

A HIDROGÉN-PEROXID ÉS A PEROXIKÉNSAV KÖZÖTTI REAKCIÓ
VIZSGÁLATA PLATINA-FÉM JELENLÉTÉBEN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

MÉREG KLÁRA
okleveles vegyész

Készült

a József Attila Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén

SZEGED

1973.

Diss. B 932



Bevezetés

Az irodalomban jelentős számú közlemény jelent meg az utóbbi évtizedekben, amelyek a peroxisavak tanulmányozásával foglalkoztak. Megállapították, hogy ezen vegyületek erős oxidálószerrek, mely tulajdonságuk az oxidációs potenciál értékéből is kitűnik. A redox-potenciál értéke nagymértékben függ a rendszer hidrogénion koncentrációjától, és a jelenlévő hidrogén-peroxid mennyiségétől. A tapasztalat szerint a peroxi-savak oxidációs potenciálja hidrogén-peroxid jelenlétében - (ha az egyéb potenciált megszabó paraméterek állandóak) - csökken.

SCHNEIDER és CSÁNYI [1] a peroxi-ecetsav oxidációs potenciáljának vizsgálata során azt tapasztalták, hogy

$$\left\{ \frac{\text{CH}_3\text{COOOH}}{\text{H}_2\text{O}_2} \right\} > 0,30 \quad \text{tartományban (a felső határ értéke}$$

ke a peroxi-ecetsavnak hidrogén-peroxidra történő hidrolízise miatt nem határozható meg) az oxidációs potenciál

$$E = 0,85 + 0,0591 \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOOH}]^{1,66} [\text{H}^+]^{0,68}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{1,66}}$$

összefüggéssel adható meg.

A peroxi-foszforsav esetében [2], ha a $[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-6}$ M

$$E = 1,27 + 0,0591 \lg [\text{H}_3\text{PO}_5]^{0,95} [\text{H}^+]^{1,05} ,$$

$$\text{ha } 1,3 > \frac{[\text{H}_3\text{PO}_5]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} > 0,20, \text{ akkor}$$

$$E = 0,88 + 0,0591 \lg \frac{[\text{H}_3\text{PO}_5]^{1,76} [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{1,76}} .$$

CSÁNYI [3] megállapította, hogy a peroxi-diszulfát bomlatlan állapotban nem képes oxidációs potenciál meghatározására, potenciál csak akkor észlelhető ha hidrolízis során valamennyi peroxi-kénsav már képződött a rendszerben.

A peroxi-kénsav potenciálja, ha $[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-6} \text{ M}$

$$E = 1,61 + 0,0591 \lg [\text{H}_2\text{SO}_5]^{0,9} [\text{H}^+],$$

ha

$$1600 > \frac{[\text{H}_2\text{SO}_5]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} > 0,4, \text{ akkor}$$

$$E = 0,887 + 0,0591 \lg \frac{[\text{H}_2\text{SO}_5]^{2,25} [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{2,25}}$$

összefüggéssel adható meg.

A Caro-féle sav potenciáljára vonatkozóan a fentiekhez hasonló összefüggést kapott VASKELIS [4]. Megállapította, hogy a peroxi-difoszfát nem határoz meg oxidációs potenciált, és a peroxi-foszforsav potenciálja pozitívabb a hidrogén-peroxid által meghatározott potenciálnál.

PROKOPCIKAS és VASKELIS vizsgálatai alapján megállapították, hogy a peroxi-borát oxidációs potenciálja 300-400 mV-tal pozitívabb mint a hidrogén-peroxidé [5].

KHOMUTOV és TROPCEVA [6] a peroxi-borát potenciálját vizsgálták, és megállapították, hogy az oxigén parciális nyomás tizszeresre növelésekor a potenciál 0,029 V-tal növekszik, míg $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = 0,059 \text{ V}$.

KOTKOWSKI és LASSOCINSKA [7] szerint $\text{pH} < 1,5$ közegben $\text{MoO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ esetén figyelhető meg az oxidációs potenciál és a fényelnyelés maximuma. 1, 0,1 és 0,01 M kénsav koncentráció mellett 0,925, 0,880 és 0,720 V potenciált mértek.

VASKELIS és BUTKEVICIUS [8] az előbbiekhöz hasonló eredményeket kaptak. Az $\text{MoO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ összetételű vegyület standard potenciálját 1,04 V-nak találták.

A fenti eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy a peroxi-savak oxidációs potenciáljának csökkenése annál nagyobb, minél nagyobb a hidrogén-peroxid koncentráció. A hidrogén-peroxid hatására lecsökkent potenciál, ha $C_{\text{H}_2\text{O}_2} < C_{\text{HOA}}$, hosszabb várakozás után visszaáll az eredeti értékre.

E viselkedést úgy lehetne értelmezni, hogy az elektród-felületen lejátszódik a peroxi-sav és a hidrogén-peroxid egymással való reakciója, esetleg azok egyenkénti bomlása, melynek során a hidrogén-peroxid bomlássebessége felülmúlja a peroxi-sav eltűnésének sebességét. A komponensek eltérő sebességű reakciói vezetnek a kísérletileg tapasztalt 1-nél nagyobb hatványkitevő szerinti potenciálfüggéshez.

E feltételezés ellenőrzése érdekében vált szükségessé

a hidrogén-peroxid és a peroxi-savak közötti reakció tisztázására platina-fém jelenlétében. Jelen disszertációban a Caro-féle sav és a hidrogén-peroxid között platina-fém jelenlétében lejátszódó reakció vizsgálata során nyert eredményeket foglaljuk össze.

Kísérleti rész

Felhasznált anyagok:

H_2O_2 oldat: Merck Perhydrol higitásával készült.

KHSO_5 : Laporte p.a. só.

H_2SO_5 : Riedel p.a. peroxi-diszulfát kénsavas hidrolizisével állítottuk elő. 20 g peroxi-diszulfátot 25 g cc. kénsavval homogenizáltuk. Néhány órai állás után higitottuk úgy, hogy kénsavra nézve 50 %-os legyen. 1-2 óráig mélyhűtőben tartottuk, majd tovább higitottuk, hogy kénsavra nézve 5 %-os legyen. A keletkezett oldat néhány napig szobahőmérsékleten állt. Ezalatt a peroxi-diszulfát teljesen elbomlott. A kapott peroxi-kénsav oldatot SMITH-WILSON [9] módszerével peroxid-mentesítettük. A hidrogén-peroxidot kálium-permanganát oldattal megcitráltuk, a savas oldatot ólom-karbonáttal intenzív keverés közben semlegesítettük. Végül az oldatból ioncserével távolítottuk el az ólom és mangánionokat.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: Riedel p.a. só.

0,01 N As_2O_3 oldat: Winkler előírása szerint Reanal p.a. vegyszerből készítettük, hatóértékét kálium-bromáttal határoztuk meg. A végpont jelzésére dead-stop indikációt használtunk.

0,05 N $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ oldat: Merck p.a. vegyszerből szokásos módon készítettük, hatóértékét arzenittel határoztuk meg.

H_2SO_4 : Apolda kénsavat háromszor desztilláltuk, majd higitottuk.

OsO_4 : $4 \cdot 10^{-4}$ M koncentrációju oldatot használtunk 2 M-os kénsav oldatban.

CH_3COOH : Erdőkémia p.a. jégecetét króm-trioxiddal huzamos ideig forraltuk, majd kétszer desztilláltuk.

NaOAc : Kétszer desztillált ecetsavból és Reanal p.a. nátrium-hidroxidból állítottuk elő.

Na_2SO_4 : a Reanal p.a. sót nehézfém mentesítettük magnézium-hidroxid segítségével, majd háromszor átkristályosítottuk olymódon, hogy a telített oldatot 80°C fölé melegítettük, és a kivált vizmentes nátrium-szulfátot szüréssel elkülönítettük.

FeSO_4 : Reanal p.a. vegyszerből 10^{-2} M-os oldatot készítettünk 1 M-os kénsavban.

0,01 M $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: 30 ml titán-tetrakloridba 30 ml vizet csepegtettünk kis részletekben. A fejlődött sósavat leszivattuk, majd 11 ml cc. kénsavat adtunk hozzá. A felszabadult sósavat újra leszivattuk, majd a maradékot többórás vákuumdesztillációval sósavmentesítettük. Ezután 30 ml 20 %-os kénsavat adtunk hozzá. Az oldatot egy 500 ml-es mérőlombikba vittük, melybe 30 ml cc. kénsavat tettünk és vízzel feltöltöttük. Az így kapott oldat titán tartalmát

gravimetriásan határoztuk meg.

KBr : Reanal p.a.

KI : Reanal p.a.

K-H-ftalát: Reanal alt vegyszert kétszer átkristályosítottuk.

Na_2HPO_4 : Reanal p.a.

NaOH : Reanal p.a.

Citromsav: Reanal p.a.

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$: a purum tisztaságú vegyszert vizből átkristályosítottuk.

$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$: uranil-nitrát kénsavas lefüstölésével állítottuk elő.

$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$: purum, ismeretlen gyártmány.

Akrilnitril: Fluka purum vegyszert háromszor desztilláltuk.

Méréseinknél és az oldatok készítésénél kétszer desztillált, ioncserélt vizet használtunk. Az egyszer desztillált vizet DOWEX 50 és AMBERLITE IR 120-as kation-cserélő gyantát tartalmazó oszlopon bocsájtottuk át. A második desztillációra ezután került sor.

A kísérletek leírása

Méréseinket teflon, illetve parafinozott üvegedényben végeztük, hogy az üveg katalitikus hatását kiküszöböljük.

A reakciók során egy hengerpalást kiképzésű platina-elektrodát használtunk, amelyet "Vibró-Mixer" segítségével hálózati frekvenciával rezgésben tartottuk. A rezgés ampli-

tudója 0,01-0,05 mm volt. A platina-elektroda látszólagos geometriai felülete 24 cm^2 . A Pt-fém aktivitásának állandó értéken tartása érdekében a platina-elektrodát minden reakció előtt kb. harminc percig salétromsavas hidrogén-peroxid oldatban tartottuk. (A fenti oldat kb. 30 %-os volt salétromsavra, és kb. 10 %-os hidrogén-peroxidra nézve.) A kondicionálás után desztillált vízzel alaposan lemostuk az elektrodát. Ezen eljárás segítségével a reakciók reprodukciója 3-5 % pontossággal elvégezhető.

A Caro-féle sav és a hidrogén-peroxid reakciójának vizsgálatát a következő módon hajtottuk végre: A megfelelő méretű teflon, illetve parafinozott üveg-edénybe bemértük a reakcióelegy ionerősségének beállításához szükséges nátrium-szulfátot (a Na_2SO_4 koncentráció minden reakcióban 0,5 M volt), valamint a hidrogénion aktivitás beállításához szükséges savat, lugot, illetve puffert és megfelelő mennyiségű kétszer desztillált vizet. A reakcióedényt ezután termosztátba helyeztük. Amikor a reakcióelegy a kívánt hőmérsékletet felvette (kb. 30 perc), hozzáadtuk az előtermosztált Caro-féle savat és hidrogén-peroxidot. Alapos összerázás után mintát vettünk. Az így megállapított összetételt tekintettük kiindulási koncentrációnak. A próbavétel után a platina-elektrodát az oldatba merítettük. Időről-időre mintákat vettünk, melyben a peroxi-vegyületek mennyiségét meghatároztuk.

A hidrogénion-koncentráció állandó értéken tartása érdekében acetát, foszfát, ftalát puffert, illetve pH-sztátot

alkalmaztunk, mely utóbbit egy Titrigráf PHN 26, egy TTT 11 TO pH-mérő és egy ABU 12-es automata büretta összekapcsolásával állítottunk elő. A regulálás 0,05 pH tartományon belül 0,05 N nátrium-hidroxiddal történt. A fogyott lug mennyiségét regisztráltuk. A pH mérésére a reakcióelegybe merülő üveg és szulfát-elektrodot használtunk. A reakcióelegyet teflonnal bevont keverővel mechanikusan kevertük. A munkaelektrodot "Vibro-Mixer"-rel rezgésben tartottuk, és egyes esetekben potenciálját a szulfát-elektrodhoz képest mérve RFT eredmény-nyomtatóval rögzítettük.

7-240 ml-es határok között változtattuk a reakció-térfogatot. Különböző méretű teflon illetve parafinozott üveg-edényben végeztük a kísérleteket, állandó nagyságu platina-felület jelenlétében. Más méréseknél a reakció térfogat volt állandó, és a platina-felület nagysága változó. Ez utóbbit a platina-elektrod különböző mértékű parafinozásával valósítottuk meg. A megfelelő tisztaságu parafint Merck perhydrolos üvegből szedtük ki. Azonos térfogat esetén a térfogati és koncentráció korrekció különböző térfogat-felület arányoknál azonos. Parafinozott platina-elektrod alkalmazásakor nem végezhattük a reakciókat az egyébként szokásos 40 C⁰-on, mivel ezen a hőmérsékleten a rezgő fémfelületről a részleges parafin bevonat lepörög. Termosztáttal 25 C⁰-ot biztosítottunk.

A platina-elektrod állapotát a salétromsavas hidrogén-peroxidban való kezelés után katódos illetve anódos pola-

rizációval befolyásoltuk. A munkaelektrod egy 24 cm^2 felületű rezgő platina-elektrod volt. A segédelektrod felülete $0,68 \text{ cm}^2$, a referens elektrod telített kalomel elektrod. A munkaelektrodot a peroxi-vegyületeket tartalmazó reakció elegybe merítettük, a segéd és referens elektrod teret $0,5 \text{ M}$ -os nátrium-szulfát oldattal töltöttük meg. A munka és a referens, valamint a munka és a segédelektrod teret $0,5 \text{ M}$ -os nátrium-szulfát sóhiddal kötöttük össze.

A potenciál beállítására TACUSSEL PRT 40 -IX típusu potenciosztátot alkalmaztunk. Az aktuális potenciált illetve túlfeszültséget ORION 801 digitalis voltmérőn mértük. Az aktuális áramintenzitást BECKMAN 10 rekorderrel rögzítettük. Egyes kísérleteknél állandó polarizáló feszültség mellett követtük az intenzitás és a peroxi-vegyületek koncentráció-változását időben. Más esetekben a polarizáló feszültséget állandó sebességgel változtattuk. Ezt úgy valósítottuk meg, hogy a TACUSSEL helipotjára egy szinkronmotort erősítettünk, mely percenként 250 mV potenciálváltozást idézett elő. Ezen méréseknél rögzítettük az intenzitást a polarizáló feszültség függvényében. A hőmérséklet 25°C volt.

Analízis

A reakció elegyből kivett 1 ml -es mintákat 10 ml $0,01 \text{ M}$ -os titán(IV)-szulfát oldathoz adtuk. Megfelelő mennyiségű kénsav hozzáadása után (hogy az oldat 1 N legyen kénsavra nézve) 100 ml -re feltöltöttük. A hidrogén-

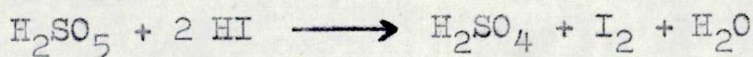
-peroxid a titán(IV)-szulfáttal intenzív sárga színű komplexet alkot. A titán(IV)-peroxid komplex fényelnyelésének 410 nm-nél ($\lambda = 710$) való mérése után a hidrogén-peroxid tartalom meghatározható. E mérést a jelenlévő peroxi-savak nem zavarják. Az így nyert, és a hidrogén-peroxid meghatározására felhasznált törzsoldatból történt a Caro-féle sav meghatározása.

A titán(IV)-szulfát törzsoldat 10 ml-es részletéhez 10 ml 0,01 M-os vas(II)-szulfát oldatot adtunk, amely kén-savra nézve 2 M-os volt [10, 11]. 20 perc várakozás után a vas(III) koncentrációt mértük 304 nm-nél ($\lambda = 2180$). Ez utóbbi mérés a peroxi-vegyületek együttes mennyiségét szolgáltatta. A mérésekhez UNICAM SP 500-as spektrofotométert használtunk. A fent vázolt analízis jól alkalmazható, ha a hidrogén-peroxid és a peroxi-kénsav összemérhető mennyiségben van jelen. Azonban, ha a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav mennyisége nem összemérhető, a peroxid nagy feleslegben van jelen, az analízis nem megbízható. Ennek oka, hogy a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes méréséből kivonással kapjuk meg a peroxi-kénsav mennyiségét. A pontatlanságot az extinkciós koefficiensek nagy eltérése indokolja ($\lambda = 710$, $\lambda = 2180$).

Kidolgoztunk egy analízist, melynek segítségével nagy hidrogén-peroxid koncentráció mellett is pontosan meghatározható a peroxi-kénsav.

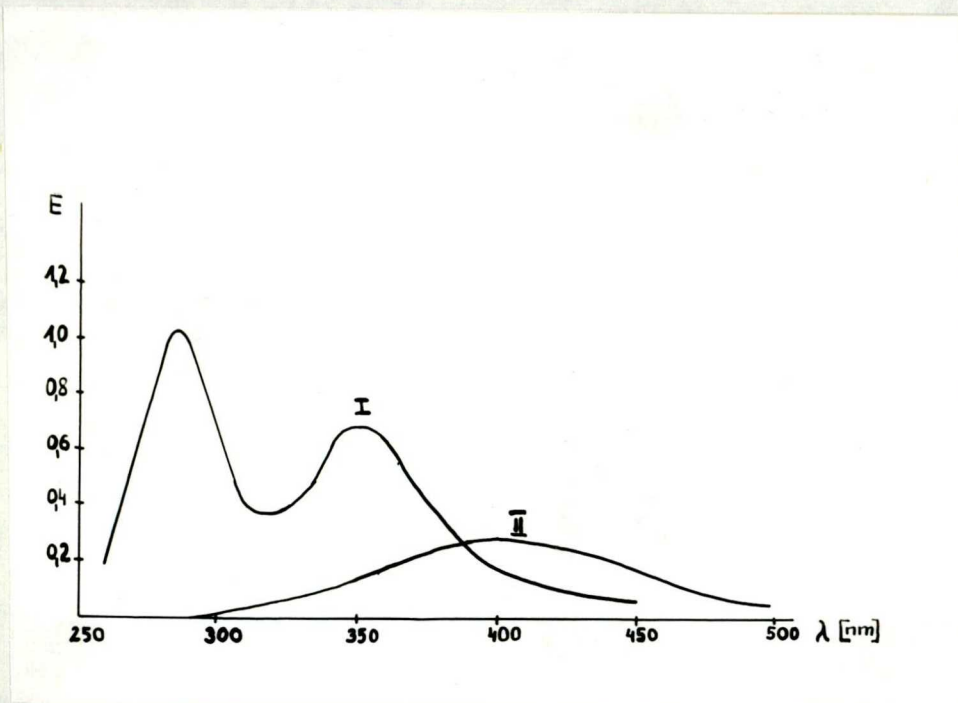
A Caro-féle sav $\text{pH} \sim 4$ környezetében a következő

egyenlet szerint reagál a jodidionokkal:



Ezen pH tartományban a nagymennyiségben jelenlévő hidrogén-peroxid nem reagál a felszabadult jóddal. A pufferolást acetát-ecetsav rendszerrel valósítottuk meg.

A I_2 spektrumát UNICAM SP 800-as spektrofotométerrel vettük fel.



1. ábra

I. A I_2 spektruma.

$[\text{H}_2\text{SO}_5] = 8,40 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{KI}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 8,43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 3,9

II. Titán-peroxid komplex
spektruma

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$, $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$,

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 8,43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

A jód 285 és 345 nm-nél mutat fényelnyelési maximumot, 285 nm-nél $\epsilon = 31.253$. A spektrumból látható, hogy a peroxikénsav jódon keresztül történő meghatározására a 285-ös maximum alkalmas, ugyanis a hidrogén-peroxid titán-komplex formában való megkötése a jód mérést nem zavarja. 285 nm-nél a titán(IV)-peroxid-komplex fényelnyelése 0. (1. ábra 2-es görbe).

A titán törzsoldat savkoncentrációja 0,2 N volt kénsavra nézve. Az extinkciós koeficiens nagymértékben függ a jodidion koncentrációtól. Ez látható az I. táblázatban.

A fenti eredményekből megállapítható, hogy kb. 0,01 M jodid koncentrációnál az extinkciós koeficiens állandósul, és meglehetősen nagy értéket ad.

Kísérletileg kimutattuk, hogy a Caro-féle sav által felszabadított I_2 mennyiségét a titán(IV)-szulfát nem változtatja meg. A kidolgozott analízis menete: 10 ml 10^{-2} M-os titán(IV)-szulfát oldat, mely kénsavra nézve 1 M-os. Ehhez hozzáadjuk a hidrogén-peroxidot és a peroxikénsavat tartalmazó mintát, majd feltöltjük 100 ml-re. Ebből az oldatból a hidrogén-peroxid mennyiségét spektrofotometrián meghatározzuk 410 nm-nél. A titán(IV)-peroxidot tartalmazó törzsoldatból 1-10 ml-es alikvotot veszünk (a Caro-féle sav koncentrációjától függően). A pH értékét 3,6-4,0 közötti értékre állítjuk be 5 ml 0,5 M-os acetát puffer segítségével. A pH beállítása után hozzáadjuk a kálium-jodid oldatot, hogy végtérfogatra 0,01-0,02 M-os

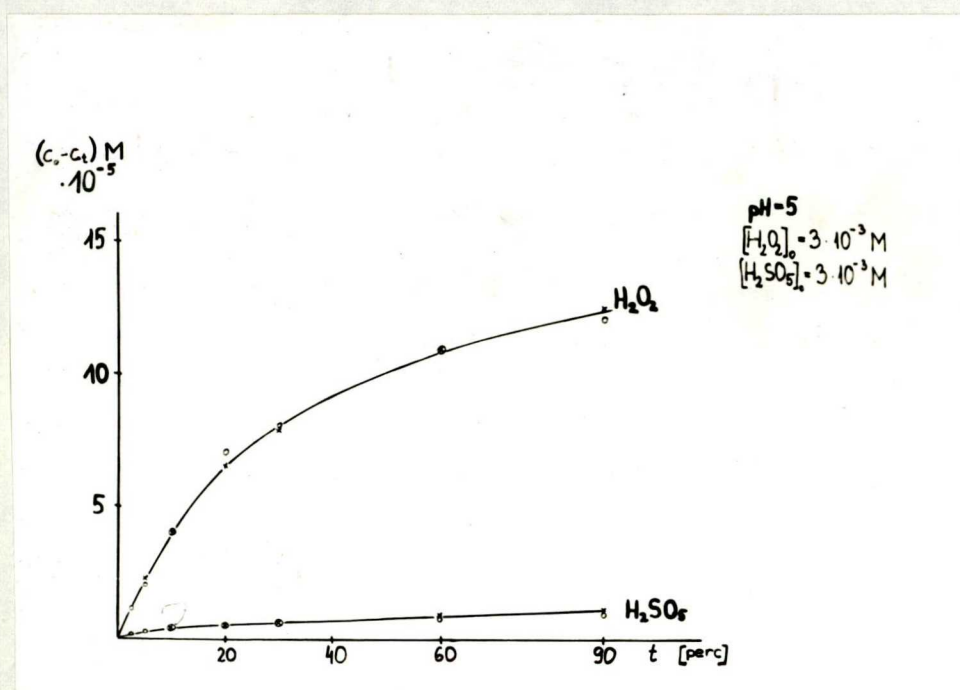
legyen. Feltöltjük 50 ml térfogatra és a kivált jódot spektrofotometriásan meghatározzuk 285 nm-nél $\epsilon = 33,804$. Az acetát-puffer optimális mennyiségét kell alkalmazni, ugyanis ha a pH a fenti értéknél kisebb, a peroxikénsav által felszabadított jód reagál a jelenlévő hidrogén-peroxiddal, ha a pH > 4 , bekövetkezik a titán(IV) hidrolizise.

Felvetődött a kérdés, hogy más, a hidrogén-peroxid komplexálására alkalmas anyag jelenlétében meghatározható-e a Caro-féle sav nagy hidrogén-peroxid felesleg esetén [12-18].

Az uranil-szulfát komplexáló hatását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a hidrogén-peroxid és a jodidionok közötti reakció acetátos közegben felgyorsul. Cirkonium-szulfát esetében a $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^-$ reakció gyakorlatilag pillanatszerű az alkalmazott 4-es pH környezetében. A thorium-szulfát sem alkalmas a hidrogén-peroxid komplexálására, mivel a Caro-féle sav által felszabadított jóddal reagált a hidrogén-peroxid.

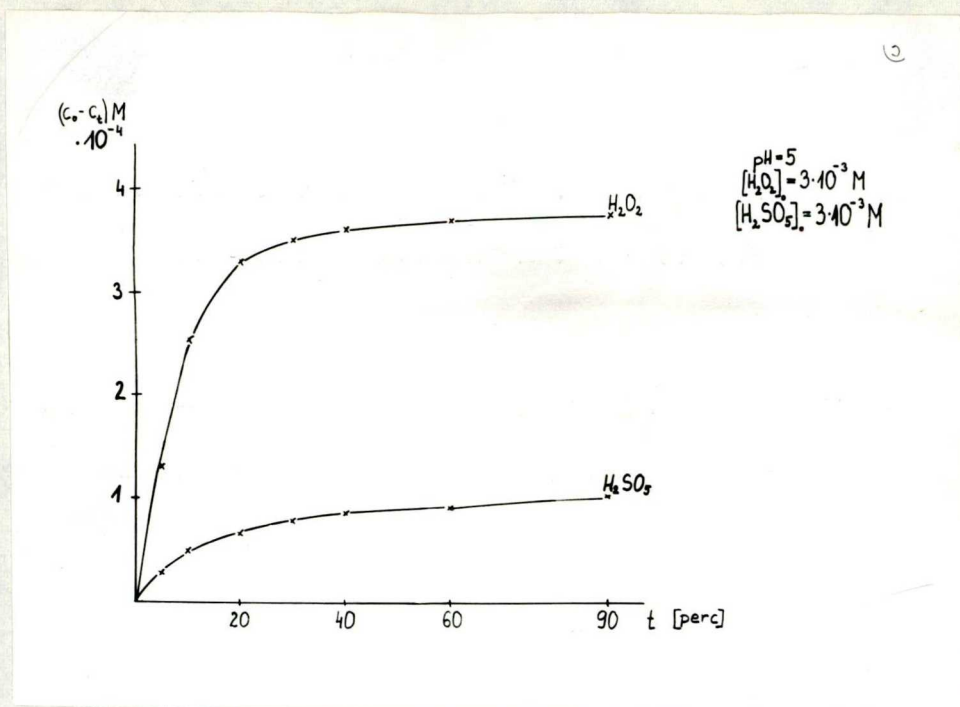
A hidrogén-peroxid, a Caro-féle sav és azok együttesének bomlása platina fémen és anélkül

$3 \cdot 10^{-3}$ M-os kezdeti koncentrációknál, 40°C -on, 40 ml-es térfogatban vizsgáltuk a bomlást. Az eredményeket a 2.-5. ábrák és a II. táblázat tartalmazza.

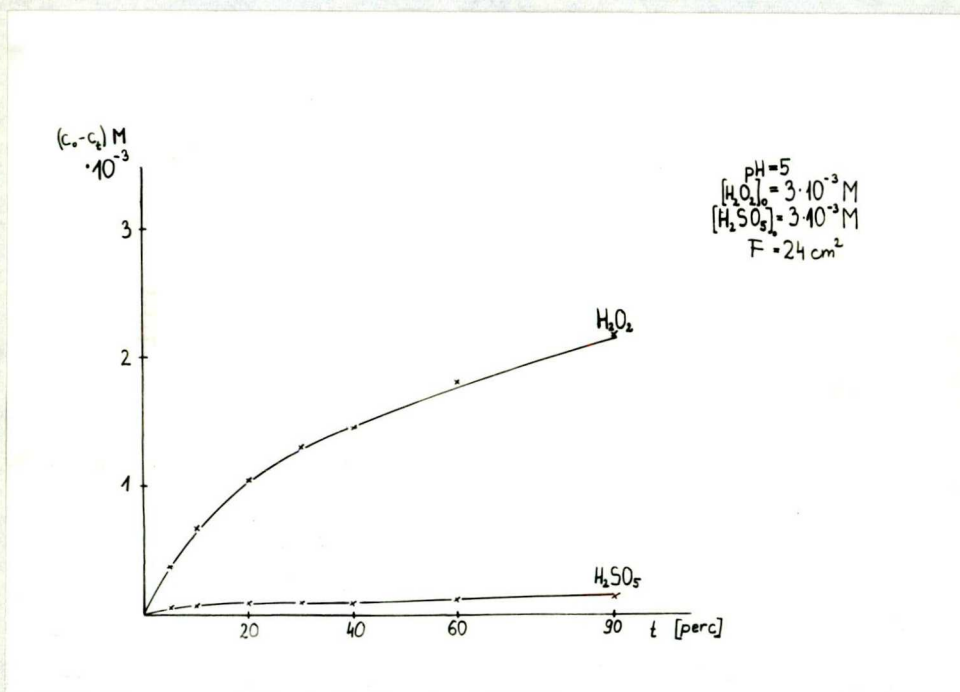


2. ábra A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav spontán bomlása. Az elbomlott anyagmennyiséget ábrázoltuk az idő függvényében.

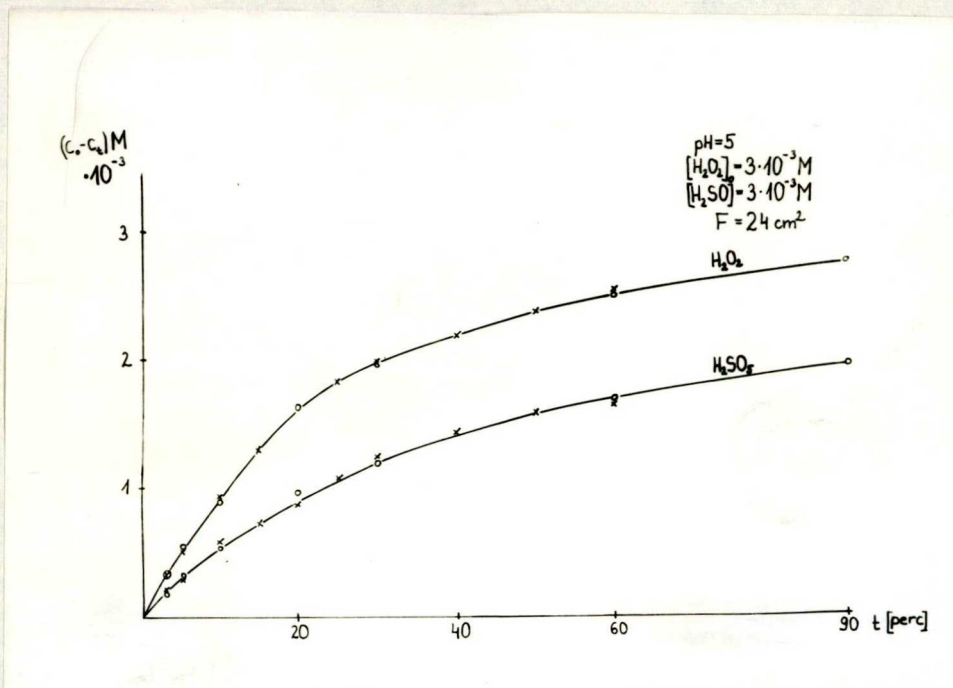
Platina-fém távollétében mind a hidrogén-peroxid, mind a peroxikénsav csak kismértékben bomlik. Ha a két komponens egymás mellett van a reakció elegyben, kölcsönös gyorsulás tapasztalható a bomlásban.



3. ábra A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes bomlása. Az elbomlott anyagmennyiséget ábrázoltuk az idő függvényében.



4. ábra A hidrogén-peroxid illetve a peroxikénsav bomlása platina-fémen. Az elbomlott anyagmennyiséget ábrázoltuk az idő függvényében.



5. ábra A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes bomlása platina-fémén. Az elbomlott anyagmennyiséget ábrázoltuk az idő függvényében.

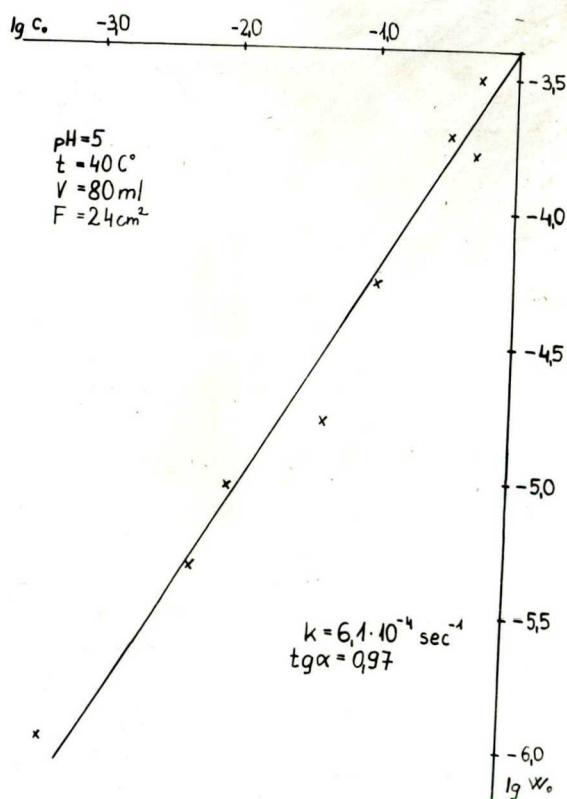
Platina-fém jelenlétében számottevően növekszik a hidrogén-peroxid, a Caro-féle sav és azok együttesének eltűnési sebessége. Tiszta oldatokban a hidrogén-peroxid eltűnési sebessége 15-25-ször nagyobb mint a peroxi-kénsavé. A hidrogén-peroxid bomlásának sebessége Caro-féle savat ekvimoláris mennyiségben tartalmazó oldatban 1,4-1,6-szorosra növekszik. A peroxikénsav bomlásának sebessége hidrogén-peroxidot ekvimoláris mennyiségben tartalmazó oldatban 15-25-szörösre növekszik. Ekvimoláris oldatokban a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav eltűnésének sebességviszonya kb. 1,5.

A peroxikénsav és a hidrogén-peroxid platina-fém jelenlétében lejátszódó bomlásának tanulmányozása során megvizs-

gáltuk, hogyan alakul a fenti két komponens és azok együttesének rendje.

A hidrogén-peroxid bomlása platina-fémen

Különböző kezdeti hidrogén-peroxid koncentrációk mellett reakciókat végeztünk. Az anyaggörbék felhasználásával meghatároztuk a kezdeti sebességeket, W_0 (III. táblázat). A kezdeti sebességek logaritmusát a kezdeti koncentrációk függvényében ábrázoltuk. (6. ábra)



6. ábra

A hidrogén-peroxid bomlása platina-fémen. A kezdeti sebességeket ábrázoltuk a kezdeti koncentrációk függvényében.

Látható, hogy a hidrogén-peroxid bomlása platina-fémen elsőrendű, $\text{tg } \alpha = 0,97$. Az első rendű reakció sebességi együtt-

hatóját grafikusán meghatároztuk: $k = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

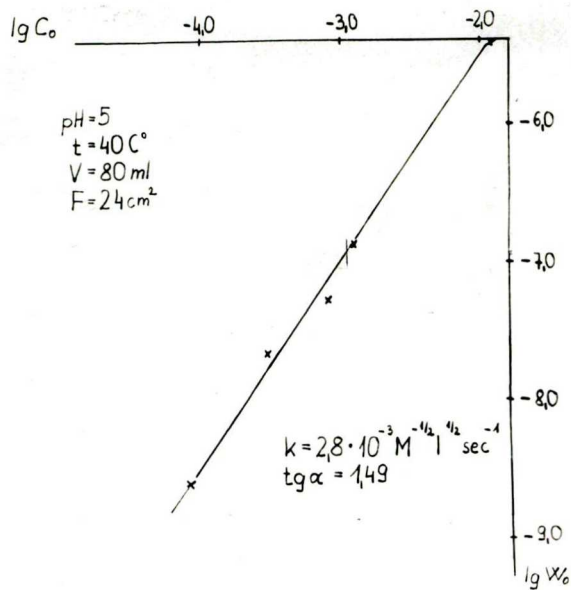
A $\lg C_{H_2O_2}$ -t ábrázolás 80-90 %-os konverzióig egyenest ad. Az eredmények jól egyeznek az irodalomban korábban megjelent adatokkal.

A peroxikénsav bomlása platina-fémen

Különböző kezdeti Caro-féle sav koncentrációk mellett követtük a koncentráció változását időben. Az anyaggörbék-ből meghatároztuk a kezdeti sebességeket, W_0 . Az eredményeket a IV. táblázat és a 7. ábra mutatja. A peroxikénsav bomlása platina-fémen $3/2$ -ed rendű, $\lg \alpha = 1,49$. A sebességi együttható értékét grafikusán meghatároztuk, $k = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ l}^{+1/2} \text{ sec}^{-1}$.

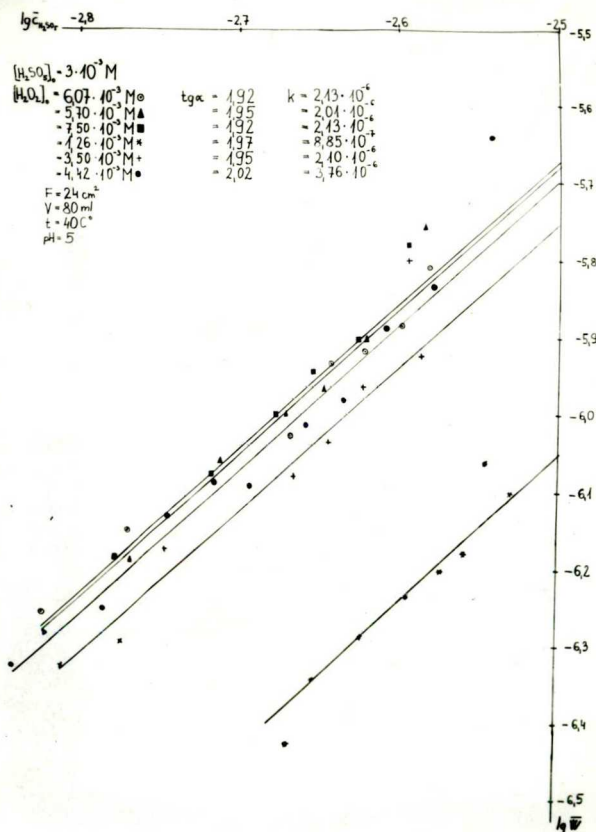
A peroxikénsav és a hidrogén-peroxid bomlása platina-fémen

A Caro-féle sav koncentrációja minden esetben azonos volt, a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációja különböző. (V. táblázat) A reakció alatt követtük a két komponens koncentrációjának változását. Az anyaggörbék felhasználásával elkészítettük a $\lg W - \lg C$ görbéket a Caro-féle savra vonatkozóan. (8. ábra.) Az ábrázolással egyenesek adódtak, amelyek egymással párhuzamosan helyezkednek el. Az egyenesek meredeksége a reakció bruttó rendjét adja meg: $\lg \alpha = 1,96$.



7. ábra

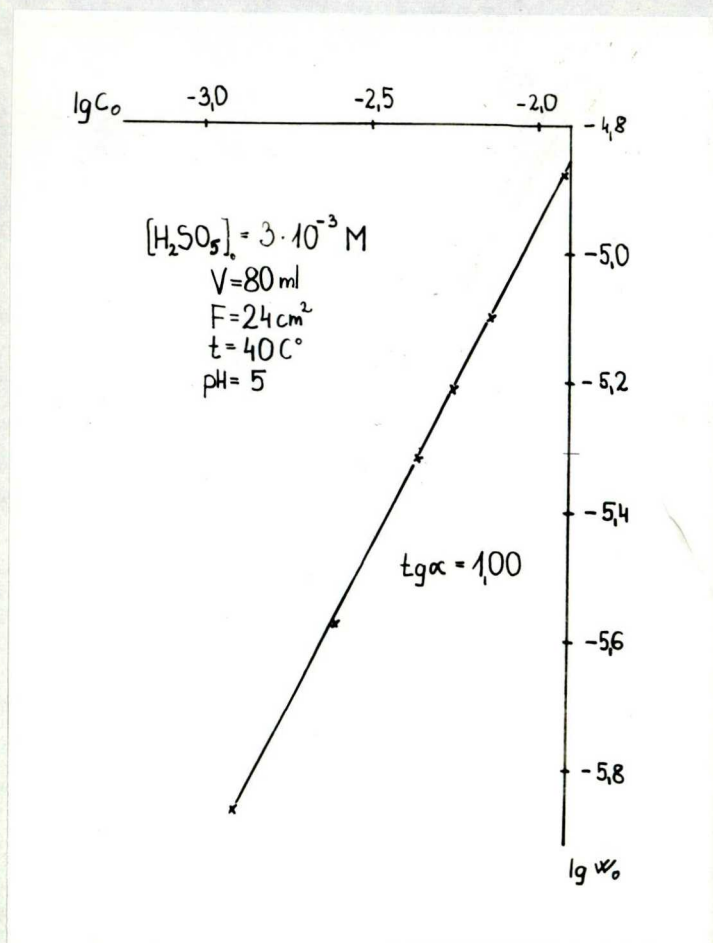
A peroxikénsav bomlása platina-fémen. A kezdeti sebességeket ábrázoltuk a kezdeti koncentrációk függvényében.



8. ábra

A Caro-féle sav és a hidrogén-peroxid együttes bomlásánál tapasztalható brutto rend meghatározása. A peroxikénsav $\lg \bar{W}$ - $\lg \bar{C}$ értékeit ábrázoltuk.

A hidrogén-peroxidra vonatkozóan meghatároztuk a kezdeti sebességeket, és a $\lg W_0 - \lg C_0$ értékeket ábrázoltuk. (9. ábra)



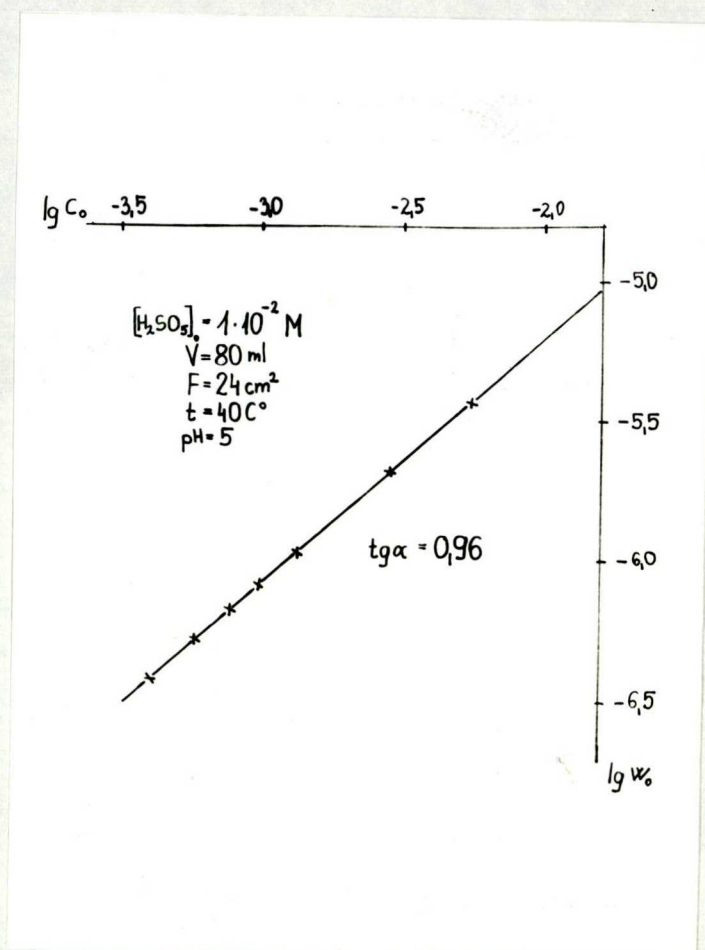
9. ábra

A hidrogén-peroxid részrendjének meghatározása. A kezdeti sebességek logaritmusát ábrázoltuk a kezdeti koncentrációk logaritmusának függvényében.

A hidrogén-peroxidra vonatkozó részrend 1, $\text{tg } \alpha = 1,00$.

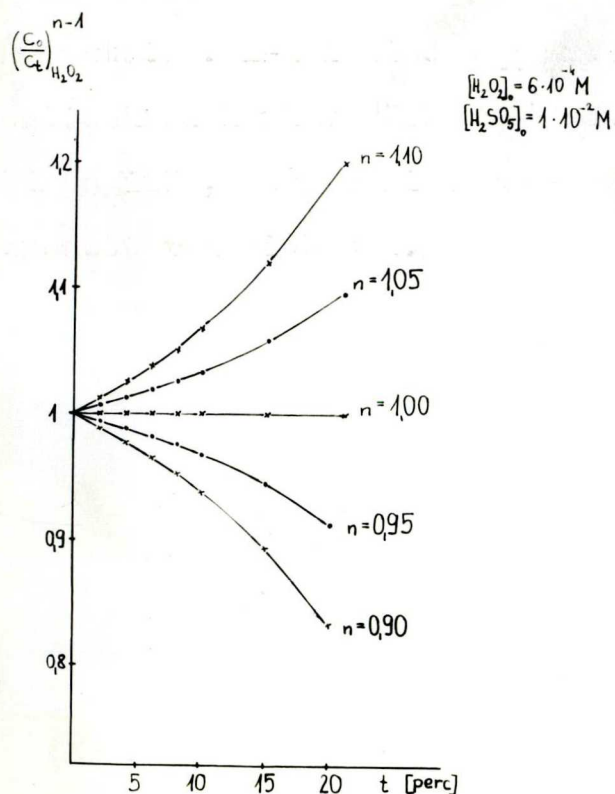
Más hidrogén-peroxid és Caro-féle sav koncentrációk mellett további méréseket végeztünk. Az eredményeket a VI. táblázat és a 10.-11. ábra mutatja. A 10. ábra szerint a hidrogén-peroxid bomlása első rendű, $\text{tg } \alpha = 0,96$. $6,00 \cdot 10^{-4} M$ hidrogén-peroxid és $1,00 \cdot 10^{-2} M$ Caro-féle sav koncentráció mellett a $\left(\frac{C_0}{C_t}\right)^{n-1}$ értékeket ábrázoltuk az idő függvényében, ahol C_0 a hidrogén-peroxid kezdeti, C_t a t időpilla-

natban mért aktuális koncentráció. Az eredményeket a 11. ábra mutatja. 1-nél kisebb n értékeknél konvex, 1-nél nagyobb értékeknél konkáv görbe adódott. Ez az értékelés is azt bizonyítja, hogy a hidrogén-peroxid részrendje a tanulmányozott reakcióban 1.



10. ábra

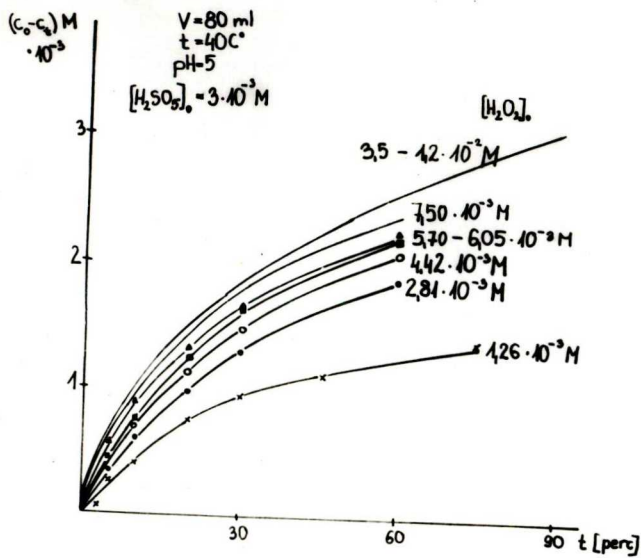
A hidrogén-peroxid részrendjének meghatározása konstans Caro-féle sav koncentráció mellett.



11. ábra

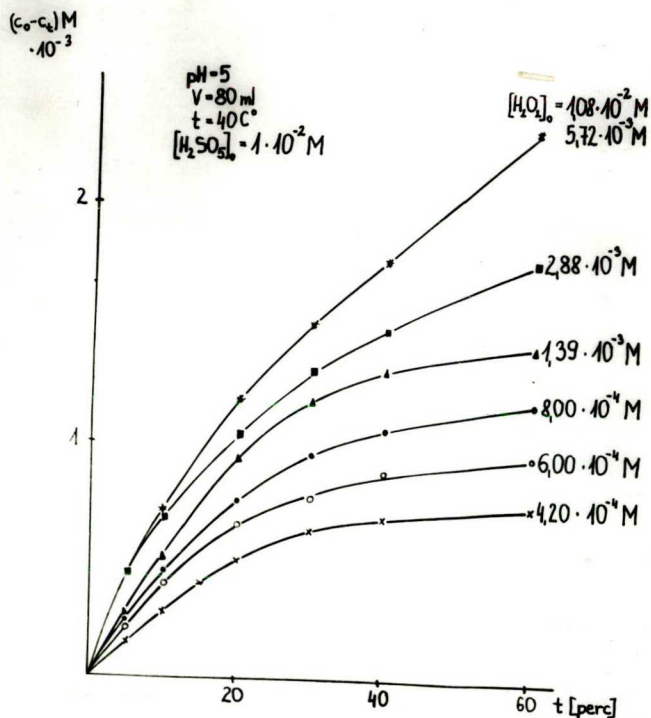
A hidrogén-peroxid részrendjének meghatározása rendszeparációs módszerrel.

Az előző méréssorozatok alapján (V.-VI. táblázat) felvilágosítást nyerhetünk arra vonatkozóan, hogy a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációjának változása hogyan befolyásolja a peroxi-kénsav bomlását platina felületen. A 12. ábrán látható, hogy azonos, $3 \cdot 10^{-3}$ m kezdeti Caro-féle sav koncentráció mellett minél nagyobb a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációja, annál gyorsabb ütemben fogy a peroxi-kénsav. $1 \cdot 10^{-2}$ M $[H_2SO_5]_0$ esetén hasonló lefutású görbéket kaptunk (13. ábra). Kb. $5 \cdot 10^{-3}$ M kezdeti hidrogén-peroxid koncentrációtól kezdve a peroxikénsav bomlássebesége telítési értéket mutat. A hidrogén-peroxid bomlássebessége annál nagyobb, minél nagyobb a kezdeti koncentrációja (14. ábra).



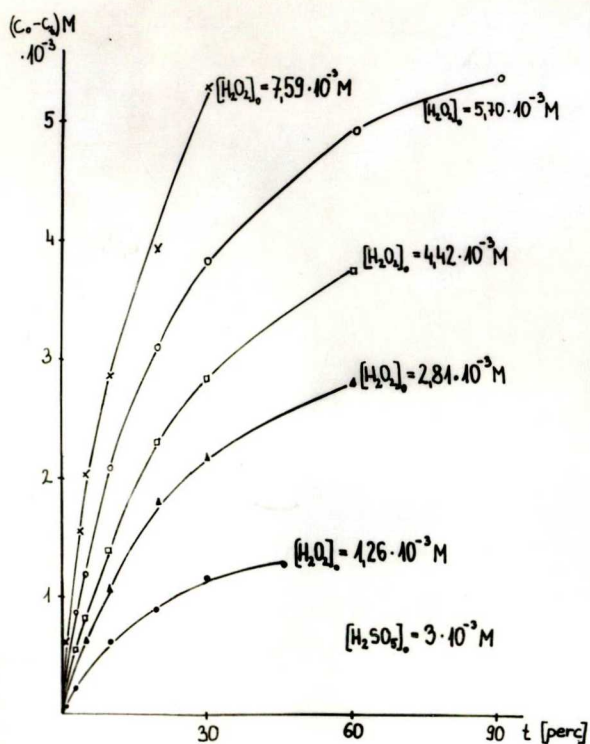
12. ábra

A Caro-féle sav bomlása különböző hidrogén-peroxid koncentrációk esetében.



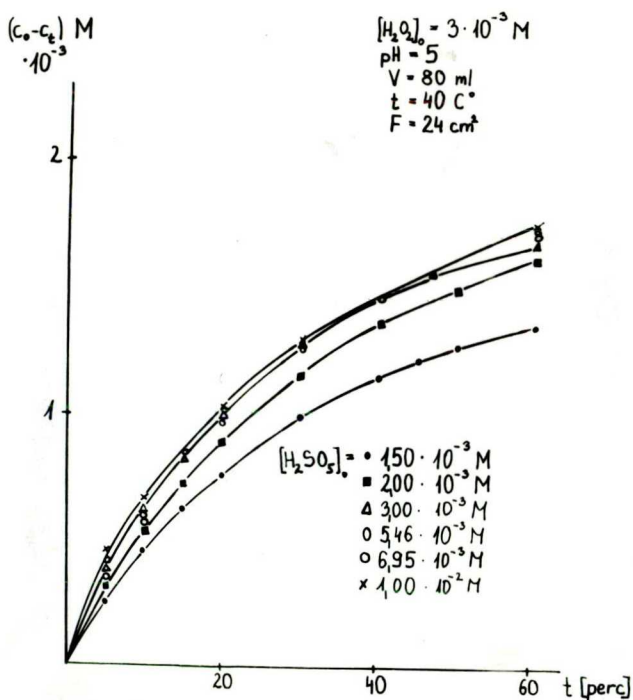
13. ábra

A Caro-féle sav bomlása különböző hidrogén-peroxid koncentrációk esetében.



14. ábra

A hidrogén-peroxid bomlá-
sa különböző kezdeti
koncentrációknál.



15. ábra

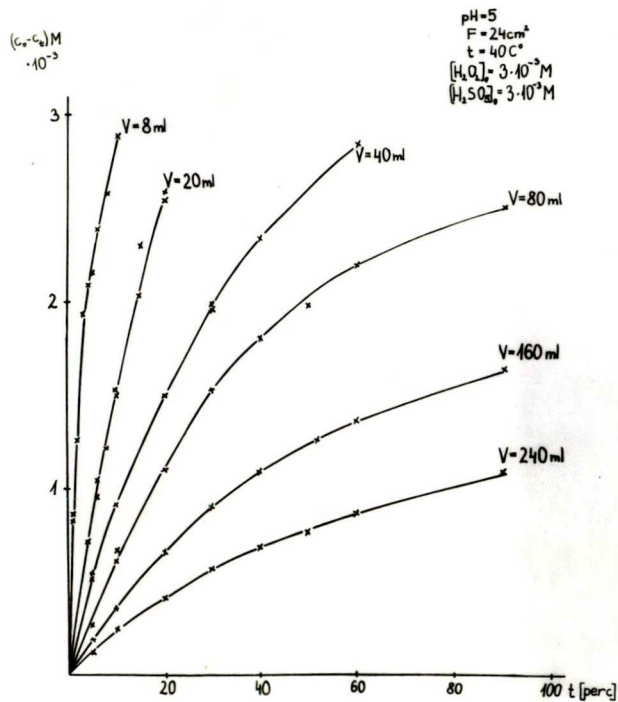
A hidrogén-peroxid bomlá-
sa különböző peroxikén-
sav koncentrációknál.

Azonos kezdeti hidrogén-peroxid koncentráció és különböző kezdeti peroxikénsav koncentráció értékek mellett is végeztünk méréseket (15. ábra). A peroxikénsav kezdeti koncentrációjának jelentős mértékű növekedése nem okozott nagy változást a hidrogén-peroxid bomlássebességében. Kb. $3 \cdot 10^{-3}$ M kezdeti peroxikénsav koncentrációnál a hidrogén-peroxid bomlása telítési értéket mutat.

Az oldattérfogat és a platina-felület arányának hatása a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav közötti reakcióra

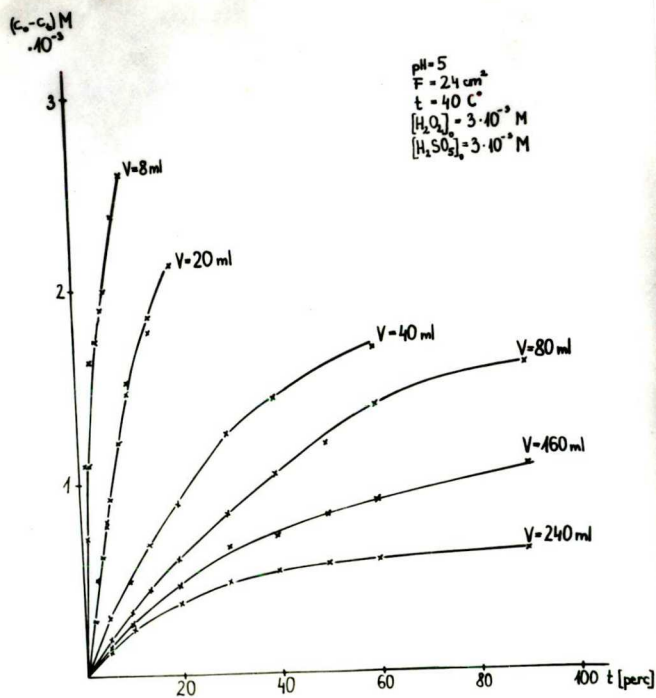
A mérési eredményeket a 16. és 17. ábra mutatja. Az elbomlott hidrogén-peroxid illetve Caro-féle sav mennyiségét ábrázoltuk az idő függvényében. E méréssorozatban a reakció térfogatát változtattuk. Megállapítható, hogy a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlása annál gyorsabb, minél kisebb a reakció-elegy és a platina-felület aránya. A kezdeti sebességeket meghatároztuk (VII. táblázat). Ha a kezdeti sebességeket, W_0 megszoroztuk a térfogat-felület aránnyal közel konstans értéket kaptunk. A 18. ábrán a $\lg W_0$ értékeket ábrázoltuk a $\lg \frac{V}{F}$ függvényében, a 19. ábrán a kezdeti sebességek logaritmusát ábrázoltuk a $\frac{V}{F}$ arány függvényében. A Caro-féle sav--hidrogén-peroxid arány a reakció során a különböző bomlássebességek miatt különböző térfogat-felület arányoknál különbözőképpen változik. Minél kisebb a reakció-elegy térfogata azonos platina-felület esetén,

annál gyorsabban nő a peroxikénsav-hidrogén-peroxid arány a reakció előrehaladásával (20. ábra).



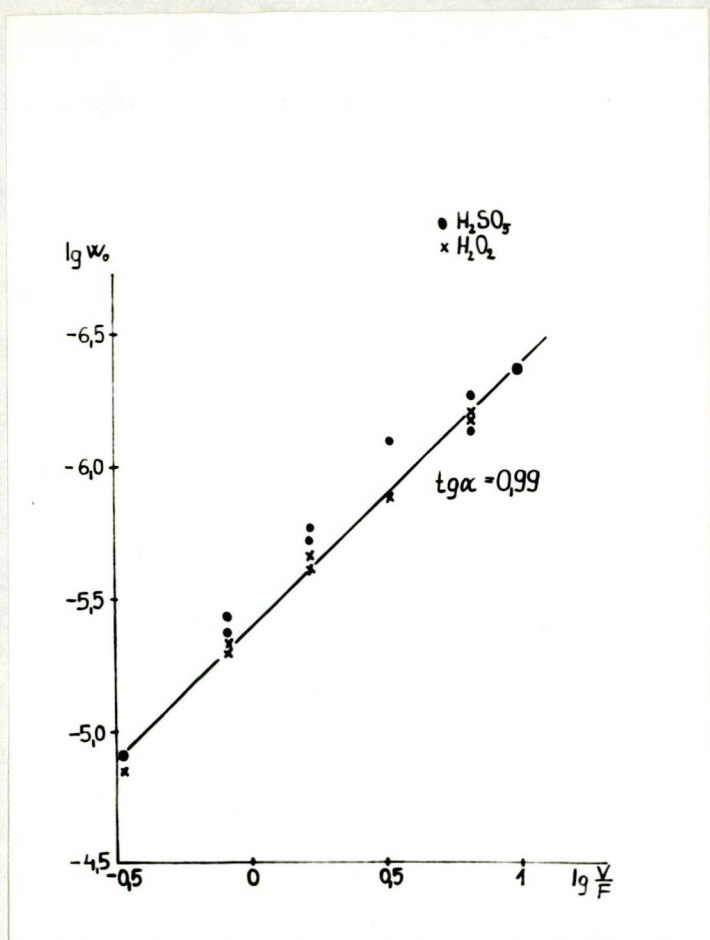
16. ábra

A hidrogén-peroxid bomlása különböző oldattérfogat--platina-felület arányoknál.



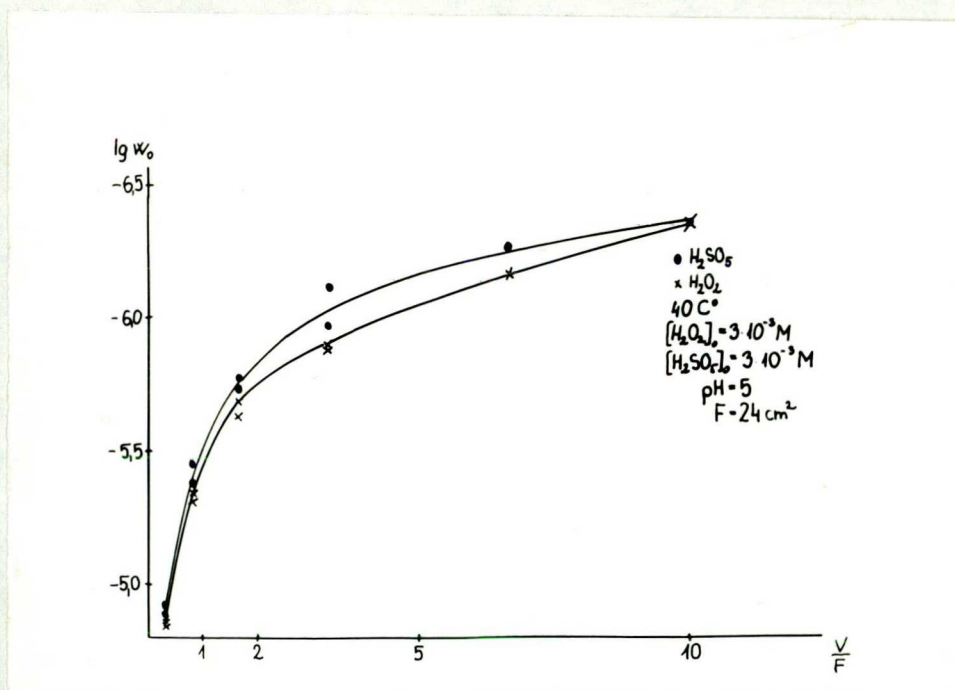
17. ábra

A Caro-féle sav bomlása különböző oldattérfogat--platina-felület arányoknál.



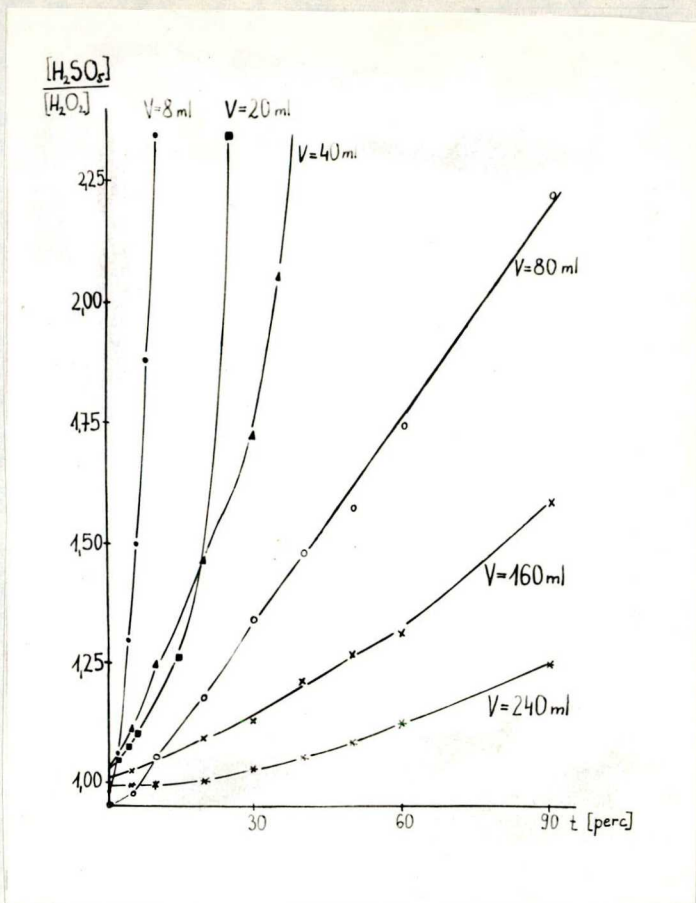
18. ábra

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlás kezdeti sebességének logaritmusát ábrázoltuk a térfogat-felület arány logaritmusának függvényében.



19. ábra

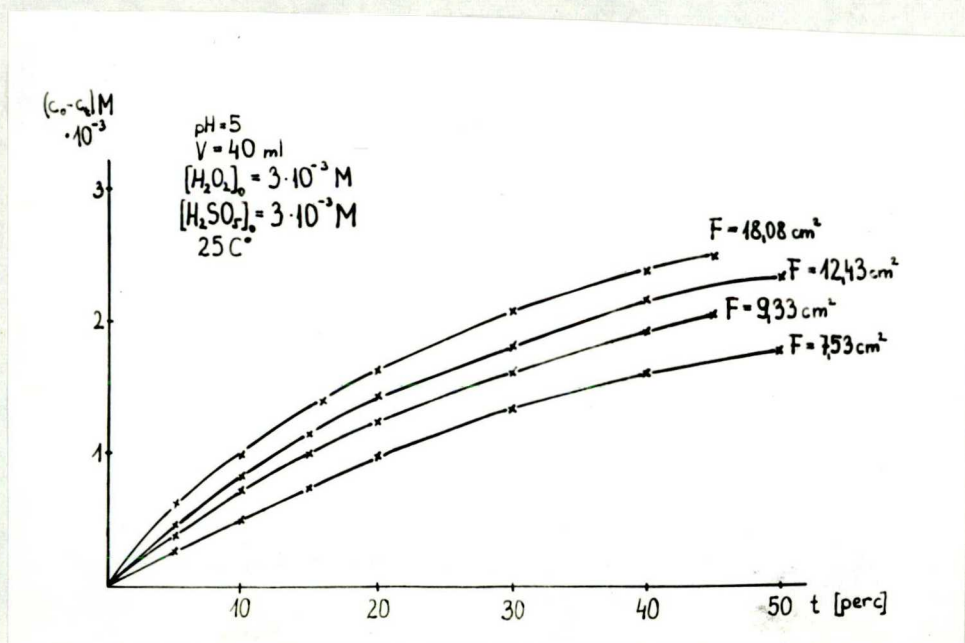
A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav bomlás kezdeti sebességének logaritmusát ábrázoltuk a térfogat-felület arány függvényében.



20. ábra

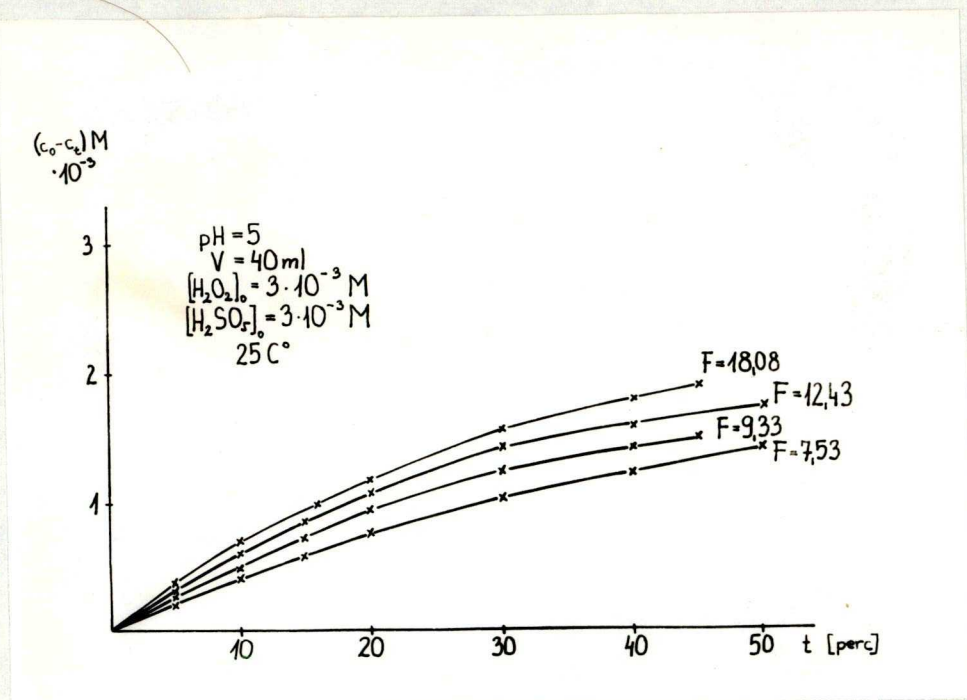
A peroxikénsav-hidrogén-peroxid arány változása időben, különböző oldattérfogatok esetében.

Az állandó oldat-térfogat és különböző nagyságú platina-felület jelenlétében végzett kísérletek eredményeit a VIII. táblázat és a 21.-23. ábrák mutatják.



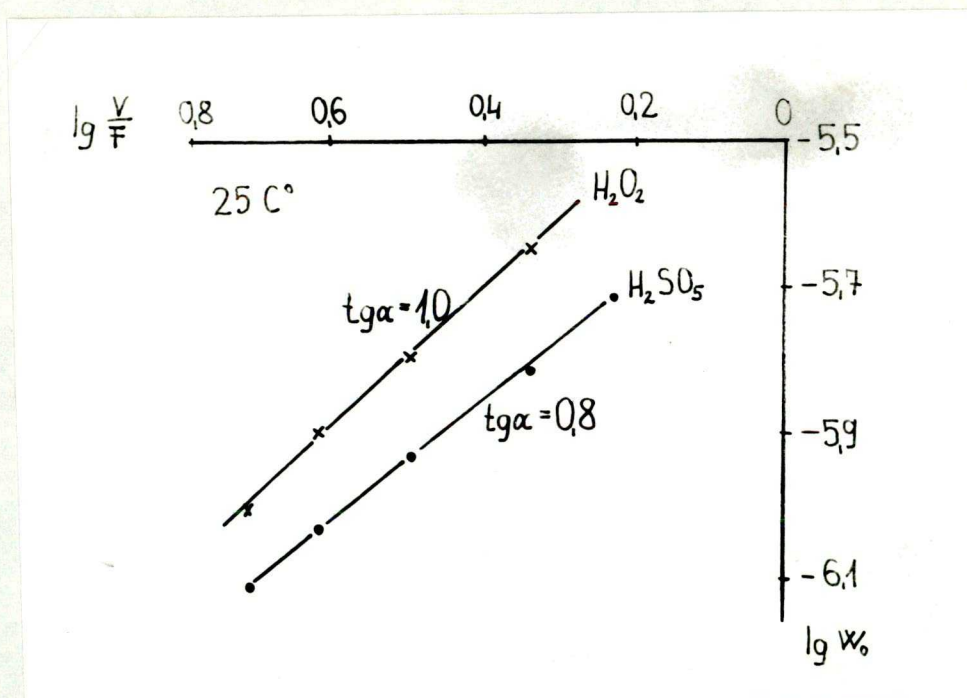
21. ábra

A hidrogén-peroxid bomlása azonos oldattérfogat, különböző nagyságú platina-felület esetén.



22. ábra

A Caro-féle sav bomlása azonos oldattérfogat, különböző nagyságu platina-felület esetében.

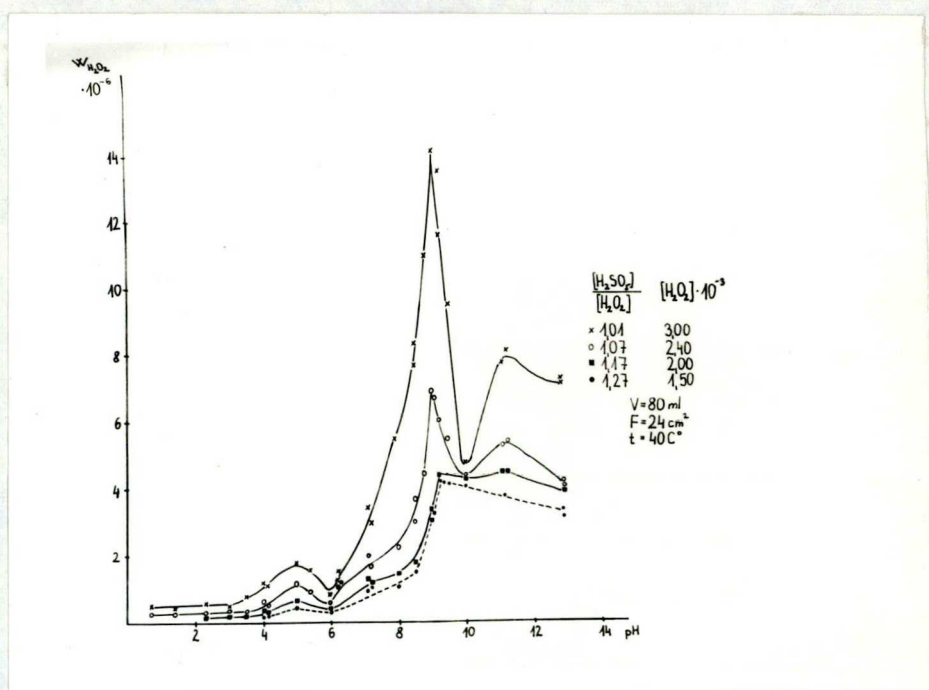


23. ábra

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlás kezdeti sebességének logaritmusát ábrázoltuk a térfogat-felület arány logaritmusának függvényében.

A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav reakciójának pH-
függése platina-fém jelenlétében

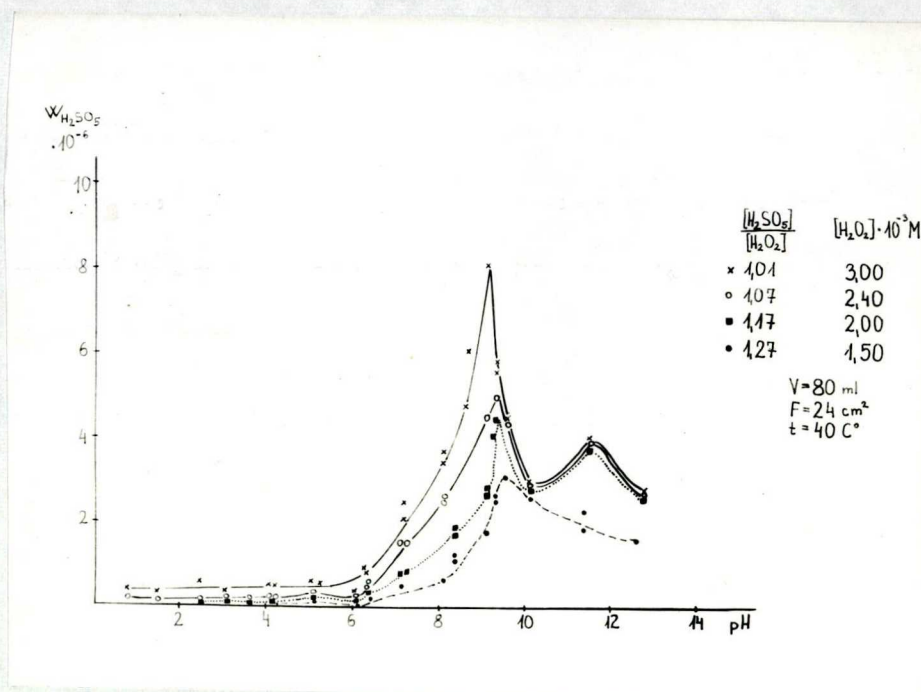
Különböző hidrogénion koncentrációknál ábrázoltuk a hidrogén-peroxid koncentráció- t , illetve a peroxikénsav koncentráció- t görbéket. Az anyaggörbék felhasználásával meghatároztuk egy-egy hidrogén-peroxid koncentrációnál ($3,0 \cdot 10^{-3}$, $2,4 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$ M) a bomlás pillanatnyi sebességét és ezeket az értékeket ábrázoltuk a pH-függvényében (24. ábra).



24. ábra

A hidrogén-peroxid bomlásának pH-függése.

Ugyanezen időpillanatokban meghatároztuk a peroxi-kénsav bomlássebességét is, és ennek a pH-tól való függése látható a 25. ábrán.

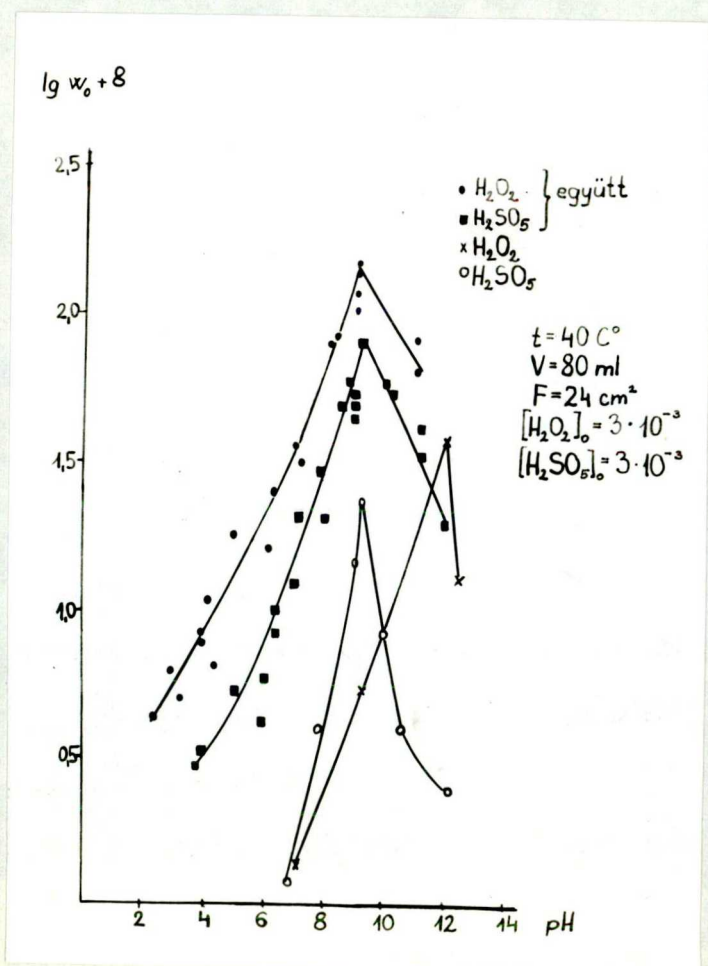


25. ábra

A peroxikénsav bomlásának pH-függése.

Ezeknél a méréseknél a kezdeti Caro-féle sav--hidrogén-peroxid arány 1:1 volt. A reakció előrehaladásával ez az arány megváltozott, mivel a hidrogén-peroxid eltűnésének sebessége nagyobb. Megállapítható, hogy a hidrogén-peroxid sebességének pH-függésénél adódó pH = 5-ös maximum $2,4 \cdot 10^{-3} M$ hidrogén-peroxid koncentrációnál még észlelhető, de $2,2 \cdot 10^{-3} M$ -tól kezdve már nem. 1,112 Caro-féle sav--hidrogén-peroxid arány jelenti a maximum elmaradását. A pH 11,2-nél

adódó bomlásmaximum $2,2 \cdot 10^{-3}$ M hidrogén-peroxid koncentrációnál ellaposodik, és $2,0 \cdot 10^{-3}$ M-nál, 1,169 peroxi-kénsav--hidrogén-peroxid aránynál el is marad. A Caro-féle sav pH-függésénél észlelhető 11,2-es maximum szintén 1,17 peroxi-kénsav--hidrogén-peroxid aránynál tűnik el. A 9,2 pH-nál észlelhető bomlásmaximum mindkét komponens esetében minden peroxi-vegyület aránynál megfigyelhető. A kezdeti sebességek logaritmusát ábrázoltuk a pH-függvényében. A hidrogén-peroxid bomlás maximuma platina-felületen 11-12 pH között található. A Caro-féle sav bomlásának pH-függése 9,2 pH-nál mutat maximumot. A hidrogén-peroxidot és peroxikénsavat ekvimoláris mennyiségben tartalmazó elegyben a bomlás maximuma mindkét komponensre nézve 9,2 pH-nál adódott (26. ábra).



26. ábra

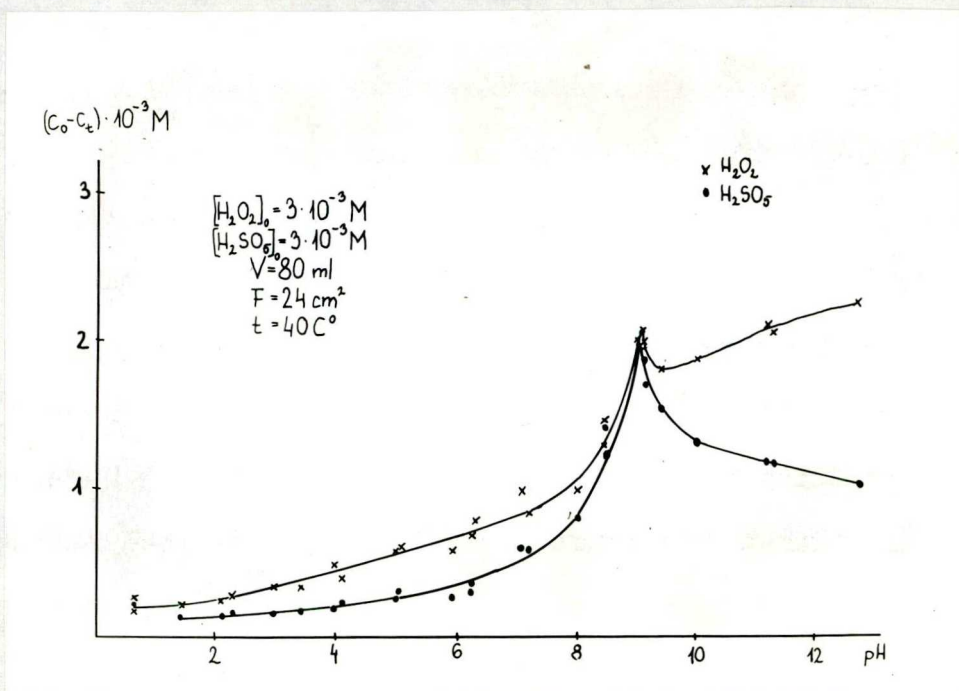
A hidrogén-peroxid, a peroxikénsav és a két komponens együttes bomlásának pH-függése. A kezdeti sebességek logaritmusát ábrázoltuk a pH-függvényében.

A sebességviszonyokat a IX. táblázat tartalmazza. 9,2 pH-nál a hidrogén-peroxid platina-fémen 1,2-1,3-szor gyorsabban bomlik, mint a peroxikénsav. Caro-féle sav mellett a hidrogén-peroxid 1,2-1,3-szor gyorsabban bomlik. Hidrogén-peroxid mellett a peroxi-kénsav a reakció kezdeti szakában kb. 2-szer gyorsabban bomlik platina-fémen. A sebességviszony a reakció előrehaladásával csökken. A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes vizsgálatánál a hidrogén-peroxid kb. másfélszer gyorsabban bomlik platina-felületen.

Az anyaggörbék alapján meghatároztuk a 10 perces konverziót a hidrogén-peroxidra és a peroxikénsavra vonatkozóan, és ábrázoltuk a pH-függvényében. Ezen ábrázolásnál 9,2 pH körül adódott mindkét komponensre nézve maximum (27. ábra).

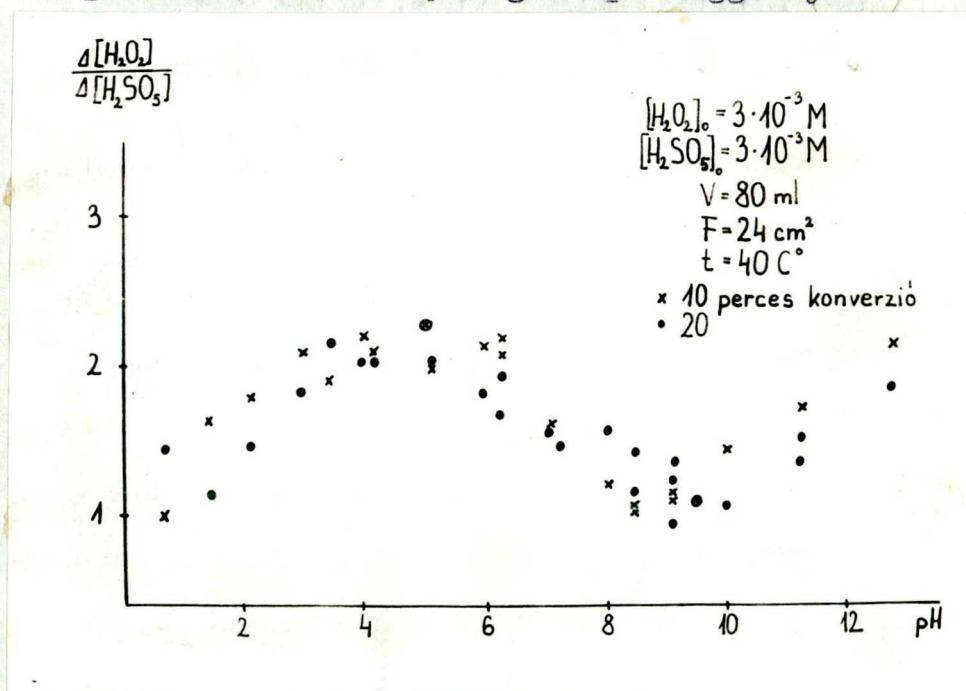
A 10 perces konverziók alapján kiszámítottuk a $\frac{\Delta[\text{H}_2\text{SO}_5]}{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}$ értékeket, és ábrázoltuk a pH-függvényében. A differenciahányadosok viszonya pH = 5-nél a legnagyobb, pH = 9-nél minimális (28. ábra).

9,2 pH-nál megvizsgáltuk a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav spontán bomlását. (29.-30. ábra). Megállapítható, hogy ezen pH értéknél a Caro-féle sav nagyobb sebességgel bomlik, mint a hidrogén-peroxid. Ha a két vegyület együttes bomlását vizsgáltuk azt tapasztaltuk, hogy kölcsönös reakciógyorsulás figyelhető meg. A sebességviszonyokat a X. táblázat mutatja.



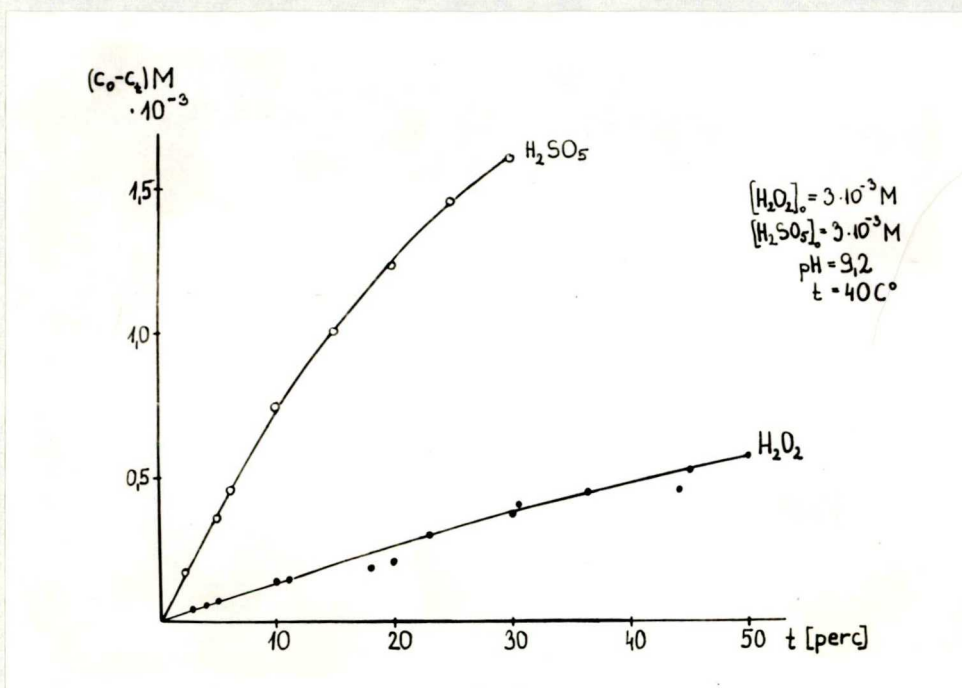
27. ábra

A 10' alatt elbomlott hidrogén-peroxid és peroxikénsav mennyisége a pH-függvényében.



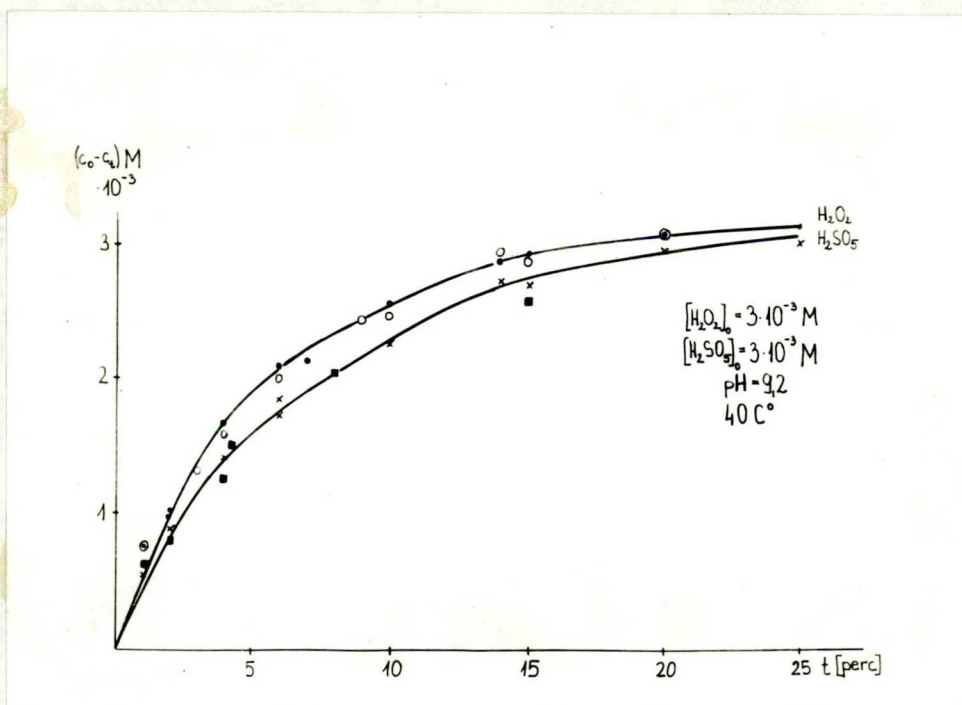
28. ábra

A 10 illetve 20 perc alatt elbomlott hidrogén-peroxid és peroxikénsav differencia hányadosa a pH-függvényében.



29. ábra

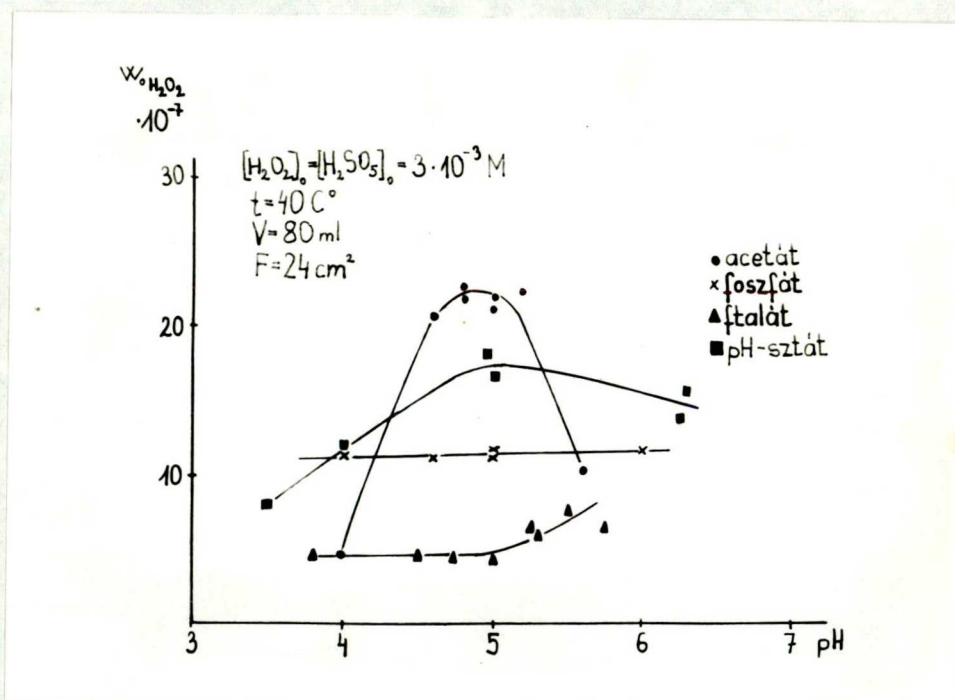
A hidrogén-peroxid, illetve a peroxikénsav spontán bomlása



30. ábra

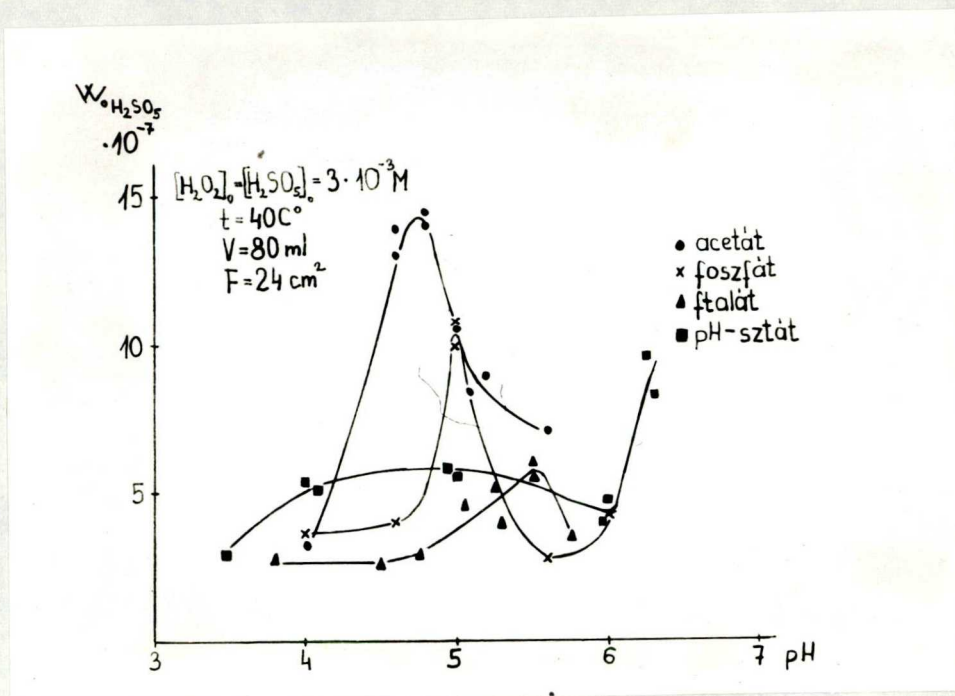
A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes bomlása

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav platina-felületen történő bomlásának pH-függésénél az elbomlott Caro-féle sav és a fogyott nátrium-hidroxid ekvivalensek viszonya 1,0. A pH-függés vizsgálatánál kisebb bomlásmaximum észlelhető $\text{pH} \sim 5$ -nél. Különböző pufferek jelenlétében megvizsgáltuk e jelenség alakulását (XI., XII., XIII., XIV; táblázat), illetve a pufferek specifikus hatását a peroxikénsav--hidrogén-peroxid platina-fém jelenlétében lejátszódó bomlására. A kezdeti bomlásebességeket a pH-függvényében mutatja a 31. és 32. ábra.



31. ábra

A hidrogén-peroxid bomlása különböző pufferekben.

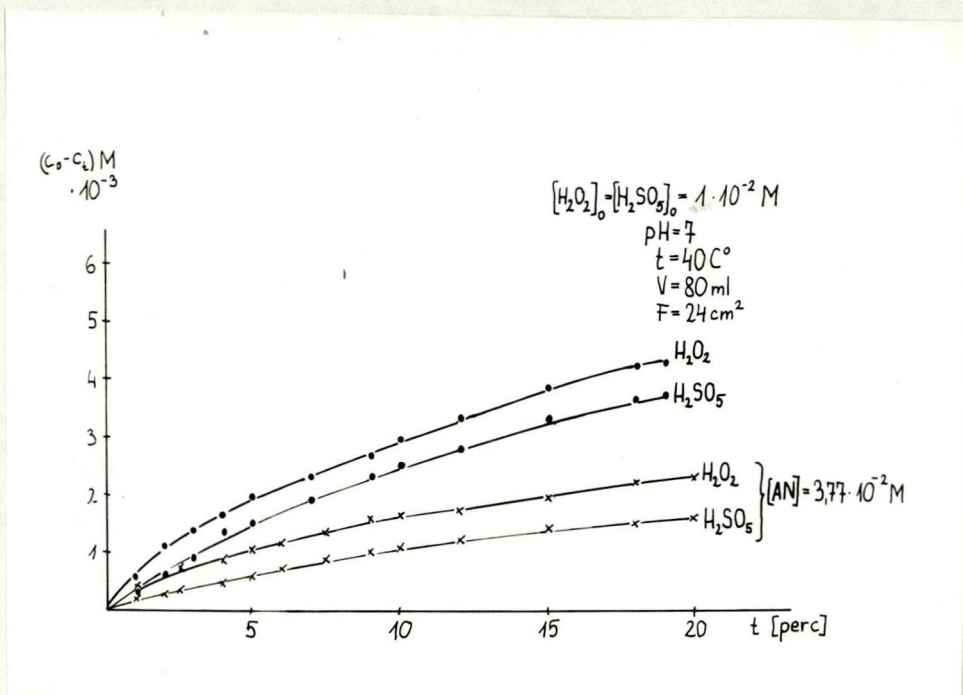


32. ábra

A peroxikénsav bomlása különböző pufferekben.

Reakciók akrilnitril jelenlétében

A Caro-féle savat és a hidrogén-peroxidot ekvimoláris mennyiségben tartalmazó reakcióelegy 0,2 M akrilnitrilt tartalmazott. A kísérleti eredményeket a 33. ábra mutatja. Megállapítható, hogy akrilnitril hatására mindkét komponens bomlásebbessége **csökken**, a csökkenés mértékét a XV. táblázat mutatja. A reakció során zavarossági méréseket is végeztünk. Összehasonlító oldatnak akrilnitrilt nem tartalmazó reakcióelegyet használtunk. 4 cm-es küvettában, 540 nm-nél mértük UNICAM SP 500-as spektrofotométeren az oldat fényelnyelését, amely 0,029-0,035-nek adódott.



33. ábra

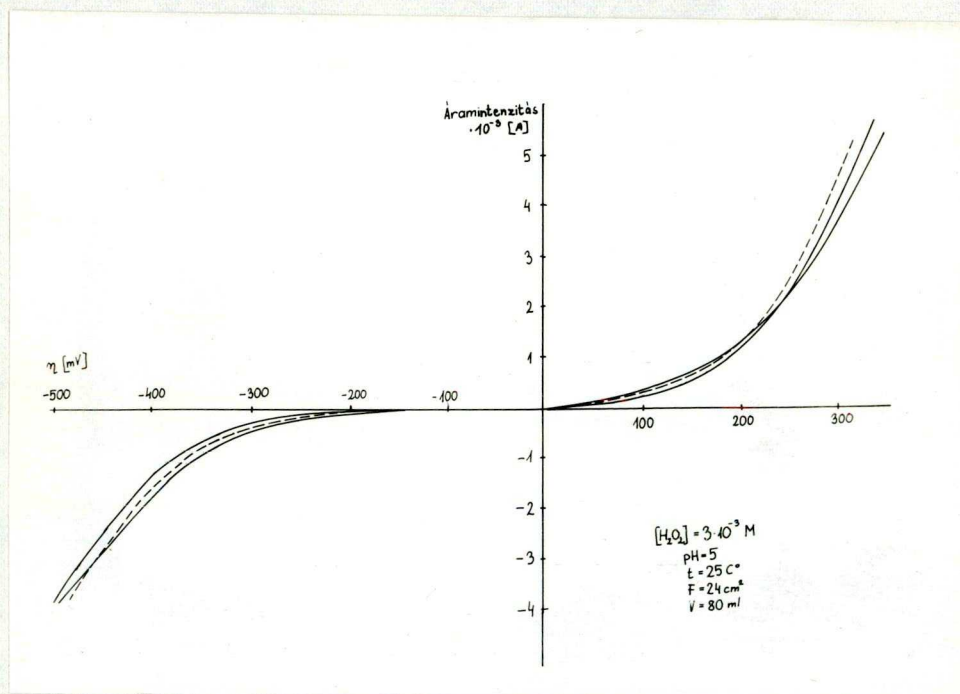
A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav együttes bomlása platina-fémén akrilnitril jelenlétében.

A platina-elektrod felületén a polimerizátumból bevonat keletkezett, mely csak lángban történő hevítéssel távolítható el a felületről.

Polarizációs mérések

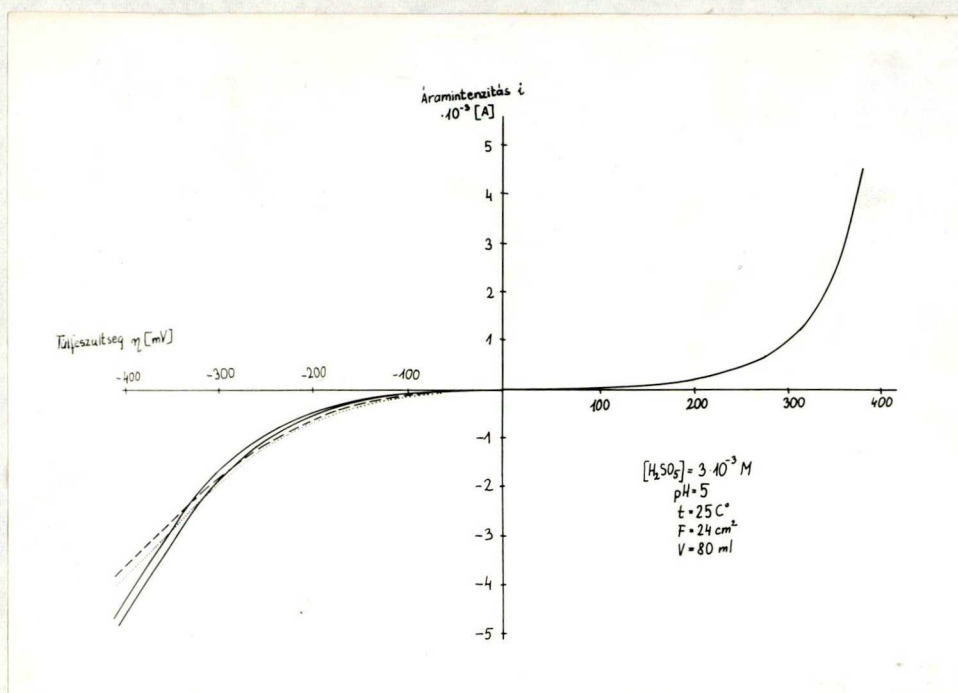
GERISCHER és GERISCHER [19] által megadott, a hidrogén-peroxidra történő polarizációs görbe reprodukcióját elkészítettük. Meghatároztuk az átlépési faktorok α és β értékeit, valamint a csereáramsűrűséget. Az eredményeket a XVI. táblázat tartalmazza.

Mivel GERISCHER [19] által megadott koncentrációtartományban a peroxikénsav és a hidrogén-peroxid reakció meglehetősen gyors, kisebb koncentrációk mellett is megvizsgáltuk a polarizációs görbék alakulását. A hidrogén-peroxid polarizációs görbéje a 34., a peroxikénsavé a 35., az együttes oldatban készült polarizációs görbe a 36. ábrán látható.



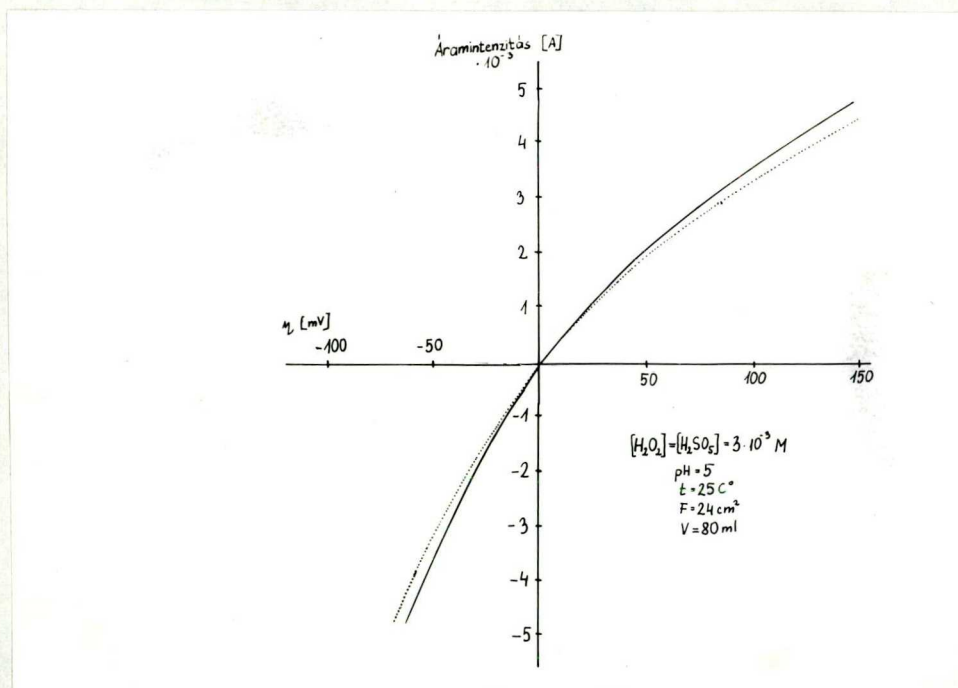
34. ábra

A hidrogén-peroxid polarizációs görbéje.



35. ábra

A peroxikénsav polarizációs görbéje.

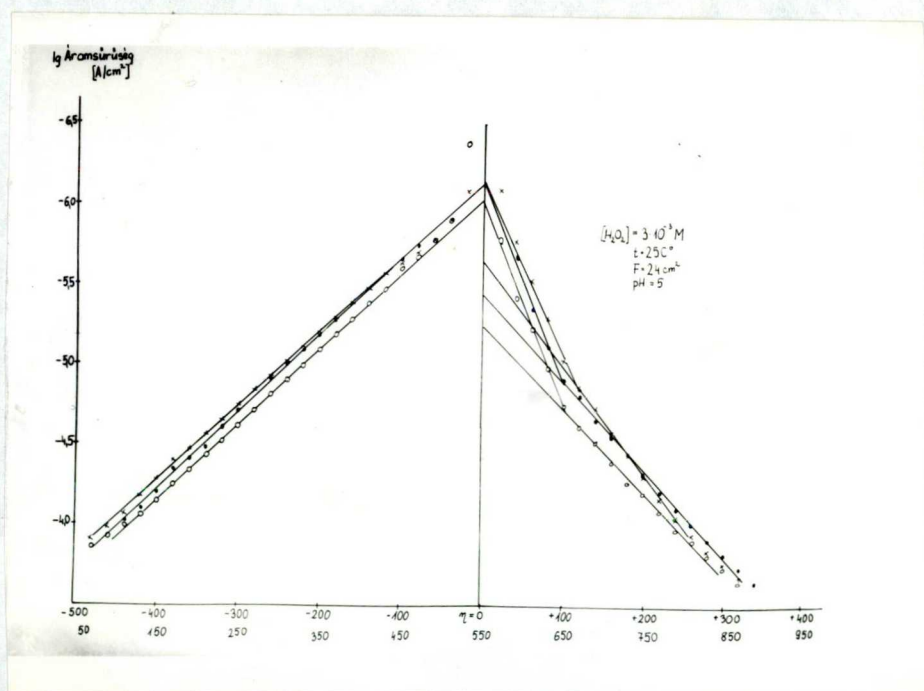


36. ábra

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav együttes polarizációs görbéje,

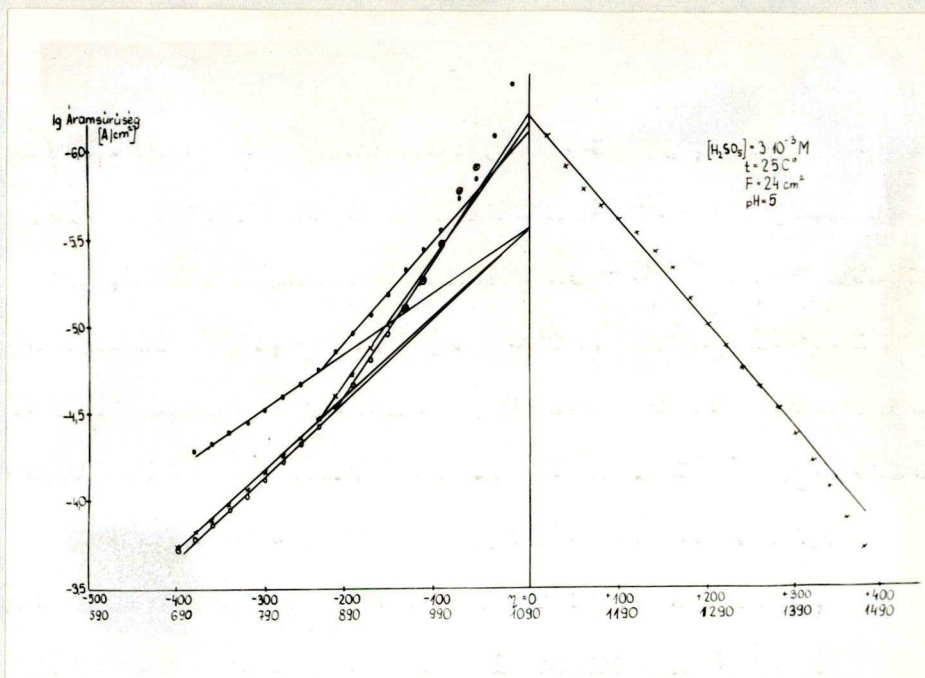
Meghatároztuk a csereáram nagyságát úgy, hogy az áram-intenzitás logaritmusát a tulfeszültség függvényében ábrázoltuk, és a lineáris szakaszokat $\eta = 0$ értékre extrapoláltuk (37., 38., 39. ábra). Kiszámítottuk α és β átlépési faktorok értékeit a reprodukciós méréseknél. Az eredményeket a XVI., XVII., XVIII. táblázat tartalmazza.

A fenti eredményekből megállapítható, hogy a hidrogén-peroxid esetében a katódos polarizációs görbe, és a katódos átlépési faktor (β) jól reprodukálható. A katódos áramsűrűségek logaritmusának $\eta = 0$ -ra extrapolálásával kapott csereáramsűrűség jól definiált. Bár az anódos polarizációs görbe meredekebb emelkedést mutat, az ennek segítségével kapott α , illetve csereáramsűrűség kevésbé reprodukálható.



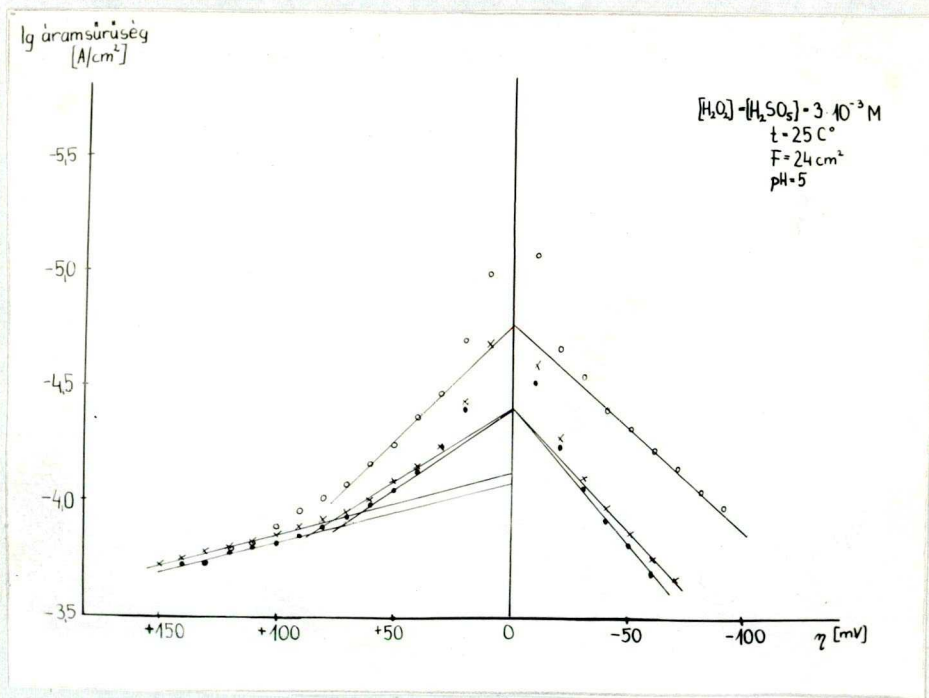
37. ábra

Az áramsűrűség logaritmusa a tulfeszültség függvényében. A normál hidrogén elektródra vonatkozó potenciál értékeit is feltüntettük.



38. ábra

Az áramsűrűség logaritmusa a túlfeszültség függvényében.



39. ábra

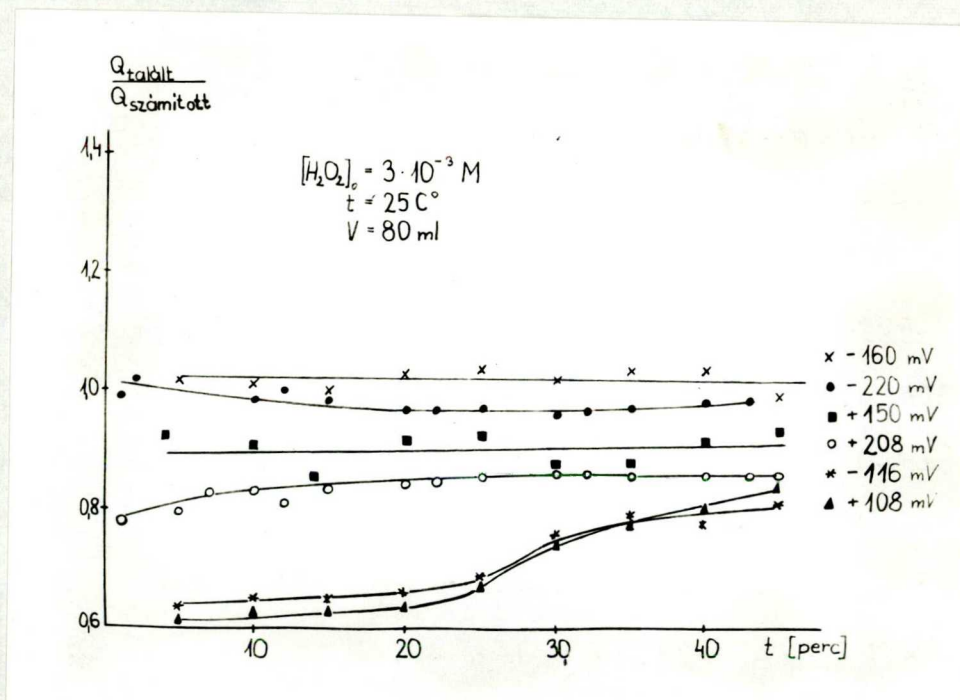
Az áramsűrűség logaritmusa a túlfeszültség függvényében.

Caro-féle sav esetében az anódos ág jól definiált, α és az anódos áramsűrűségek által meghatározott csereáramsűrűség egyértelműen meghatározható. A katódos polarizációs görbe kevésbé jól reprodukálható. A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav együttes jelenlétében azt tapasztaltuk, hogy a katódos ág, β és az ez alapján meghatározott csereáram jól definiált, míg az anódos polarizációs görbe, és α meghatározásánál bizonytalanság tapasztalható.

Kísérleteket végeztünk annak tisztázása érdekében, hogy a hidrogén-peroxid, a Caro-féle sav és a két komponens együttes bomlása hogyan változik, ha a reakció lejátszódása alatt a platina-elektrodot állandó katódos, illetve anódos potenciálon tartjuk. Az eredményeket a XIX., XX. és a XXI. táblázat tartalmazza. A hidrogén-peroxid esetében a nyugalmi potenciálhoz képest katódos potenciált sztátolva a 10, illetve a 20 perc alatt elbomlott anyag mennyisége csökken. Anódos polarizáció esetén bizonyos túlfeszültség után a bomlás sebessége a nyugalmi potenciál mellett észlelt sebességnél nagyobbak adódtak. A peroxikénsav vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy katódos polarizáció mellett a Caro-féle sav bomlássebessége az ($\eta = 0$)-hoz képest nő, és a növekedés mértéke annál nagyobb, minél nagyobb η . Anódos polarizáció hatására a bomlássebesség csökkenése tapasztalható. A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlásának együttes tanulmányozásánál megállapítottuk, hogy az adott idő alatt elbomlott össz-anyagmennyiség ($H_2O_2 + H_2SO_5$)

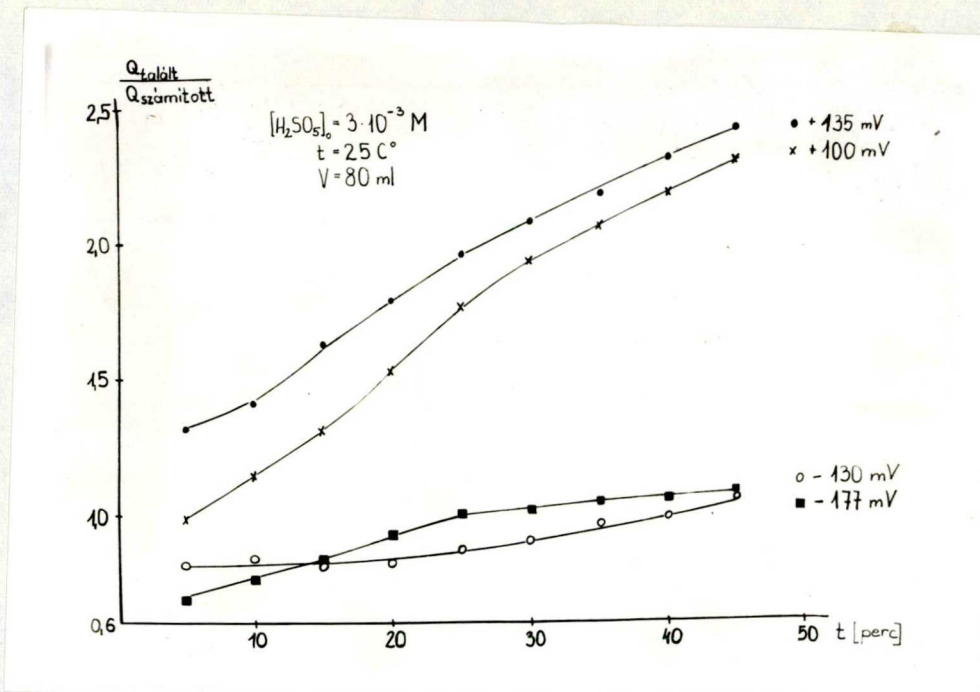
annál nagyobb, minél nagyobb anódos, illetve katódos potenciált alkalmaztunk. A hidrogén-peroxid bomláse sebessége mind anódos, mind katódos polarizáló feszültség hatására nő, az $\eta = 0$ állapothoz képest, míg a Caro-féle sav bomláse sebessége csak katódos polarizációnál nő, anódos polarizáló feszültség hatására csökken.

A konstans polarizáló feszültség mellett végzett méréseknél megvizsgáltuk, hogy alakul a rendszeren átfolyt töltésmennyiség ($Q_{\text{talált}}$) és a peroxivegyületek elbomlásához szükséges töltésmennyiség ($Q_{\text{számított}}$) aránya. Az eredményeket a 40., 41. és 42. ábrán tüntettük fel. A hidrogén-peroxid esetében 0,65-1,05 közötti $\frac{Q_{\text{talált}}}{Q_{\text{számított}}}$ értékek adódtak. Kis polarizáló feszültségeknél figyelhetők meg az 1-től jelentősen eltérő hányadosok.



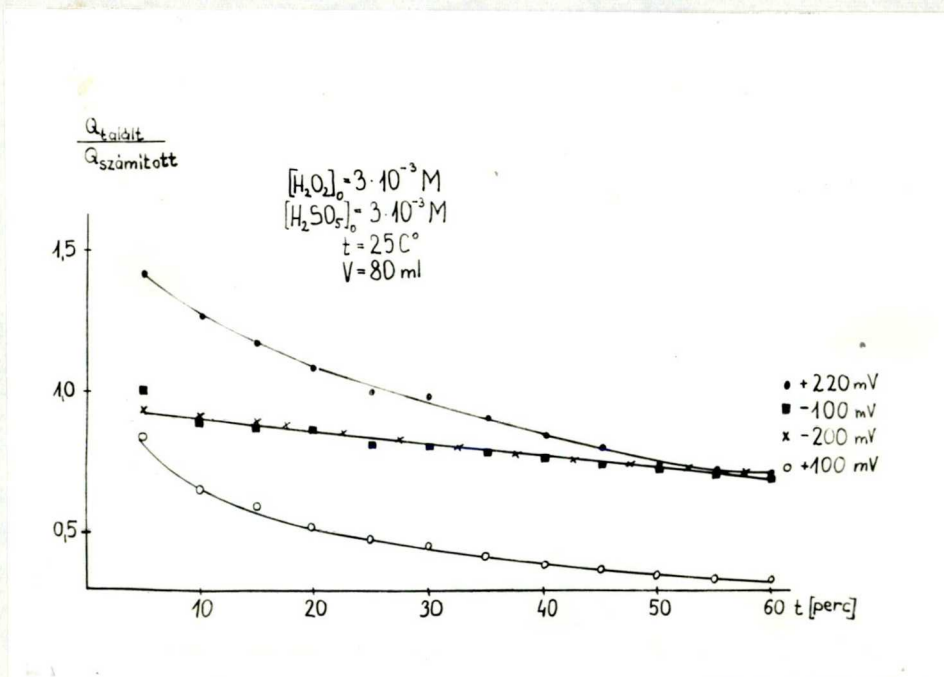
40. ábra

A hidrogén-peroxid konstans potenciálon lejátszódó bomlásánál adódó áramhasznosítási tényező változása az idő függvényében.



41. ábra

A peroxikénsav konstans potenciálon lejátszódó bomlásánál adódó áramhasznosítási tényező változása az idő függvényében.



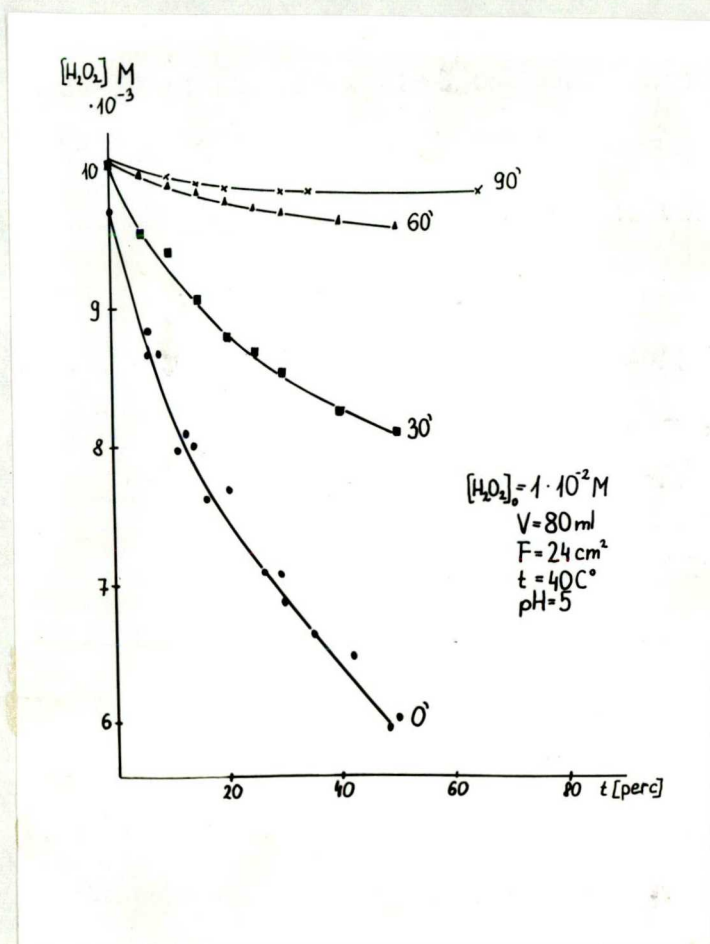
42. ábra

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav konstans potenciálon lejátszódó bomlásánál adódó áramhasznosítási tényező változása az idő függvényében.

Peroxikénsav vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy katódos polarizációnál 0,7-1,1 közötti a hányadosok értéke. Anódos polarizáció esetén 1,0-2,5-ig növekedett a $\frac{Q_{\text{talált}}}{Q_{\text{számított}}}$ hányados, a növekedés annál gyorsabb ütemű, minél nagyobb az anódos potenciál. A két peroxivegyület együttes vizsgálatánál katódos potenciáloknál 0,9-0,7 közötti, anódos polarizációnál 1,4-0,3 közötti $\frac{Q_{\text{talált}}}{Q_{\text{számított}}}$ értékek adódtak.

Méréseket végeztünk annak tisztázása érdekében, hogy a platina-elektrod állapotja hogyan befolyásolja a hidrogén-peroxid, a Caro-féle sav és azok együttes bomlását. A reakcióeleggyel azonos összetételű alapelektrolit oldatban kondicionáltuk az elektródot 10'-ig $\eta = 0$ mellett, és azután vettük fel a teljes polarizációs görbéket. A hidrogén-peroxid vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a 10 perces előkezelés a polarizációs görbe alakulását számottevően nem befolyásolta. Hasonló eredményre jutottunk a peroxikénsav bomlásának tanulmányozásánál.

További méréseknél $\eta = 0$ tulfeszültség mellett a salétromsavas hidrogén-peroxid oldatban való kezelés után a reakcióeleggyel azonos összetételű, peroxi-vegyületet is tartalmazó oldatban kondicionáltuk az elektródot. A hidrogén-peroxid bomlásának vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy minél hosszabb ideig tartott a platina-elektrod előkezelése, annál jobban lecsökkent a bomlás sebessége (pH = 5). A bomlássebesség 90 perces előkezelés (3x30 perc) után az eredetinek kb. 3-5 %-ára csökkent (43. ábra).

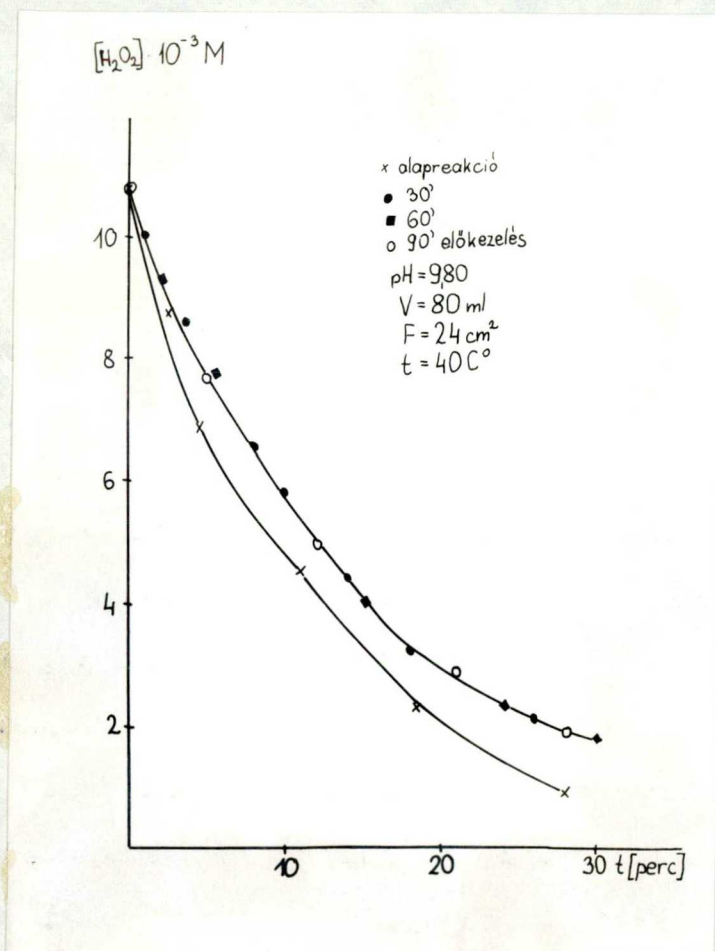


43. ábra

A hidrogén-peroxid bomlása különböző ideig kondicionált platina-elektrodon 5-ös pH-nál.

A peroxikénsav tanulmányozásánál azt tapasztaltuk, hogy a bomlás sebességét a hosszantartó előkezelés sem változtatta meg, az eltérés a reprodukciós határokon belül maradt. Amikor a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav elegyét vizsgáltuk azt tapasztaltuk, hogy 90 perces előkezelés sem változtatta meg a reakció sebességét egyik komponensre nézve sem. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy a két peroxivegyület együttes vizsgálatánál a platina-elektrod állapota nem változott meg. Ezt bizonyítja az a kísérlet, melynek során a szokásos módon előkezelt platina-elektrodon lezajló hidrogén-peroxid bomlással összehasonlítottuk az előzetesen 3x30 percig hidrogén-peroxid és peroxikénsav

elegyét tartalmazó oldatban előkezelt platina-elektrodon végbemenő hidrogén-peroxid bomlást. A fenti méréseket 9,8 pH-nál is elvégeztük a hidrogén-peroxidra vonatkozóan (44. ábra). Megállapíthatjuk, hogy az alapreakcióhoz képest a hidrogén-peroxid oldatban előkezelt platina-elektrodon lejátszódó bomlás sebessége csökken, azonban már 30 perces előkezeléssel elértük a sebességcsökkenés határértékét.



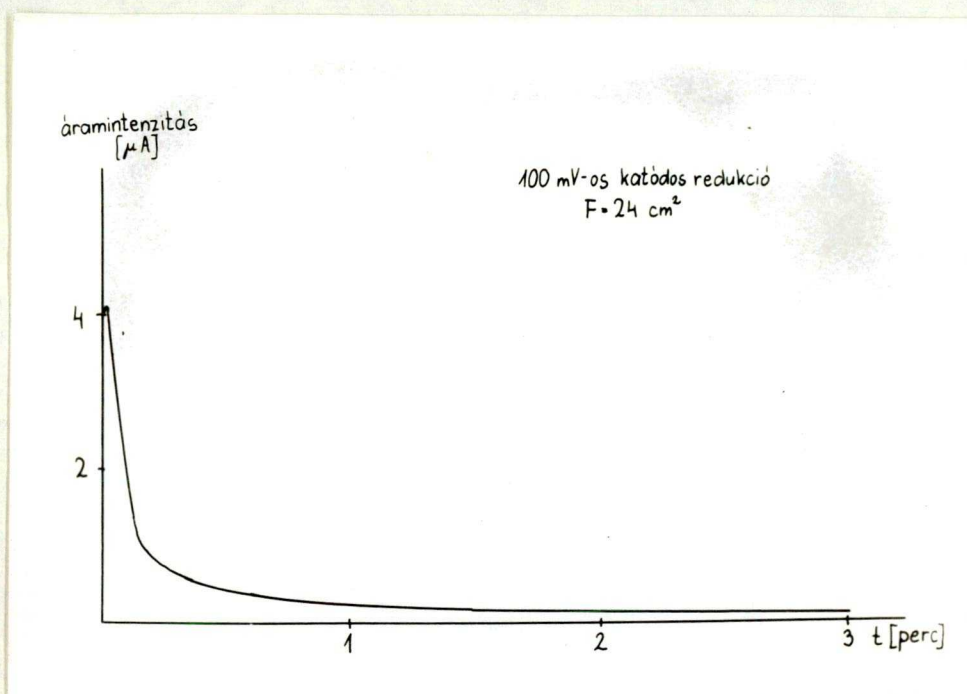
44. ábra

A hidrogén-peroxid bomlása különböző ideig kondicionált platina-elektrodon 9,2 pH-nál.

A platina-elektrod százalékos platina-oxiddal való boritottságának tanulmányozására a következő méréseket végeztük. A szokásos módon (salétromsav és hidrogén-peroxid elegyében) előkezelt platina-elektrodot kalomel elektrodhoz



képest -100 mV-os katódos redukcióval polároztuk, s közben felvettük az áramintenzitás időbeli változását feltüntető görbét, melynek az integrálásával az áthaladt töltésmennyiséget, abból pedig a felületen kialakult platina-oxid mennyiségét számítottuk ki. A %-os boritottság platina-oxidra nézve $0,3$ -nak adódott. Azonos eredményt kaptunk, amikor az alapelektrolit oldatot (acetát + nátrium-szulfát + víz) nitrogén gázzal oxigén-mentesítettük (45. ábra).

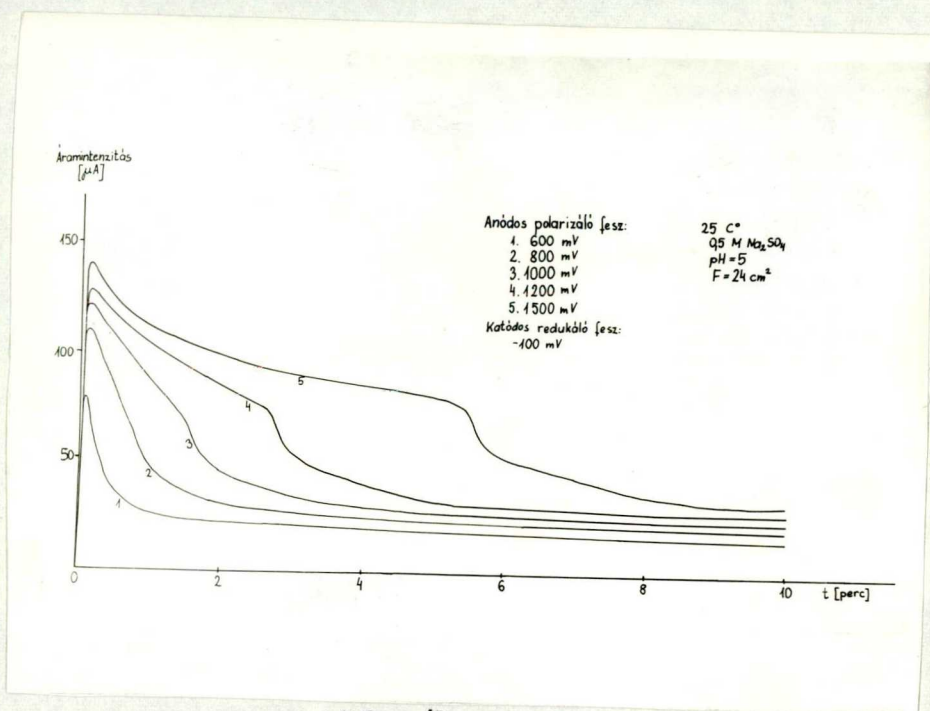


45. ábra

A platina-elektród felületén kialakult platina-oxid katódos redukciója salétromsavas hidrogén-peroxid oldatban való áztatás után.

Ezután az előkezelt platina-elektródra különböző nagyságu anódos polarizáció feszültséget adtunk 4 percig, majd a keletkezett oxidokat katódos polarizációval leredukáltuk.

A redukció alatt követtük az áramintenzitás időbeli változását (46. ábra), amelyből a platina-felület %-os oxiddal való boritottságát számítottuk ki (XXII. táblázat).



46. ábra

Különböző anódos polarizáció hatására keletkező platina-oxid katódos redukciója.

Számottevő felületi platina-oxid képződés 840 mV-tól figyelhető meg. 1040 mV-tól az áramintenzitás-idő görbék alapján megállapítható, hogy a felületen két, összetételben különböző platina-oxid alakul ki (PtO , PtO_2) amelyek redukciója két lépésben történik.

A kísérleti eredmények összefoglalásaként megállapíthatjuk, hogy pH = 5-nél a hidrogén-peroxid platina-fém jelenlétében első rend szerint bomlik, a Caro-féle sav bomlásának sebessége csak mintegy huszad része a hidrogén-peroxid sebességének. A bomlás peroxikénsavra nézve 3/2-ed rendű. Az említett anyagok ekvimoláris elegyeiben kölcsönös reakciógyorsulás tapasztalható. Caro-féle sav jelenlétében a hidrogén-peroxid bomlásának sebessége másfélszeresre nő, ezzel szemben a peroxi-kénsav bomlássebességét a hidrogén-peroxid 15-25-szörösre növeli. Ha a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes bomlását vizsgáltuk azt tapasztaltuk, hogy mindkét komponensre vonatkozóan a rend 1.

9,2 pH-nál a peroxikénsav kb. 3-szor nagyobb sebességgel bomlik, mint a hidrogén-peroxid. A két komponens együttes vizsgálatánál mindkét anyag bomlássebessége növekedett, és a Caro-féle sav kb. 1,2-1,3-szor bomlik gyorsabban, mint a hidrogén-peroxid. Platina-fém jelenlétében a hidrogén-peroxid kb. 2-szer bomlik gyorsabban, mint a peroxikénsav. Ha a két vegyület együttes bomlását vizsgáltuk azt tapasztaltuk, hogy a hidrogén-peroxid eltűnésének sebessége kb. 1,5-szer nagyobb. Ugy találtuk, hogy a bomlás sebessége a katalizátor felületnek a térfogathoz való arányától függ. Minél kisebb a térfogat-felület arány, annál nagyobb a partnerek bomlássebessége.

A partnerek koncentrációjának változtatásakor úgy találtuk, hogy a Caro-féle sav koncentrációjának növelése a hidrogén-peroxid eltűnésének sebességét csak kis mértékben növeli, ennél jóval nagyobb hatást gyakorol a hidrogén-peroxid koncentráció változása a peroxikénsav eltűnésének sebességére. Figyelemreméltó az a tapasztalat, hogy a hidrogén-peroxid koncentrációjának növelésével a Caro-féle sav, a peroxikénsav koncentrációjának növelésével a hidrogén-peroxid bomlássebessége nő, majd telítési értéket mutat.

A pH-függés vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy $\text{pH} \sim 5$ környezetében egy kisebb, 9,2 körül egy igen éles és 11 pH-nál egy újabb maximum található. A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav bomlásának pH-függése azonos lefutást mutat, s a hidrogén-peroxid bomlássebessége az egész pH-tartományban felülmúlja a peroxikénsav bomlássebességét. Kísérleteink során megállapítottuk, hogy 1 M Caro-féle sav elbomlásakor 1 ekvivalens kénsav keletkezik.

Akrilnitril hatására mindkét komponens bomlássebessége csökken, spektrofotometriás méréssel enyhe zavarosodás is kimutatható.

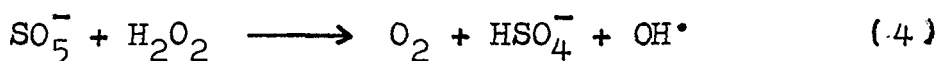
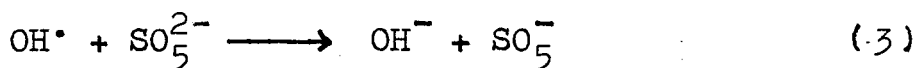
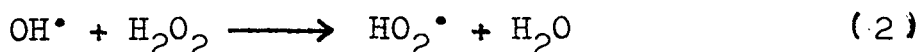
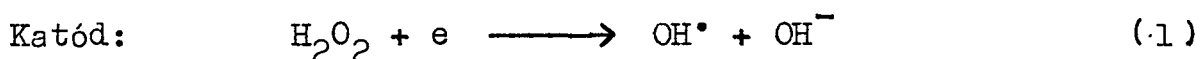
A polarizációs mérések alapján megállapítható, hogy a hidrogén-peroxid esetében az anódos, Caro-féle sav esetében a katódos, a két komponens együttesénél mind a katódos, mind az anódos polarizáció az elbomlott anyag összmenyiségét növeli $\eta = 0$ állapothoz képest. Az elbomlott peroxikénsav hidrogén-peroxid arány a polarizáló feszültség nagyságától és előjelétől függ. A platina-elektród aktivitása erősen le-

csökken, ha felületén hidrogén-peroxid bomlik. Ha peroxi-
kénsav vagy hidrogén-peroxid és Caro-sav együttes bomlása
játszódik le, a felület aktivitása nem változik meg. A
platina-elektrod felületén platina-oxid található. A fe-
lület oxiddal való borítottságát az elektrod előkezelése
befolyásolja.

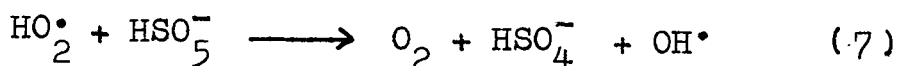
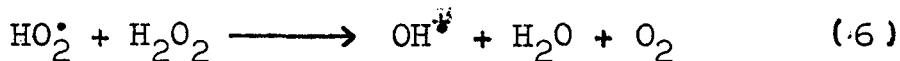
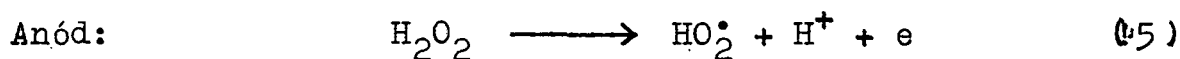
A kísérleti eredmények értékelése

Kísérleti eredményeink alapján megállapítható, hogy az irodalmi adatokkal megegyezően [19-29] a hidrogén-peroxid bomlásának sebessége platina-elektrodon arányos a hidrogén-peroxid koncentráció első hatványával. Az első rend akkor is megmarad, ha a hidrogén-peroxid mellett Caro-féle sav is van jelen a rendszerben. A peroxikénsav $3/2$ rend szerint bomlik platina-fém felületén. Hidrogén-peroxid mellett 1. rend adódott. A Caro-féle sav és a hidrogén-peroxid együttes bomlásának tanulmányozásakor azt tapasztaltuk, hogy platina-felületen a partner jelenlétében mindkét komponens bomlás-sebessége nő.

Ha a rendszerben hidrogén-peroxid van jelen, a lokális cellamechanizmus szerint [19] a katódos aktív helyeken $\text{OH}^\bullet$ gyökök keletkeznek, amelyek reakcióba léphetnek a jelenlévő hidrogén-peroxid és peroxikénsav molekulákkal.



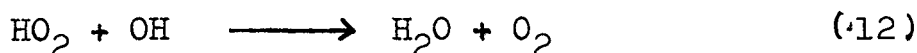
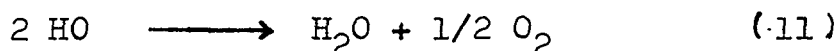
Az elektród anódos aktív helyein a hidrogén-peroxidból $\text{HO}_2^\bullet$ gyökök keletkeznek:



A hidrogén-peroxidból priméren keletkező gyökök vagy a fentiek szerinti reakció láncokat indítanak, vagy pedig a fázishatáron további elektrokémiai reakcióban átalakulnak:



A gyökök a következő rekombinációs lépésben vezetnek láncletöréshez:



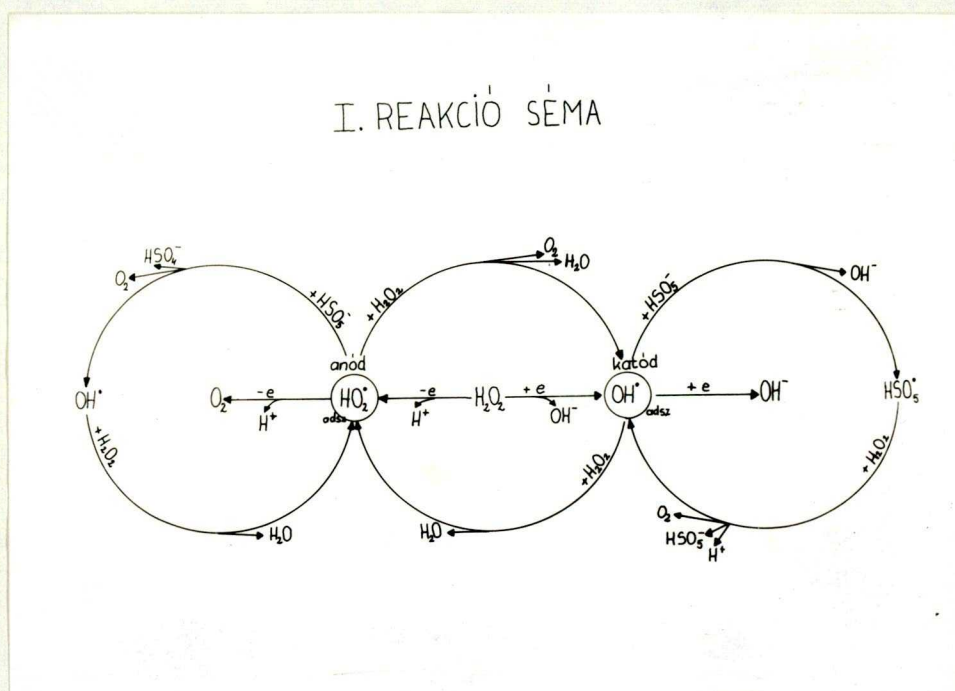
A párhuzamos reakció lépések vizsgálatánál meg kell állapítani, hogy $k_2 > k_3$ illetve $k_7 \gg k_6$. Ez utóbbi esetben a sebességben adódó kb. hat nagyságrend különbség miatt a (6) reakció elhanyagolható [30-32].

A fenti mechanizmusnak megfelelően mind a katódos, mind az anódos helyeken a peroxi-kénsav hatására olyan gyökök keletkeznek (3) (7) amelyek a hidrogén-peroxiddal könnyedén reagálnak, (2) (4). E reakciók módot adnak a bomlásnak reakció láncok révén történő lejátszódására is.

Ha konstans kezdeti peroxikénsav koncentráció mellett növeltük a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációját, azt tapasztaltuk, hogy egyrészt minél nagyobb a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációja, annál nagyobb a hidrogén-peroxid bomlás sebessége (14. ábra). Másrészt a hidrogén-peroxid koncentráció növelésével a peroxikénsav bomlássebessége egy határértékhez közeledik (12, 13. ábra). A hidrogén-peroxid

koncentrációjának növelésével kezdetben az elektrokémiai startlépések sebessége nő, s ez vezet mindkét komponens gyorsabb bomlásához. A hidrogén-peroxid koncentráció növelésével azonban módosulnak a viszonyok. Ekkor ugyanis a nagyobb mennyiségben jelenlévő hidrogén-peroxid nagyobb valószínűséggel reagál a lokális cellamechanizmus alapján priméren keletkező gyökökkel. Ezzel értelmezhető, hogy a peroxikénsav növelésével telítési értékhez közeledik. Kísérleteink során bizonyos határig növelhettük a hidrogén-peroxid koncentrációját azonos peroxikénsav koncentráció mellett. Ennek oka, hogy ha a két peroxivegyület koncentrációja nem összemérhető, az alkalmazott analízis nem megbízható. Feltételezéseink szerint a hidrogén-peroxid koncentrációját tovább növelve a Caro-féle sav bomlássebessége visszaesik. A hidrogén-peroxid eltűnésének sebessége a koncentráció növelésével a lánclépések jelentős hozzájárulása következtében növekszik. Ha a Caro-féle sav koncentrációját növeljük állandó kezdeti hidrogén-peroxid koncentráció mellett (15. ábra), ezzel megnövekszik a felületről induló reakcióláncok hozzájárulása a bomláshoz, ezen keresztül mindkét komponens bomlásának sebessége nő. Azonban kb. $3 \cdot 10^{-3}$ M peroxikénsav koncentrációnál a hidrogén-peroxid bomlássebessége telítési értéket vesz fel, és a Caro-féle sav kezdeti koncentrációjának további növelése nem vezet a hidrogén-peroxid bomlássebességének növeléséhez. E jelenség azzal értelmezhető, hogy az elektrokémiai startlépésben keletkező gyökök száma döntő mértékben a hidrogén-peroxid

koncentrációjától függ. Ha ez állandó, $3 \cdot 10^{-3}$ M kezdeti Caro-féle sav koncentrációtól kezdve a peroxikénsavból származó gyököknek, illetve a gyökök által indított, a Caro-féle sav bomlásához vezető reakció láncoknak nem lesz a hidrogén-peroxid szempontjából sebességmeghatározó szerepük. Az elmondottakat az I. reakció séma teszi szemléletessé.



I. reakcióséma

A keletkező gyökök tehát vagy elektrokémiai reakció, vagy reakcióláncok révén vezetnek az oxigén-gáz végtermékhez. A reakcióláncok főleg lugos oldatokban válnak jelentőssé.

A hidrogén-peroxid platina felületen lejátszódó bomlásának tanulmányozása során GERISCHER és GERISCHER [19] valamint FORKER [28] az $\text{OH}^\bullet$ és $\text{HO}_2^\bullet$ közti termékeket gyökfogó

ágensekkel nem tudták kimutatni. Az volt az elképzelésük, hogy az említett gyökök a felületen kötve maradnak. A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes bomlását megvizsgáltuk 0,2 M akrilnitril jelenlétében (33. ábra, XV. táblázat). Mindkét komponens bomlássebessége akrilnitril jelenlétében csökkent. A platina-elektrod felületén a polimér bevonatot képezett, mely a fém-felület peroxidbontó hatását erősen csökkentette. Reprodukciós méréseket a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlására vonatkozóan csak az elektrod lángban történő iztitása után tudtunk végezni. Nefelometriás méréssel az oldatban csak igen gyenge zavarosodást észleltünk. Ezen kísérleti eredmény a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav platina-felületen lejátszódó bomlása során a gyökök létezését alátámasztotta.

Megvizsgáltuk néhány konstans potenciál mellett az áramintenzitás időbeni változását miközben követtük a peroxivegyületek analitikai koncentrációját. Alátámasztottuk azt az elképzelésünket, miszerint nem csak elektrokémiai uton, hanem reakcióláncok révén is csökken a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav mennyisége. Erre utal az áramhasznosítási tényező ($\frac{Q_{\text{talált}}}{Q_{\text{számított}}}$) < 1 értéke (40, 41, 42. ábra).

A platina és egyéb fémfelületeken lejátszódó hidrogén-peroxid bomlási reakciókra vonatkozóan általánosan felírható a következő sebességi egyenlet [20, 21, 22, 25, 26, 28, 29]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} k c^n$$

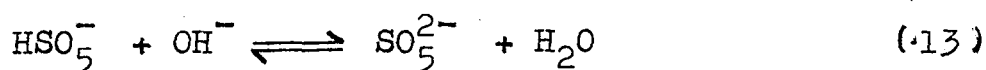
ahol F = a fém felülete, V = a reakció elegy térfogata. Kísérleti eredményeink alapján ($\eta = 0$) nyugalmi potenciál mellett a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlásának sebessége arányos a $\frac{F}{V}$ hányadossal. Ha megvizsgáljuk az elbomlott mólok számát különböző térfogatok esetében, megállapíthatjuk, hogy 10 perc alatt közel azonos anyagmennyiségek bomlottak el (XXIV. táblázat). Kisebb reakciótérfogatoknál ez nagyobb relatív sebességet eredményez. 80 ml-es térfogattól kezdve az elbomlott mólok száma növekedést mutat. Ennek oka, hogy a felületről induló, az oldat belsőjében lejátszódó reakcióláncok szerepe nagyobb térfogatok esetében fokozott mértékben érvényesül.

A peroxikénsav és a hidrogén-peroxid platina-felületen lejátszódó bomlása erős pH-függést mutat. Mivel a Caro-féle sav bomlássebességét a hidrogén-peroxid elektrokémiai reakciói szabják meg a lokális cellamechanizmus alapján, érthető, hogy a peroxikénsav bomlásának pH-függése analóg módon alakul a hidrogén-peroxid bomlásának pH-függésével. A másik oldalról viszont, mivel a Caro-féle sav bomlása során olyan gyökök keletkeznek, amelyek láncreakciók révén további hidrogén-peroxid molekulákkal reagálnak, a peroxikénsav bomlássebességének növekedésével a hidrogén-peroxid eltűnési sebessége is megnő.

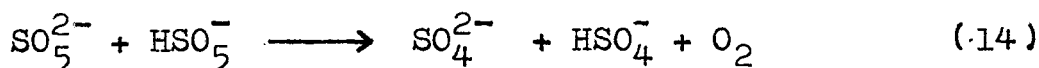
Kb. 6,5 pH-ig a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav platina-felületen lejátszódó együttes bomlásának sebességét a hidrogén-peroxid, illetve a hidrogén-peroxid bomlása során keletkező gyökök határozzák meg. Erre utal a pH = 5-nél ta-

pasztalt sebességviszonyok alakulása (II. táblázat). Hidrogén-peroxid jelenlétében a peroxikénsav kb. 15-25-ször bomlik gyorsabban. A hidrogén-peroxid eltűnési sebessége ugyanakkor Caro-féle sav jelenlétében csak másfélszer gyorsabb platina-fémen. A 9,2 pH-nál tapasztalt bomlás-maximumot a peroxikénsav savi tulajdonságaira vezethetjük vissza.

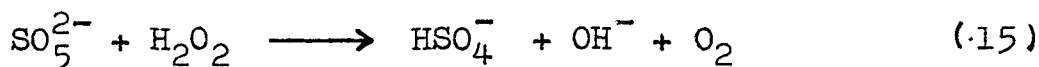
EDWARDS [33] szerint a Caro-féle savra nézve $pK = 9,4 \pm 0,1$



A rendűség meghatározásánál azt tapasztaltuk, hogy a hidrogén-peroxid és a peroxikénsav platina-felületen lejátszódó bomlásánál mindkét komponens bomlásebessége a koncentráció első hatványával arányos. A Caro-féle sav homogén bomlásának vizsgálatánál megállapították [34-36], hogy a nukleofil peroxi sav anion megtámadja a nem-disszociált peroxisav elektrofil centrumát:



Hidrogén-peroxid jelenlétében a

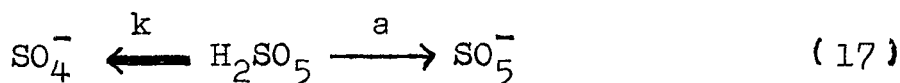
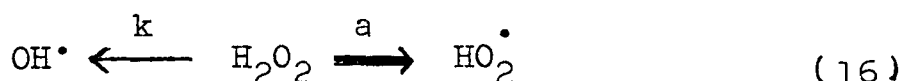


reakció szerint a két peroxivegyület 1:1 arányban tűnik el a rendszerből [36]. Kísérleti eredményeink szerint a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav platina-elektrodon lejátszódó bomlása során, a peroxivegyületek együttes bomlásánál kölcsönös reakciógyorsulás tapasztalható. A Caro-féle sav ön bomlása (14) háttérbe szorul a (15) reakcióval szemben,

$k_{14} < k_{15}$. A bomlási reakció kezdeti szakaszában $\text{pH} \sim 9$ környezetében a hidrogén-peroxid eltűnési sebessége közel egyenlő a peroxikénsav bomlási sebességével (26. ábra). A hidrogén-peroxid platina-felületen lejátszódó bomlásának sebessége a pH növelésével nő. Az erre vonatkozó irodalmi adatok azonban jelentős eltérést mutatnak. Többek között McKEE [20] $\text{pH} = 10,5$ -nél, FRICKE és munkatársai [32] $\text{pH} = 11,8$ -nél, FORKER [28] $\text{pH} = 12,1$ -nél észlelt maximális sebességet. Kísérleti eredményeink szerint a hidrogén-peroxid bomlásmechanizmusa platina-fém felületén $11,7$ pH -nál található. A Caro-féle sav bomlásebessége $9,2$ pH -nál mutat maximumot. Az említett hidrogénion koncentrációnál a peroxikénsav bomlásebessége felülmúlja a hidrogén-peroxid eltűnési sebességét. A két vegyület együttes vizsgálatánál mindkét anyag $9,2$ pH -nál bomlik maximális sebességgel. Caro-féle sav jelenlétében a hidrogén-peroxid bomlásebessége platina-felületen jelentős mértékben megnő, és a két peroxivegyület közel $1:1$ arányban bomlik (26. ábra). A $\text{pH} = 11,7$ -nél tapasztalt maximum (24-25. ábra) egybeesik a hidrogén-peroxid bomlásmaximumával. A peroxikénsav--hidrogén-peroxid arány növekedésével azonban e maximum csökken, majd eltűnik. Ennek oka, hogy a Caro-féle sav nagyobb relatív koncentráció értékeinél a hidrogén-peroxid sebességmeghatározó szerepe $11,7$ pH -nál fokozatosan háttérbe szorul. A pH -függéssel kapcsolatban meg kell említeni GOSSNER [47] eredményeit. A hidrogén-peroxid ezüst-felületen lejátszódó bomlásának tanulmányozása során azt tapasztalta, hogy $2,5$ - 8 pH között a bomlás sebessége

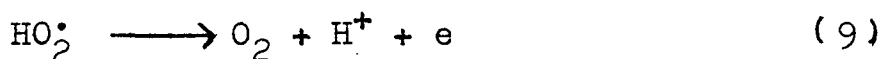
független a hidrogénion koncentrációtól. $\text{pH} > 8$ esetén nő a hidrogén-peroxid bomlássebessége. A sebességi egyenletet egy pH -tól függő és egy pH független tag összegeként írta fel. $\text{pH} < 8$ -nál a pH függő, $\text{pH} > 8$ esetén a pH független tag hanyagolható el. GOSSNER szerint [47] lúgos tartományban a HOO^- ionok szerepe jelentős a bomlás szempontjából.

A polarizációs mérések alapján megállapítottuk, hogy a Caro-féle sav bomlásakor a katódos, hidrogén-peroxid esetében az anódos polarizáció vezet nagyobb bomlássebességhez (34. 35. ábra).

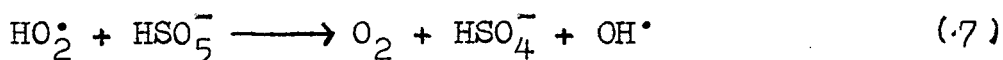


Ez azzal értelmezhető, hogy hidrogén-peroxid esetében az anódos, peroxikénsavnál a katódos elektrokémiai lépések kedvezményezettek. A két komponens együttes vizsgálatánál (36. ábra) jól látható, hogy a kölcsönös reakciógyorsulás következtében adott potenciálokon jóval nagyobb áramsűrűségek adódtak. Az áramsűrűség a tulfeszültség függvényében közel 45° -os hajlásszögű egyenest adott, mely eredmény arra utal, hogy a folyamat reverzibilis. A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav együttes vizsgálatánál nagy anódos polarizáció hatására a hidrogén-peroxid elektrokémiai bomlása felgyorsul, ugyanakkor a peroxikénsav bomlássebessége a nyugalmi potenciál mellett mért bomlássebessége

a nyugalmi potenciál mellett mért bomlássebességnél kisebb (XXI. táblázat). A nyugalmi potenciál mellett az anódos és katódos részfolyamatok egyaránt lejátszódnak a lokális cellamechanizmus szerint. Nagy anódos polarizáció hatására a katódos ut, mely a peroxikénsav elektrokémiai bomlása szempontjából kedvezményezett, teljesen lezárul. Ez vezet a Caro-féle sav kisebb mértékű bomlásához. A hidrogén-peroxidból az anódos oxidáció során keletkező HO_2 gyök könnyen reakcióba lép a peroxikénsavval. Mivel a Caro-féle sav bomlása nagy anódos polarizáció hatására visszaszorul, arra következtethetünk, hogy a HO_2 gyök döntően elektrokémiai úton reagál:



és ezért a

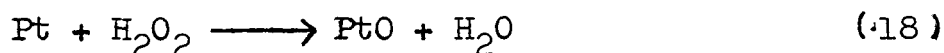


folyamat alárendelt szerepet játszik.

A Caro-féle sav anódos oxidációjának tanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy a peroxikénsav anódos bomlása mellett a víz is elektródreakcióba lép. Kezdetben a kis koncentrációban jelenlévő Caro-féle sav anódos bomlása játszódik le. A peroxikénsav koncentrációjának csökkenésével egyre inkább előtérbe kerül a víz anódos oxidációja. Erre utal az áramhasznosítási tényező $\frac{Q_{\text{talált}}}{Q_{\text{számított}}} > 1$ értéke (41. ábra). Hasonló eredményeket kapott LUNYONOK-BURMAKINA [37] a peroxikénsav anódos bomlásának tanulmányozása során.

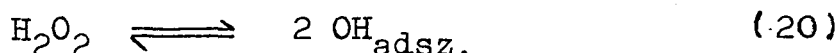
A platina-elektrod felületén kialakult platina-oxid szerepe nem eléggé tisztázott a hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav bomlása szempontjából. A hidrogén-peroxid platina-elektrodon lejátszódó bomlásának tanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy a platina-fém katalitikus aktivitása hidrogén-peroxid jelenlétében csökken (43. 44. ábra).

HABER-GRÜNBERG [22], HOARE [25, 26, 38], BIANCHI [29, 39, 40] vizsgálataik alapján arra következtettek, hogy a hidrogén-peroxid katalitikus bomlását a platina-felületen kialakult monomolekulás platina-oxid réteg idézi elő.

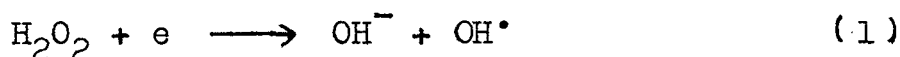


A platina-fémet minden reakció előtt salétromsavas hidrogén-peroxid oldatban áztattuk. Ezzel biztosítottuk a felületi platina-oxidok kialakulását. Feltehetően hidrogén-peroxid jelenlétében a $\text{PtO} \longrightarrow \text{Pt}$ redukciós folyamat nagyobb sebességgel játszódik le, mint a $\text{Pt} \longrightarrow \text{PtO}$ folyamat, s a reakció alatt a platina-felület oxiddal való boritottsága csökken. Oxidmentes platina-felületen a hidrogén-peroxid bomlása igen kis sebességgel játszódik le. Ezt bizonyítja, hogy katódos polarizáció mellett (áramsűrűség $\leq 10^{-4}$ amper/cm²) amikor a platina felülete gyakorlatilag oxid mentes, a hidrogén-peroxid bomlás sebessége a nyugalmi potenciál mellett mért értéknél kisebb (34. ábra) (XIX. táblázat). Eredményeinket

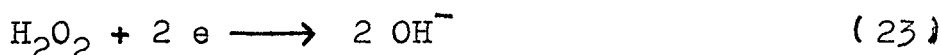
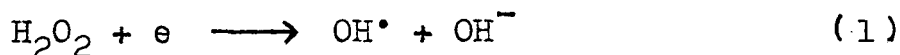
MÜLLER és NYEKRASZOV [41-43] vizsgálatai alátámasztják. Megállapították, hogy a platina-felületen levő kemiszorbeált oxigén a hidrogén-peroxid disszociatív kemiszorpciós egyensúlyának beállítását gyorsítja.



Kis negatív polarizáló potenciálok esetében a hidrogén-peroxid bomlássebessége $\leq$ a nyugalmi potenciál mellett észlelt sebességgel. Nagyobb polarizáló feszültségek hatására (34. ábra) a hidrogén-peroxid bomlássebessége jelentős mértékben meggyorsul. Ekkor a



elektrokémiai lépések vezetnek a hidrogén-peroxid bomlásához. WEISS [21] 10^{-2} - 10^{-3} amper/cm² nagyságú katódos áramsűrűségek esetén azt tapasztalta, hogy a hidrogén-peroxid bomlássebessége annál nagyobb, minél a katódos polarizáló potenciál. Az elektronkoncentráció növelésével a bomlás sebessége nő. Kimutatta, hogy a hidrogén-peroxid bomlása a



reakciók szerint játszódhat le. A potenciálgörbék alapján bebizonyította, hogy az (1) reakció kedvezményezett energetikai szempontból. A felületi platina-oxidok a (20) egyen-

suly beállítását segítik elő [41,-43]. A fentiek szerint platina-oxiddal borított elektródon a bomlás szempontjából a (20), katódosan polarizált, platina-oxid mentes elektródon az (1) reakció a sebességhatározó. Meg kell azonban említeni, hogy WEISS [21] nem észlelte a kis katódos polarizáló feszültségeknél tapasztalt sebességcsökkenést.

A peroxivegyületek anódos bomlása során BRODSZKIJ és LUNYONOK-BURMAKINA [44] hangsúlyozza, hogy savas oldatokban a platina-felületen kialakult oxidok, peroxidok a bomlási folyamatokat erősen meggyorsítják.

A Caro-féle sav, ill. a Caro-féle sav és a hidrogén-peroxid együttes bomlása során azt tapasztaltuk, hogy a platina-fém állapota, aktivitása a bomlási reakciók alatt nem változott. Peroxikénsav jelenlétében a felületi platina-oxid mennyisége nem csökkent még akkor sem, ha mellette hidrogén-peroxid is volt jelen. A platina-felület oxiddal való boritottságára a katódos redukció során nyert áramintenzitás-idő görbékből következtettünk (45., 46. ábra, XXIII. táblázat). A salétromsavas hidrogén-peroxid oldatban előkezelt platina boritottsága az 1 %-ot sem éri el. Anódos polarizáció hatására a boritottság nagymértékben nő. Platinázott platina-elektrodra vonatkozóan végzett boritottsági számításokat BURKE [45, 46]. A platinázott platina-elektrodon kialakult platina-oxidot hidrogéngázzal redukálta. Oxigénmentes oldatban 25 %-os boritottságot talált 100 mA/cm^2 anódos áram-sűrűség mellett.

A stöchiometria kérdésénél igen lényeges a vizsgálati paraméterek értéke. Különböző pH értékeknél a 10, illetve 20 perc alatt elbomlott hidrogén-peroxid és peroxikénsav mennyiségek alapján számított differenciahányados

$$1 < \frac{H_2O_2}{H_2SO_5} < 2 \quad (28. \text{ ábra}). \text{ A kezdeti sebességek } (W_0) \text{ vi-}$$

szonya alapján pH = 5-nél $H_2O_2:H_2SO_5 \approx 1,5:1$, 9,2 pH-nál $H_2O_2:H_2SO_5 \approx 1:1$. Ha az egész reakció alatt megvizsgáljuk a sebességviszonyokat, pH = 5-nél $H_2O_2:H_2SO_5 \approx 1,5:1$, pH = 9,2-nél $H_2O_2:H_2SO_5 \approx 1,5:1$. A polarizáló feszültség nagysága és előjele nagymértékben befolyásolja a bomlássebességek alakulását. pH = 5-nél különböző polarizáló feszültségek mellett a következő arányokat állapítottuk meg a 20 perces konverziók alapján.

$\eta = 0$	$H_2O_2 : H_2SO_5 = 2,1 : 1$
$\eta = 200 \text{ mV}$	$H_2O_2 : H_2SO_5 = 5,1 : 1$
$\eta = 100 \text{ mV}$	$H_2O_2 : H_2SO_5 = 4,1 : 1$
$\eta = -100 \text{ mV}$	$H_2O_2 : H_2SO_5 = 1,1 : 1$
$\eta = -200 \text{ mV}$	$H_2O_2 : H_2SO_5 = 1,0 : 1$

E jelenségek úgy értelmezhetők, hogy a hidrogénion koncentráció, a polarizáló feszültség, a koncentráció arányok, megváltozásakor módosul az elektród felületén és az oldat belsőjében lejátszódó reakciók sebessége és ezen reakciók egymáshoz viszonyított aránya. Ennek következtében az elbomlott peroxikénsav és hidrogén-peroxid arány megváltozik.

Összefoglalás

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav reakciójának tanulmányozása során megállapítottuk, hogy mindkét vegyület platina-fémen első rend szerint bomlik. 9,2 pH-nál észleltünk maximális bomlássebességet. A peroxivegyületek bomlásának sebessége arányos a felület-térfogat aránnyal. A reakció sebességét erősen befolyásolja a partnerek koncentráció aránya, a platina-elektrod előkezelése és az alkalmazott polarizáló feszültség nagysága és előjele.

IRODALOM

- [1] SCHNEIDER, J., CSÁNYI, L.J.: Acta Chim.Hung. 46, 181 (1965).
- [2] SCHNEIDER, J.: Egyetemi doktori értekezés, Szeged (1968).
- [3] CSÁNYI, L.J.: Acta Chim.Hung. 14, 275 (1958).
- [4] VASKELIS, A.: Lietuvos TSR Mokslu Akad. 41, (1964).
- [5] PROKOPCIKAS, A., VASKELIS, A.: Khim.Perekis.Scedin Akad. Nauk SSSR. Obs.i Neorg.Khim. 150 (1963).
- [6] KHOMUTOV, N.E., TORPTSEVA, N.T.: Zh.Vses.Khim.Obschest. 13, 349 (1968).
- [7] KOTKOWSKI, S., LASSOCINSKA, A.: Roczniki Chem. 40, 1417 (1966).
- [8] VASKELIS, A., BUTKEVICIUS, J.: Lietuvos TSR Mokslu, Akad.Darkai 29, (1964).
- [9] SMITH, R.H., WILSON, S.: Aust.J.Chem. 19, 1357 (1966).
- [10] SCHARF, K., LEE, R.M.: Radiation Research 16, 115 (1962).
- [11] BOYLE, J.W., MAHLMAN, H.A.: Radiat.Research 16, 416 (1962).
- [12] GUREVICH, A.M., OSICHEVA, N.P.: Radiochimica 10, (2) 202 (1968).
- [13] NIKOLSKI, B.P., KOLYEKER, V.B.: Radiochim. 12, 89 (1970).
- [14] TOMAZSC, B., BRANICA, M.: C.C.A. 38, 249 (1966).
- [15] URISHNA, N.S.: J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 379 (1961).
- [16] GAYER, K., THOUPSON, L.C.: Journal of Chem. 36, 1649 (1958).
- [17] KRISNA-PRASAD, N.S., ABUBACKER, K.M.: J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 2391 (1965).
- [18] JERE, G.V., GUPTA, G.D.: J.Inorg.Chem. 30, 537 (1970).
- [19] GERISCHER, R., GERISCHER, H.: Z.Phys.Chem. N.F. 6, 178 (1956).
- [20] MCKEE, D.W.: J.Catalysis 14, (1969).

- [21] WEISS, P.: Trans.Faraday Soc. 31, 1547 (1935).
- [22] HABER, F., GRÜNBERG, S.: Z.Anorg.Angew.Chem. 18, 37, (1898).
- [23] HABER, F.: Z.Elektrochem. 7, 44 (1901).
- [24] HABER, F.: Z.Phys.Chem. 34, 943 (1900).
- [25] HOARE, J.P.: J.Electrochem. Soc. 109, 858 (1962).
- [26] HOARE, J.P.: Nature 204, 71 (1964).
- [27] HICLING, A., WILSON, W.H.: J.Electrochem.Soc. 98, 425 (1951).
- [28] FORKER, W.: Z.Phys.Chem. 205, 351 (1956).
- [29] BIANCHI, G., MAZZA, F., MUSSINI, T.: Electrochimica Acta 7, 457 (1962).
- [30] BENON, H.J., BIELSKI, HAROLD, A., SCHWARZ, F.: J.Phys.Chem. 72, 3826 (1968).
- [31] CZAPSKI, G., BIELSKI, B.H.I.: J.Phys.Chem. 67, 2180 (1963).
- [32] SEHESTED, K., RASMUSSEN, O.L., FRICKE, H.: J.Phys.Chem. 72, 626 (1968).
- [33] BALL, D.L., EDWARDS, J.O.: J.Am.Chem.Soc. 78, 1125 (1956).
- [34] GOODMAN, D., ROBSON, W.H.: J.Chem.Soc. 5, 2871 (1963).
- [35] KONBECK, E., HAGGETT, M.L., BATTAGLIA, C.J., IBNE-RASA, K.M., EDWARDS, J.O.: J.Am.Chem.Soc. 85, 2263 (1963).
- [36] LUNYONOK-BURMAKINA, V.A.: Zs.Neorg.Khim. 13, 3273 (1967).
- [37] LUNYONOK-BURMAKINA, V.A.: a JATE Szervetlen Kémiai Intézetében elhangzott előadása (1970).
- [38] HOARE, J.P.: J.Electrochem.Soc. 110, 1019 (1963).
- [39] BIANCHI, G., MUSSINI, T.: Electrochim.Acta 10, 445 (1965).
- [40] BIANCHI, G., MAZZA, F., MUSSINI, T.: Electrochim.Acta 11, 1509 (1966).
- [41] MÜLLER, L.; NYEKRASOK, L.N.: Dokl.Akad.Nauk SSSR 157, 416 (1964).

- [42] MÜLLER, L., NYEKRASOV, L.N.: J.Electroanal.Chem. 9, 282 (1965).
- [43] MÜLLER, L.: Electroanal.Chem. 14, 193 (1967).
- [44] BRODSKIJ, A.I., LUNYONOK-BURMAKINA, V.A.: Dokladi 151, 1358 (1963).
- [45] BURKE, L.D., MOYNIHAN, A.: Trans.Faraday Soc. 57, 588 (1971).
- [46] BURKE, L.D., MOYNIHAN, A.: Electrochim.Acta 15, 1437 (1970).
- [47] GOSSNER, K., HEIDRICH, H., KÖRNER, D., Z.Phys.Chem. NF 68, S 293 (1969).

I. táblázat

A jód extinkciós koefficiensének változása a
jodidion koncentrációval

$[I^-]$ M	E	ϵ
0,02	0,580	33957
0,01	0,583	34133
0,004	0,304	17798
0,002	0,158	9250
0,0004	0,083	4859
0,0001	0,045	2634

II. táblázat

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlása platina-fémen 5-ös pH-n.

	H ₂ O ₂ bomlás H ₂ SO ₅ mellett			H ₂ O ₂ bomlás			H ₂ SO ₅ bomlás H ₂ O ₂ mellett			H ₂ SO ₅ bomlás		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Idő (perc)	[H ₂ O ₂]	H ₂ O ₂ konverz.	d[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]	H ₂ O ₂ konverz.	d[H ₂ O ₂]	[H ₂ SO ₅]	H ₂ SO ₅ konverz.	d[H ₂ SO ₅]	[H ₂ SO ₅]	H ₂ SO ₅ konverz.	d[H ₂ SO ₅]
0	2,901	0,000	0,520	2,910	0,000	0,350	2,880	0,000	0,290	2,910	0,000	0,030
5	2,380	0,520	0,400	2,560	0,350	0,295	2,590	0,290	0,200	2,880	0,030	0,017
10	1,980	0,920	0,320	2,265	0,645	0,195	2,390	0,490	0,220	2,863	0,047	0,016
15	1,660	1,240	0,280	2,070	0,840	0,180	2,170	0,710	0,195	2,847	0,063	0,005
20	1,380	1,520	0,255	1,890	1,020	0,140	1,975	0,905	0,175	2,842	0,068	0,007
25	1,125	1,775	0,195	1,750	1,160	0,110	1,800	1,080	0,150	2,835	0,075	0,005
30	0,930	1,970	0,150	1,640	1,270	0,090	1,650	1,230	0,110	2,830	0,080	0,005
35	0,780	2,120	0,120	1,550	1,360	0,080	1,540	1,340	0,090	2,825	0,085	0,003
40	0,660	2,240	0,110	1,470	1,440	0,085	1,450	1,430	0,070	2,822	0,088	0,004
45	0,550	2,350	0,090	1,385	1,525	0,075	1,380	1,500	0,060	2,816	0,094	0,001
50	0,460	2,440		1,310	1,600		1,320	1,560		2,815	0,095	

Idő (perc)	6/12	5/11	3/6	9/12	8/11	3/9	2/8	2/5
0	11,7	11,7	1,48	9,2	9,2	1,79	1,79	1,48
5	17,4	13,7	1,36	11,8	10,4	2,00	1,88	1,43
10	12,2	13,3	1,64	13,7	11,3	1,45	1,75	1,48
15	36,0	15,0	1,55	39,0	13,3	1,44	1,69	1,49
20	20,0	15,5	1,82	25,0	14,5	1,46	1,64	1,53
25	22,0	15,9	1,78	30,0	15,4	1,30	1,60	1,55
30	18,0	16,0	1,67	22,0	15,8	1,36	1,58	1,56
35	27,0	16,3	1,50	33,0	16,6	1,20	1,57	1,56
40	21,2	16,2	1,29	17,5	16,0	1,57	1,57	1,54
45	75,0	16,7	1,20	60,0	16,5	1,50	1,56	1,53

Minden koncentrációérték 10⁻³-mal szorzandó.

III. táblázat

A hidrogén-peroxid bomlása platina-fémen

$[H_2O_2]_0$ M	W_0	$\lg W_0$	$\lg C_0$
1,26	$4,500 \cdot 10^{-4}$	- 3,34679	0,05154
$3,448 \cdot 10^{-1}$	$2,247 \cdot 10^{-4}$	- 3,64840	- 0,46243
$5,291 \cdot 10^{-1}$	$3,185 \cdot 10^{-4}$	- 3,49689	- 0,27646
$1,063 \cdot 10^{-1}$	$4,783 \cdot 10^{-5}$	- 4,32033	- 0,97347
$4,600 \cdot 10^{-2}$	$1,758 \cdot 10^{-5}$	- 4,75498	- 1,33724
$9,725 \cdot 10^{-3}$	$9,275 \cdot 10^{-6}$	- 5,03269	- 2,01211
$5,425 \cdot 10^{-3}$	$4,650 \cdot 10^{-6}$	- 5,33255	- 2,26560
$4,950 \cdot 10^{-4}$	$1,067 \cdot 10^{-6}$	- 5,97184	- 3,30539

IV. táblázat

A peroxikénsav bomlása platina-fémen

$[H_2O_2]_0$ M	W_0	$\lg W_0$	$\lg C_0$
$1,60 \cdot 10^{-2}$	$3,917 \cdot 10^{-6}$	- 5,4070	- 1,9355
$4,970 \cdot 10^{-3}$	$1,417 \cdot 10^{-7}$	- 6,8487	- 2,9036
$7,990 \cdot 10^{-4}$	$5,167 \cdot 10^{-8}$	- 7,2865	- 3,0975
$2,966 \cdot 10^{-4}$	$2,188 \cdot 10^{-8}$	- 7,6660	- 3,5278
$8,250 \cdot 10^{-5}$	$2,470 \cdot 10^{-9}$	- 8,6073	- 4,0835

V. táblázat

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav együttes bomlása
platina-fém jelenlétében

$[H_2O_2]_0$ M	$[H_2SO_5]_0$ M	k $sec^{-1}mól^{-1} lit.$	$tg \alpha$
$7,50 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,319 \cdot 10^{-1}$	1,95
$6,07 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,343 \cdot 10^{-1}$	1,92
$5,70 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,343 \cdot 10^{-1}$	1,92
$4,42 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,574 \cdot 10^{-1}$	1,97
$3,50 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$2,249 \cdot 10^{-1}$	1,95
$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$7,448 \cdot 10^{-2}$	2,02

VI. táblázat

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav együttes bomlása
platina-fém jelenlétében

$[H_2O_2]_0$ M	$lg W_0$	$lg C_0$	$[H_2SO_5]_0$ M
$1,082 \cdot 10^{-2}$	-4,8729	-1,9658	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$5,720 \cdot 10^{-3}$	-5,4398	-2,2425	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$2,880 \cdot 10^{-3}$	-5,6920	-2,5406	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$1,735 \cdot 10^{-3}$	-5,9799	-2,7607	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$1,390 \cdot 10^{-3}$	-5,9834	-2,8570	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$1,000 \cdot 10^{-3}$	-6,1005	-3,0000	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$8,000 \cdot 10^{-4}$	-6,1910	-3,0969	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$6,000 \cdot 10^{-4}$	-6,3010	-3,2219	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$4,200 \cdot 10^{-4}$	-6,4377	-3,3768	$1,00 \cdot 10^{-2}$

VII. táblázat

A térfogat-felület arány hatása a Caro-féle sav--hidrogén-peroxid reakcióra
platina-fém jelenlétében (40 C°)

V [cm ³]	$\frac{V}{F}$ [cm]	H ₂ O ₂				H ₂ SO ₅			
		W ₀	W ₀ $\frac{V}{F} \cdot 10^{-6}$	lg W ₀	lg $\frac{V}{F}$	W ₀	W ₀ $\frac{V}{F} \cdot 10^{-6}$	lg W ₀	lg $\frac{V}{F}$
240	10,000	4,33 · 10 ⁻⁷	4,33	-6,3635	1,0000	4,33 · 10 ⁻⁷	4,33	-6,3635	1,0000
		4,41 · 10 ⁻⁷	4,41	-6,3560		4,42 · 10 ⁻⁷	4,42	-6,3560	
160	6,667	6,833 · 10 ⁻⁷	4,55	-6,1656	0,8239	6,17 · 10 ⁻⁷	4,11	-6,2785	0,8239
80	3,333	1,18 · 10 ⁻⁶	3,93	-5,9281	0,5228	1,07 · 10 ⁻⁶	3,57	-5,9706	0,5228
		1,37 · 10 ⁻⁶	4,55	-5,8740		7,33 · 10 ⁻⁷	2,44	-6,1349	
40	1,667	2,07 · 10 ⁻⁶	3,45	-5,6840	0,2219	1,83 · 10 ⁻⁶	3,05	-5,7376	0,2219
		2,35 · 10 ⁻⁶	4,03	-5,6289		1,67 · 10 ⁻⁶	2,78	-5,7780	
20	0,833	4,50 · 10 ⁻⁶	3,75	-5,3468	-0,0792	4,20 · 10 ⁻⁶	3,44	-5,3567	-0,0792
		4,92 · 10 ⁻⁶	4,01	-5,3085		3,53 · 10 ⁻⁶	2,74	-5,4530	
8	0,333	1,37 · 10 ⁻⁵	4,58	-4,8620	-0,4771	1,19 · 10 ⁻⁵	3,97	-4,9245	-0,4771
7	0,292	1,42 · 10 ⁻⁵	4,15	-4,8477	-0,4772	1,37 · 10 ⁻⁵	3,91	-4,8634	-0,4772

VIII. táblázat

A térfogat-felület arány hatása a Caro-féle sav hidrogén-peroxid
reakcióra platina-fém jelenlétében (25 C°-on)

V	$\frac{V}{F}$		H_2O_2			H_2SO_5		
$[cm^3]$	cm	$lg \frac{V}{F}$	W_o	$W_o \frac{V}{F} \cdot 10^{-6}$	$lg W_o$	W_o	$W_o \frac{V}{F} \cdot 10^{-6}$	$lg W_o$
40	2,212	0,3448	$2,267 \cdot 10^{-6}$	5,0155	-5,0155	$1,525 \cdot 10^{-6}$	3,3739	-5,8167
40	3,217	0,5075	$1,600 \cdot 10^{-6}$	5,1470	-5,7959	$1,167 \cdot 10^{-6}$	3,3732	-5,9329
40	4,285	0,6319	$1,292 \cdot 10^{-6}$	5,5602	-5,8891	$9,333 \cdot 10^{-7}$	3,9992	-6,0299
40	5,308	0,7249	$8,667 \cdot 10^{-7}$	4,6004	-6,0621	$7,667 \cdot 10^{-7}$	4,0633	-6,1154

IX. táblázat

A hidrogén-peroxid és a peroxikénsav bomlása platina-fémen 9,2 pH-nál

H ₂ O ₂ bomlás				H ₂ SO ₅ bomlás			H ₂ O ₂ bomlás H ₂ SO ₅ mellett			H ₂ SO ₅ bomlás H ₂ O ₂ mellett		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Idő (perc)	[H ₂ O ₂]	dc	W.10 ⁻⁶	[H ₂ SO ₅]	dc	W.10 ⁻⁶	[H ₂ O ₂]	dc	W.10 ⁻⁶	[H ₂ SO ₅]	dc	W.10 ⁻⁶
0	3,000	0,564	4,700	3,000	0,195	1,625	3,000	0,870	7,251	3,000	0,600	5,003
2	2,456	0,231	1,925	2,805	0,167	1,391	2,130	0,405	3,372	2,400	0,406	3,381
4	2,250	0,561	4,675	2,638	0,089	0,742	1,725	0,310	2,425	1,994	0,279	2,327
6	1,664	0,267	2,208	2,549	0,109	0,908	1,415	0,245	2,046	1,715	0,259	2,164
8	1,397	0,197	1,641	2,440	0,064	0,525	1,170	0,240	2,003	1,456	0,184	1,543
10	1,200	0,106	0,883	2,376	0,062	0,516	0,930	0,190	1,583	1,272	0,132	1,103
12	1,094	0,244	2,033	2,314	0,074	0,616	0,740	0,145	1,287	1,140	0,121	1,012
14	0,850	0,110	0,917	2,240	0,080	0,666	0,595	0,135	1,121	1,019	0,069	0,575
16	0,740	0,080	0,666	2,160	0,069	0,575	0,460	0,115	0,958	0,950	0,058	0,486
18	0,660	0,090	0,750	2,091	0,071	0,591	0,345	0,105	0,877	0,892	0,062	0,502
20	0,570			2,020			0,240			0,830		

Idő (perc)	3/6	9/3	12/6	9/12
0	2,892	1,544	3,077	1,452
2	1,384	1,755	2,428	0,999
4	6,200	0,518	3,000	1,043
6	2,431	0,927	2,378	0,944
8	3,125	1,220	2,933	1,300
10	1,711	1,788	2,131	1,436
12	3,300	0,635	1,639	1,280
14	1,377	1,221	0,863	1,948
16	1,158	1,438	0,845	1,973
18	2,270	1,185	0,849	1,038
20				

Minden koncentráció-
érték 10⁻³-mal szor-
zandó.

X. táblázat

A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav spontán bomlása 9,2 pH-nál

	H ₂ O ₂ spontán bomlás			H ₂ SO ₅ spontán bomlás			H ₂ O ₂ bomlás H ₂ SO ₅ mellett H ₂ SO ₅ bomlás H ₂ O ₂ mellett					
Idő [perc]	[H ₂ O ₂]	dc	$\frac{dc}{dt} \cdot 10^{-7}$	[H ₂ SO ₅]	dc	$\frac{dc}{dt} \cdot 10^{-6}$	[H ₂ O ₂]	dc	$\frac{dc}{dt} \cdot 10^{-6}$	[H ₂ SO ₅]	dc	$\frac{dc}{dt} \cdot 10^{-6}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	3,000	0,029	2,417	3,000	0,385	3,208	3,100	1,111	9,166	3,000	0,895	7,460
2	2,971	0,025	2,083	2,615	0,198	1,650	1,989	0,531	4,425	2,105	0,514	4,283
4	2,946	0,029	2,417	2,417	0,112	0,933	1,458	0,554	4,617	1,255	0,336	2,800
6	2,917	0,028	2,333	2,305	0,088	0,717	0,904	0,144	1,200	0,980	0,275	2,291
8	2,889	0,034	2,833	2,217	0,052	0,433	0,760	0,200	1,667	0,722	0,258	2,150
10	2,855	0,009	0,750	2,145	0,048	0,400	0,560	0,180	1,500	0,500	0,222	1,850
12	2,846	0,026	2,166	2,097	0,047	0,391	0,380	0,160	1,333	0,320	0,180	1,500
14	2,820	0,027	2,250	2,050	0,040	0,333	0,220	0,100	0,833	0,217	0,103	0,868
16	2,793	0,012	1,000	2,010	0,033	0,275	0,120	0,065	0,513	0,139	0,078	0,650
18	2,781	0,027	2,250	2,250	0,038	0,317	0,055	0,025	0,208	0,060	0,079	0,658
20	2,754			1,977			0,030					

6/3	9/3	12/6	9/12
13,270	37,923	2,324	1,228
6,009	21,247	2,593	1,633
3,855	19,108	2,001	1,613
3,077	5,143	3,195	0,528
1,530	5,884	4,965	0,775
5,700	20,000	4,625	0,811
1,810	6,154	3,836	0,889

Minden koncentráció-érték
10⁻³-mal szorzandó.

XI. táblázat

Acetát puffer hatása a peroxi-**kén**sav--hidrogén-peroxid
reakcióra platina-fém jelenlétében

pH	0,2 M CH_3COONa [ml]	0,2 M CH_3COOH [ml]	W_0 H_2O_2	W_0 H_2SO_5
5,60	18,10	1,90	$1,025 \cdot 10^{-6}$	$7,08 \cdot 10^{-7}$
5,20	15,80	4,20	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-7}$
5,00	14,10	5,90	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$8,37 \cdot 10^{-7}$
4,80	12,00	8,00	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
4,60	9,80	10,20	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
4,00	3,60	16,40	$4,37 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-7}$

XII. táblázat

Foszfát-puffer hatása a peroxikénsav--hidrogén-peroxid
reakcióra platina-fém jelenlétében.

pH	0,2 M Na_2HPO_4 [ml]	0,2 M citromsav [ml]	W_0 H_2SO_5	W_0 H_2O_2
5,00	10,30	9,70	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$
5,00	10,30	9,70	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$
4,00	7,71	12,29	$3,55 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$
6,00	12,63	7,37	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$
4,60	9,35	10,65	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$
5,60	11,60	8,40	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$8,13 \cdot 10^{-7}$

XIII. táblázat

Ftalát puffer hatása a peroxikénsav--hidrogén-peroxid
reakcióra platina-fém jelenlétében

pH	0,2 M KH-ftalát [ml]	0,2 M NaOH [ml]	W_o H_2SO_5	W_o H_2O_2
5,75	20,00	20,00	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$6,46 \cdot 10^{-7}$
5,55	20,00	18,80	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$7,66 \cdot 10^{-7}$
5,25	20,00	17,24	$4,00 \cdot 10^{-7}$	$6,50 \cdot 10^{-7}$
5,30	20,00	17,24	$5,15 \cdot 10^{-7}$	$6,08 \cdot 10^{-7}$
5,05	20,00	15,88	$4,65 \cdot 10^{-7}$	$4,28 \cdot 10^{-7}$
4,73	20,00	11,90	$2,79 \cdot 10^{-7}$	$4,30 \cdot 10^{-7}$
4,50	20,00	9,46	$2,65 \cdot 10^{-7}$	$4,75 \cdot 10^{-7}$
3,80	20,00	0,16	$2,72 \cdot 10^{-7}$	$4,67 \cdot 10^{-7}$

XIV. táblázat

A hidrogén-peroxid és a Caro-féle sav bomlásának
pH-függése platina-felületen.

pH	W_o H_2O_2	W_o H_2SO_5
6,30	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$8,33 \cdot 10^{-7}$
6,25	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$9,67 \cdot 10^{-7}$
5,93	$7,50 \cdot 10^{-7}$	$4,00 \cdot 10^{-7}$
4,95	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-7}$
4,08	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$5,17 \cdot 10^{-7}$
4,00	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$
3,48	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-7}$

A pH állandó értéken tartását pH-sztáttal biztosítottuk.

XV. táblázat

0,2 M akrilnitril hatása a peroxikénsav és a hidrogén-peroxid platina-felületen
lejátszódó bomlására

Idő [perc]	H_2O_2	H_2O_2 AN	$\frac{H_2O_2}{H_2O_2}$ AN	H_2SO_5	H_2SO_5 AN	$\frac{H_2SO_5}{H_2SO_5}$ AN	$\frac{H_2O_2}{H_2SO_5}$	$\left(\frac{H_2O_2}{H_2SO_5} \right)_{AN}$
	$\cdot 10^{-3}$ M	$\cdot 10^{-3}$ M	k o n v e r z i ó					
	$\cdot 10^{-3}$ M	$\cdot 10^{-3}$ M	$\cdot 100$ %	$\cdot 10^{-3}$ M	$\cdot 10^{-3}$ M	$\cdot 100$ %		
1	0,60	0,44	73,3	0,30	0,20	66,7	2,00	2,20
2	1,10	0,60	54,5	0,55	0,25	45,5	2,00	2,40
3	1,38	0,75	54,3	0,85	0,36	42,3	1,62	2,08
4	1,65	0,80	48,5	1,20	0,45	37,5	1,36	1,78
5	1,80	1,05	58,3	1,50	0,56	37,3	1,20	1,86
6	2,12	1,18	55,7	1,68	0,70	41,7	1,26	1,69
7	2,28	1,25	54,8	1,88	0,80	42,6	1,22	1,56
8	2,50	1,40	56,0	2,08	0,88	42,3	1,22	1,59
9	2,70	1,51	55,9	2,25	1,00	44,4	1,20	1,51
10	2,95	1,60	54,2	2,45	1,06	43,2	1,20	1,51
11	3,10	1,68	54,2	2,65	1,12	43,1	1,19	1,41
12	3,35	1,75	52,2	2,75	1,19	43,1	1,22	1,47
13	3,50	1,80	51,4	2,91	1,25	42,9	1,20	1,44
14	3,65	1,85	53,4	3,09	1,30	42,1	1,18	1,42
15	3,85	1,95	50,6	3,21	1,43	44,5	1,20	1,37
18	4,20	2,25	53,5	3,55	1,50	42,3	1,18	1,50

XVI. táblázat

GERISCHER és GERISCHER [19] által megadott adatok
reprodukciója

	[19] irodalom adatai	Eredménye- ink
Csereáram sűrűség [mA/cm ²]	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
α	0,69	0,64
β	0,20	0,20
Nyugalmi potenciál [mV]	751	764

pH = 2,1; [H₂O₂] = 0,2 M [Na₂SO₄] = 0,5 M 25 °C

XVII. táblázat

A hidrogén-peroxid polarizációs görbájéből nyert adatok

Katódos ág		Anódos ág	
β	Csereáram sűrűség [A/cm ²]	α	Csereáram sűrűség [A/cm ²]
0,28	$9,44 \cdot 10^{-7}$	0,32-0,73	$4,73 \cdot 10^{-6} - 9,44 \cdot 10^{-7}$
0,28	$9,44 \cdot 10^{-7}$	0,31-0,73	$5,68 \cdot 10^{-6} - 9,44 \cdot 10^{-7}$
0,28	$7,62 \cdot 10^{-7}$	0,40-0,66	$2,19 \cdot 10^{-6} - 7,62 \cdot 10^{-7}$
0,31	$7,16 \cdot 10^{-7}$	0,32-0,73	$3,67 \cdot 10^{-6} - 7,16 \cdot 10^{-7}$
0,24	$9,89 \cdot 10^{-7}$	0,32-0,72	$4,16 \cdot 10^{-6} - 8,01 \cdot 10^{-7}$

XVIII. táblázat

A peroxikénsav polarizációs görbájéből számított
adatok

Katódos ág		Anódos ág	
β	Csereáram sűrűség [A/cm ²]	α	Csereáram sűrűség [A/cm ²]
0,44-0,27	$6,38 \cdot 10^{-7} - 2,89 \cdot 10^{-6}$	0,36	$6,38 \cdot 10^{-7}$
0,46-0,28	$6,38 \cdot 10^{-7} - 2,89 \cdot 10^{-6}$	0,36	$6,38 \cdot 10^{-7}$
0,38-0,21	$6,38 \cdot 10^{-7} - 2,76 \cdot 10^{-6}$	0,36	$6,38 \cdot 10^{-7}$
0,48-0,28	$6,38 \cdot 10^{-7} - 2,89 \cdot 10^{-6}$	0,36	$6,38 \cdot 10^{-7}$

XIX. táblázat

A hidrogén-peroxid és peroxikénsav együttes polarizációs
görbájéből nyert adatok

Katódos ág		Anódos ág	
β	Csereáram sűrűség [A/cm ²]	α	Csereáram sűrűség [A/cm ²]
0,71	$3,84 \cdot 10^{-5}$	0,43-0,16	$3,84 - 8,03 \cdot 10^{-5}$
0,65	$3,84 \cdot 10^{-5}$	0,43-0,16	$3,84 - 7,24 \cdot 10^{-5}$
0,64	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,38-0,22	$4,16 - 7,24 \cdot 10^{-5}$
0,64	$4,47 \cdot 10^{-5}$	0,36-0,20	$4,16 - 7,18 \cdot 10^{-5}$
0,70	$4,27 \cdot 10^{-5}$	0,37-0,20	$4,16 - 7,02 \cdot 10^{-5}$
0,63	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,37-0,28	$4,24 - 7,68 \cdot 10^{-5}$

XX. táblázat

A hidrogén-peroxid és peroxikénsav együttes bomlása különböző túlfeszültségek mellett

η [mV]	E_n H ₂ elektr. [mV]	$\sum (c_o - c_t) \cdot 10^{-3}$		$\sum (c_o - c_t) \cdot 10^{-3}$ M/lit.	
		[M/lit.] 10 perc	[M/lit.] 20 perc	H ₂ O ₂ 20 perc	H ₂ SO ₅ 20 perc
+200	790	0,595	1,075	0,900	0,175
+100	690	0,540	1,000	0,805	0,195
0	590	0,390	0,680	0,460	0,220
-100	490	0,600	0,995	0,510	0,485
-200	390	0,765	1,215	0,607	0,608

XXI. táblázat

A hidrogén-peroxid bomlása különböző túlfeszültségek mellett. pH = 5 acetát puffer

η [mV]	$(c_o - c_t) \cdot 10^{-3}$ M/lit. 20 perc	$(c_o - c_t) \cdot 10^{-3}$ M/lit. 10 perc	E_n H ₂ elektr. [mV]
+208	0,480	0,282	758
+150	0,253	0,160	700
+108	0,155	0,123	658
0	0,420	0,270	550
-116	0,122	0,095	434
-160	0,145	0,089	390
-220	0,194	0,120	330

XXII. táblázat

A peroxikénsav bomlása különböző túlfeszültségek mellett

η [mV]	$(C_o - C_t) \cdot 10^{-3}$ M/l 20 perc	$(C_o - C_t) \cdot 10^{-3}$ M/l 10 perc	E_{H_2} elekt- ródra [mV]
+ 135	0,068	0,054	1225
+ 100	0,038	0,030	1190
0	0,074	0,044	1090
- 130	0,110	0,072	960
- 177	0,195	0,130	913

XXIII. táblázat

A platina-elektród platina-oxiddal való %-os boritottsága

A Pt-elektród potenciálja [mV]				A Pt-e- lektród borított- sága oxiddal %
Anódos oxidáció potenciálja		Katódos redukció potenciálja		
Kalomel- hez	N hidrogén e.vonatk.	Kalomel- hez	N hidrogén elektr.	
0	240	-100	140	0,30
100	340	-100	140	0,22
200	440	-100	140	0,16
300	540	-100	140	0,12
400	640	-100	140	0,22
500	740	-100	140	0,25
600	840	-100	140	22,30
800	1040	-100	140	36,20
1000	1240	-100	140	45,94
1200	1440	-100	140	46,78
1500	1740	-100	140	57,10

$E_{nyugalmi} = 617$ mV normál hidrogén elektródra vonatkoztatva.

XXIV. táblázat

Különböző oldattérfogatokban 10 perc alatt elbomlott
hidrogén-peroxid és peroxikénsav mólok.

$$(F = 24 \text{ cm}^2)$$

V [ml]	Jelenlévő mólok száma		10 perc alatt elbomlott mólok	
	H_2O_2	H_2SO_5	H_2O_2	H_2SO_5
8	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
20	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$
40	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
80	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$
160	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$4,32 \cdot 10^{-5}$
240	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$

Köszönetet mondok DR.CSÁNYI LÁSZLÓnak, a Szegedi József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet tanszékvezető egyetemi tanárának doktori disszertációm elkészítéséhez nyújtott sokirányú, értékes segítségéért.

