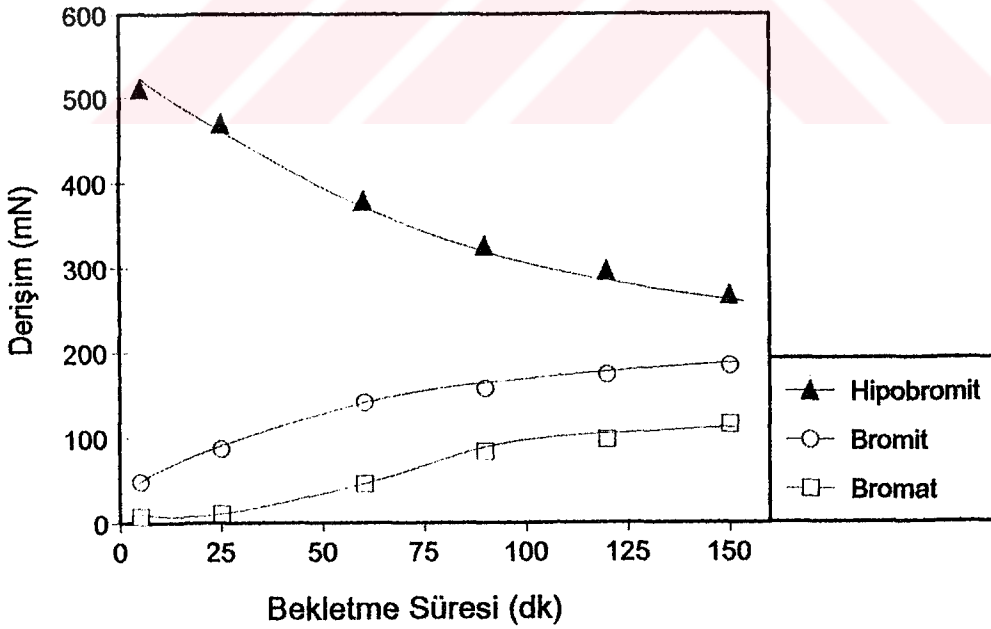
Şekil 3.32 pH=10, 300 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deney sonucu



Şekil 3.33 pH=11, 300 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deney sonucu



Şekil 3.34 pH=10, 600 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deney sonucu



Şekil 3.35 pH=11, 600 mN Hipobromit çözeltisinin bekletme deney sonucu

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sodyum bromürün elektrokimyasal yükseltgenme basamaklarının saptanması için yapılan çevrimli voltametri deneylerinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır :

Sodyum bromürün, platinlenmiş platin, parlak platin disk ve grafit elektrotlarla alınan çevrimli voltamogramlarında +980 mV dolayında bromürün bromu yükseltgenmesine ait bir anodik pik ve +890 mV dolayında da bromun bromüre indirgenmesine ait katodik pik mevcuttur. Sodyum bromürün elektrokimyasal tepkimeleri üzerinde elektrot ve taşıyıcı elektrolit cinsinin, belirleyici bir etkisi bulunmamaktadır.

Ayrıca sodyum bromürün bromu yükseltgenmesinin dışında bromun veya hipobromitin elektrokimyasal yükseltgenmesine ait herhangi bir pik gözlenmemektedir.

Çevrimli voltametri deneyleri ile, bromürün bromu yükselttiği potansiyel belirlendikten sonra, kontrollü potansiyel elektrolizi ile eldesi için en uygun koşullar tespit edilmiştir. Sonuçta, bromürün elektrolizi ile brom oksit bileşiklerinin , grafit elektrotta platin elektroda göre daha yüksek verimlerle elde edilebildiği gösterilmiştir. Ayrıca, grafit elektrot ile yapılan elektrolizlerde bromun oksit bileşiklerinin yüksek derişimde eldesi için +1300 mV'un uygun elektrot potansiyel olduğu, pH'ın ise 11'in altında olmaması gerektiği ortaya çıkarılmıştır. Değişik elektroliz süreleri, bromit ve bromat için farklı sonuç vermektedir. Bu nedenle bromit ya da bromat üretiminin amaçlanmasına göre farklı elektroliz süreleri seçilebilir. Ancak, elektroliz sonunda hipobromit içermeyen bromit ya da bromatın elde edilemeyeceği anlaşılmış bulunmaktadır. Öte yandan hipobromitin, elektrokimyasal olarak oluşan bromdan kimyasal tepkime ile meydana geldiği, bromit ve bromatın da hipobromitten yine homojen kimyasal tepkime ile oluştuğu belirlenmiştir. Bunun doğal sonucu olarak, elde edilen

bromit ve bromatın derişimleri, hipobromitin başlangıç derişiminin artırılmasına paralel olarak daha yüksek olmaktadır.

Bromun elektrokimyasal olarak yüksek verimde eldesi için uygun koşullar sağlandığında, bundan kimyasal tepkime ile oluşacak hipobromit derişimi de fazla olmaktadır. Hipobromit derişiminin belli bir değere ulaşması ile bunun bromite dönüşümü hızlanmakta, ve sonra bromit derişimi de belli bir değere ulaşınca hipobromit, kimyasal tepkime ile bromat meydana getirmektedir.

Kimyasal tepkime sonunda meydana gelecek ürünlerden bromit pH'ın 11 olduğu ortamda, bromat ise pH'ın 10 olduğu ortamda en yüksek derişimde elde edilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1]: Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.4, s.226-261,
John Wiley and Sons, New York, 1978
- [2]: Wright, E.R., Smith, R.A., Messick, B.G.; 2,39
- [3]: Kolthoff, I.M., Volumetric Analysis, Vol.3, Interscience Pub.,
New York, 1957
- [4]: Polak, H.L., Feenstra, G., Slagman, J., Talanta; 13, 715 (1966)
- [5]: Velghe, N, Claeys, A., Talanta; 19, 1555 (1972)
- [6]: Scholder, Von R, Krauss, K., Zeitschrift für anorganische und allgemeine
chemie, 268, 18 (1952)
- [7]: Andersen, T., Madsen, H.E.L.; Analytical Chemistry, 37, 49 (1965)
- [8]: Nippon Silica Industrial Co. Ltd.; Technical Bulletin
- [9]: Kageyama, T., Ueona, Y., Okawara, M., J.C.S. Chem. Comm.,
815 (1983)
- [10]: Kajiageski, S., Nakagawa, I., Nagasak, N., Fujisaki, S.; J.C.S. Chem.
Comm., 674 (1984)
- [11]: Kageyama, T., Tobito, Y., Katoh, A., Ueono, Y., Okawara, M.; Chemistry
Letters, 1481 (1983)
- [12]: Nippon Silica Industrial Co. Ltd., Technical Bulletin
- [13]: Pergola, F., Raspi, G., Massagli, A.; J. Electroanal Chem., 22, 175-183
(1969)
- [14]: Denki Kagaku Kogyo K.K, Jpn. Kokai Tokya Koho, GPP; Jp 56072189 (16
Jun 1981) Showa
- [15]: Fac. Eng., Kanto Gaukuin Unir., Macromol. Chem. Phys., 182 (2), 105-7
- [16]: Kircher, R., Periat, R., Fr. Addn.

- [17]: Houston, E.C., Societe d'Etudes Chimiques pour Industrie et lagriculture; 843, 558 (1960)
- [18]: Velghe, Nanad Claeys, A.; Aral. Chim. Acta., 60 (1972)
- [19]: Yamamota, Y., Suzuki, H., Moro-oka, Y., Tetrahedron Letters, 26, 2107-2108 (1985)
- [20]: Mussini, T., Faita, G., (Bard. A.J., Hund, H.) "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements", 57-87 (1973-1980)
- [21]: Hashmi, M.H., Ayaz, A.A., Analytical Chem., 35, 909 (1963)
- [22]: Şener, E., "İki Kutuplu Dolgulu Kolon Reaktöründe Kobalt (III) Asetat Elektrosentezinin Optimizasyonu", Doktora tezi, Malatya (1988)
- [23]: Southampton Electrochem. Group, "Instrumental Methods in Electrochem.", 1,38 (1985)
- [24]: Tomilov, A.P., Mariaovski, S.G., Fiochin, M. Ya., Smirnov, V.A., "Electrochem. of organic compounds", 1, 37 (1968)
- [25]: M.Abbot, A.G., Journal of Chem. Education, 60, 697 (1983)

EK-A.1

Bir elektrot tepkimesinin tersinirliği, çevrimli voltamogramında aşağıdaki özelliklerin gözlenmesiyle kanıtlanır :

- Anodik ve katodik piklerin varlığı ve $i_{pa} = i_{pc}$ olması
- Anodik ve katodik pik potansiyeller arasındaki farkın $2,22 \cdot RT/nF$ 'ye eşit olması ve pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olması
- Pik akımlarının \sqrt{v} ile doğru orantılı olarak değişmesi

EK-A.2

Bir elektrot tepkimesinin tersinmezliği çevrimli voltamogramında aşağıdaki özelliklerin gözlenmesiyle kanıtlanır :

- Anodik ve katodik piklerden yalnızca bir tanesinin gözlenmesi
- Pik akımının, \sqrt{v} ile doğrusal olarak değişmesi
- Tarama hızının her 10 kat artışında pik potansiyelinin $-30/\alpha \cdot n$ mV luk bir kayma göstermesi
- $|E_p - E_{pz}| = \frac{48}{\alpha n}$ mV olması

EK-A.3

Bir elektrot tepkimesinin yarı tersinirliği çevrimli voltamogramında aşağıdaki özelliklerin gözlenmesiyle kanıtlanır :

- Pik akımlarının \sqrt{v} ile "doğrusal olmayan" bir şekilde değişmesi
- Katodik ve anodik aktarım katsayılarının 0.5'e eşit olması halinde eşit pik akımları elde edilmesi ($i_{pa} = i_{pc}$)
- $|\Delta E_p| > 2,22 \cdot \frac{RT}{nF}$ olması ve artması
- Artan v ile katodik pik potansiyellerinin negatif yöne, anodik pik potansiyellerinin ise pozitif yöne kayması

EK-B (1-14) 1 M Sodyum bromür çözeltilerinin elektroliz sonuçları

Çizelge 1.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1100 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
0	130	0.00	0.00	0.00
7	120	4.10	0.00	0.60
30	92	15.80	0.00	3.60
61	71	29.95	0.50	2.68
92	58	34.80	0.70	7.70
120	50	35.80	4.14	18.40
145	43	26.70	5.45	18.40

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 2.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +1100 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
10	137	9.98	0.00	-
30	112	26.15	0.00	4.10
60	85	38.70	2.92	12.74
96	61	48.70	9.00	6.70
123	50	50.20	10.20	16.70

Çizelge 3.

Elektroliz Koşulları: pH=11, +1100 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_1^-}$
16	66	9.60	0.00	1.57
40	34	13.80	0.00	9.24
60	24	18.30	0.00	6.34
92	18	24.35	0.00	8.05
120	16	24.60	0.00	9.25
140	15	25.80	0.00	8.76

Çizelge 4.

Elektroliz Koşulları: pH=12, +1100 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_1^-}$
23	30	6.10	0.00	4.70
75	22	10.20	0.00	6.00
123	19	13.50	0.00	11.30

Çizelge 5.

Elektroliz Koşulları: pH=13, +1100 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
10	46	2.45	0.00	0.40
30	38	4.14	0.00	6.30
60	30	9.00	0.00	8.30
90	28	10.40	0.00	13.40
120	25	11.70	0.00	24.70
180	22	19.90	0.00	21.80
240	26	21.10	0.00	34.30

Çizelge 6.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1300 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}^*$
5	100	5.11	0.00	-
15	70	10.95	0.00	3.10
30	62	10.71	0.00	10.53
45	51	13.44	0.00	14.64
60	50	21.40	1.22	15.54
90	42	13.14	2.68	30.26
150	38	13.87	4.38	44.40
180	38	12.17	2.62	57.16

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 7.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +1300 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
15	72	12.17	0.00	12.33
35	52	18.36	0.00	7.26
60	45	23.03	0.00	13.70
90	42	24.30	1.00	28.70
135	40	28.20	1.95	36.60
160	35	30.00	2.10	35.90
180	34	30.90	3.20	33.60

Çizelge 8.

Elektroliz Koşulları: pH=11, +1300 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
10	58	3.65	0.00	3.19
30	42	8.50	0.00	9.50
130	42	18.50	0.00	26.10
160	40	22.90	0.00	29.50
190	35	23.13	0.00	43.83

Çizelge 9.

Elektroliz Koşulları: pH=12, +1300 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
10	70	2.40	0.00	3.36
40	62	8.03	0.00	11.05
60	54	12.60	0.00	17.70
105	54	20.90	0.00	26.90
120	50	22.20	0.00	32.14
145	40	22.90	0.00	45.50

Çizelge 10.

Elektroliz Koşulları: pH=13, +1300 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
10	130	3.90	0.00	7.90
30	110	9.00	0.00	24.80
65	100	23.86	0.00	32.60
90	88	31.40	0.00	51.00
120	86	38.30	0.00	53.14
150	85	43.10	0.00	73.40
180	83	48.90	0.00	80.70

Çizelge 11.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1100 mV, Karbon elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
5	140	2.43	0.00	3.32
15	120	12.13	0.00	5.12
30	115	19.40	0.00	-
60	100	36.40	1.82	4.90
95	100	42.46	5.60	13.50
123	100	37.60	7.30	26.97
150	100	42.46	7.88	47.40
200	100	46.10	9.60	50.00

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 12.

Elektroliz Koşulları: pH=11, +1100 mV, Karbon elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
7	140	8.74	0.00	1.04
17	135	16.38	0.00	3.75
30	130	26.70	0.00	2.10
60	125	51.60	0.86	5.67
120	125	87.96	7.30	20.30
150	120	109.80	12.10	24.80
187	120	136.50	16.90	-
210	115	130.40	23.10	25.47

Çizelge 13.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1300 mV, Karbon elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
5	260	10.30	0.00	2.35
15	240	21.35	0.00	9.12
30	240	41.86	4.00	1.86
60	235	48.90	15.40	32.30
90	230	47.90	19.40	78.16
135	230	43.68	17.60	139.90
155	225	44.30	20.00	174.90

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 14.

Elektroliz Koşulları: pH=11, +1300 mV, Karbon elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	340	11.50	0.00	5.14
20	330	40.10	0.60	0.00
30	320	65.50	0.65	0.00
60	320	124.90	8.49	0.00
125	320	157.13	51.56	45.91
150	320	172.90	54.60	-
200	300	203.30	-	108.10
250	300	198.90	71.60	236.70
315	300	160.80	99.50	357.90
350	300	185.10	98.80	376.20

EK-C (1-15) 0.1 N Sodyum hipobromit çözeltilerinin elektroliz sonuçları

Çizelge 1.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +900 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
5	-	38.70	14.80	-
10	-	23.10	15.40	-
15	-	16.05	15.90	-

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 2.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1000 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
15	4.00	34.30	20.60	63.10
40	4.00	13.10	14.60	90.30
55	3.40	2.50	13.60	101.90
70	2.60	7.10	11.50	99.40
110	2.20	14.10	8.30	95.60

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 3.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1200 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
5	6.00	28.55	17.20	-
15	5.00	27.80	17.40	-
30	4.00	24.20	14.60	-
45	4.00	20.20	11.60	-
60	3.50	19.60	12.50	-

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 4.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1400 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$ *
5	15.00	33.80	20.10	-
15	12.00	29.90	16.80	-
30	11.00	24.50	14.10	-
40	11.00	21.80	13.60	-
60	11.00	17.90	10.90	95.40

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 5.

Elektroliz Koşulları: pH=9, +1600 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}^*$
5	42.00	31.00	13.10	-
15	40.00	25.60	13.50	-
25	38.00	24.50	13.90	-
45	38.00	22.00	13.10	87.12

* pH 9'da çözelti bir miktar Br_2 içerebileceğinden verilen bromat derişimleri Br_2 derişimini de içine almaktadır.

Çizelge 6.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +900 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	6	82.80	15.20	-
20	11	76.80	19.60	-
30	14	74.10	22.80	-
45	14	69.70	24.50	-
60	14	63.50	25.20	-
90	18	59.00	28.10	-
120	18	56.30	28.60	-
140	18	54.30	30.80	26.20

Çizelge 8.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +1000 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	3	76.80	17.70	-
15	3	74.60	21.40	-
30	-	72.50	24.00	-
45	-	67.30	25.10	-
60	-	62.70	25.80	-
90	-	55.80	28.60	-
120	-	53.50	28.30	-
140	-	51.50	26.70	31.80

Çizelge 9.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +1200 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	12	75.20	24.20	-
15	11	69.70	26.30	-
30	10	68.10	28.00	-
45	10	64.90	25.60	-
60	10	58.90	25.80	-
90	10	62.10	23.10	-
110	10	59.90	21.80	40.50

Çizelge 10.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +1400 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{\text{BrO}_2^-}$	$N_{\text{BrO}_3^-}$
5	18	40.10	27.50	-
10	17	38.50	27.60	-
15	15	38.10	25.90	-
25	14	35.90	24.50	-
35	14	35.60	24.30	-
45	12	35.60	24.20	-
80	12	33.00	18.70	75.00

Çizelge 11.

Elektroliz Koşulları: pH=10, +1600 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{\text{BrO}_2^-}$	$N_{\text{BrO}_3^-}$
5	44	80.00	19.10	-
10	42	79.00	20.20	-
25	40	79.00	23.40	-
40	40	75.60	25.60	-
50	40	74.10	26.40	-
60	40	73.10	27.10	-
75	40	70.30	26.80	-
90	38	66.70	26.00	-
100	38	64.30	28.80	-
115	38	62.60	27.60	35.10

Çizelge 12.

Elektroliz Koşulları: pH=11, +1000 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	8	89.90	1.60	-
15	10	93.20	1.60	-
30	15	92.60	2.40	-
60	16	92.40	2.80	-
75	13.30	88.80	3.90	-

Çizelge 13.

Elektroliz Koşulları: pH=13, +1000 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
8	15	94.90	0.00	-
25	12	94.70	0.00	-
60	-	95.70	0.00	-

Çizelge 14.

Elektroliz Koşulları: pH=13, +1200 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	25	100.00	0.00	-
30	24	94.20	0.00	-
50	22	93.10	0.00	28.90
90	-	88.30	0.00	35.60
150	-	95.70	0.00	55.30

Çizelge 15.

Elektroliz Koşulları: pH=13, +1400 mV, Pt elektrot				
t (dk)	I (mA)	N_{BrO^-}	$N_{BrO_2^-}$	$N_{BrO_3^-}$
5	-	94.00	0.00	-
30	-	96.80	0.00	25.20
80	-	95.70	0.00	38.60

EK-D (1-5) Sodyum hipobromit çözeltilerini bekletme deney sonuçları

Çizelge 1.

Bekletme Koşulları: pH=10, 300 mN NaBrO ⁻			
t (dk)	N _{BrO⁻}	N _{BrO₂⁻}	N _{BrO₃⁻}
5	216.80	54.50	30.30
35	110.90	103.95	86.80
60	85.10	99.00	117.50
90	79.20	99.00	123.40
120	57.40	92.10	152.10

Çizelge 2.

Bekletme Koşulları: pH=11, 300 mN NaBrO ⁻			
t (dk)	N _{BrO⁻}	N _{BrO₂⁻}	N _{BrO₃⁻}
5	312.80	19.80	1.20
30	277.40	41.60	14.80
75	267.30	49.50	17.00

Çizelge 3.

Bekletme Koşulları: pH=10, 600 mN NaBrO ⁻			
t (dk)	N _{BrO⁻}	N _{BrO₂⁻}	N _{BrO₃⁻}
5	103.90	172.30	284.30
25	78.20	149.50	322.80
60	65.30	125.70	369.50
90	50.50	122.80	387.20
120	47.50	97.10	415.90
190	36.60	97.00	426.90

Çizelge 4.

Bekletme Koşulları: pH=11, 600 mN NaBrO ⁻			
t (dk)	N _{BrO⁻}	N _{BrO₂⁻}	N _{BrO₃⁻}
5	510.80	48.50	7.90
25	469.30	87.10	10.80
60	379.20	141.60	46.40
90	325.70	157.40	84.10
120	296.00	173.20	98.00
150	267.30	184.10	115.80

Çizelge 5.

Bekletme Koşulları: pH=11, 700 mN NaBrO ⁻			
t (dk)	N _{BrO⁻}	N _{BrO₂⁻}	N _{BrO₃⁻}
10	429.60	116.80	98.60
80	285.00	192.10	168.40
120	239.60	235.10	170.30
150	221.80	245.50	178.20

F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ