B 1593

A HIDROGÉN-PEROXID OZMIUM-TETRAOXIDDAL KATALIZÁLT BOMLÁSÁRÓL

Egyetemi doktori értekezés

Irta

NAGY LÁSZLÓ

okl. kémia-fizika szakos
középiskolai tanár

Készült

a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszékén

Szeged
1978

B 2593

TARTALOMJEGYZÉK

	BEVEZETÉS	1
1.	IRODALOM	3
1.1.	A hidrogén-peroxid lúgos közegü bomlása	3
1.2.	A hidrogén-peroxid ozmium-tetraoxiddal katalizált bomlása	6
2.	KISÉRLETI RÉSZ	9
2.1.	Felhasznált anyagok	9
2.2.	Az alkalmazott eszközök és mérési módszerek	16
2.3.	Analitikai eljárások	23
3.	KISÉRLETI EREDMÉNYEK	25
3.1.	A gyökök kimutatása polimerizációs kisérletekkel	25
3.2.	A gyökök kimutatása festékek szintelenedésének mérésével	28
3.2.1.	A szintelenedéssebesség pH függése	29
3.2.2.	A szintelenedéssebesség függése az ozmium-tetraoxid koncentrációjától	29
3.2.3.	A szintelenedéssebesség függése a hidrogén-peroxid koncentrációjától	30
3.3.	A gyökök minőségének valószinüsitése kompeticiós kinetikai módszerrel	30

3.4. A katalizált bomlás gyökös és molekuláris összetevőjének meghatározása 33
3.5. A gyökös bomlás kinetikai paramétereinek meghatározása 36
3.5.1. HO_2 gyök kimutatása 36
3.5.2. Az iniciálási sebesség és a lánchossz pH függése 38
3.5.3. Az iniciálási sebesség és a lánchossz függése az ozmium-tetraoxid koncentrációjától 40
3.5.4. Az iniciálási sebesség és a lánchossz függése a hidrogén-peroxid koncentrációjától 41
3.5.5. A látszólagos aktiválási energiák pH függése 42
3.6. Adatok a különböző oxidációs állapotu ozmiumféleségek kémiájához 43
3.6.1. Az ozmium/VIII/ sajátságai, oxidációs--redukciós reakciói 43
3.6.2. Az ozmium/VI/ sajátságai, oxidációs-redukciós reakciói 47
3.6.3. Az ozmium/IV/ sajátságainak vizsgálata .. 50
4. DISZKUSSZIÓ 53
5. ÖSSZEFOGLALÁS 69
6. IRODALOM 71

BEVEZETÉS

Közismert, hogy a platinacsoportba tartozó elemek és vegyületek, közöttük az ozmium-tetraoxid is erősen katalizálják a hidrogén-peroxid bomlását. Annak ellenére, hogy az ozmium-tetraoxidnak hidrogén-peroxidot bontó hatását egyes analitikai eljárásoknál alkalmazzuk is, továbbá a reakció kinetikai vizsgálatára is történtek próbálkozások [1-3] a katalizált reakcióról kialakult kép meglehetősen ellentmondásos.

A tanszéken a bomlás tanulmányozását annak érdekében kezdték, hogy az ozmium-tetraoxid - hidrogén-peroxid rendszerben erős oxidálószerek /cérium IV , kálium-permanganát/ jelenlétében, savas közegben megfigyelt indukciós reakciók természetét megismerjék [4]. Ennek kapcsán tételezték fel, hogy az ozmium-tetraoxid a hidrogén-peroxiddal "peroxo-ozmiumsav"-at képez [5]. Később GALBÁCS doktori értekezésében [6] a peroxi-ozmiumsav részvételével értelmezte a katalizált bomlást pH = = 9 - 12 tartományban.

Majd LUNYENOK-BURMAKINA és munkatársai kompeticiós kinetikai vizsgálatokat végeztek a hidrogén-peroxid bomlás pH optimumában /10,6/, és a reakció gyökös jellegét állapitották meg [7]. Ez a megállapitás azonban nem egyezett a korábbi tapasztalatokkal, ezért szükségessé

vált a kérdés részletesebb vizsgálata.

A vizsgálatok indittatásából következően e dolgozatban az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás gyökös jellegének kérdésével, valamint a katalizált bomlás mindama problémáival foglalkozunk, amelyek közelebb vezethetnek az ozmium-tetraoxid katalizátor szerepének megértéséhez. Másrészt további adatokat próbálunk gyüjteni a "peroxo-ozmiumsav" létezésének kérdéséhez is.

1. IRODALOM

1.1. A hidrogén-peroxid lúgos közegü bomlása

A hidrogén-peroxid $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ bruttó reakcióval jellemezhető bomlása meglehetősen összetett folyamat. A reakciót számos tényező befolyásolja, igy pl. az oldat pH-ja, a fémion-szennyezések mennyisége és minősége, az érintkező felületek nagysága stb.

A reakció kinetikájával és mechanizmusával foglalkozó szerzők a bomlássebesség pH-val való maximum jellegü változását — és egy esetben tömény hidrogén-peroxid oldatokban, monoton csökkenését — figyelték meg.

1.1. táblázat

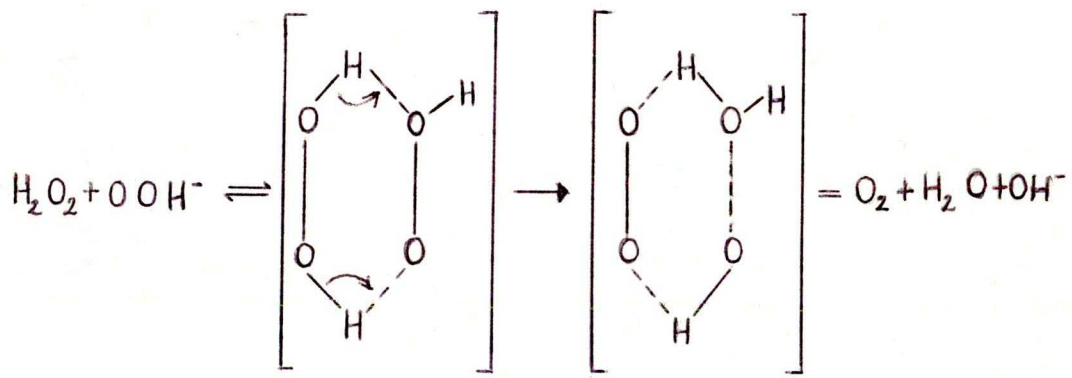
A hidrogén-peroxid lúgos közegü bomlásának jellemző adatai

Sebesség max. pH értéke	$n_{H_2O_2}$	irodalom
$pK_{H_2O_2} = 11,8$	2	[8]
$pK_{H_2O_2} = 11,8$	2 $pH_{max.}$-ban	[9]
$pK_{H_2O_2} = 11,8$	2	[10]
$H_2O_2 = 0,1$ M $pK_{H_2O_2}$	-	[11]
$H_2O_2 = 1,0$ M monoton csökken		
13,4	-	[12]
13,4	-	[13]

GALBÁCS és CSÁNYI [14] az irodalmi adatok kritikai elemzése és saját eredményeik alapján megállapitják, hogy az eddigi szerzők kisebb nagyobb mértékben, de a szennyezések által katalizált bomlást mérték. A mikroszennyezések minőségétől függően pedig változik a bomlássebesség maximumának pH értéke.

A bomlás mechanizmusára a [9] szerzők által ajánlott mechanizmust fogadják el, amelynek lényege, hogy a hidrogén-peroxid molekulát oxidálószernek, a perhidroxil iont pedig redukálószernek tekintik, és egy gyürüs szerkezetü átmeneti komplexet veszenek fel.

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OOH^- \qquad (1.1)$$



(1.2)

ABEL [8] a fentivel tartalmilag ellentétes, de egyesü kinetikai eredményhez vezető, gyökös mechanizmust tételez fel.

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+ \qquad (1.3)$$

$$HO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + OH^- + OH \qquad (1.4)$$

$$HO_2 + OH \longrightarrow H_2O + O_2 \qquad (1.5)$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (1.6)$$

SZÜCSEV [15] termokémiai megfontolások alapján feltételezi, hogy a hidrogén-peroxid molekuláris bomlásával bizonyos körülmények között konkurrálhat az 1-ekvivalenses redoxi reakciókkal megvalósuló bomlás. Összehasonlitja a lánc /$W_{lánc}$/ és a molekuláris /W_{mol}/ mechanizmusu bomlás reakciósebességeit /$\alpha = W_{lánc}/W_{mol}$/ és kiszámolja az iniciálás sebességét a pH függvényében.

1.2. táblázat

Az α és a W_i pH függése

pH	5	6	7	8	9	10
α	3,2	1	0,31	0,1	$3,1.10^{-2}$	10^{-2}
W_i mol/ /dm^3	5.10^{-14}	5.10^{-12}	5.10^{-10}	5.10^{-8}	5.10^{-6}	2.10^{-4}

Az adatok azt mutatják, hogy neutrális és lúgos tartományban a molekuláris mechanizmusu bomlás a domináns, és hiába növekszik az iniciálás sebessége a pH növelésével, az erősebben növekvő W_{mol} miatt az α csökken.

1.2. A hidrogén-peroxid ozmium-tetraoxiddal katalizált bomlása

Az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid lúgos közegü bomlására az első kinetikai adatok CSUGAJEV-től és BIKERMAN-tól származnak [1], akik a hidrogén-peroxidra 1-hez közeli rendet állapitottak meg.

A lúgkoncentráció függvényében maximumgörbe szerinti sebességfüggést tapasztaltak. A maximumot a 0,005-0,01 M nátrium-hidroxid tartományban találták, a maximum helye a hidrogén-peroxid koncentrációtól függetlennek bizonyult. Leirták azt is, hogy a lúgos hidrogén-peroxid és ozmium-tetraoxid oldatok elegyitésekor egy pillanatra meggyvörös szineződés jelenik meg. E szinjelenséget okozó vegyület elkülönitésére irányuló kisérleteik azonban nem jártak eredménnyel.

A katalizált bomlás mechanizmusára két, alapvetően különböző álláspont alakult ki. GALBÁCS [6], a 9-12 pH-tartományban végzett vizsgálatainak eredményeit molekuláris bomlással értelmezi. Véleménye szerint az ozmium-

-sav hidrogén-peroxid jelenlétében perhidratálódik, majd disszociál. A disszociált peroxi-ozmiumsav, a nem disszociált hidrogén-peroxiddal ütközve bomlik, miközben a katalizátor változatlan vegyértékállapotban marad.

$$OsO_4.H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons OsO_4OOH^- + H_3O^+ \qquad (1.7)$$

$$OsO_4OOH^- + H_2O_2 \longrightarrow X \longrightarrow O_2 + OsO_4 + H_2O + OH^- \qquad (1.8)$$

A fenti mechanizmust támasztja alá az átmeneti fémek peroxisavképző tulajdonsága. A levezethető sebességi egyenlet jól értelemzi a kisérleti eredményeket, a bomlássebesség pH-val való maximum görbe szerinti változását.

Kérésükre LUNYENOK-BURMAKINA és munkatársai O^{18}-izotópos méréseket végeztek, és megállapították, hogy a fejlődő oxigén a peroxikötés hasadása nélkül a hidrogén-peroxidból származik. Később ugyanők a katalizált bomlás pH maximumában kompeticiós kinetikai módszerrel hidroxil gyökök jelenlétét mutatják ki [7].

DOMKA és MARCINIEC [2] véleménye szerint 5,1-5,6 pH tartományban az oldatban láncbomlás tapasztalható. Feltételezésüket arra alapozzák, hogy a hidrogén-peroxid + ozmium-tetraoxid rendszerben az indigokarmin elszintelenedik. Üveg reakcióedényben, $37 \pm 0,1$ °C-on végzett kisérleteikből kitünik, hogy a bomlás sebessége és jellege függ a katalizátor koncentrációjától. A 10^{-3} M-nál nagyobb ozmium-tetraoxid koncentráció lényegesen nem befolyásolja a bomlásse-

bességet.

Az N ciklusszámra /amely az elbomlott hidrogén-peroxid molekulák száma/ katalizátor molekulák száma.idő/ az ozmium-tetraoxid csökkenő koncentrációja irányában növekvő, a csökkenő hidrogén-peroxid koncentrációk irányában oedig csökkenő tendenciát állapitottak meg. Véleményük szerint is a katalitikusan aktiv anyag a peroxo-ozmiumsav.

A gamma-besugárzásnak a különböző anyagok katalitikus sajátságaira gyakorolt hatását vizsgálva CLAUDE [3] megállapitja, hogy a savas ozmium-tetraoxid oldat nem változik a besugárzás következtében, és a 0,8 N kénsavas közegben 6.10^{-8} - 6.10^{-6} M ozmium-tetraoxidot tartalmazó hidrogén-peroxid oldatban láncbomlás tapasztalható.

2. KISÉRLETI RÉSZ

2.1. Felhasznált anyagok

A *-gal jelölt oldatok készitésénél háromszor, a jelölés nélkülieknél kétszer desztillált vizet használtunk.

*** Hidrogén-peroxid oldat**

Stabilizátormentes MERCk Perhydrolból készült higitással.

*** Ozmium-tetraoxid oldat**

MERCK a.lt. ozmium-tetraoxid 0,1 M-os nátrium-hidroxid oldatban oldottuk fel. Az egyes mérésekhez a törzsoldatot higitottuk megfelelő arányban.

Kálium-ozmát/VI/

Előállitása a [16] irodalom alapján történt. 100 ml 10 M-os kálium-hidroxidban 1 g ozmium-tetraoxidot oldottunk fel. Néhány hét mulva a teflon edény alján lila szinü kálium-ozmát/VI// kristályok jelentek meg.

Ozmium/VI/-oldatok

Egyrészt kálium-ozmát kristályok oldásával, másrészt lúgos ozmium/VIII/ oldatból számitott mennyiségü arzén/III/--al nagy etilalkohollal történő redukcióval készültek.

Ozmium/IV/-oldat

Megfelelő pH-ju /pH$\leq$9,0/ ozmium/VIII/ oldatból szá-

mitott mennyiségü arzén/III/-al történő redukcióval készült.

Kétszer desztillált viz

A közönséges desztillált vizet AMBERLITE-IR-120 és DOWEX-50 ioncserélő gyantával teljes ionmentesitettük, és lúgos kálium-permanganátról ledesztilláltuk.

Háromszor desztillált viz

A kétszer desztillált vizet kálium-peroxi-diszulfáttal való tartósabb főzés után ujra desztilláltuk.

0,1 N arzénsav-oldat

MERCK a.lt. arzén-trioxidból Winkler előirása szerint készült. Hatóértékét kálium-bromát mérőoldat segitségével metilvörös indikátor jelenlétében határoztuk meg.

0,1 N cérium/IV/-szulfát oldat

MERCK a.lt. cérium/IV/-szulfát 1 M-os kénsavban való oldásával készült. Hatóértékét arzénessav segitségével határoztuk meg, ferroin indikátor jelenlétében.

Ferroin-indikátor oldat

0,025 M-os Reanal készitményt használtunk.

20 %-os kénsav oldat

Apolda a.lt. koncentrált kénsav higitásával készült.

Nátrium-hidroxid oldat

a.lt. Ferrokémiai KTSZ kiszerelésü, import granulált nátrium-hidroxidból készült oldatot D'ANS és MATTNER [17]

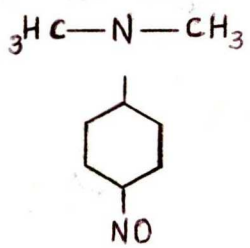
eljárása szerint tisztitottuk.

Metil-, etil-, izo-propil-, n-butilalkohol

Az alkoholokat atmoszféra nyomáson desztilláltuk. Az első főpárlatokat ujra desztilláltuk és ennek főpárlatából készitettük a különböző koncentrációju oldatokat.

Festékek

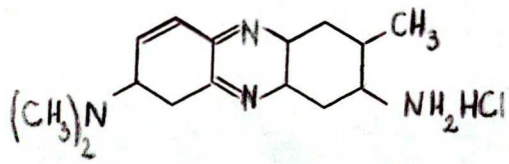
RNO /para-nitrozó-dimetilanilin/ FLUKA AG készitmény λ_{max} = 440 nm.



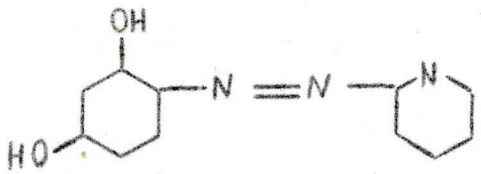
Neutrál-vörös

/3-amino-6-dimetilamino-2-metilfenazin klorid/

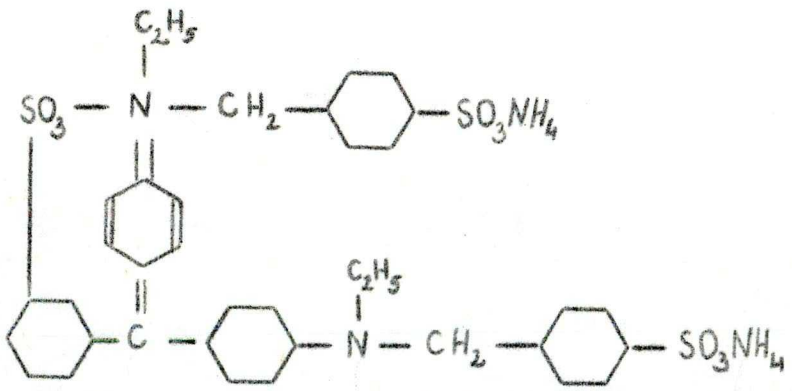
pH = 7,0-nél λ_{max} = 520 nm, pH = 8,0-nál λ_{max} = 455 nm.



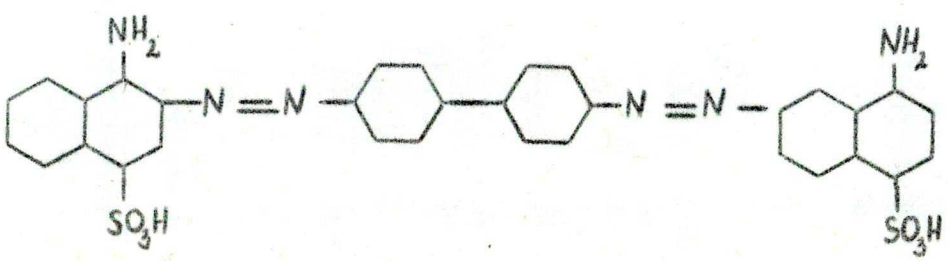
PAR /piridin-/2-azo-4/-rezorcin/ REANAL készitmény λ_{max} = 415 nm, pH = 7,0-10,0-es tartomány, pH = 11,2-nél λ_{1max} = 415 nm, λ_{2max} = 490 nm.



Erioglaucin-A /s-dietil-di-p-szulfobenzil-p--amino-o-szulfofukszonimóniumbelső-szulfát/ összegképlete: $C_{37}H_{42}N_4S_3O_9$; BDH készitmény λ_{max} = 630 nm.

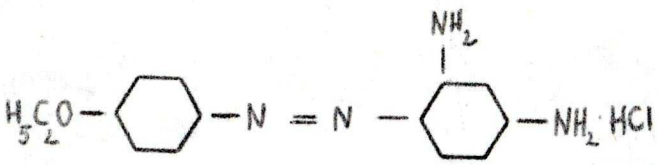


Kongóvörös /Difenil-4,4-bisz /azo-2-naftilamin-1--szulfonsav-4/ G. GRÜBLER. Co. készitmény λ_{max} = 490 nm



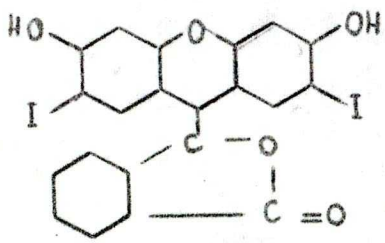
p-etoxi-krizoidin /4-etoxi-2', 4'-diaminoazobenzol/

MICHROME készitmény λ_{max} = 445 nm



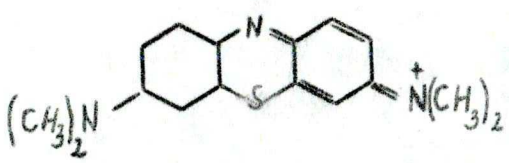
Eritrozin /tetrajódfluoreszcein/ REANAL készitmény

λ_{max} = 520 nm

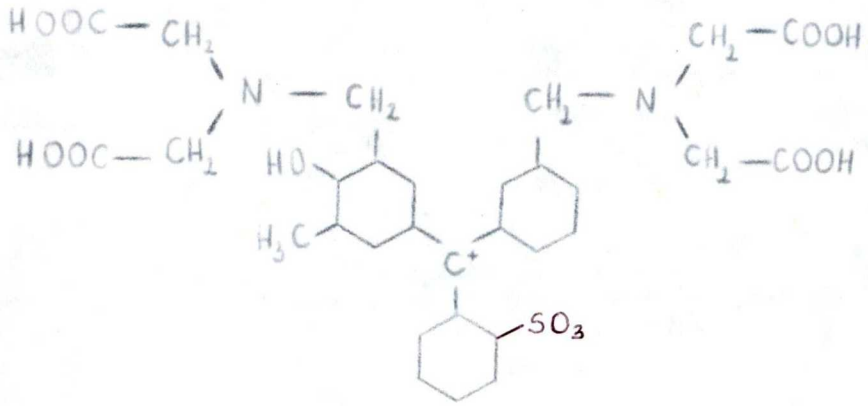


Metilénkék /3,9-bisdimetilamino-fenazotionium-só/

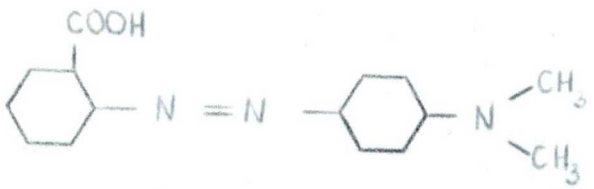
BDH STANDARD STAIN készitmény λ_{max} = 665 nm



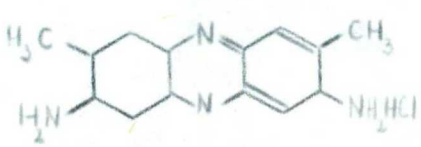
Xilenolnarancs /3,3' bisdikarboxi-metil-amino-metil--orto-krezol-szulfoftalein/ REANAL készitmény, λ_{max} = 575 nm



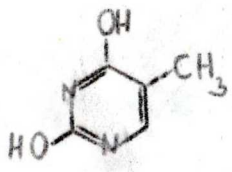
Metil-vörös /4'-dimetil-aminoazobenzol-2-karbonsav/ REANAL készitmény λ_{max} = 430 nm



Szafranin-T /diamino-N-fenil-dimetil-fenazin--klorid/ MICHROME labs. készitmény λ_{max} = 520 nm



Timin /2,4 dihidroxi-5-metilpirimidin/ λ_{max} = 260 nm



2.1. táblázat

Az alkalmazott szinezékek savi állandója és redoxi formálpotenciálja

	pK_i	irodalom	E'_o /V/	E pH=7,0 /V/	irodalom
Szafranin-T	4,7; 5,75	[19]	0,235	-0,289	[18]
Neutrálvörös	pK^o=6,80 pK^r=5,30 pK_2^{rl}=6,16	[19]	0,240	-0,325	[18]
Metilvörös	5,06	-	-	-	[18]
Metilénkék	4,52 5,85	[18]	0,532	0,011	[18]
Xilenolnarancs	1,2; 2,6; 3,2; 6,4; 10,4; 12,3;	[19]	-	-	-
Erioglaucin-A	-	-	1,0	-	[19]
p-etoxi-krizoidin	-	-	0,97	-	[19]
PAR	3,1;5,6 11,9	[18]	-	-	-

ahol pK_r a redukált forma savi állandója

Tetranitro-metán /TNM/ $C(NO_2)_4$

ALDRICH-EUROPA CÉG készitményét a [20] irodalomban leirtak szerint tisztitottuk, azaz 0,8 N kénsavból kilencszer átkristályositottuk.

A TNM a HO_2 hatásos reagense /$k_{HO_2+TNM} = 1,9.10^9$ $dm^3mol^{-1}s^{-1}$ [21]/. A reakció eredményeként belőle sárga szinü termék, $C(NO_2)_3^-$, nitroform keletkezik /$\lambda_{max} = 350$ nm/. A nitroform képződés sebességét spektrofotometriásan mértük. Extinkciós koefficiens az elnyelési maximumban $1,5.10^4$ $dm^3mol^{-1}cm^-$ [20].

Az esetenként felhasznált anyagok: nátrium-benzoát, nátrium-formiát, bórax, akril-nitril, akril-amid, metil-metakrilát, kálium-dihidrogén-foszfát, nátrium-karbonát, nátrium-szulfát, nátrium-tioszulfát, hidroxilamin, hidrazin-szulfát, EDTE, veronál-nátrium, maleinsav, fumánsav, glicerin, sztirol a.lt. tisztaságuak voltak.

2.2. Az alkalmazott eszközök és mérőmódszerek

Reakcióedény

A hidrogén-peroxid ozmium-tetraoxiddal katalizált bomlásának vizsgálatához pyrex üvegből készült, csiszoltdugós 20 ml-es kémcsöveket alkalmaztunk.

pH-mérése

A pH-t RADELKIS OP-205 tipusu precizios, vagy RADIOMETER

26 tipusu pH mérővel mértük. Az ozmium-tetraoxidot tartalmazó és nem tartalmazó oldatok mérésére külön /OP--800-1/A tip./ üvegelektródokat alkalmaztunk.

A nempufferolt közegü méréseknél a pH állandó értéken tartására RADIOMETER TTT 11, ABU 12 tipusu pH-sztátot alkalmaztunk.

Extinkció mérése

Az oldatok fényelnyelését SPEKOL, UNICAM SP 500, valamint BECKMAN DB-G tipusu spektrofotométerrel kémcsőben, illetve megfelelő rétegvastagságu /0,01 cm - 4 cm/ küvettában mértük.

A differenciaspektrumok felvételénél 1 cm rétegvastagságu kvarc un. tandem küvetta-párt alkalmaztunk.

A nitroform képződés kinetikai görbéjét a következő módon vettük fel: a BECKMAN DB-G spektrofotométerbe elhelyezett 0,1 cm-es kvarc átfolyó küvettába kettő - szinkronban mozgatható - orvosi fecskendővel juttattuk a reagáló partnereket. Az extinkció - idő görbét rekorderrel regisztráltuk.

Titrálás

Titráláshoz METROHM E-415 DOSIMAT motorhajtásu 5-10 ml-es büretát alkalmaztunk. Az adagolási pontosság $\pm$ 0,01 ml.

Potenciometrikus titrálásra - telitett kalomel - Pt

elektródapár felhasználásával - METROHM POTENTIOGRAPH E 436 automatikus titrálóberendezést alkalmaztunk. Az oldat keverését mágneses keverővel végeztük.

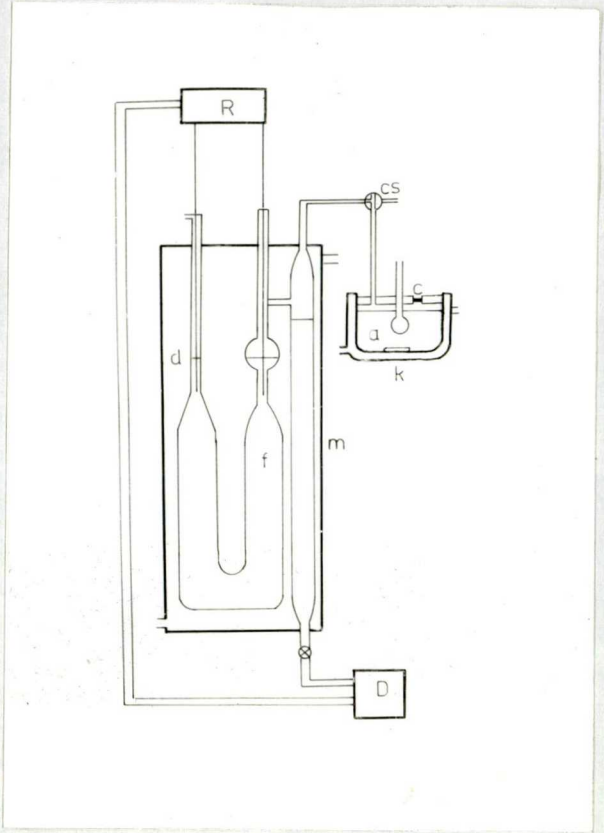
Az oxigén-képződés sebességének mérése

Az O_2 cm^3 - idő görbék felvételéhez használt berendezés vázlata az 1. ábrán látható. Müködése: a zárt a edényben lévő termosztált reakcióelegybe - amelyet a k mágneses keverővel kevertünk - a c gumisapkán keresztül orvosi fecskendővel juttatjuk be a katalizátort. Ugyanakkor a cs háromfuratu csapot megfelelő állásba állitjuk és elinditjuk az órát. A fejlődő oxigén az f kontaktfolyadék közvetitésével zárja le a relét, amelynek jele müködésbe hozza a D Dosimatot. A Dosimat a b csapon át a fejlődött oxigén térfogatával megegyező mennyiségü folyadékot sziv le, és a relé nyit. Az oxigén térfogata a Dosimat kijelzőjén leolvasható.

A berendezés pontossága: 0,02 cm^3

A kezdeti sebesség kiszámitásához mindig az O_2 cm^3 - idő görbe lineáris szakaszát használtuk.

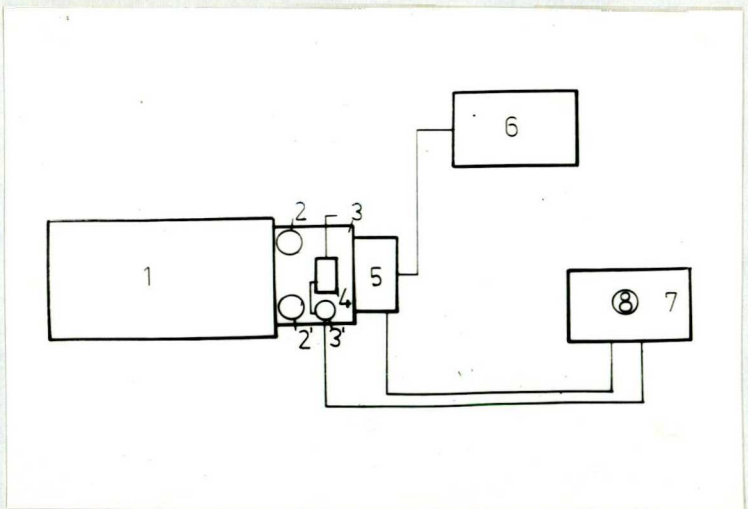
Nagy reakciósebességek mérésénél az üvegelektród helyére 4-312 tipusu pressure transducert csatlakoztattunk, amelynek jelét rekorderrel regisztráltuk.



1. ábra

Transzmittancia-idő görbe felvétele stopped-flow készülékkel

A berendezés - amelynek tömbvázlata a 2. ábrán látható - házilag készült.



2. ábra

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

1. Spektromom 202 spektrofotméter monokromátorként. 2. 2' Termosztálható reagenstartó edények. 3. Küvettaház. 4. Keverőcella a stopping szerkezettel. 5. Fotoelektronsokszorozó. 6. Nagyfeszültségü tápegység. 7. Oszcilloszkóp. 8. Fényképezőgép.

A berendezés müködése az alábbiakban foglalható összse: a 2,2' termosztálható reagenstartó edényekből egy egykaru emelőre szerkesztett fecskendőpárral azonos térfogatu reagenseket szivunk. A fecskendőpár az emelő ellenkező irányu elmozditására, tangenciális keveredés közben a 4-es keverőcella küvetta részébe továbbitja a reagáló anyagokat, miközben a kémiai reakció lejátszódik. A 4-es keverőcella elfolyó részéhez egy hármas furatu csappal ellátott, függőleges elhelyezésü orvosi fecskendő csatlakozik. A keverőcellából elfolyó oldat elmozditja a fecskendő dugattyúját, amely egy mikrokapcsolót zár. A mikrokapcsoló elektromos jele inditja a 8-as oszcilloszkóp Kipp generátorát. A 4-es keverőcellán átmenő fény intenzitásváltozását az 5 fotoelektronsokszorozó segitségével elektromos jellé alakitva a 8-as oszcilloszkóp függőleges eltéritőjére visszük. Az oszcilloszkóp ernyőjén lévő transzmittancia-idő görbét a 9 fényképezőgéppel rögzitettük.

A berendezésünknél az un. „holt"-idő - amely az összekeveredés és az észlelés között eltelt időt jelzi - 5-8 ms körül van.

Különös gonddal kell ügyelni a reagáló oldatok buborékmentesitésére, mert ezek az optikai észlelést zavarják.

Tekintettel erre, valamint arra, hogy az adagoló fecskendők - keverőcella - stoping fecskendő zárt rendszert alkot, olyan reakciók nem vizsgálhatók, amelyek során nagyobb mennyiségü gáz keletkezik.

Az ozmium-tetraoxid + hidrogén-peroxid rendszerben - különösen nagyobb pH értékeknél, ahol az irodalomban jelzett meggyvörös szineződés megjelenik - néhány sec alatt is jelentős mennyiségü oxigén fejlődik. E szines anyag optikai vizsgálatára használtuk a folyamatos áramlás elvén müködő készüléket, amelynek müködése az alábbiakban foglalható össze.

A szinkronban müködő adagolófecskendőkkel a keverőcellába juttatjuk a megfelelő izo-pH-ju ozmium-tetraoxid és hidrogén-peroxid oldatokat. A keverőcella észlelési helyén megjelenő szines anyag meghatározott mértékben csökkenti a fényforrásként használt vas iv spektrumvonalainak az intenzitását. Ezt a hatást a felvétel idejére /20 másodperc/ a fényképező lemez integrálja.

Megmérve a tiszta vas spektrum meghatározott vonalainak feketedésértékét vizre /100 %/ a fotolemez kontrasztfaktorának ismeretében az oldat extinkciója kiszámitható.

Diffuz reflexiós spektrum

A [17] munka szerint nyert kálium-ozmát kristályokat vákumban szürtük, száritottuk, achát mozsárban poritottuk és litium-fluoriddal higitottuk. Litium-fluorid referencia anyaggal szemben UNICAM SP 500-as spektrofotométeren vettük fel a diffuz reflexiós spektrumot.

γ-sugár forrás

4 C névleges aktivitásu kobalt sugárforrást alkalmaztunk. Az elnyelt dózist FRICKE doziméterrel mértük.

A viszkozitást OSTWALD féle viszkoziméterrel mértük.

Az OH gyök stacionárius koncentrációjának meghatározása

Az RNO nagy extinkciós koefficiense /$\varepsilon_{440} = 3{,}42.10^4$ $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$/ lehetővé teszi, hogy spektrofotometriásan kis koncentrációban tudjunk mérni. Abból a feltételezésből kiindulva, hogy a reakcióelegybe vitt, megfelelően kis koncentrációju RNO nem változtatja meg számottevő mértékben az OH stacionárius koncentrációját, az RNO szintelenedés sebességét mérve az alábbiak szerint kiszámolhatjuk az $[OH]_{stac.}$-t [22].

$$W = \frac{\Delta[RNO]}{\Delta t} = \frac{\Delta E}{\Delta t . \varepsilon . l} = k_{OH+RNO}[RNO]\,[OH]_{stac.}$$

ebből következik, hogy

$$[OH]_{stac.} = \frac{\Delta E}{\Delta t . \varepsilon . l . [RNO] . k_{OH+RNO}} \qquad (2.2.1.)$$

2.3. Analitikai eljárások

2.3.1. A hidrogén-peroxid meghatározása

a. A hidrogén-peroxid törzsoldat koncentrációját ferroin indikátor jelenlétében cerimetriásan határoztuk meg.

b. A reakcióelegyből vett minta hidrogén-peroxid tartalmát arzénessavon keresztül cerimetriásan határoztuk meg. A meghatározandó hidrogén-peroxidhoz viszonyitva fölös mennyiségü arzénessav oldatot főzőpohárba mértünk. 10 ml 20 %-os kénsavat adtunk hozzá és térfogatát kétszer desztillált vizzel 30 ml-re egészitettük ki.

Ehhez az oldathoz adtuk a reakcióelegyből vett mintát. Néhány perc várakozás után 2 csepp 0,01 M ozmium-tetraoxid katalizátort hozzáadva, ferroin indikátor jelenlétében 0,02 n cérium/IV/-szulfáttal visszamértük az arzénessav feleslegét.

2.3.2. Az ozmium-tetraoxid meghatározása AYERS-WELLS szerint [23]

Az ozmium-tetraoxid törzsoldat koncentrációját spekt-

rofotometriásan határoztuk meg. 25 ml-es mérőlombikba kb. 10 ml vizet és 2 ml 8 M-os kénsavat, majd 1 ml 5 %-os tiokarbamid oldatot adunk. A kb. 10^{-4} M ozmium-tetraoxid oldatból 5-10 ml-t mértünk a mérőlombikba és kétszer desztillált vizzel jelig töltöttük.

Az összehasonlító oldat összetétele megegyezik a fenti oldattal, csak ozmium-tetraoxidot nem tartalmaz. Az oldat extinkcióját 480 nm-nél határoztuk meg. Extinkciós koefficiens 4242.

Ezzel a módszerrel az ozmium/VIII/ és ozmium/VI/ oldatok vizsgálhatók az ozmium/IV/ nem.

2.3.3. A TNM törzsoldat koncentrációjának meghatározása [24]

Azon az elven történik, hogy a TNM hidrazin-szulfát kvantitativen NF^- /nitroformá/ redukálható.

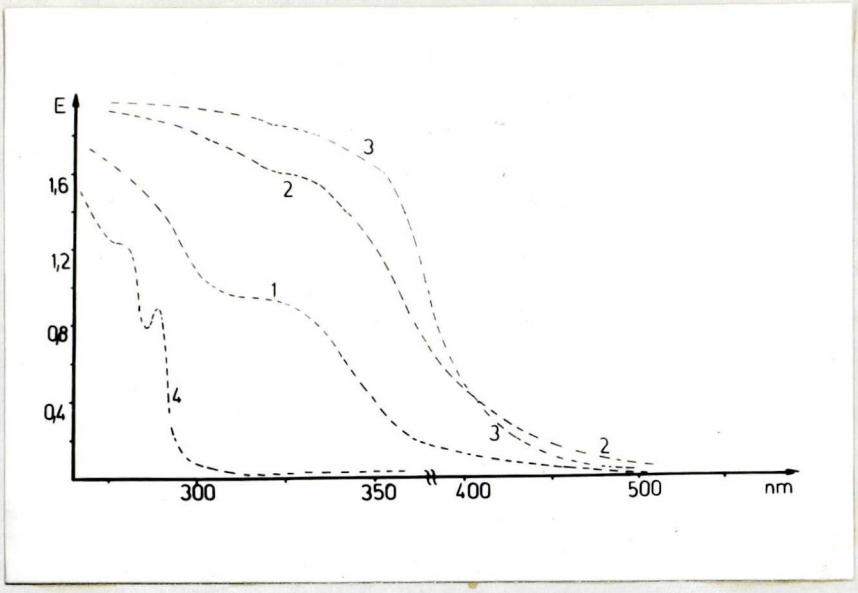
A telitett hidrazin-szulfát oldatot nátrium-hidroxiddal pH = 8,0-ra állitjuk be. Azonos térfogatu meghatározandó TNM oldatot adunk hozzá, és 350 nm-nél megfelelő rétegvastagságu küvettában mérjük az oldat fényelnyelését. Extinciós koefficiens: $1,5.10^4$.

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

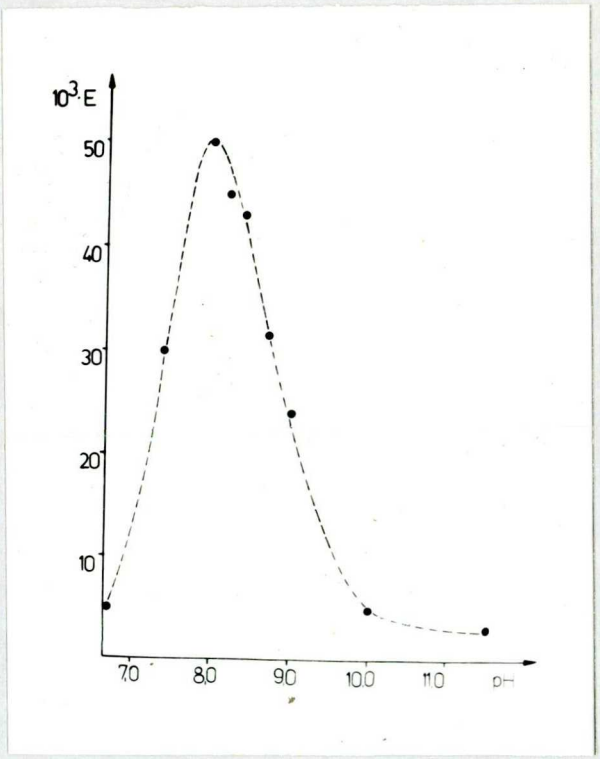
3.1. A gyökök kimutatása polimerizációs kisérletekkel

Az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás során feltételezetten képződő gyökök kimutatását megkiséreltük polimerizációs reakciókkal. A kisérleti feltételeket $[OsO_4] = 10^{-3} - 10^{-8}$ M; $[H_2O_2] = 10^{-1} - 10^{-4}$ M; pH = 6-12; T = -5 +30°C tartományban szisztematikusan változtatva, akril-amid, metil-metakrilát, és akril-nitril monomerekből polimerek képződését nem tapasztaltuk. A sztirol eredetileg szintelen telitett vizes oldata az ozmium-tetraoxid-hidrogén-peroxid rendszerben barnás-sárgává változott. Az oldat abszorpciós spektruma a 3. ábrán látható /3.ábra, 1. görbe/. Ha kálium-peroxo-diszulfát iniciátor segitségével polimerizáljuk pH = 8,20-nál a sztirolt, hasonló terméket kapunk /3. ábra, 2. görbe/. E szineződést okozó anyag képződésének sebessége nő az ozmium-tetraoxid és a hidrogén-peroxid koncentrációjának növelésével. Az oldat pH-jával pedig maximum görbe szerint változik. A maximum pH = 8,0-nál található /4. ábra/.

Megvizsgáltuk, hogy a vizben oldott oxigén hogyan befolyásolja a polimerek képződését. Az eredményeket a 3.1.1. táblázatban foglaltuk össze.



3. ábra A sztirol polimerizációjának vizsgálata. 1. $OsO_4+H_2O_2$+sztirol oldat fényelnyelése; $[OsO_4] = 6,6.10^{-6}$ M; $[H_2O_2] = 2,8.10^{-2}$ M; T = 25 °C; összehasonlító; desztillált viz; d = 1 cm; pH = 8,2; 2. iniciátor; $K_2S_2O_8$; pH = 8,2; 3. iniciátor; $K_2S_2O_8$; pH = 2,60, a képződött polimer pH = 8,2 pufferbe vive; 4. telitett sztirol oldat fényelnyelése.



4.ábra A sztirol polimerizációjának sebessége a pH függvényében. $[OsO_4] = 6,6.10^{-6}$ M; $[H_2O_2] = 2,8.10^{-2}$ M; T = 25 °C; d = 1 cm; λ = 460 nm; t = 10 perc; összehasonlító; desztillált viz.

3.1.1. táblázat

Az oldott oxigén hatása a polimerek képződésére

+ polimer képződik; - polimer nem képződik [monomer] = 0,2 M;

$K_2S_2O_8$ = 2.10^{-2} M

	O_2 jelenlétében		O_2 távollétében	
pH	1,5 - 11	7 - 12	1,5 - 11	7 - 12
iniciálás módja / monomer	γ-sugárzás	$K_2S_2O_8$ termikus	γ-sugárzás	$K_2S_2O_8$ termikus
metil-metakrilát	-	+	+	+
akril-nitril	-	+	+	+
akril-amid	-	+	+	+

Az oxigén jelenléte kálium-peroxi-diszulfát iniciátor alkalmazása esetén is csökkenti a polimerizáció sebességét, amint ezt a 3.1.2. táblázatban látható. Az iniciátor koncentrációjának csökkenésével az O_2 hatása növekszik.

3.1.2. táblázat

Az oldat oxigén hatása az akril-amid polimerizációjára [akril-amid] = 0,2 M * N_2 átbuborékoltatással O_2mentesitve

A táblázatban az Ostwald-féle viszkoziméterrel mért kifolyási idők vannak sec-ben, T = 40 °C-on

pH / $K_2S_2O_8$ M	7,4	8,0	8,8	9,5	10,5	12	H_2O
2.10^{-4}	40,0	40,8	42,5	39,5	38,5	38,3	31,3
2.10^{-5}	31,5	32,3	32,8	32,8	32,1	32,3	31,3
2.10^{-5} *	36,6	37,3	41,5	38,2	37,8	36,8	31,3

Az oldott oxigén tehát a különböző tipusu monomerek polimerizációját inhibiálja. Hatása valószinüleg abban áll, hogy a láncinditó lépésben keletkező szerves gyökkel reagál, és kenyhébb szerves peroxid tipusu gyököt ad. Hatása redukálószerekkel /nátrium-tioszulfát, hidro-kinon stb./ csökkenthető [25]. Ez azonban az általunk vizsgált rendszerben nem lehetséges, mivel a redukálószerek mind a hidrogén-peroxiddal, mind az ozmium-tetraoxiddal reagálnak.

További gátja a polimerek kicsapódásának, hogy azok lúg hatására depolimerizálódnak.

3.2. A gyökök kimutatása festékek szintelenedésének mérésével

Folyadékfázisu reakciókban a képződő gyökök kimutatására kiterjedten használják a különböző szinezékeket.

Vizsgálataink szerint a legkülönbözőbb szerkezetü szinezékek az ozmium-tetraoxid + hidrogén-peroxid rendszerben szintelenednek. Az alkalmazott festékeket sem az ozmium-tetraoxid, sem a hidrogén-peroxid külön-külön nem szinteleniti el semmilyen pH értéknél, ehhez együttes jelenlétük szükséges. Ha a festékoldatokban órákon át oxigént - amely a katalizált bomlás végterméke - buborékoltatunk át, extinkciójuk nem változik. Ha a reakcióelegyben oldott oxigén koncentrációját nitrogén átbuborékoltatással lecsökkentjük, azonos idő után a szintelenedés megegyezett azon oldatéval, amelyet nem kezeltünk nitrogén gázzal.

Oxigén-tartalmu vizes festékoldat ultaibolya fénnyel besugározva nem mutat fényelnyelés változást. Ha a festékoldat hidrogén-peroxidot is tartalmazott, uv besugárzáskor az extinkció csökkent. Amennyiben a besugárzott - hidrogén-peroxid + festék - oldathoz még gyökfogókat /metanolt, etanolt, akril-nitrilt stb./ is adunk, akkor a növekvő gyökfogó koncentrációval csökkenő mértékü extinkcióváltozás tapasztalható.

A fentiekből következik, hogy általunk alkalmazott

szinezékeket /para-nitrozó-dimetilanilin, szafranin-T, neutrálvörös, para-etoxikrizoidin, metilén-kék, PAR, erioglaucin-A, metilvörös, eritrozin, kongóvörös, xilenolnarancs/ csak gyökök szintelenitik, igy alkalmazhatók az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás során képződő gyökök kimutatására is.

3.2.1. A szintelenedéssebesség pH függése

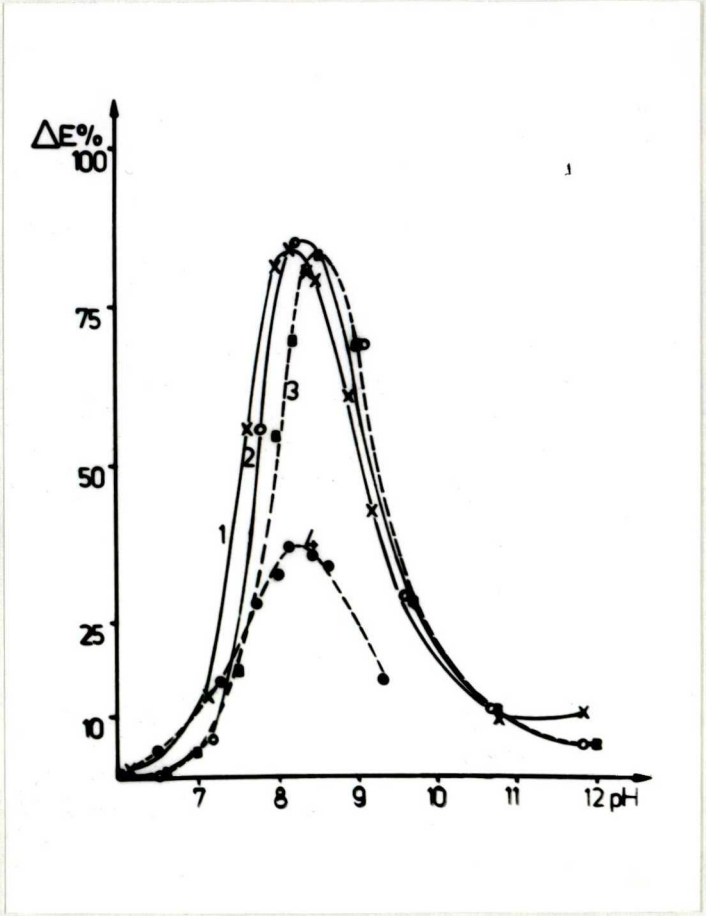
Az RNO szintelenedés sebessége a pH-val maximum görbe szerint változik különböző minőségü pufferoldatokban, és nem pufferolt közegben egyaránt /5. ábra/. Tekintettel arra, hogy a festékoldatok extinkciós koefficiense változik a pH-val, ennek kiküszöbölése érdekében az ordinátán az extinkcióváltozást a kiindulási oldat extinkciójának százalékában adjuk meg.

A fentebb emlitett többi festék szintelenedésének sebessége a pH függvényében hasonló lefutást mutat, azzal a különbséggel, hogy a $\Delta E\%$ festékenként más és más /6.,7. ábra/.

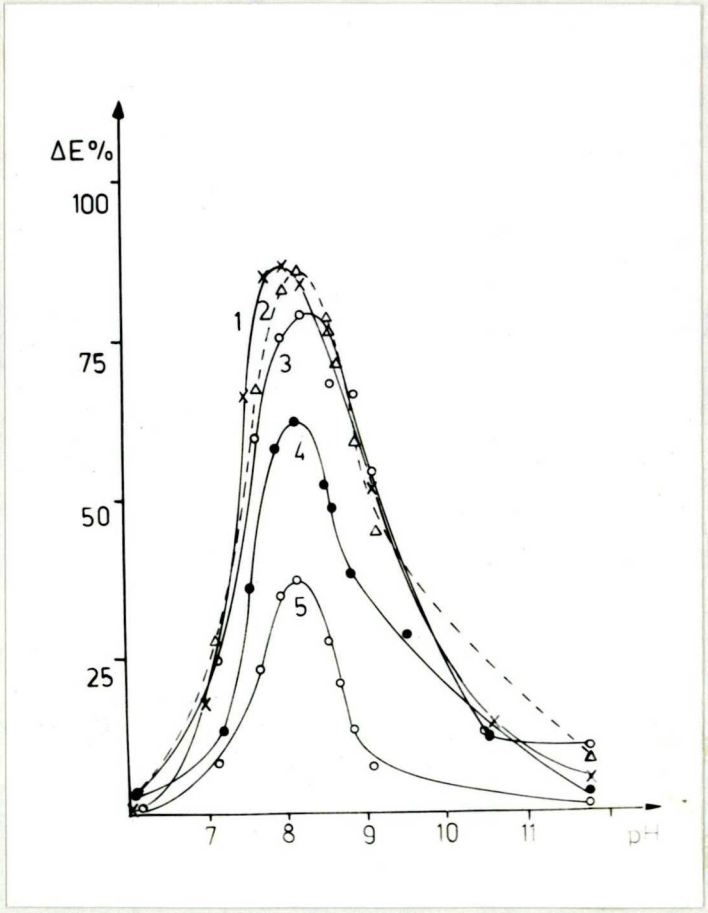
3.2.2. A szintelenedéssebesség függése az ozmium-tetraoxid koncentrációjától

Különböző ozmium-tetraoxid koncentrációknál mérve az RNO szintelenedését, a kezdeti sebesség logaritmusa az oz-

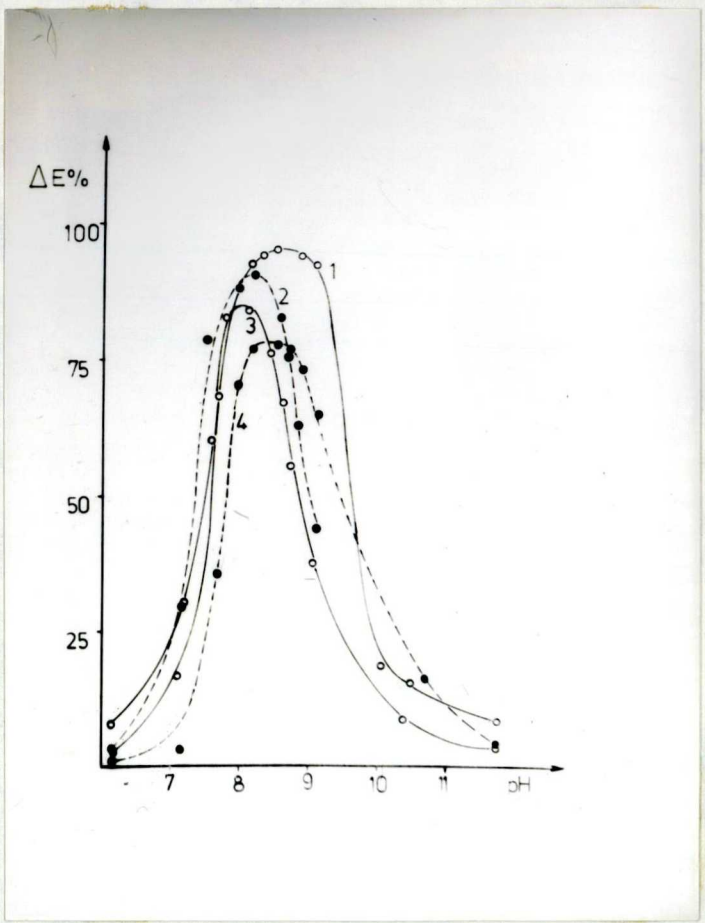
Jósef Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED



5. ábra Az RNO szintelenedés sebessége a pH függvényében. $[OsO_4] = 2,7.10^{-7}$ M; $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M; $[RNO] = 1,85.10^{-5}$ M; t = 45 perc; λ = 440 nm; T = 25 °C; összehasonlító; desztillált viz; 1. KH_2PO_4+telitett bórax puffer pH = 6-9,1 Na_2HPO_4+telitett bórax puffer pH = 10,8-12; 2. mérés nem pufferolt közegben; 3. ecetsav+foszforsav+bórax+nátrium-hidroxid puffer; 4. veronál+sósav puffer



6. ábra Különböző festékek szintelenedésének sebessége a pH függvényében. $[OsO_4] = 1,43.10^{-7}$ M; $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M; T = 25 °C; t = 45 perc; 1. [Szafranin-T] = $1,43.10^{-5}$ M; 2. [p-etoxikrizodin] = $1,43.10^{-5}$ M; 3. [xilenolorange] = = $1,86.10^{-6}$ M; 4. [metilvörös] = $1,43.10^{-4}$ M; 5. [kongóvörös] = $1,43.10^{-5}$ M.



7. ábra Különböző festékek szintelenedésének sebessége a pH függvényében. $[OsO_4] = 1,43.10^{-7}$ M; $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M; T = 25°C; t = 45 perc; 1. [metilénkék] = $1,43.10^{-5}$ M, t = = 30 perc; 2. [erioglaucin-A] = $2,85.10^{-5}$ M; 3. [eritrozin] = = $1,43.10^{-4}$ M; 4. [neutrálvörös] = $2,86.10^{-5}$ M.

mium-tetraoxid koncentráció logaritmusának függvényében egyenest ad bármely pH-nál. Az egyenesek iránytangense gyakorlatilag megegyezik; $tg\alpha \sim 0{,}92$ /8. ábra/.

3.2.3 A szintelenedéssebesség függése a hidrogén-peroxid koncentrációjától

Különböző hidrogén-peroxid koncentrációknál mérve az RNO szintelenedéssebességét, a kezdeti sebesség logaritmusa a hidrogén-peroxid koncentráció logaritmusának függvényében egyenest ad. A különböző pH-knál mért egyenesek iránytangense gyakorlatilag megegyezik $tg\alpha \sim 0{,}50$ /9. ábra/.

3.3. A gyökök minőségének valószinüsitése kompeticiós kinetikai módszerrel

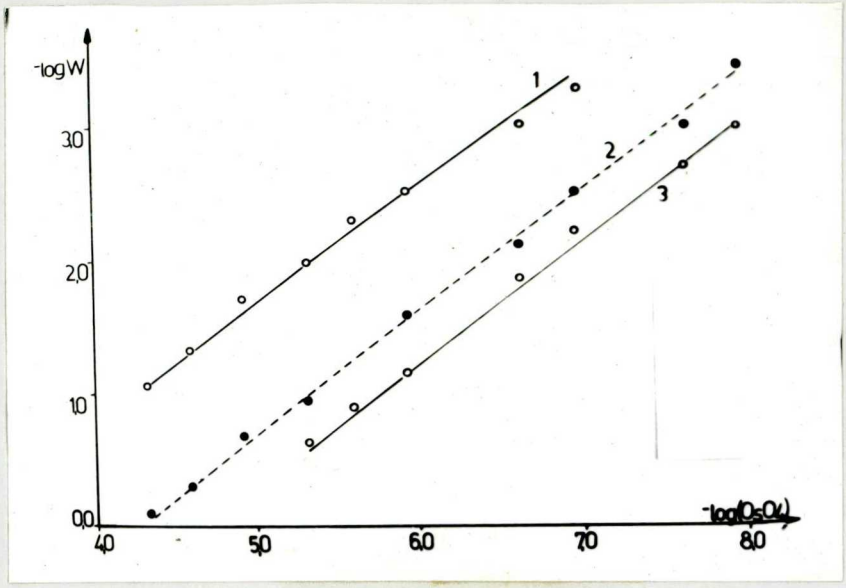
Tételezzük fel, hogy a bomlás során hidroxil gyök képződik, akkor annak a festékekkel /jelöljük általánosan R-el/ és az egyéb gyökfogó anyagokkal /S/ való reakcióját figyelembe véve [26],

$$R + OH \xrightarrow{k_1} termék_1 \qquad (3.3.1.)$$

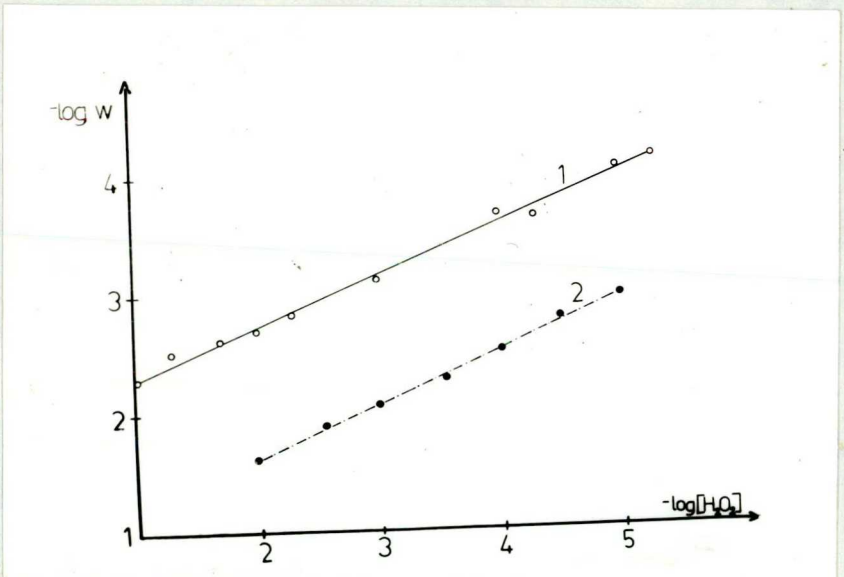
$$S + OH \xrightarrow{k_2} termék_2 \qquad (3.3.2.)$$

levezethető az alábbi egyenlet:

$$\frac{1}{\Delta[R]} = \frac{1}{[R]_o} \Big/ 1 + \frac{k_2[S]}{k_1[R]} \Big/ \qquad (3.3.3.)$$



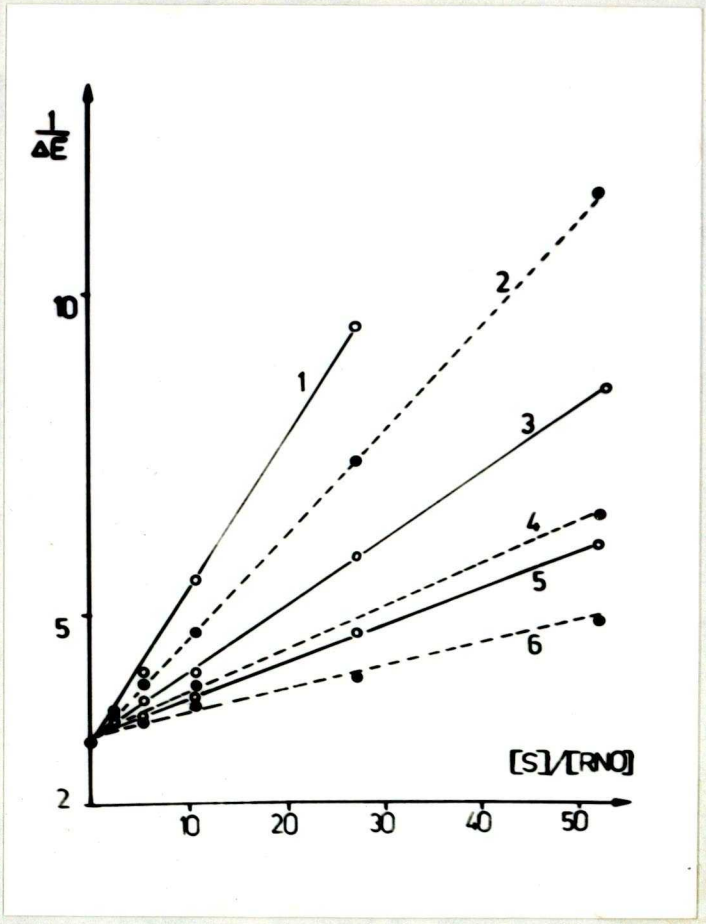
8. ábra Az RNO szintelenedéssebessége az ozmium-tetraoxid koncentráció függvényében. $[H_2O_2]$ = 1,08.10^{-2} M; [RNO] = = 2.10^{-5} M; T = 25 °C; d = 10 mm; mérés pufferolt közegben; 1. pH = 6,75; 2. pH = 9,10; 3. pH = 8,10



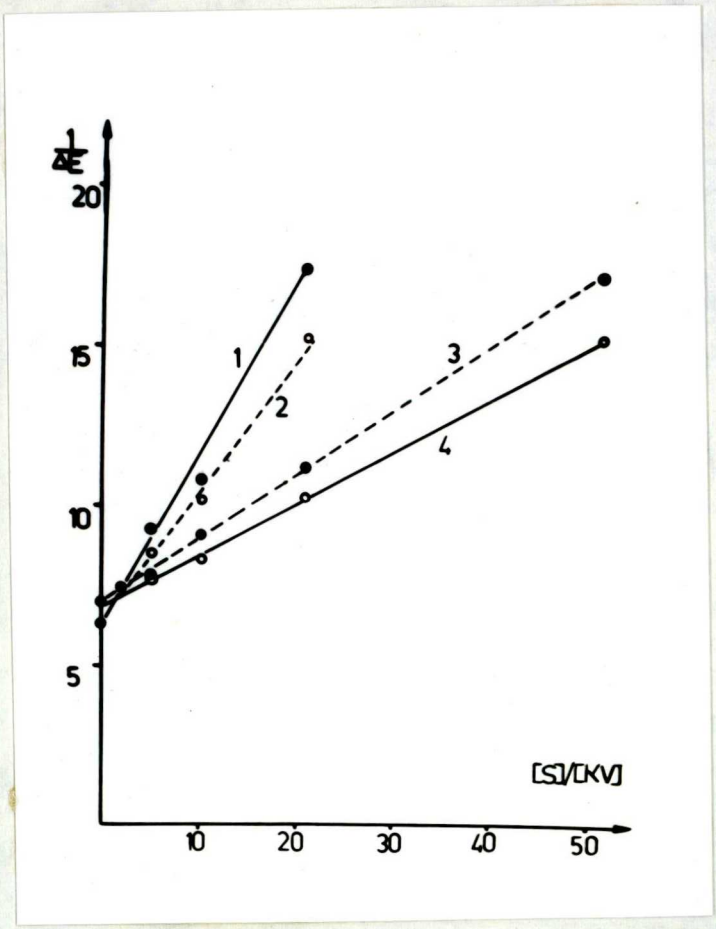
9. ábra Az RNO szintelenedéssebessége a hidrogén-peroxid koncentráció függvényében. Mérés pufferolt közegben, [RNO] = = 2,6.10^{-5} M; 1. pH = 5,6; T = 30 °C; $[OsO_4]$ = 10^{-5} M; 2. pH = 8,2; T = 25 °C; $[OsO_4]$ = 5.10^{-7} M

Az egyenlet szerint az R fogyásának reciprok értéke az [S]/[R] függvényében egyenes ad. R-ként RNO-t és kongóvöröset alkalmazva /amelyek fogyását spektrofotometriásan követtük/, S-ként a legkülönbözőbb inhibitorokat alkalmazva, a mérési eredmények a 10. és 11. ábrán láthatók. /Megjegyzendő, hogy a mérési pontok száma inhibitorként 7-9, csak az ábra áttekinthetősége érdekében nem szerepel az összes./ A legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk az egyenesek iránytangenseit, amelyek a különböző inhibitorok R-re vonatkoztatott relativ sebességi állandóját adják. Az RNO + OH reakció abszolut sebességi állandójának ismeretében kiszámitottuk az inhibitorok OH gyökkel való reakcióinak abszolut sebességi állandóját /3.3.1. táblázat/.

A mérések alapján számitott sebességi állandók kielégitően egyeznek az irodalmi adatokkal.



10. ábra Kompeticiós kinetikai vizsgálat. pH = 8,20; $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 2.10^{-7}$ M; [RNO] = $1,86.10^{-5}$ M; T = 25 °C; 1. nátrium-benzoát; 2. n-butanol; 3. nátrium-formiát; 4. glicerin; 5. etanol; 6. metanol



11. ábra Kompeticiós kinetikai vizsgálatok. pH = 8,20; $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 2{,}1.10^{-7}$ M; [kongóvörös] = $9{,}8.10^{-5}$ M; T = 25 °C; 1. nátrium-benzoát; 2. n-butanol; 3. nátrium-formiát; 4. glicerin

3.3.1. táblázat

Inhibitorok OH gyökkel való reakcióinak abszolut sebességi állandói. $[OsO_4] = 2.10^{-7}$ M; $[H_2O_2] = 10^{-2}$M; pH = 8,2; T = 25 °C; $k_{OH+RNO} = 1,25.10^{10}$ $dm^3mol^{-1}s^{-1}$ [27].

Gyökreagens	jelen munka $dm^3mol^{-1}s^{-1}.10^{-8}$	irodalmi adatok [28].	pH
metanol	4,0	4,8	7,0
		4,7	7,0
		4,6	10,7
		4,4	2,0
etanol	8,30	11,0	10,7
		10,0	10,7
		7,2	7,0
izo-propanol	18,4	17,4	7,0
n-butanol	20,5	22,4	7,0
glicerin	7,67	10,2	
		10,0	
		9,5	
Na-formiát	15,1	23,9*	9 - 10,7
Na-benzoát	27,7	25,1*	9,0

* [29] összefoglaló munkából

3.4. A katalizált bomlás gyökös és molekuláris összetevőjének meghatározása

Az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás során a rendszerben hidroxil gyökök képződnek, tehát hidrogén-peroxid bomlássebességét az OH gyök elfogyása révén gyökfogókkal csökkenthetjük. Ha a gyökfogók + + gyök reakcióban képződött termék /szerves gyök/ az elfogyott gyökhöz képest kisebb sebességgel reagál tovább, vagy további reakcióinak végső terméke nem oxigén, akkor inhibitorok jelenlétében az oxigénfejlődés sebességének csökkenie kell.

Az inhibitorok kiválasztásának a következőkre kell tekintettel lenni: a katalizátorral, a hidrogén-peroxiddal, valamint oxigénnel ne reagáljon, a gyökökkel való reakciójuk sebességi állandója a pH-val ne változzon lényegesen.

Ezeket a követelményeket a különböző alkoholok /metanol, etanol, izo-propanol, n-butanol, glicerin stb./ kielégitik.

Ha a fenti gyökfogókat növekvő koncentrációban adjuk a hidrogén-peroxid + ozmium-tetraoxid + RNO /vagy más festék/ rendszerhez, kb. 0,1 M inhibitor koncentrációnál a festék szintelenedése gyakorlatilag teljesen kivédhető minden pH-nál /12. ábra/.

A hidrogén-peroxid bomlás gyökös és molekuláris rész-

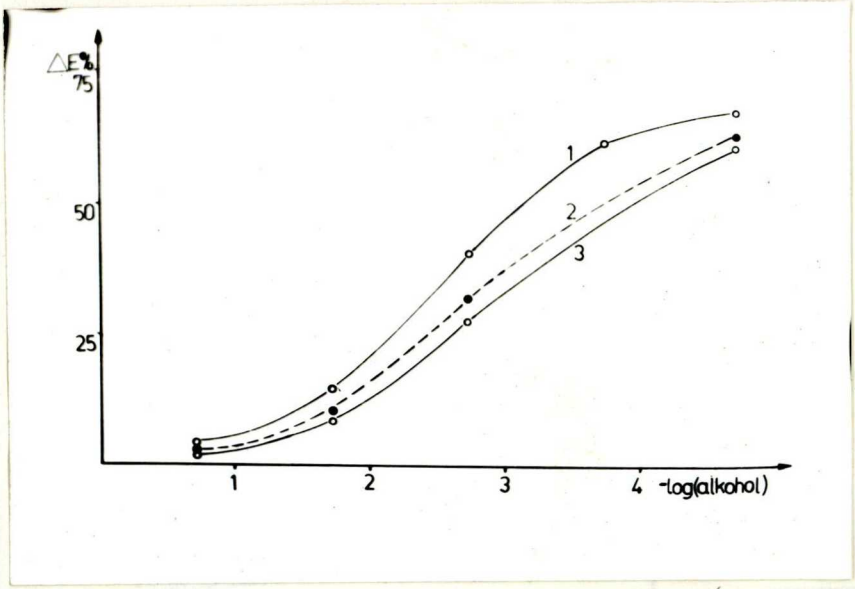
arányának meghatározása a fentiek figyelembevételével történt.

Megfigyeltük, hogy mind pufferolt, mind nem pufferolt, de állandó pH értéken tartott kisérleti körülmények között, pH = 8,30 környezetében az oxigénfejlődés sebességének lokális maximuma van /13., 14. ábra/. Az O_2 cm^3 - idő görbéken /az oxigénfejlődés sebességétől függően/ rövid ideig tartó indukciós periódus figyelhető meg. Ennek oka az, hogy a reakcióelegynek először oxigénre telitetté kell válnia, és csak ezután jelenik meg oxigén a gáztérben. Ezen indukciós periódus kiküszöbölése érdekében a sebesség kiszámitásához a 40 és 10 percnél mért konverziók különbségét használtuk, amely idők között és konverzióknál /esetünkben maximálisan 25 %-os volt/ jó közelitéssel lineárisnak tekinthető az anyaggörbe.

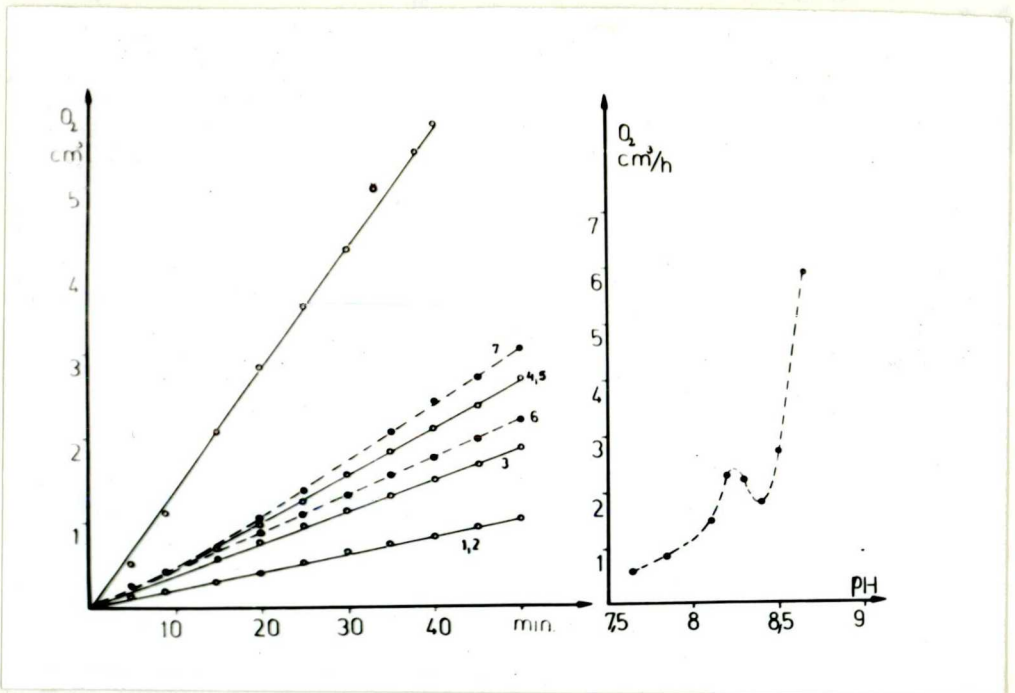
A fentebb emlitett lokális sebességmaximum a hidrogén-peroxid koncentrációjának titrimetriás követésével ugyancsak kimutatható.

Konstans pH-nál, a pufferkoncentráció növelésével az oxigén fejlődés sebessége fokozatosan csökken /15. ábra/, ezért a továbbiakban állandó pufferkoncentráció mellett dolgoztunk.

A 16., 17., 18. ábrákból kitünik, hogy a hidrogén-peroxid eltünésének a sebessége /az O_2 fejlődés sebes-



12. ábra Az RNO szintefenedéssebessége az inhibitor koncentráció függvényében. pH = 9,10; $[OsO_4]$ = $4,25.10^{-6}$ M; $[H_2O_2]$ = $9,10^{-3}$ M; [RNO] = $1,87.10^{-5}$ M; t = 15 perc;
1. metanol, 2. etanol, 3. i-propanol



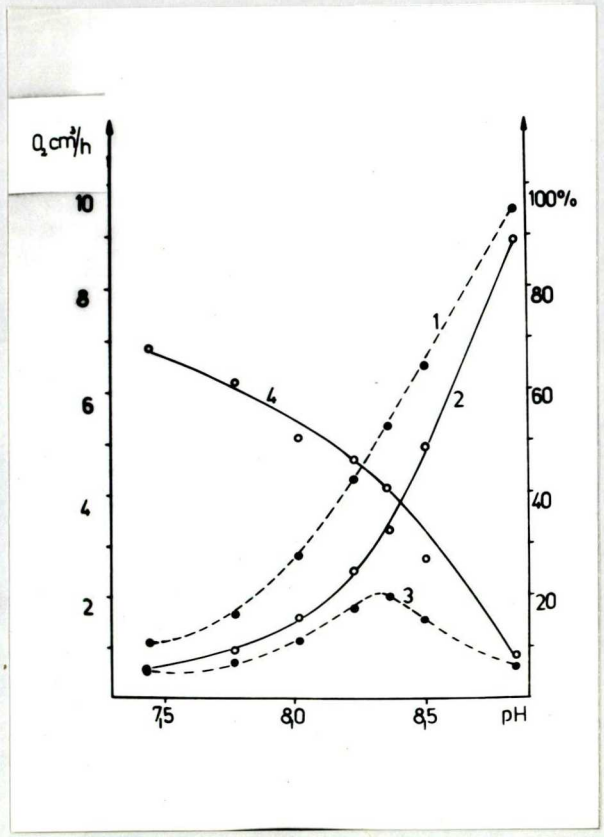
13. ábra Az oxigénfejlődés kinetikai görbéi és sebessége a pH függvényében. Mérés nem pufferolt, pH-sztátolt közegben. $[H_2O_2]$ = $2,50.10^{-2}$ M $[OsO_4]$ = $4,22.10^{-8}$ M; T = 25 °C
1. pH = 7,65; 2. pH = 7,85? 3. pH = 8,10; 44 pH = 8,20;
5. pH = 8,30; 6. pH = 8,40; 7. pH = 8,65

Központi Könyvtár SZEGED József Attila Tudományegyetem

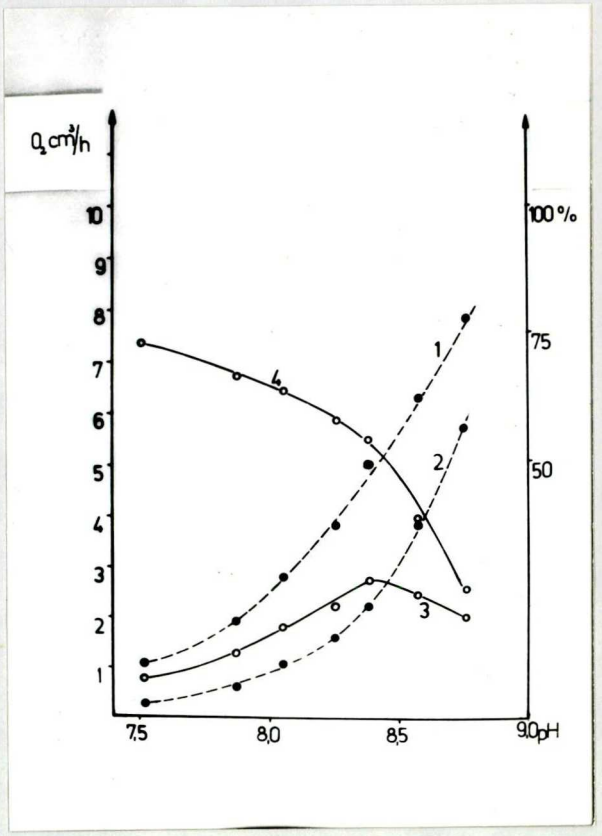
sége/ inhibitor távollétében, a pH növelésével növekszik mind pufferolt, mind nem pufferolt, de állandó pH értéken tartott kisérleti körülmények között, és állandó ionerősség mellett. /A lokális sebességmaximum azért nem látható, mert a maximum pH-jának környezetében kevés a mérési pontok száma./ Ha 0,1 M inhibitort adunk a rendszerhez - amely az összes iniciált hidroxil gyököt elfogja - az oxigén fejlődés sebessége nem csökken nullára - a hidrogén-peroxid bomlása pedig nem csökken az iniciálás sebességének értékére, hanem a pH-tól függő értéken marad. Ez a maradék sebesség a $W_{molekuláris}$, szintén növekszik a pH növelésével /16-18 ábra, 2. görbék/. Az inhibitor jelen- és távollétében mért sebességek különbsége - azaz a W_{teljes} - $W_{molekuláris}$ - adja a gyökös bomlás sebességét /$W_{gyökös}$/. Ez a pH = 8,0 - 8,5 tartományban maximumot ér el, mind pufferolt, mind nem pufferolt, de állandó pH értéken tartott kisérleti körülmények között /16-18 ábra, 3. görbék/.

Képezzük az azonos pH-knál mért $W_{gyökös}/W_{teljes}$ hányadosát, és tekintsük ezt a pH függvényében. Ez azt mutatja, hogy a $W_{gyökös}$ részaránya a hidrogén-peroxid teljes elbomlásában a pH csökkenésével növekszik /16-18 ábra, 4. görbék/.

A gyökös reakcióban elbomlott hidrogén-peroxid mennyisége a pH = 9,5 - 12-es tartományban alárendelt a molekuláris reakcióban elbomlott hidrogén-peroxid mennyisé-



16. ábra Reakciósebességek pH függése pufferolt közegben $[H_2O_2] = 5,30.10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 4,22.10^{-8}$ M; [puffer] = $9,09.10^{-2}$ M; [izopropanol] = 0,L M; T = 25 °C; 1. W_{teljes} 2. $W_{molekulásir}$ 3. $W_{gyökös}$ 4. $W_{gyökös}/W_{teljes}$



17. ábra Reakciósebességek pH függése pufferolt közegben $[H_2O_2] = 5,11.10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 4,22.10^{-8}$ M; [RNO] = $9,18.10^{-4}$ M; [puffer] = $9,09.10^{-2}$ M /telitett bórax + KH_2PO_4 elegye/ T = 25 °C 1. W_{teljes}; 2. $W_{molekuláris}$; 3. $W_{gyökös}$; 4. $W_{gyökös}/W_{teljes}$

géhez képest /19. ábra/.

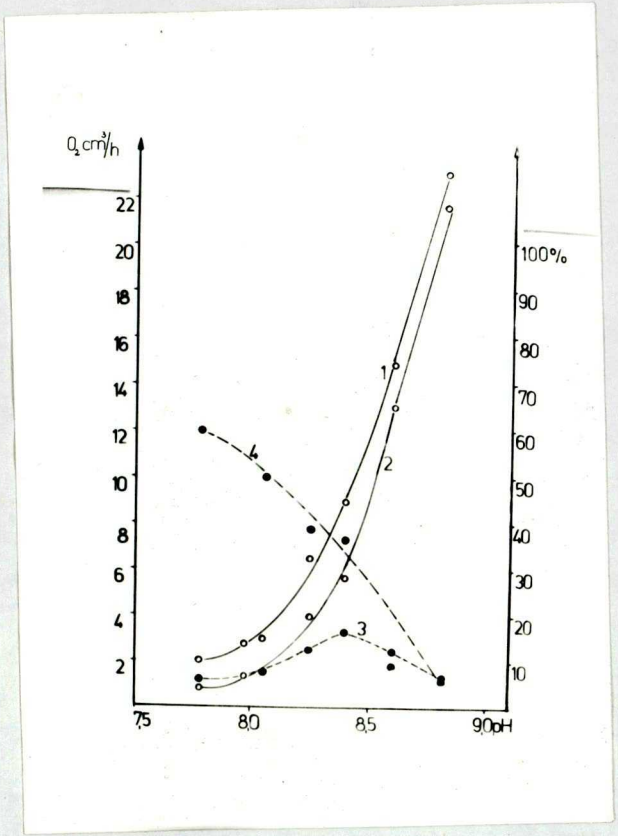
Végül megjegyezzük, hogy mind a gyökös, mind a molekuláris mechanizmusu bomlásra érvényes a 2 mól hidrogén-peroxid=1 mól oxigén sztöchiometria, mert az inhibitor jelenlétében tapasztalt oxigénfejlődés csökkenéséből számitott, a bomlástól megvédett hidrogén-peroxidot titrimetriás módszerrel megtaláljuk a reakcióelegyben.

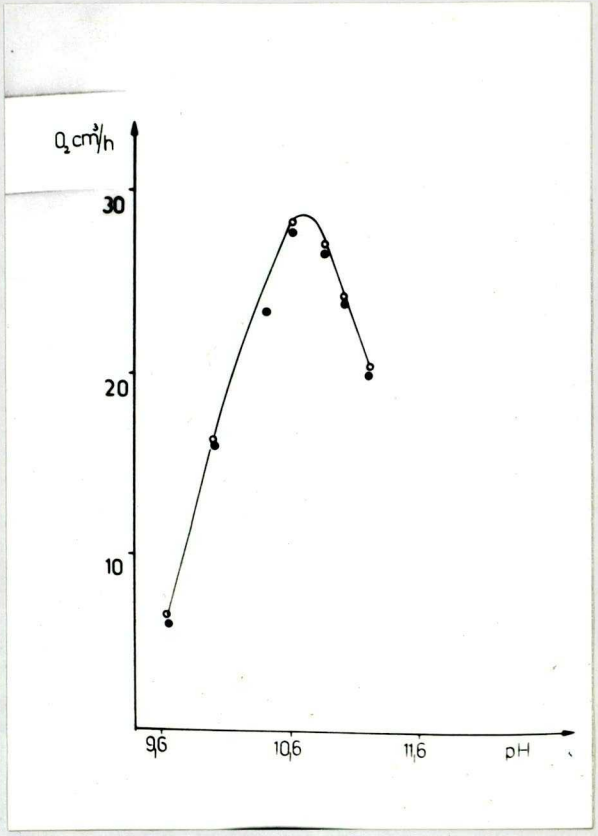
3.5. A gyökös bomlás kinetikai paramétereinek meghatározása

3.5.1. HO_2 gyök kimutatása

Tetranitro-metán /továbbiakban TNM/ felhasználásával kimutattuk, hogy a vizsgált rendszerben az iniciálás során HO_2 gyökök képződnek.

Ha az ozmium-tetraoxid + hidrogén-peroxid rendszerbe TNM-t viszünk - amely a HO_2 gyök hatásos reagense - olyan koncentrációban, hogy az összes iniciált gyököt elfogja, egy adott pH-nál a nitroform /$C(NO_2)_3^-$/ képződés sebessége megnövekszik az un. "háttér" reakció sebességéhez képest /20. ábra, 2. görbe/. A "háttér" reakció a TNM és a HO_2^- reakciója, amely szintén nitroformot eredményez. Sebességi állandója $1{,}44.10^3$ $dm^3 mól^{-1} s^{-1}$ [30]. A nitroform azonban kb. 10^9 $dm^3 mól^{-1} s^{-1}$ sebességi állandóju reakcióban reagál az OH gyökkel, miközben TNM-é visszalakulva elszintelenedik [21]. Ez alapján várható, hogy az ozmium-tetraoxid +





18. ábra Reakciósebességek pH függése nem pufferolt közegben. $[H_2O_2] = 5,36.10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 4,22.10^{-8}$ M; [izo-propanol] = 0,1 M; $[Na_2SO_4]$ = = 0,15 M; T = 25 °C; 1. W_{teljes}; 2. $W_{molekuláris}$; 3. $W_{gyökös}$; 4. $W_{gyökös}/W_{teljes}$

19. ábra A gyökös részarány meghatározása a 9-12 pH-tartományban. Mérés nem pufferolt pH-sztátolt közegben T = 25 °C $[H_2O_2] = 5,0.10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 2.11.10^{-8}$; [izo-propanol] = = 0,1 M; ○ W_{teljes}; ◉ $W_{molekuláris}$

+ hidrogén-peroxid + TNM rendszerben a nitroform képződés kinetikai görbéje maximum jellegü lefutást mutasson. Ezt valóban észleltük is. Egyrészt, hogy elkerüljük a fenti hatást, másrészt, hogy megakadályozzuk az OH + H_2O_2 reakcióban a HO_2 gyökök másodlagos képződését, a reakcióelegybe még OH gyökfogót - izo-propanolt, vagy RNO-t - is adagoltunk. Mindkét esetben megnövekedett a nitroform képződés sebessége /20. ábra, 3., 4. görbe/. Ennek oka az, hogy az OH + gyökfogó reakcióban képződött szerves gyök szintén nitroformmá redukálja a TNM-et, de ismért 1:1 sztöchiometriával. Figyelembevéve a "háttérreakciót", valamint azt, hogy az izo-propanol jelenléte megkétszerezi a nitroform képződéssebességét, kiszámoltuk a HO_2 gyök iniciálásának sebességét, amelynek értéke: $W_i^{HO_2} = /1,82 \pm 0,5/.10^{-7}$ mól $dm^{-3}s^{-1}$.

Megjegyzendő, hogy a HO_2 gyök iniciálási sebességének pH-függését ezideig nem sikerült megállapitanunk mennyiségileg, mert a háttérreakció sebessége erősen növekszik a pH növelésével, és az ozmium-tetraoxid + hidrogén-peroxid reakcióból származó "növekmény" mérése nagyon pontatlanná válna.

Figyelemreméltó az a kisérleti tény, hogy RNO jelenlétében a nitroform képződés sebessége ugyancsak megnövekszik, de az RNO eltünés sebessége gyakorlatilag megegyezik a TNM távollétében mért értékkel /20. ábra, 4., 5. görbe/.

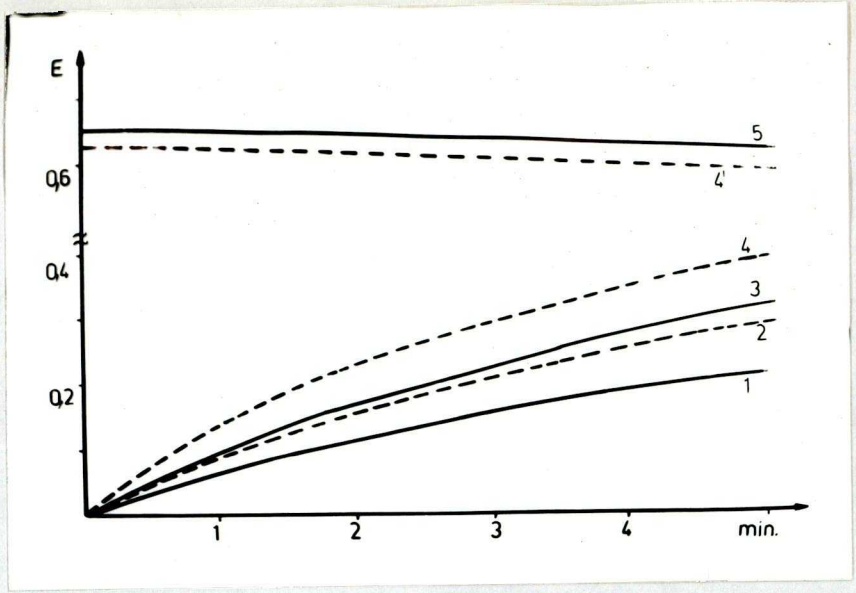
Mindez arra mutat, hogy egymást követő lépésekben keletkezik a HO_2 és az OH gyök.

3.5.2. Az iniciálási sebesség és a lánchossz pH függése

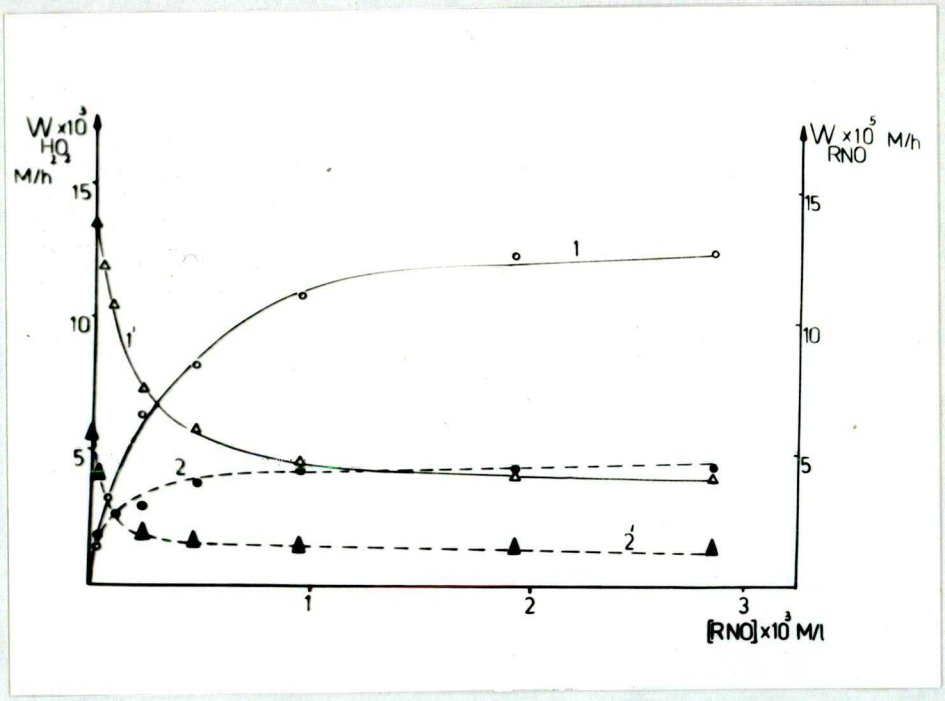
Inhibitorok módszerével meghatároztuk az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás során az iniciálás sebességét. Ha a reakcióelegyhez növekvő koncentrációban RNO-t adunk /amely az OH gyök specifikus reagense [25]/, akkor a hidrogén-peroxid bomlásának sebessége /az oxigén fejlődés sebessége/ csökken, és elegendő inhibitor jelenlétében már nem változik jelentősen /21. ábra 1'., 2' görbe/. Ugyanekkor az inhibitor fogyásának sebessége az RNO növekvő koncentrációjával növekszik, majd telitési értéket ér el /21. ábra 1., 2. görbe/. A telitési szakaszon teljesül, hogy az RNO az összes képződött gyököt elfogja, a hidrogén-peroxid katalizált bomlásának láncösszetevője lecsökkent az iniciálás sebességére.

Ha különböző pH-knál meghatározzuk az RNO fogyásának emlitett telitési értékeit, és elfogadjuk, hogy egy RNO molekula csak egy hidroxil gyökkel reagál [27], kiszámithatjuk az iniciálás sebességét /W_i/, A W_i a pH függvényében pH = 8,60 környezetében éles maximumot mutat /22. ábra, 1. görbe/.

Megjegyezzük, hogy [27] munka adatával összhangban, - potenciometriás végpontjelzést alkalmazva - megállapi-

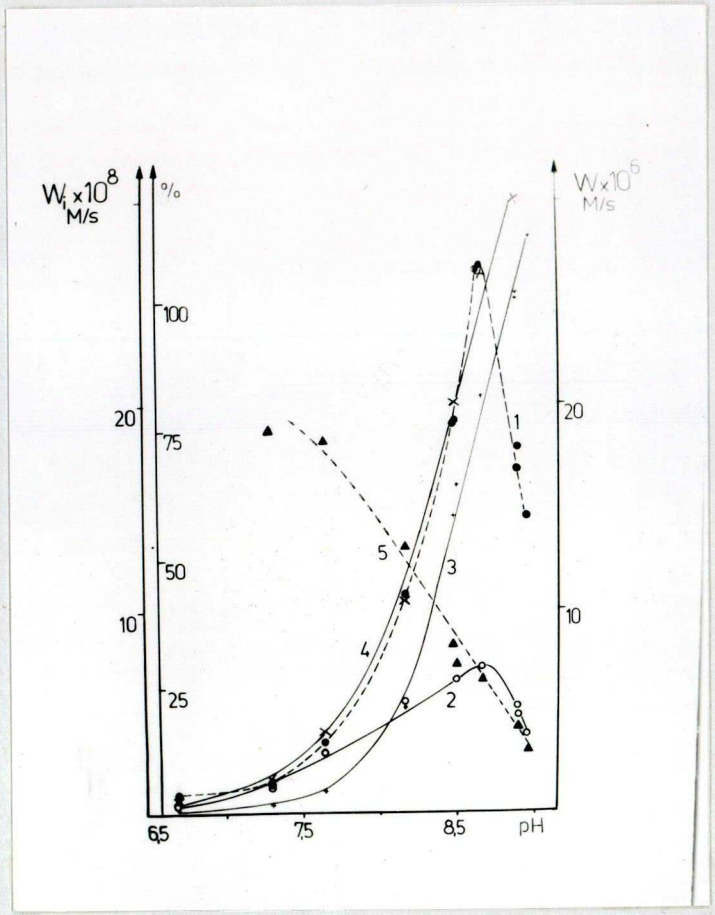


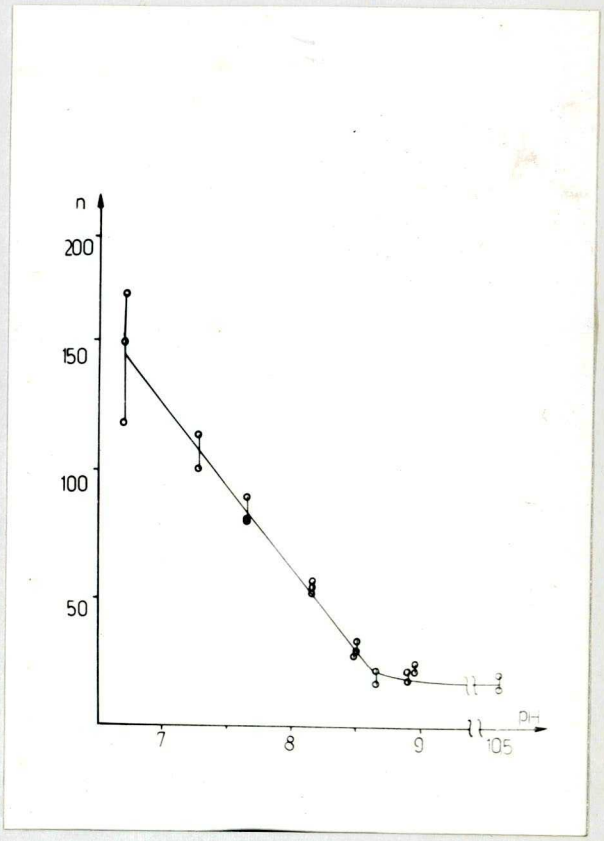
20. ábra Nitroform képződés kinetikai görbéi. pH=8,30; $[OsO_4]$ = $= 2,4.10^{-7}$; $[H_2O_2] = 2.10^{-2}$ M; $[RNO] = 2,10^{-4}$ M; $[TNM] = 2,85.10^{-4}$ M; [izo-propanol] = 0,21 M; d = 1 mm; 1.2.3.4. λ = 350 nm; 4',5 λ = 440 nm; 1. $TNM+H_2O_2$; 2. $TNM+H_2O_2+OsO_4$; 3. $TNM+H_2O_2+OsO_4$+ +izo-propanol; 4.4' $TNM+H_2O_2+OsO_4+RNO$; 5. $RNO+H_2O_2+OsO_4$



21. ábra Az RNO fogyásának sebessége és a hidrogén-peroxid bomlássebessége az RNO koncentrációjának függvényében. $[H_2O_2] = 8,2.10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 1,74.10^{-7}$ M; T = 25 °C; 1,1' pH = 7,65; 2,2' pH = 7,28; 1,2. W_{RNO} 1';2' $W_{H_2O_2}$

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED





22. ábra Reakciósebességek pH függése. Mérés pufferolt közegben [puffer] = $9,5.10^{-2}$ M; [H_2O_2] = $8,2\pm0,1 .10^{-2}$ M; [OsO_4] = = $1,74.10^{-7}$ M; T = 25 °C 1. $W_{iniciálás}$ 2. $W_{gyökös}$ 3. $W_{molekuláris}$ 4. W_{teljes} 5. $W_{gyökös}/W_{teljes}$ százalékban

23. ábra A lánchossz függése a közeg pH-jától. Mérés RNO-val, pufferolt közegben. T = 25 °C; [puffer] = $9,5.10^{-2}$ M; [OsO_4] = $1,74.10^{-7}$ M, [H_2O_2] = $8,2\pm 0,1 .10^{-2}$ M

tottuk, hogy az RNO 1-ekvivalensnyi oxidálószert /cérium/IV/-et fogyaszt.

Összehasonlitva pH = 8,30-nál a HO_2 és az OH gyök iniciálásának sebességét /$w_i^{HO_2}$ = /1,89 ± 0,5/.10^{-7} mól $dm^{-3}s^{-1}$, w_i^{OH} = /1,25 ± 0,1/.10^{-7} mól $dm^{-3}s^{-1}$/ megállapithatjuk, hogy a kettő a mérési hibák határain belül megegyezik. Igy az RNO inhibitorral meghatározott iniciálási sebesség a rendszer valóságos iniciálási sebességét méri.

Ha az inhibitor jelenléte által a bomlástól megóvott hidrogén-peroxid mólok számát elosztjuk az ugyanezen idő alatt az oldatból eltünt RNO mólok számával /ami az iniciálás sebességét méri/ kapjuk a lánchosszt:

$$n = \frac{\Delta[H_2O_2]_{gyökös}}{\Delta[RNO]} \qquad (3.5.2.1.)$$

Ez a pH növelésekor kb. 150-ről fokozatosan lecsökken, majd 8,5 - 9,0 pH-tól kezdve 20 körüli állandó értéket ér el /23. ábra/.

Különböző inhibitorok felhasználásával is meghatároztuk, konstans pH-nál a lánchosszt. A kisérleti hiba határain belül a kapott eredményeket kielégitően egyezőnek találtuk /3.5.1. táblázat/.

3.5.1. táblázat

A lánchossz meghatározása különböző inhibitorok segitségével. $OsO_4 = 5,80.10^{-6}$; $H_2O_2 = 8,2.10^{-2}$ M; T = 25 °C

Inhibitor	n pH = 6,8± 0,03	n pH = 8,10±0,05
Erioglaucin-A	149; 140; 137;	27; 26; 30; 30;
Szafranin-T	146; 141; 140;	-
Timin	157; 146; 146; 141;	-
RNO	154; 149; 151;	25; 24; 21;

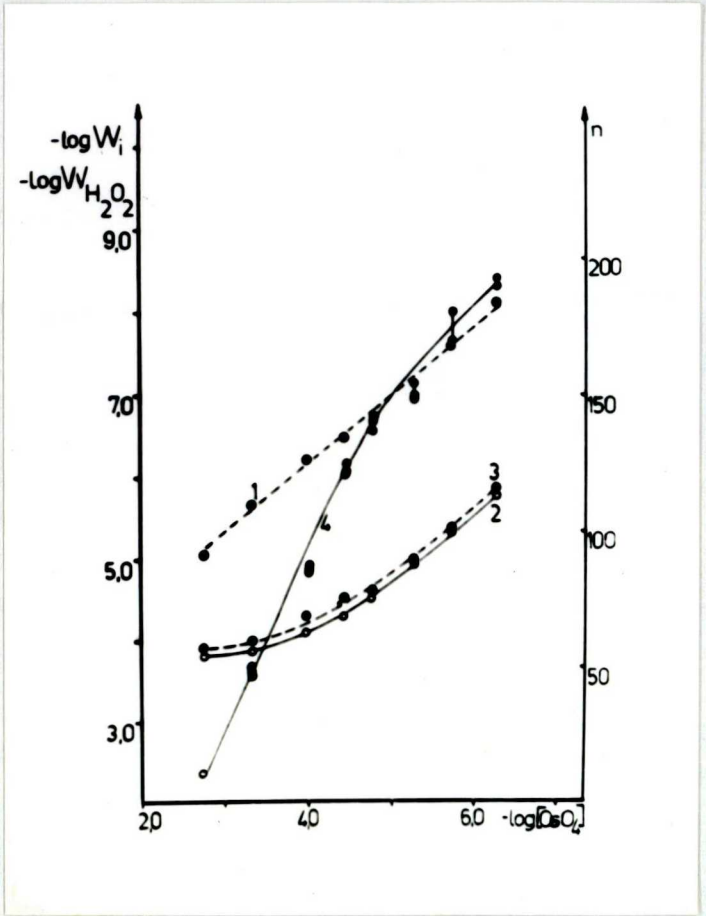
3.5.3. Az iniciálási sebesség és a lánchossz függése az ozmium-tetraoxid koncentrációtól

Az eddig elmondottak szerint, pH = 6,80-nál meghatároztuk az iniciálás sebességének és a lánchossznak a változását az ozmium-tetraoxid koncentrációjának függvényében /24. ábra/. Az 1. egyenes irántangese 0,92. Tengelymetszetéből, az alábbi összefüggés szerint meghatároztuk az iniciálás sebességi állandóját.

$$W_i = k_i [OsO_4]^{n_1} [H_2O_2]^{n_2} \qquad n_1 = 0,92;\ n_2 = 0,59$$

$$\log W_i = \log k_i + n_1 \log [OsO_4] + n_2 \log [H_2O_2]$$

$$k_i = 8,1.10^{-3}\ dm^3/mól\ s$$



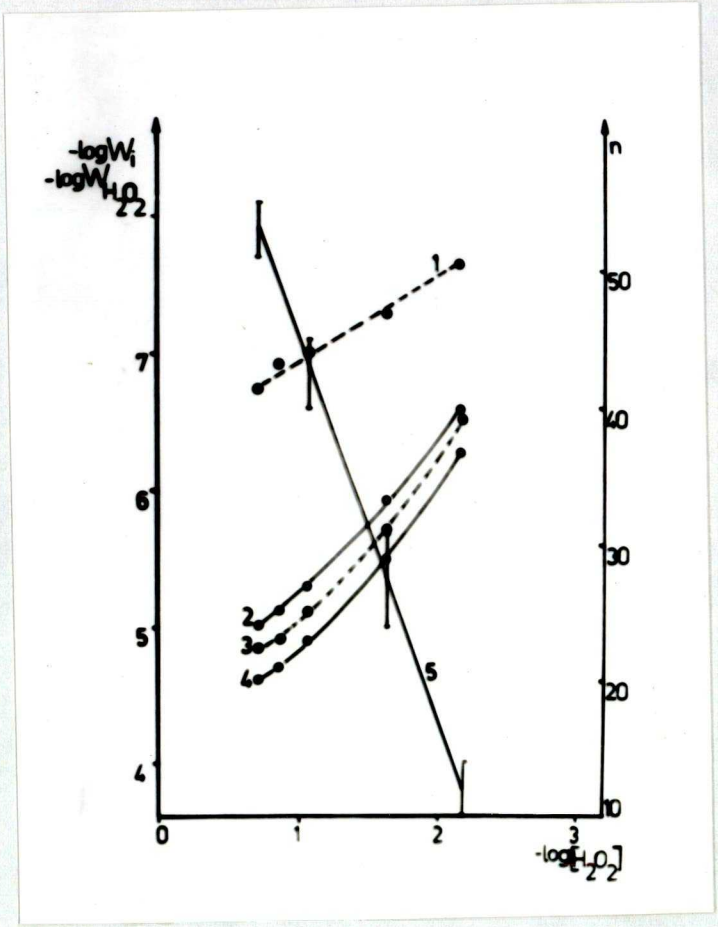
24. ábra Reakciósebességek és a lánchossz függése az ozmium-tetraoxid koncentrációjától. Mérés pufferolt közegben RNO-val. pH = 6,80±0,05, T = 25 °C $[H_2O_2]$ = 8,2± 0,1 .10^{-2} M
1. -lg $W_{iniciálás}$ 2. -logW_{teljes} 3. -log$W_{gyökös}$ 4. lánchossz.

A katalizátor koncentrációjának csökkenése a lánchossz növekedését eredményezi /24. ábra, 4. görbe/, ami arra mutat, hogy a letörési reakcióban ozmium és peroxid láncvivő részecskék rekombinációja szerepel.

Összhangban az [1.2.] munka adataival, megállapitottuk, hogy 10^{-3} M nagyobb katalizátor koncentráció nem befolyásolja lényegesen a hidrogén-peroxid bomlás sebességét /24. ábra, 2., 3. görbe/.

3.5.4. Az iniciálási sebesség és a lánchossz függése a hidrogén-peroxid koncentrációjától

A bomlási reakció egyes sebességi komponenseinek /W_{teljes}, $W_{molekuláris}$, $W_{gyökös}$, W_i/ valamint a lánchossznak a hidrogén-peroxid koncentrációval való változását a 25. ábrán láthatjuk. Az iniciálás sebessége a hidrogén-peroxid koncentráció 0,59 hatványával arányos /25. ábra, 1. görbe/. Az egyenes tengelymetszetéből a 3.5.3. fejezetben leirtak szerint meghatároztuk az iniciálás sebességi állandóját: $k_i = 2,87 \pm 0,5$ $dm^3 mól^{-1} s^{-1}$. A 22. ábrán az iniciálási sebesség pH függéséből pH = 8,30-nál $W_i = 1,25.10^{-7}$ mól/dm^3s. Ezen értékből, a $W_i = k_i [OsO_4]^{n_1} [H_2O_2]^{n_2}$ egyenlet alapján, a paraméterek behelyettesitésével k_2-re $3,16 \pm 0,1$ $dm^3 mól^{-1} s^{-1}$ nagyságot kapunk. A két, független módszerrel nyert érték a kisérleti hibák határain belül egyeznek egymással.



25. ábra Reakciósebességek és a lánchossz függése a hidrogén-peroxid koncentrációjától. Mérés pufferolt közegben, RNO-val, pH = 8,30; T = 25 °C; $[OsO_4]$ = 1,74 10^{-7} M; 1. - log $W_{iniciálás}$; 2. - log$W_{gyökös}$; 3. - logW_{mol}; 4 - log W_{teljes}; 5. lánchossz intervallum.

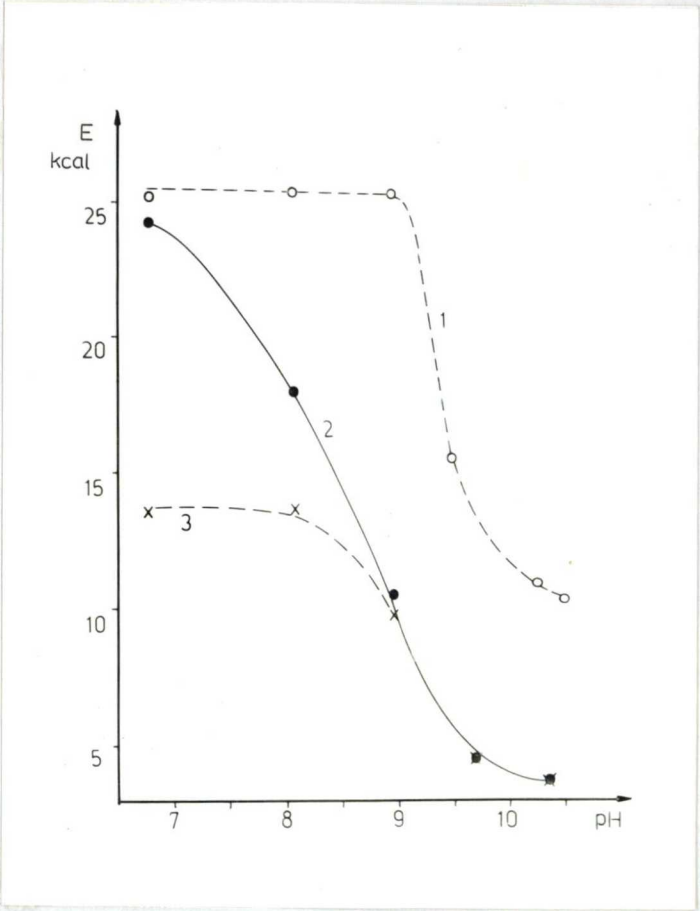
A hidrogén-peroxid koncentrációjának növelése, a lánchossz növekedését eredményezi /25. ábra, 5. görbe/. Ennek megfelelően, a hidrogén-peroxid koncentrációjának csökkenése, az iniciálás sebességének, és a lánchossznak a csökkenését, és ezáltal a gyökös bomlás részarányának csökkenését vonja maga után, azaz a $W_{molekuláris}$ $\xrightarrow{tart}$ a W_{teljes} felé /25. ábra, 3., 4. görbe/.

3.5.5. A látszólagos aktiválási energiák pH függése

Meghatároztuk a katalizált hidrogén-peroxid bomlás sebességének hőmérsékletfüggését különböző pH-kon.

A bomlás gyökös összetevőjének látszólagos aktiválási energiáját /$E_{gyökös}$/ az RNO szintelenedéssebességének hőmérsékletfüggéséből számitottuk ki. Természetesen figyelembe vettük az RNO extinkciós koefficiensének a hőmérséklettel való változását is. Nagyobb bomlássebességek esetén /magas hőmérséklet, nagyobb pH/ a mintákat pH = 5 ecetsav + nátrium-acetát pufferben befagyasztottuk, és ezután határoztuk meg az extinkcióváltozást.

Az $E_{molekuláris}$ meghatározásakor izo-propanol hozzáadásával /aktuális koncentrációja a reakcióelegyben 0,1 M volt/ gátoltuk meg a gyökös reakció-lánc kifejlődését. A hidrogén-peroxid koncentrációjának változását - a minták arzén/III/-mal való befagyasztása után - cerimetriásan követtük különböző hőmérsékleteken.



26. ábra A látszólagos aktiválási energiák pH függése

1. $E_{gyökös}$; 2. $E_{összes}$; 3. $E_{molekuláris}$

Az $E_{összes}$ értékét a katalizált bomlás sebességének hőmérsékletfüggéséből nyertük. A hidrogén-peroxid koncentrációját, az előbbiek szerint, titrimetriásan mértük.

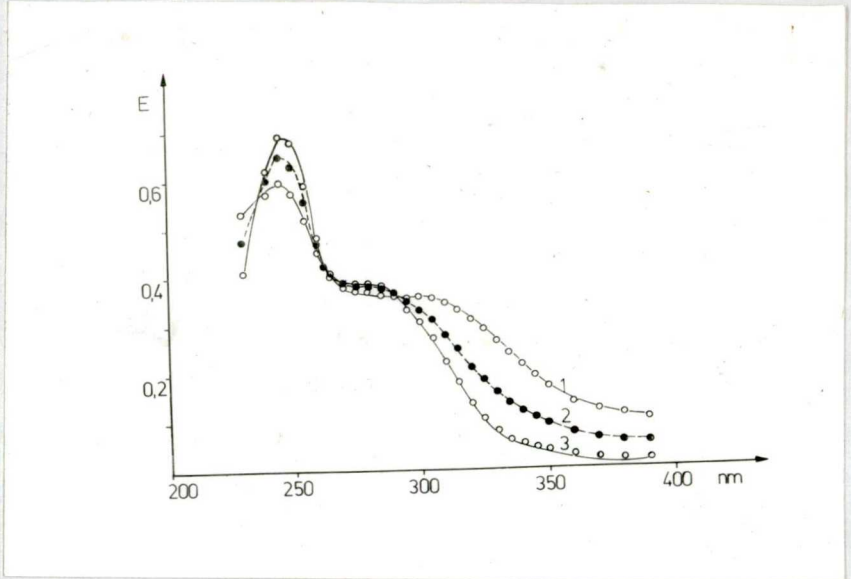
A nyert látszólagos aktiválási energia értékek meghatározásának átlagos hibája ± 8 %.

3.6. Adatok a különböző oxidációs állapotu ozmiumféleségek kémiájához

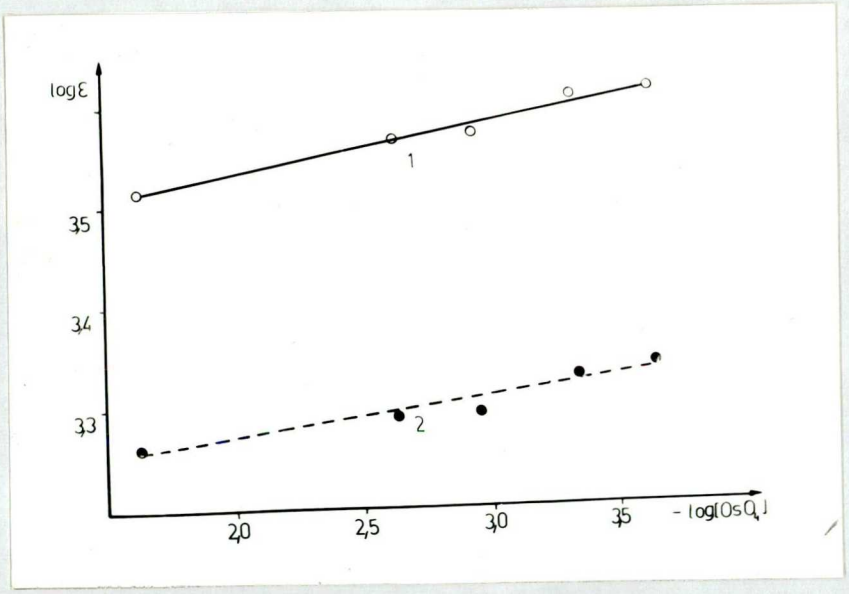
3.6.1. Az ozmium/VIII/ sajátságai, oxidációs-redukciós reakciói

Az ozmium/VIII/ leggyakrabban használt vegyülete az ozmium-tetraoxid. Vizben oldva részlegesen hidratálódik, és hidratált formái gyenge savak. A hidratálódás a pH növelésével növekszik, nyilvánvalóan azért, mert a keletkezett sav dimociál, és ez az egyesuly eltolódását eredményezi. Az ozmium-sav összetételére és disszociációs állandójára az irodalomban fellelhető adatok eléggé ellentmondásosak /3.61.táblázat/.

Az ozmium/VIII/ oldatának 245 nm-nél abszorpciós maximuma, 270-290 nm-nél pedig egy platója van az általunk vizsgált pH tartományban /27. ábra/. A maximum nagysága a pH növelésével kismértékben csökken. pH>13 esetén, a lúgkoncentráció növelésével növekvő nagysága maximum jelenik meg 325 nm-nél.



27. ábra Az ozmium/VIII/ oldat abszorpciós spektruma Os/VIII/ = 2.10^{-4} M; d = 10 mm, összehasonlitó; desztillált viz; 1. pH = 11,8; 2. pH = 11,2; 3. pH = 7,0; 8,0; 9,0;



28. ábra Az ozmium/VIII/ oldatok moláris abszorbanciája a koncentráció függvényében. pH = 6,70; 1. λ = 245 nm; 2. λ = 300 nm;

József Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

Konstans pH-nál, az ozmium/VIII/ koncentrációjának növelésével, az oldat moláris abszorbanciája fokozatosan csökken /28. ábra/.

3.6.1. táblázat

Az ozmiumsav disszociációs állandói

Az ajánlott formula	Disszociáció-állandó	Vizsgálati módszer	Irodalom
H_2OsO_5	$K_1 = 8.10^{-13}$	Megoszlási egyensuly	[31]
vagy			
$OsO_4.H_2O$	$K_1 = 1.10^{-12}$ $K_2 = 1.10^{-15}$	Spektrofotometriás	[32]
$H_{2n}OsO_{4+n}$	$K_1 = 1.10^{-12}$ $K_2 = 1.10^{-15}$	Megoszlási egyensúly	[32]
$OsO_2\ OH_4$	$K_1 = 6,9.10^{-8}$ $K_2 = 6,3.10^{-13}$	Spektrofotometriás	[33]
H_4OsO_6	$K_3 = 1,1.10^{-14}$ $K_4 = 2,0.10^{-15}$		

A lúgos ozmium/VIII/ oldatokban állandóan csökken az ozmium/VIII/ analitikai koncentrációja, mert az ozmium/VIII/ ozmium/VI/-á való redukálódása közben a vizet oxigénné oxidálja[16].

Az ozmium/VIII/ erősen lúgos közegben /pH > 13/ kü-

lönböző redukálószerekkel, potenciometrikus végpontjelzést alkalmazva mennyiségileg meghatározható.

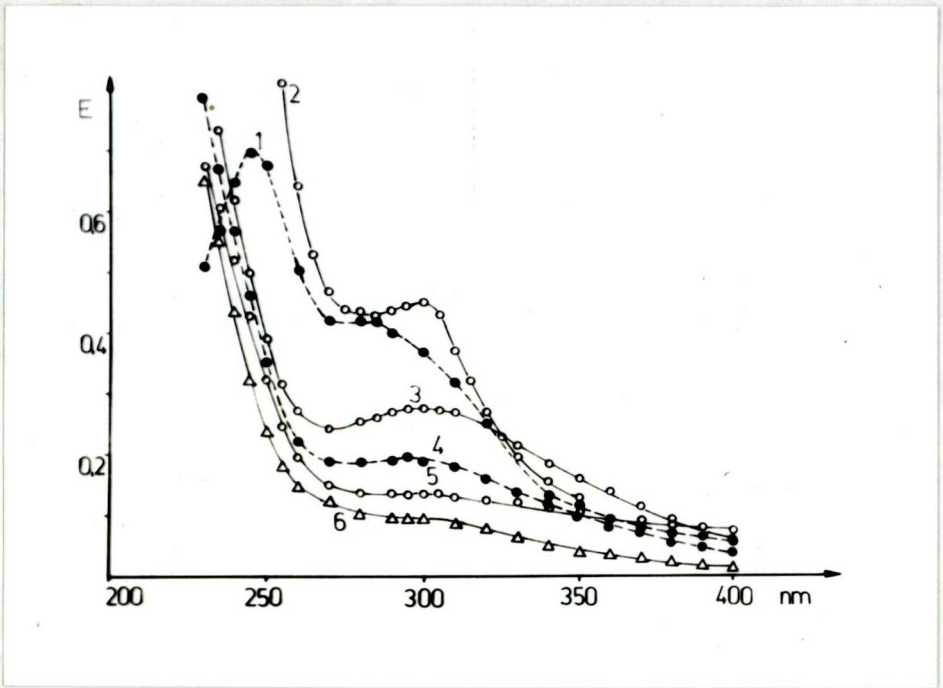
Titrálószerként hidroxil-amint [34], hidrazint [35], nátrium-tioszulfátot [36], nátrium-arzenitet [37], sőt, hidrogén-peroxidot [38] is ajánlanak. Ezek alapján kézenfekvőnek látszik az ozmium/VIII/ redoxi reakcióinak pH függését a fenti redukálószerekkel tanulmányozni.

Az ozmium/VIII/ reakciója hidroxil-aminnal

A hidrogén-peroxiddal izo-elektronos hidroxil-amin vizes oldatának nincs jelentős fényelnyelése, az általunk vizsgált hullámhossz tartományban /230-400 nm/.

Különböző pH értékeknél, pufferolt közegben, 5 perces reakcióidő után felvettük a hidroxil-amin+ozmium-tetraoxid reakciótermékének spektrumát /28. ábra/. Az ábrára felrajzoltuk a kiindulási ozmium/VIII/ /29. ábra, 1./ és az elméletileg /100 %-os redukció esetén/ várt ozmium/VI/ /29. ábra 2./ spektrumát, pH = 11,2-nél.

A nyert spektrumok alapján megállapitható, hogy az ozmium/VIII/ minden pH-nál ozmium/VI/-á redukálódott. A képződött ozmium/VI/-ot azonban a hidroxil-amin komplexálja, amint azt differencia-spektrofotometriás vizsgálataink mutatták. Megjegyezzük, hogy NORKUSZ és munkatársai ugyancsak megfigyelték [39], hogy az ammónia és származékai komplexképződés közben dezaktiválják az ozmium/VIII/ katalizátort.



29. ábra Az ozmium/VIII/ + hidroxilamin reakciótermékének abszorpciós spektruma. $[OsO_4] = 2,5.10^{-4}$ M; [hidroxilamin] = 5.10^{-3} M; d = 1 cm 1. kiindulási ozmium/VIII/; pH = 11,2-nél 2. 100 %-os redukció esetén várt ozmium/VI/; 3. pH = 11,8 4. pH = 11,2; 5. pH = 10,2; 6. pH = 7,0; 8,0; 9,0;

Az ozmium/VIII/ kölcsönhatása nátrium-tioszulfáttal

Egy perces reakcióidő után, különböző pH-értékeknél készült spektrumok láthatók a 30. ábrán. Látható, hogy az ozmium/VI/-ra jellemző abszorpciós sáv a pH növelésével mind kifejezettebbé válik.

Stopped-flow spektrofotometriás méréseink szerint az ozmium/VIII/ ozmium/VI/-á való redukálódásának sebessége a pH növelésével növekszik.

Az ozmium/VIII/ kölcsönhatása arzén/III/-al

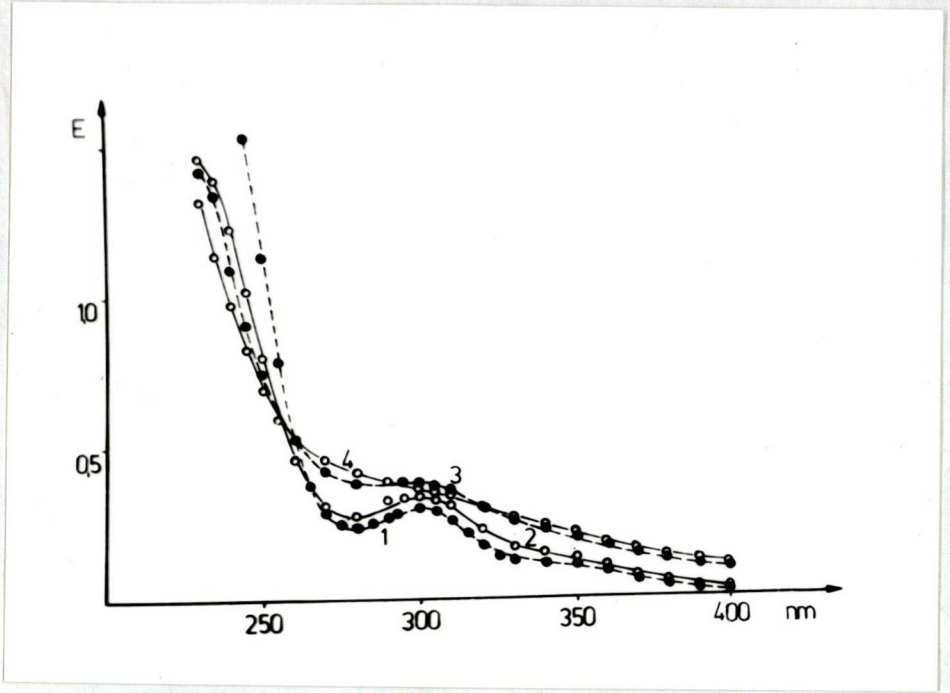
A 31. ábrán az ozmium/VIII/ - arzén/III/ reakció végtermékének spektrumai láthatók különböző pH-nál. A lúgosonyabb pH-kon /7,0-9,0/ rövid idő mulva /néhány perc/ az oldat acélkék árnyalatúvá válik, ozmium/IV/ képződése következtében.

Az ozmium/VIII/ kölcsönhatása hidrogén-peroxiddal

Megvizsgáltuk, hogy a katalizátor a hidrogén-peroxid bomlás lejátszódása után milyen vegyérték-állapotba kerül.

Pufferolt közegben a hidrogén-peroxid teljes elbomlása után /a titán/IV/-el való próba negativ!/ mintákat vettünk a különböző pH-ju oldatokból.

A mintákat pH>13-ra lúgositottuk, és arzén/III/ oldattal, potenciometrikus végpontjelzéseket alkalmazva, meghatároztuk az ozmium/VIII/ mennyiségét. pH = 10,60-nál mind pufferolt, mind nem pufferolt közegben az ozmium/VIII/



30. ábra Az ozmium/VIII/+ nátrium-tioszulfát reakcióterméknek abszorpciós spektruma. $[OsO_4]$ = 2,5.10^{-4} M; $[Na_2S_2O_3]$ = 2,5.10^{-4} M; d = 1 cm; összehasonlító; 2,5.10^{-4} M nátrium-tioszulfát; 1. pH = 13,0; 2. pH = 9,0; 3. pH = 8,0; 4. pH = 7,0;

8-12 %-a redukálódott, pH = 11,20-nál kb. 50 %-os, még pH > 1 2,50-nél 100 %-os volt az ozmium/VIII/ redukciója.

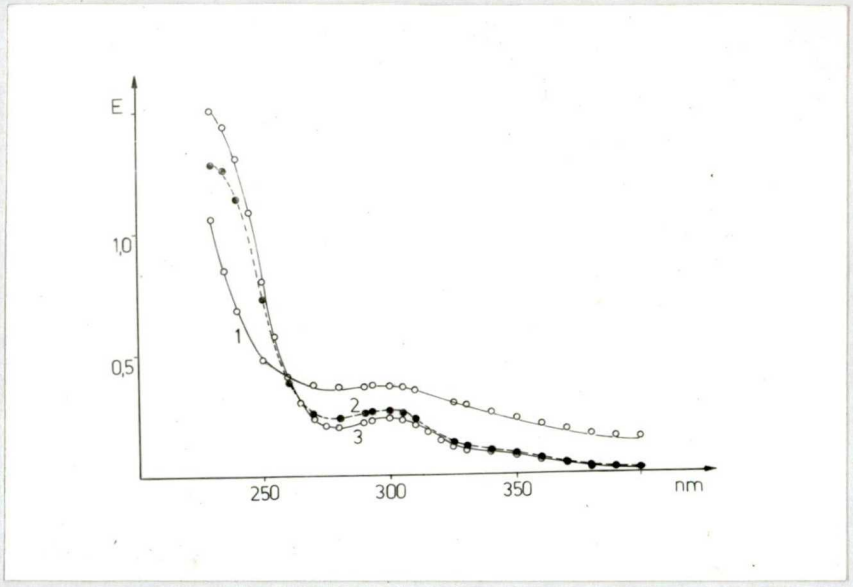
Az ozmium/VI/ képződését az abszorpciós spektrumok igazolják. A hidrogén-peroxiddal való reakció végén felvett spektrumokban, különösen pH > 10,60 esetén, megjelenik az ozmium/VI/-ra jellemző 300 nm-nél lévő maximum.

Az irodalmi összefoglalóban megemlitettük, hogy elégé nagy koncentrációju ozmium-tetraoxid és hidrogén-peroxid oldatok összeöntésekor egy pillanatra meggyvörös szineződés tapasztalható[1]. A reagensek egyenletes sebességgel való áramoltatásával és gyors keveréssel biztositott stacionárius összetételü reakcióelegynek felvettük az abszorpciós spektrumát /32. ábra, 1. görbe/. Megállapitottuk, hogy a szines közbenső termék csak pH > 10-nál képződik mérhető mennyiségben. A reagáló partnerek koncentrációjának növelésével pedig növekszik a mennyisége.

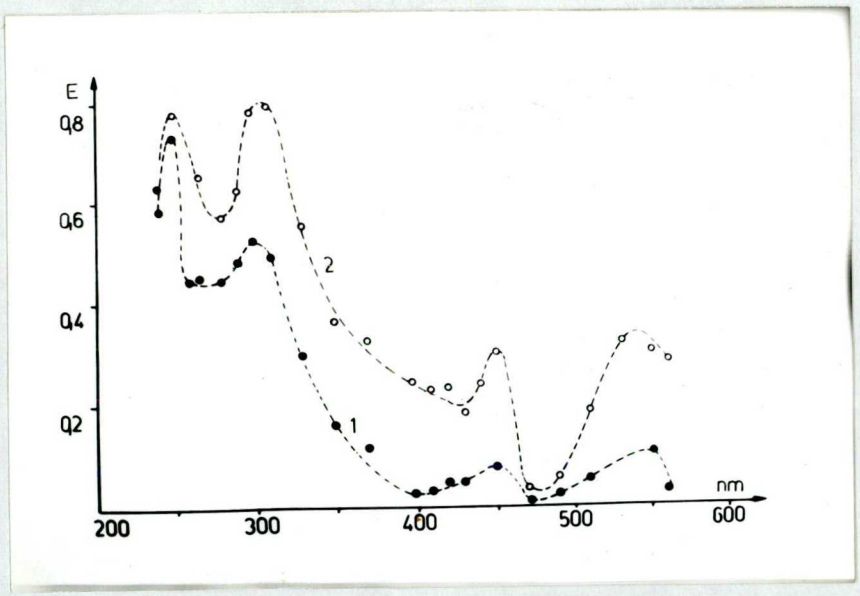
A fenti jelenséget az ozmium/VI/ oldatai is adják, azzal a különbséggel, hogy ekvimoláris ozmium/VIII/ és ozmium/VI/ oldatok alkalmazása esetén, ozmium/VI/-el több szines anyag, és némileg rövidebb idő alatt képződik, mint ozmium/VIII/ oldatokkal /32. ábra, 2. görbe/.

3.6.2. Az ozmium/VI/ sajátságai, oxidációs-redukciós reakciói

Az ozmium hatvegyértékü vegyületei az ozmiátok. Nem



31. ábra Az ozmium/VIII/ + arzén/III/ reakciótermékének abszorpciós spektruma. $[OsO_4] = 2.10^{-4}$ M; $[As_2O_3] = 10^{-4}$ M; d = 1 cm; 1. pH = 7,0; 8,0; 2. pH = 10,2; 3. pH = 13,0;



32. ábra Az átmeneti termékek abszorpciós spektruma pH = 11,60 [Os/VIII/] = [Os/VI/] = $2,93.10^{-4}$ M; $[H_2O_2]$ = = $1,25.10^{-3}$ M; 1. Os/VIII/+H_2O_2; 2. Os/VI/ + H_2O_2 kölcsönhatásának terméke

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

állandó vegyületek, levegőn lassan ozmium-tetraoxiddá alakulnak. Vizes oldatában - amelyet az ozmium-tetraoxid lúgos oldatának redukálószerekkel való kezelésével nyerünk - a pH növelésével fokozatosan csökkenő sebességgel ozmium/VIII/-á oxidálódik a vizben oldott oxigén hatására. pH< 9,0-nál pedig jelentős sebességgel megindul az ozmium/VI/ diszproporcionálódása is [40].

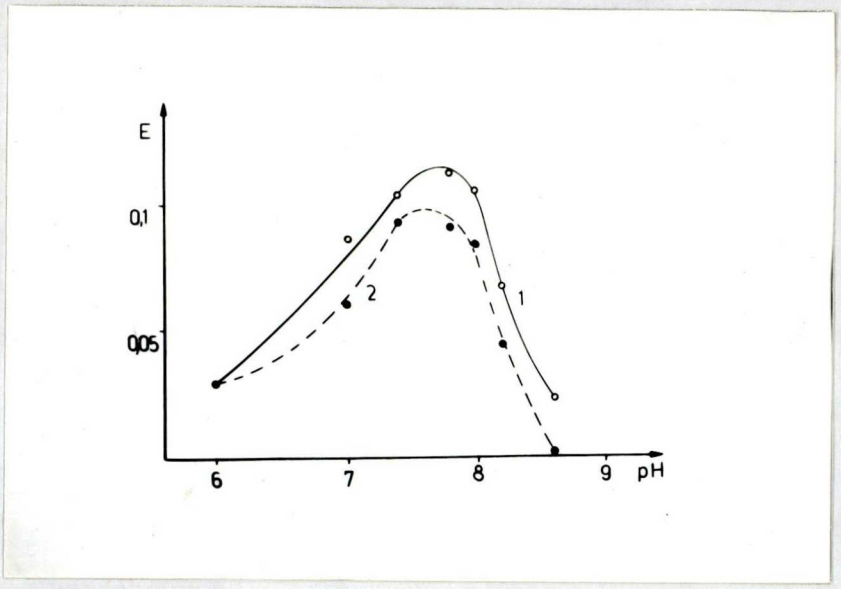
$$2\ Os/VI/ \rightleftharpoons Os/VIII/ + Os/IV/$$

A diszproporcionálódást kizárólag az ozmium/IV/ képződésének spektrofotometriás mérésével követhetjük. A reakció ugyanis lugositással nem fagyasztható be, mert a pH emelésekor a fenti reakció pillanatszerüen visszafordul.

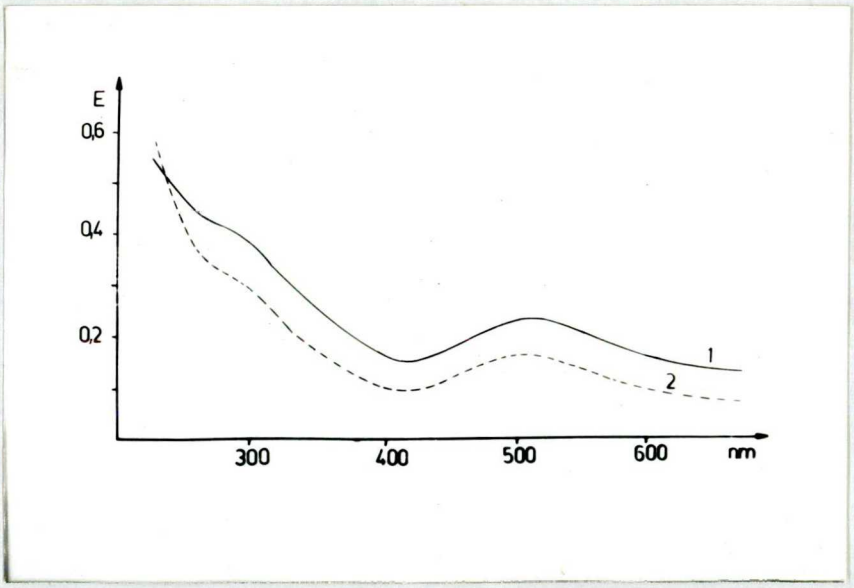
Vizsgálataink szerint mind az arzén/III/-al, mind etilalkohollal ozmium/VIII/-ból nyert ozmium/VI/ diszproporcionálódás sebessége, pufferolt közegben, pH = 8,0-környezetében maximumot mutat, azzal a különbséggel, hogy az alkohol jelenlétében mért érték némileg kisebb /33. ábra/.

Adott pH-nál a pufferkoncentráció csökkenésével az ozmium/IV/ képződéssebessége növekszik.

Az alkalmazott puffer minőségének hatását pH = 8,0-nál, 0,1 M pufferkoncentrációk esetén az alábbiakban foglaljuk össze. Leggyorsabb a reakció nátrium-borát + + sósav esetén. Kisebb /kb 50 %-a/ kálium-dihidrogén-



33. ábra Az ozmium/VI/ diszproporcionálódás sebessége a pH függvényében. Mérés pufferolt közegben, puffer = 30 perc, [Os/VI/] = 10^{-4} M λ = 430 nm. Az ozmium/VI/ ozmium/VIII/-ból redukálószerrel készült. 1. arzén/III/-al; 2. etilalkohollal.



34. ábra Az ozmium/VI/ abszorpciós spektruma nem pufferolt közegben. [Os/VI/] = $4,3.10^{-4}$ M; d = 0,2 cm; 1. pH = 7,10; 2. pH = 7,85;

foszfát + telitett bórax pufferben. Igen lassu a citromsav + dinátrium -hidrogénfoszfát a veronál + sósav, valamint a TRIS + sósav pufferben. EDTA jelenlétében a diszproporcionálódás megáll. A reakciósebesség - egyébként azonos körülmények között - az ozmium/VI/ koncentrációjának 4. hatványával arányos. Ennek valószinü oka az, hogy az általunk alkalmazott megfigyelési módszer /az ozmium/IV/ spektrofotometriás mérése/ a kolloid részecskék aggregálódását is méri, és ez nagyobb koncentrációnál nagyobb valószinüségü.

Az ozmium/VI/ nem pufferolt közegü diszproporcionálódásának vizsgálatánál az alábbi minőségi megfigyeléseket tettük. Erősen lúgos közegben az ozmium/VI/ oldat sárgás-rózsaszinü. Ha ezt az oldatot savanyitjuk, pH = 8,5 alatt lila szinüvé válik. Ezen oldat spektruma a 34. ábrán látható.

További savanyitásra ez a szin eltünik, pH$<$ 4,0-nál az oldat kitisztul, majd rövid idő mulva acélkék szinü termék jelenik meg, az oldat megzavarosodik. Ezt az oldatot ismét lúgositva a kolloid részecskék feloldódnak, és a fenti folyamat megismételhető.

Az ozmiátok is katalizálják a hidrogén-peroxid lúgos bomlását. Hidrogén-peroxid hatására - amint ezt spektrofotometriás és potenciometriás titrálási eredményeink mutatják - a pH csökkenésével növekvő mértékben ozmium/VIII/-á

oxidálódnak.

A 35. ábra a kálium-ozmiát diffuz reflexiós spektrumát mutatja.

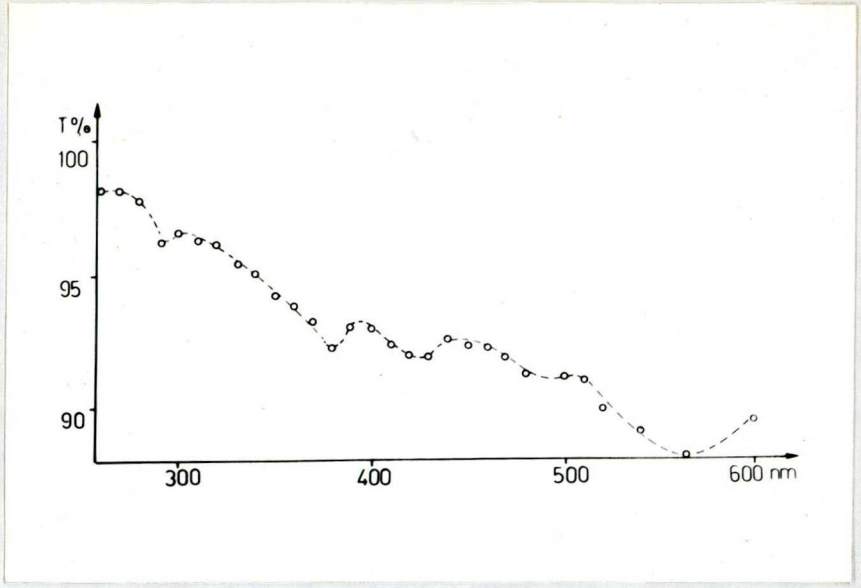
3.6.3. Az ozmium/IV/ sajátságainak vizsgálata

Az ozmium/IV/ egyik vegyülete az ozmium-dioxid. Fekete, vizben és savakban oldhatatlan por, levegőn hevitve ozmium-tetraoxiddá alakul. Vizes oldatban ozmium-tetraoxidból különböző redukálószerekkel, pl. arzén/III/-al állitható elő. Az előbbi anyagok pH $<$ 9,5 oldatának összekeverésével kékes árnyalatu, fekete szinü kolloid oldat képződik. Az oldat látszólagos extinkciós koefficiense minden hullámhossznál nagyobb, mint az ozmium/VI/ illetve az ozmium/VIII/ oldatoké.

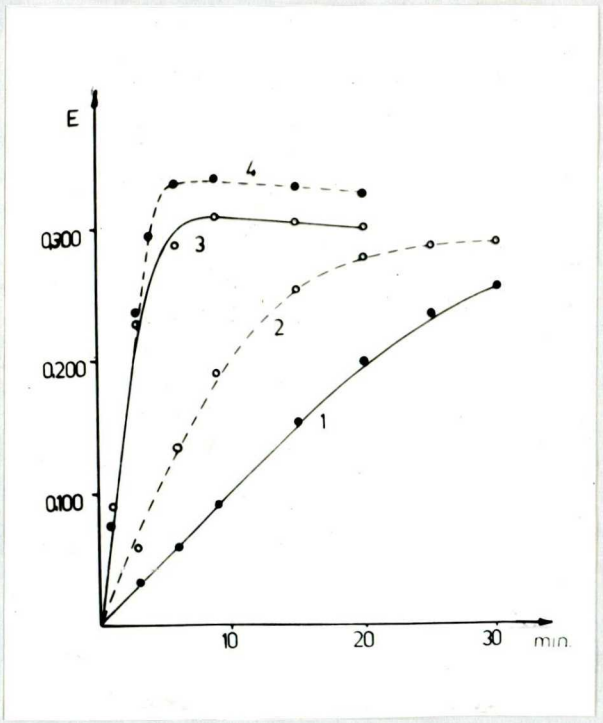
Az ozmium/VIII/ arzén/III/-mal ozmium/IV/-e való redukálásának kinetikai görbéi láthatók a 36. ábrán.

A reakciót a képződő ozmium/IV/ fényelnyelésének mérésével követtük 430 nm-nél. Az anyaggörbék némelyikén bizonyos idő mulva tapasztalt maximum látszólagos, és abból ered, hogy az ozmium/IV/ kolloid egy idő után nagyobb részecskékké áll össze, és ez a részecskeszám csökkenés csökkenti a fényszórás révén létrejövő fényelnyelést.

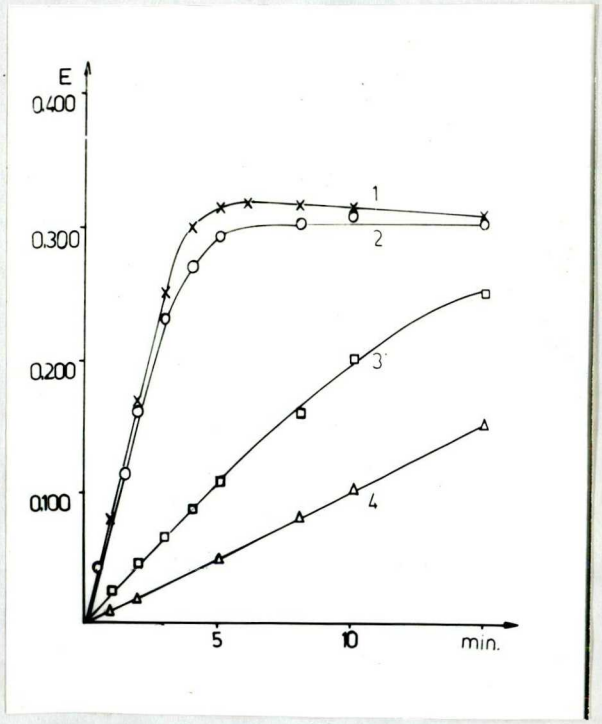
Az ozmium/VI/ arzén/III/-al való reakciójának kinetikai görbéi hasonló lefutást mutatnak ugyanezen okból



35. ábra Kálium-ozmát/VI/ diffúz reflexiós spektruma. összehasonlító; litium-fluorid; higitás ~ 1:20



36. ábra Ozmium/VIII/ redukálódásának kinetikai görbéi. λ=430 nm [Os/VIII/] = $1,5.10^{-4}$ M; [As_2O_3] = 2.10^{-4} M; 1. pH = 9,0; 2. pH = 8,60; 3. pH = 8,0; 4. pH = 7,0



37. ábra Ozmium/VI/ redukálódásának kinetikai görbéi. λ = 430 nm [Os/VI/] = $1,5.10^{-4}$ M; [As_2O_3] = 10^{-4} M; 1. pH = 7,0; 2. pH = 8,0; 3. pH = 8,6; 4. pH = 9,0;

/37. ábra/. A mért sebességértékeknek a kisérleti hiba határain belül való egyezése arra mutat, hogy ozmium/VIII/ - -ozmium/VI/ - ozmium/IV/ kétlépéses redukciós reakcióban a sebességmeghatározó lépés az ozmium/VI/ - ozmium/IV/ átmenet.

A frissen készitett ozmium/IV/ hidrogén-peroxiddal oxidálható. Az oxidáció végterméke a 7,0 - 10,0 pH tartományban tulnyomórészt ozmium/VIII/, még nagyobb pH-kon ozmium/VI/. pH > 11 esetén az ozmium/IV/ ozmium/VI/-tá oxidálódik a vizben oldott oxigén hatására is.

Az eddigiek összefoglalásaként megállapithatjuk, hogy az ozmium-tetraoxid savas és lúgos közegben egyaránt gyorsitja a hidrogén-peroxid bomlását. A bomlás sebessége alacsonyabb pH-kon viszonylag kicsiny. A pH növelésével a sebesség növekszik, és pH = 8,30 környezetében egy lokális, pH = 10,6-nál pedig erős maximumot mutat. pH = 8,30 környezetében figyelhető meg a festékek szintelenedéssebességének, a sztirol polimerizációjának, a hidrogén-peroxid gyökös uton lezajló bomlásának, valamint az iniciálás sebességeinek maximuma. A pH csökkenésével a gyökös folyamatok részaránya a hidrogén-peroxid elbomlásában növekszik.

Az iniciálás sebességének pH maximumában a hidrogén--peroxid kb. 50 %-a bomlik el gyökös folyamatok révén, még a katalizált bomlás sebességének maximumában a láncbomlás jelentéktelen.

A gyökök megjelenésének bizonyitékául fogadtuk el, hogy a katalizált bomlás során a legkülönbözőbb szerkezetü festékek szintelenednek, a szintelenedés megfelelő akceptorokkal csökkenthető, ugyanakkor a hidrogén-peroxid bomlássebessége is lecsökken. A kompeticiós kinetikai módszerrel nyert adatok alapján valószinüsithető, hogy a bomlási reakcióban a hidroxil gyökök jelentős szerepet játszanak.

Független kisérletekkel, TNM felhasználásával - amely a $HO_2^{\bullet}$ hatásos akceptora - sikerült bizonyitani, hogy az iniciálás során $HO_2^{\bullet}$ gyökök is képződnek.

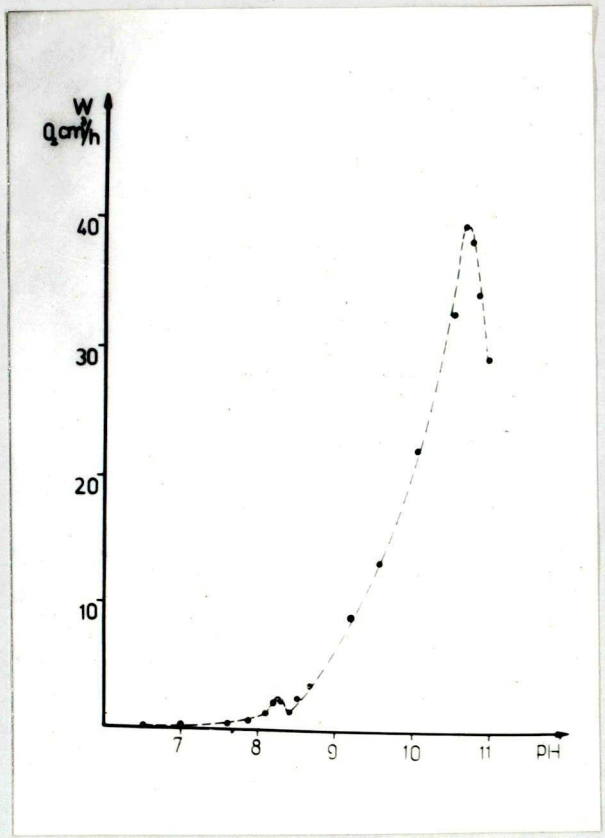
Az ozmium kémiájával kapcsolatban megállapitható volt, hogy erősen lúgos közegben az ozmium/VI/, mig gyengén lúgos és savas közegben az ozmium/VIII/ és az ozmium/IV/ a stabilis. Lúgos közegben az ozmium/VIII/-ból viz hatására lassan, hidrogén-peroxid és más redukálószerek hatására pedig pillanatszerüen ozmium/VI/ képződik. A pH csökkenésével az utóbbi egyre instabilisabbá válik, és ozmium/VIII/--ra és ozmium/IV/-re diszproporcionálódik. A pH = 8,0 - 8,6 tartományban, ahol a festékek szintelenedéssebessége maximális, az ozmium/VI/ hidrogén-peroxid hatására legfeljebb csak 1 - 1,5 %-ban képződik ozmium/VIII/-ból, mig a bomlás maximumában /pH = 10,4 - 10,9/ 8-12 %-ban

4. DISZKUSSZIÓ

A hidrogén-peroxid bomlását az ozmium-tetraoxid számottevően katalizálja. A bomlás sebessége függ a pH-tól pH = 5-8 között a sebesség monoton nő, pH = 8,30 környezetében kis helyi maximum figyelhető meg, pufferolt és nem pufferolt, de állandó pH-án tartott /pH--sztát/ közegben egyaránt. E maximum után a sebesség rohamosan növekszik 10,0-11,0 pH-ig, ahol pH $\sim$ 10,6-nál erős maximumot mutat, majd nagymértékben csökken/38. ábra/.

Adataink szerint a katalizált bomlás pH $<$ 8,0 tartományban döntően gyökös, afölött pedig inkább molekuláris mechanizmus szerint zajlik le. A gyökös bomlásban OH és HO_2 gyökök vesznek részt. E gyökökön keresztül megvalósuló lánc-bomlásban szerepe van az ozmium-tetraoxidnak és a hidrogén-peroxidnak is, olymódon, hogy az ozmium--tetraoxid koncentráció növelésével a lánchossz csökken, az iniciálás sebessége nő, a hidrogén-peroxid koncentráció növelésével pedig mind a lánchossz, mind az iniciálás sebessége növekszik.

A bomlássebesség pH = 10,6 maximumában már 8-12 % mennyiségben ozmium/VI/ is található, ami felhivja a figyelmet arra, hogy a katalizátor vegyértékváltozásának nem csupán a gyökös, hanem a molekuláris reakcióuton is szerepe van. Ezért olyan mechanizmust látszik célszerü-



38. ábra Oxigénfejlődés sebessége a pH függvényében, nem pufferolt pH sztátolt közegben. $[OsO_4] = 2.10^{-8}$ M; $[H_2O_2] = 2,5.10^{-2}$ M; T = 25 °C

Jósef Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

nek feltételezni, amelyből határesetként mind a gyökös, mind a molekuláris bomlás is levezethető.

Az átmeneti fémek körében általánosnak tekinthető az, hogy a magasabb oxidációs számu fémoxisavak a hidrogén-peroxiddal peroxósavat adnak. Noha közvetlen kisérleti bizonyitékot nem tudtunk gyüjteni annak alátámasztására, hogy az ozmium/VIII/ is ad peroxósavszármazékot, az analógiák alapján ezt mégis indokoltnak látszik feltételezni.

A peroxósavak - OOH csoportjának savi disszociációs állandói 7,5 - 10,0 pK tartományba esnek. Ha meggondoljuk, hogy a festékek szintelenedéssebességének pH maximuma, a lánchossznak, az iniciálás sebességének a pH-val való változása, a látszólagos aktiválási energiák pH függése, mind az emlitett pH tartományba esnek, és egymás között teljes párhuzamosságot mutatnak, megalapozottnak tünik annak feltételezése, hogy a gyökös reakcióút kifejlődése a "peroxóozmiumsavval" és annak protolizisével azoros kapcsolatban van. Más oldalról viszont, a molekuláris mechanizmusu bomlás olyan pH menetet mutat, amiből arra lehet következtetni, hogy egyszerüen csupán a pH megváltozása teszi lehetővé, illetve gátolja meg az 1- illetve 2-ekvivalenses redoxi lépések előtérbe jutását.

Vizsgálataink szerint a hidrogén-peroxid a többi redukálószerhez /nátrium-tioszulfát, arzén/III/, hidroxil-

-amin, hidrazin, stb./ hasonlóan lúgos közegben az ozmium/VIII/-at a pH növelésével mind nagyobb mértékben ozmium/VI/-tá redukálja. Ozmium/VIII/-, illetve ozmium/VI/--ból hidrogén-peroxid hatására ozmium/IV/ képződését semmilyen pH-nál nem sikerült megfigyelnünk. Ennek megfelelően, ha ozmium/IV/-hez hidrogén-peroxidt adunk, az - a pH-tól függően - nagy sebességgel ozmium/VIII/-cá, vagy ozmium/VI/-tá alakul. Az utóbbi ozmium/VIII/-cá történő oxidálódásának mértéke a pH csökkenésével egyre növekszik.

A fenti redoxi reakciók kinetikai vizsgálata, az adott körülmények között /lúgos közeg, kis ozmium-koncentráció/ nem végezhető el, mert nem ismeretes eljárás az ozmium/VIII/ és az ozmium/VI/ egymás melletti meghatározására. Ez utóbbi miatt csak a hidrogén-peroxid teljes elbomlása után állapotra vonatkozóan tehetünk megállapitásokat.

A katalizált bomlás sebességének pH maximumában /pH = 10,6/ a hidrogén-peroxid teljes elbomlása után az eredetileg bevitt ozmium/VIII/ 8-12 %-a ozmium/VI/-tá redukálódva található, pH = 11,20-nál a redukció kb. 50 %-os, mig pH > 12 tartományban az ozmium/VIII/ a hidrogén-peroxid hatására teljes egészében ozmium/VI/-tá redukáládik.

Mindezek megfontolása után az alábbi reakciólépéseket vesszük fel, az ozmium-tetraoxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás magyarázatára. Feltételezzük, hogy

a hidrogén-peroxid és az ozmium-tetraoxid kölcsönhatásakor ismeretlen összetételü és szerkezetü peroxo-ozmiumsav képződik.

$$OsO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2Os\begin{matrix}OH\\OOH\end{matrix}$$

/egyszerübben: Os/VIII/.H_2O_2/ (1)

A peroxosav, illetve - anionja, az alábbi módon 2- és 1-ekvivalenses reakciók szerint bomolhat el:

$$Os/VIII/.H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow Os/VI/ + O_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$Os/VIII/.H_2O_2 + OH^- \longrightarrow Os/VII/^- + \dot{O}_2^- + H_3O^+ \quad (3)$$

A (3) reakcióban képződött $\dot{O}_2^-$ illetve Os/VII/ a hidrogén-peroxiddal ill. ozmium/VIII/-al reagálva reakció-láncot indit el:

$$Os/VII/^- + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Os/VIII/ + OH + H_2O \quad (4)$$

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow \dot{O}_2^- + H_3O^+ \quad (5)$$

$$Os/VIII/ + \dot{O}_2^- \longrightarrow O_2 + Os/VII/^- \quad (6)$$

$$H_2O_2 + O_2^- + H^+ \longrightarrow O_2 + OH + H_2O \quad (7)$$

$$OH + Os/VII/^- + H^+ \longrightarrow Os/VIII/ + H_2O \quad (8)$$

$$Os/VII/^- + H_2O_2 + OH^- \longrightarrow Os/VI/^{2-} + \dot{O}_2^- + H_3O^+ \quad (9)$$

$$Os/VI/^{2-} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Os/VII/^- + OH + H_2O \quad (10)$$

$$Os/VII/^- + O_2^- \longrightarrow Os/VI/^{2-} + O_2 \quad (11)$$

$$Os/VI/^{2-} + H_2O + 2H^+ \longrightarrow Os/VIII/ + 2H_2O \quad (12)$$

Lúgosabb közegben a (2) reakció szerint egy lépésben ozmium/VI/ képződik, amely kisebb-nagyobb sebességgel - és ezt elsősorban a hidrogénion koncentráció határozza meg - ugyancsak 2-elektronos lépésben ozmium/VIII/-dá oxidálódik /(12) reakció/. Ugy véljük, hogy a hidrogén-peroxid bomlás sebességének pH maximumában /pH = 10,6/ $W_2 = W_{12}$, mig pH $>$ 10,6 esetén $W_{12} < W_2$. Ez az oka annak, hogy pH $>$ 10,6 tartományban - mivel egyre kedvezőtlenebb a (12) reakció - az ozmium/VI/ megfigyelhetővé válik a rendszerben, és ahogyan ennek mennyisége növekszik, olyan arányban csökken a hidrogén-peroxid bomlássebessége. Természetesen alárendelt mértékben a (10) és (8) egymást követő 1-elektronos lépéseken keresztül is megvalósulhat az ozmium/VIII/ visszaalakulása. Emlékeztetünk azonban arra, hogy a bomlássebesség pH maximumában a hidrogén-peroxidnak csak 1-2 %-a bomlik el láncfolyamatok révén.

A pH $<$ 10,6 tartományban csökken a bomlássebesség mert csökken a (2) reakció sebessége. E miatt nagyobb szerephez jut a (3) reakció, amit a hidrogénion koncentráció növelésekor a (4) lépés egyre kedvezőbb lejátszódása mozdit elő. Ez utóbbi lépés igy elvonja a (3) reakció egyik termékét az ozmium/VII/-et.

A (3) reakcióban termálődött ozmium/VII/ a (3), (4), (5), (6), (4) zárt reakcióláncban, az O_2^- pedig a

(3), (7), (5) zárt ciklusban, ciklusonként 2-2 mól hidrogén-peroxid elbomlását eredményezi.

Az az ozmium/VI/, ami a (2) reakcióban képződik, a hidrogén-peroxiddal a (10) lépés szerint reagálván OH gyököt és ozmium/VII/-et adhat, azonban e pH tartományban a (12) reakcióban ozmium/VIII/-á alakul elsősorban. Az ozmium/VII/ a már emlitett ciklusban, az OH gyök pedig az (5) és (7) lépéseket tartalmazó ciklusban ugyancsak 2 mól hidrogén-peroxid bomlásához vezet.

Ha pH $\lesssim$ 10,6 tartományban - konstans pH-nál - az ozmium/VIII/ analitikai koncentrációját növeljük, a 3.5.2.1. egyenlettel definiált lánchossz csökken. Ennek oka, hogy az ozmium/VIII/ koncentrációjának növelésével a (6) lépés sebessége megnövekszik, miközben az O_2^- láncvivő részecskét O_2 végtermékké alakitja. Ezért a /3.5.2.1./ összefüggés számlálója csökken. A (6) reakcióban képződött ozmium/VII/ a (4) lépés szerint OH gyököt ad. Ez utóbbi a rendszerben levő RNO-val reagálván a nevező növekedését eredményezi. A fenti kétszeres hatás eredményeként a lánchossz csökken.

A hidrogén-peroxid koncentrációjának növelésekor, mivel az egyfelöl a (3) iniciálási lépésben, továbbá a (4), (5), (7) lánc-lépésekben vesz részt, azáltal, hogy az (5) lépés sebessége megnövekedik, csökken a (8) letörés valószinüsége, igy a lánc hosszabbodása áll elő.

A látszólagos aktiválási energiák /E_{teljes}, $E_{mól}$, $E_{gyökös}$/ a pH növelésével csökkenő tendenciát mutatnak, és a görbék egy protolit titrálási görbéjére emlékeztetnek. A peroxo-ozmiumsav az alábbi egyenlet szerint disszociál:

$$O_3Os/OH//OOH/ + H_2O \rightleftharpoons O_3Os/OH//OO^{\ominus}/ + H_3O^{+} \qquad (13)$$

A látszólagos aktiválási energiáknak a pH növelésével valós csökkenése valószinüleg a (13) reakció következménye, mert a peroxivegyületek körében általános az a tapasztalat, hogy az O-O kötés erőssége a nem disszociált peroxosavban nagyobb, mint az anionban. Mivel a peroxosav disszociációja a molekuláris és a gyökös utat egyaránt érinti, igy mind a gyökös, mind a molekuláris folyamatok sebességének a hőmérséklettől való függésében ezt észlelni kell, mint ahogy ezt a kisérletek is mutatják.

A hidrogénion koncentrációjának növelésével a hidrogén-peroxid katalizált bomlásának sebessége fokozatosan csökken, ami azzal lehet összefüggésben, hogy csökken a hidratált és a perhidratált ozmium-tetraoxid mennyisége, azaz csökken a (13), (2), (3) egyenletekben szerepeltetett adduktum. Ezt támasztja alá az a kisérleti tény, hogy az ozmium-tetraoxid vizes oldatából aprotonos oldószerbe /pl. széntetra-kloridba/ pH $<$ 9,0-nál teljes egészében átrázható. Másfelöl pedig számolni kell az ozmium-tetraoxid dezaktiválódásával is, ami különböző módon for-

mulázott - $[Os_2O_6(OH)_6]^{2-}$, $Os_2O_9^{2-}$ [46] - dimerek, illetve polimerek révén állhat elő. Ezzel az aggregálódással értelmezhető az ozmium/VIII/ moláris abszorbanciájának a koncentráció növelésekor tapasztalt csökkenése /28. ábra/.

Ugyanez lehet az oka a korábbi szerzők [1, 2] ama tapasztalatának /amit méréseink is megerősitettek/, hogy a hidrogén-peroxid bomlás sebessége az [ozmium/VIII/] $>10^{-3}$ M esetén, határértéket ér el. Egybevág a mondottakkal az is, hogy ebben a pH tartományban az empirikus sebességi egyenletben az ozmium/VIII/ hatványkitevője 1-nél kisebb.

A pH változásával, az iniciálási sebesség maximum görbe szerint változik /22. ábra/. A maximum helye pH = = 8,60-nál van.

A HO_2 gyökre specifikus tetra-nitro-metánnal megállapitottuk, hogy a rendszerben HO_2 gyökök is képződnek. Az a kisérleti tény pedig, hogy TNM jelenlétében az RNO eltünésének sebessége azonos a TNM nélkül mért értékkel, arra mutat, hogy a HO_2 a (3) reakció szerint primeren, az OH pedig alapvetően a (4) reakcióban, szekunderen keletkező gyök. Ez alapján érthető, hogy az OH gyök iniciálásának sebessége valamely pH-nál maximális, hoszen a (3) reakció a pH növelésével növekvő, a (4) pedig a pH csökkenésével növekvő sebességü.

A pH $< 8,6$ tartományban ugyanazon okból csökken az iniciálás sebessége mint a katalizált bomlás sebessége - nevezetesen azért mert csökken a peroxo-ozmiumsav mennyisége - , pH $> 8,6$ esetén pedig azért, mert a (3), (11) konszekutiv reakciók sebessége nagyobb mint a (4)-é. E pH tartományban a kismértékü gyöktermelést a (9), (10) lépések biztositják.

Az iniciálás sebességének maximum görbe szerinti alakulása - ha a lánchossz nem is mutatna változást - elvezetne a festékszintelenedés, polimerizáció stb. maximum görbe szerinti pH függéséhez.

A lánchossz azonban változik, annak megfelelően, hogy pH $< 8,6$-nál az ozmium/VIII/ - ozmium/VII/, a nagyobb pH-knál pedig az ozmium/VI/ - ozmium/VII/ reakciói vesznek részt a láncban, és a savasabb tartományban a (8), még nagyobb pH-kon pedig a (11) letörési reakció jut szerephez.

A felvett mechanizmus alapján az oxigén-képződés sebessége, csak az 1-ekvivalenses redoxi lépésekkel véve figyelembe, a következő:

$$W^{O_2}_{\text{gyökös}} = k_6 [Os/VIII/] [O_2^-] + k_7 [O_2^-] [H_2O_2] + k_{11} [Os/VII/] [O_2^-]$$

Behelyettesitve a fenti egyenletbe a stacionárius feltételezéssel nyert:

$$[O_2^-]_{stac} = \frac{k_3[Os/VIII/.HO_2^-] + k_5[H_2O_2][OH] + k_9[H_2O_2][Os/VII/]}{k_6\ Os/VIII/ + k_7[H_2O_2] + k_{11}[Os/VII/]}$$

stacionárius koncentrációt, és rendezve kapjuk, hogy9

$$W^{O_2}_{gyökös} = k_3[Os/VIII/.HO_2^-] + k_5[H_2O_2][OH] + k_9[H_2O_2][Os/VII/]$$

Ezen összefüggés első tagja pH $\lesssim$ 8,6 tartományban jó közelitéssel egyenlőnek vehető a kisérletileg meghatározott iniciálási sebességgel /W_i/. A második tagban szereplő $[OH]_{stac.}$ koncentrációt RNO felhasználásával a 2.2.1. egyenlet szerint határoztuk meg. Itt jegyezzük meg, hogy az RNO szintelenedése pszeudo-elsőrendü folyamat szerint zajlik le. Ez a biztositék arra, hogy az OH stacionárius koncentrációja a reakció során valóban állandó, a hidrogén-peroxid viszonylag nagy konverziójáig /kb. 50 %-ig/. Az a tény pedig, hogy a szintelenedésnek nincs megfigyelhető indukciós periódusa, arra mutat, hogy az $[OH]_{stac.}$ igen hamar kiépül a rendszerben.

Az OH stacionárius koncentrációja a pH-val ugyancsak maximum görbe szerinti változást mutat, és alapvetően ez a hordozója a $W^{O_2}_{gyökös}$ maximum jellegü pH függésének. A k_5-re az irodalomban fellelhető adatok /4.2. táblázat/ középértékét vettük, amely $2,86.10^7$ $dm^3 mól^{-1} s^{-1}$.

Mindezek figyelembevételével a 4.1. táblázatban összefoglaltuk néhány pH-nál az $[OH]_{stac.}$, W_i, W_{teljes}, $W_{gyökös}$ számitott, és mért értékét.

4.1. táblázat

$[H_2O_2] = (8,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ M; $[OsO_4] = 1,74 \cdot 10^{-7}$ M; T = 25 °C

A sebességek mól $dm^{-3}s^{-1}$ egységben vannak

pH	$W_{teljes} \cdot 10^8$ mért	$W_{gyökös} \cdot 10^8$ mért	$W_i \cdot 10^8$ mért	$[OH] \cdot 10^{13}$ *	$W_5 \cdot 10^8$ számított	$W_i + W_5 \cdot 10^8$	$W_9 \cdot 10^8$ **	$\frac{W_9 \cdot 100}{W_{gyökös}}$ %
6,75	27,5	20,0	1,0	0,75	17,8	18,8	1,2	6,0
7,65	206	151,0	3,57	5,89	140,0	143,5	7,5	5,0
8,20	572	225,0	11,0	8,25	195,8	216,8	8,2	3,6
8,60	1120	360,0	25,0	13,2	313,3	348,3	11,7	3,3
8,80	1400	300,0	20,2	10,6	251,0	271,2	28,2	9,6
9,10	1700	100,00	8,0	3,50	82,60	90,6	9,40	8,4

* 2.2.1. egyenlet alapján

** $W_9 = W_{gyökös} - W_i - W_5$

A W_9 sebesség komponens értéke változik a pH-val, és 8,8-nál maximumot mutat. E sebesség komponens növekedése a pH emelésével várható a (9) reakció pH függése alapján. pH > 8,8 tartományban beálló csökkenését a (11) lépés előtérbe jutása teszi érthetővé, amely eredményeként a bomlás gyökös utja egyre inkább a molekuláris utra terelődik át.

A hidrogén-peroxid gyökös mechanizmusu bomlásának mért, és a mechanizmus alapján számitott sebesség értékeinek a pH-val való azonos tendenciája a feltételezett mechanizmus helyességét valószinüsiti.

Itt utalunk arra, hogy pufferolt közegben az oxigénfejlődés sebessége kb. 10-15 %-al kisebb, mint amikor puffereket nem alkalmaztunk, és sav adagolással állandó értéken tartottuk a pH-t. A pufferolt közegben tapasztalt sebességcsökkenést a puffer anyagok gyökfogó sajátságával magyarázhatjuk. A puffer anyagok elegendően nagy koncentrációban eredményesen versenghetnek a hidrogén-peroxiddal az OH gyökökért. E reakció eredményeként renyhébb gyökök képződnek, ami kisebb konverziót fog eredményezni. Néhány sebességi állandót tájékoztatásképpen a 4.2. táblázatban foglaltunk össze.

4.2. táblázat

Hidroxil gyök szervetlen anionokkal való reakciójának sebességi állandói

Anyag	közeg /pH/	k $dm^3 mól^{-1} s^{-1}$	irodalom
HCO_3^-	7,0	$1,0.10^7$	[29]
CO_3^{2-}	9,0	$4,90.10^7$	[29]
		$7,94.10^7$	
HSO_4^-	1,0	$3,3.10^7$	[29]
$H_2PO_4^-$	4 - 10	$6,5.10^5$	[41]
		$3,2.10^5$	
HPO_4^-	4 - 10	$7,9.10^5$	[41]
		$8,4,10^5$	
H_2O_2	7,0	$4,5.10^7$	[42]
	savas	$2,25.10^7$	[43]
		$3,0.10^7$	[44]
		$1,7.10^7$	[42]

A töményebb /$\sim 10^{-4}$ M/ katalizátor és hidrogén-peroxid oldatok összeöntésénél egy pillanatra megjelenő meggyvörös szineződést okozó anyagról megállapitottuk, hogy csak pH > 10 fölött képződik észlelhető mennyiségben. Képződése pH = 11,30 környezetében maximális mértékü. A fenti jelenséget az ozmium/VIII/ és az ozmium/VI/oldatok egyaránt mutatják. Az eltérés csupán az, hogy az ozmium/VI/ esetén valamivel több szines anyag, és talán valamivel gyor-

sabban is képződik, mint az ozmium/VIII/ alkalmazásakor.

A folyamatos áramlási módszerrel nyert elnyelési szinképen négy elnyelési sáv található /32. ábra/.

A 245 nm-nél lévő sáv az ozmium/VII/, a 300 nm-es sáv az ozmium/VI/ lúgos oldatainak jellemző maximuma. A köztitermék spektrumát a kálium-ozmát/VI/ diffuz reflexiós spektrumával összehasonlítva /35. ábra/, a 430-450 nm között jelentkező maximumnak egymással megegyeznek. A köztitermék 550 nm-es maximuma karakterisztikusnak tekinthető, sem a diffuz reflexiós spektrum, sem a kb. 8,5 pH-ju nem pufferolt ozmium/VI/ oldat elnyelési spektruma ilyen sávot nem tartalmaz.

Abból kiindulva, hogy a szines köztitermék olyan pH-kon képződik, ahol az ozmium/VIII/ ozmium/VI/-á történő redukciója már jelentősebb mértékü, továbbá, hogy az ozmium/VI/ önmagában nem adja az 550 nm-es sávot, arra nézetre hajlunk, hogy a szines anyag az ozmium/VI/ és a hidrogén-peroxid kölcsönhatásának tulajdonitható. Az ozmium/VI/-nak ozmium/VIII/--ból való képződése némi időt vesz igénybe, ezért találjuk lassabbnak az ozmium/VIII/-hidrogén-peroxid rendszerben a vörös szineződés kialakulását, az alábbi reakció szerint

$$OsO_3 + H_2O_2 \longrightarrow O_2Os^{VI}\begin{matrix}OH\\OOH\end{matrix} \longrightarrow OsO_4^{VIII}.H_2O \qquad (12')$$

Lehetséges, hogy pH $<$ 10,0 esetén is képződik, de igen gyorsan elbomlik. Lúgosabb közegben pedig lehetséges, hogy azért

figyelhető meg, jelen esetben csakúgy mint pl. a peroxosalétromossav esetében, az oxidáltabb állapotu törzssavvá alakulás sebessége csökken a lúgkoncentráció növelésével [45], azaz a peroxosav stabilizálódik, pl. a $O{=}N{-}OOH \longrightarrow HONO_2$.

Az a tény pedig, hogy a szines termék képződése és bomlása során a hidrogén-peroxid teljes egészében eltünik a rendszerből, valamint az, hogy csak olyan pH-tól kezdve képződik észlelhető mennyiségben, ahol az 1-ekvivalenses redoxi reakciók szerepe alárendelt /1-2 %/, arra mutat, hogy pH > 10 tartományban döntően 2-ekvivalenses redoxi ciklusokkal valósul meg a hidrogén-peroxid bomlása, e szines köztiterméken keresztül.

Végül megemlitjük még, hogy a festékek /jelöljük ezeket általánosan R_{red}-el/ szintelenedéssebességének a pH-val való maximum görbe szerinti függése származhatna abból, hogy egyrészt a festék protolit, másrészt, ha az alábbi, hidrogénion koncentrációtól függő elvi reakciók valósulnának meg.

$$Os/VIII/ + R_{red} \longrightarrow Os/VI/ + R_{ox} + 2H^+ \qquad 14$$

$$Os/VI/ + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow Os/VIII/ + 2H_2O \qquad 15$$

Könnyen belátható azonban, hogy a szintelenedés sebességének pH függése nem lehetne általános. A nem, vagy csak renyhén redukáló festékek nem szintelenednének, még

a különböző redoxi potenciálú festékek individuális pH függést mutatnának /2.1. táblázat/.

A szintelenedés sebesség pH szerinti maximális függése kialakulhatna akkor is, ha a festék protolit, és disszociált és nem disszociált formája eltérő reaktivitásu lenne. Minthogy azonban minden vizsgált festék a vizsgált rendszerben azonosan viselkedik, következik, hogy a festékszintelenedés, és annak pH függése a hidrogén-peroxid + ozmium-tetraoxid rendszer benső sajátsága.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

pH = 5,6 - 12 intervallumban vizsgáltuk a hidrogén-peroxidnak ozmium-tetraoxiddal katalizált bomlását. Megállapitottuk, hogy pH $\lesssim$ 8,5 tartományban tapasztalt viszonylag lassu bomlás uralkodáan gyökös, amely során O_2^- és OH gyökök mutathatók ki. A pH $>$ 8,5 tartományban a nagy sebességü bomlás molekuláris mechanizmus szerint zajlik le. Ugy találtuk, hogy a gyökös bomlás sebessége pH = 8,0 - 8,5 között maximumot mutat. Ugyanezen pH-nál jelentkezik az oxigénfejlődés sebességének lokális, a sztirol polimerizációjának, a különböző festékek szintelenedés-sebességének maximuma is.

Inhibitor módszerrel meghatároztuk az iniciálás sebességét, amely függ a partnerek koncentrációjától és pH = 8,5 körül maximumot mutat. A lánchossz pH = = 7,0 - 8,5 között kb. 180-ról 20-ra csökken, majd ennél nagyobb pH-knál már nem változik. A lánchossz csökken az ozmium-tetraoxid koncentrációjának növelésével és növekszik a hidrogén-peroxid koncentrációjáank emelésekor.

A gyökös és molekuláris bomlási reakciók látszólagos aktiválási energia értékei párhuzamos pH függést mutatnak; a pH növelésével a savasabb tartományra jellemző 25 ill. 14 kcal/mól értékről 11 ill. 4 kcal/mól

értékre csökkennek, amit a peroxoozmiumsav savi disszociációjával együttjáró O-O kötéserősség csökkenésével hoztunk kapcsolatba.

Az ozmium kémiájával kapcsolatban megállapitottuk, hogy savas közegben az ozmium/VIII/ és az ozmium/IV/, még lugos közegben az ozmium/VI/ a stabilis vegyértékállapot.

A katalizált bomlás leirására javasolt mechanizmusban döntő szerepet tulajdonitunk a peroxoozmiumsavnak, amely pH $\lesssim$ 8,5 tartományban 1-elektronos lépésekben bomolva gyököket - Os/VII/ és O_2^- - termelve inditja el a hidrogén-peroxid láncszerü bomlását. Lúgosabb közegben e gyökök egymással reagálva a bomlást 2-elektronos redoxi reakciókba viszik át; a molekuláris bomlásban az ozmium/VIII/-/VI/, illetve ozmium/VI/-/VIII/, hidrogén-peroxid hatására lejátszódó redoxiciklus a meghatározó.

Az átmeneti meggyvörös szineződést okozó anyagról feltételezzük, hogy az az ozmium/VI/ és a hidrogén-peroxid kölcsönhatásának terméke.

IRODALOM

1. CSUGAJEV, L. A.; Csugajev Izbrannia Trudi I. Izdatyelsztovo Akademii Nauk S.Sz.Sz.R. Moszkva, 1954.
2. DOMKA, F., MARCINIEC, B.; Chemiai Analityezna 14, 145 /1969/.
3. CLAUDE, J. D.; Comm. Energia At. /France/ Rappt. CEA-R, 2604 /1964/.
4. CSÁNYI, L. J., KASZAI, S., MOLNÁR, I.; Talanta 10, 449 /1963/.
5. CSÁNYI, L. J., FÜLÖP, K.; Acta Chim. Hung. 38, 193 /1963/.
6. GALBÁCS, Z.; Egyetemi doktori értekezés Szeged, 1971.
7. LUNYENOK-BURMAKINA és munkatársai; Zsurn. fiz. kim. XLVIII, 197 /1974/.
8. ABEL, E; Monatsh. 83, 422 /1952/.
9. ERDEY, L, INCZÉDY, J.; MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 5, 513 /1955/.
10. DUKE, F. R., HAAS, T. W.; J. Phys. Chem. 65, 304 /1961/.
11. KOUBEK, E., EDWARDS, J. O.;és munkatársai; JACS 85, 2263 /1963/.
12. OKI, S., KANEKO, Y.; Shokubai /Tokyo/ 6, 182 /1964/.
13. TANABE, K., ARATA, K.; Shokubai /Tokyo/ 7, 462 /1965/.
14. Nem publikált tanszéki eredmények
15. SZÜCSEV, A. J.; Fémkomplexekkel katalizált redoxi reakciók 42 /1976/. Kisinyovszk

16. BARDIN, M. B., GONCSARENKO, V. P.; Zsurn. neorg. kimii. 15, 490 /1970/.

17. D'ANS, J., MATTNER, J.; Angew. Chem. 64, 448 /1952/.

18. BISHOP, E.; Indicators, Pergamon Press. 1972.

19. BÁNYAI, E; Kémiai indikátorok Müszaki Kiadó Bp. 1961.

20. B. H. J. BIELSKI, A. O. ALLEN; J. Phys. Chem. 71, 4544 /1967/.

21. J. RABANI, W. A. MULAC, M. J. MATHESON; J. Phys. Chem. 69, 53 /1965/.

22. Zs. P. KACSANOVA, E. L. KUDRAVCEVA, A. P. PURMAL; Zsurn. fiz. kim. XLVIII. 6, 1449 /1974/.

23. AYERS, G. H., WELLS, W. N.; Anal. Chem. 22, 317 /1950/.

24. A. BAILLIE, A. K., MACBETH, N. I. MAXWELL; J. Chem. Soc. 880 /1920/.

25. BACON, R. G.; Trans. Faraday Soc. 42, 145 /1946/.

26. KRAJLIC, F., TRUMBORE, C. N.; JACS. 87, 2547 /1965/.

27. J. H. BAXENDALE, A. A. KHAV; Int. J. Radiotion Phys. and Chem. 1, 11 /1969/.

28. PIKAEV. A. K. Pulse Radiolysis of water and aqueous solution 1967. London

29. GYENYISZOV, E. T.; Konsztantü szkoroszty gomoliti-cseszkik zsidkofáznüh reakcij. Izdatyelsztvo "Nauka", Moszkva 1971.

30. J. C. HOFFSOMMER; Doktori értekezés. George Washington University, 1964.

31. YOST. M. WHITER; JACS. 50, 81/1928/.

32. SAUERBRUNN, R. D., SANDELL, E. B.; JACS. 75, 4170 /1953/.

33. BAVAY, NOWOGROCKI, G., TRIDOT. G.; Bull. Soc. Chim. France, 2026 /1967/.

34. NORKUSZ, P. K. és munkatársai; Zsurn. Anal. Kim. 26, 156 /1971/.

35. GROWELL, W. R., H. D. KRISCHMANN; JACS 51, 1696 /1929/.

36. BAVAY, J. C., NOWOGROCKI, G., TRIDOT, G.; Bull Soc. Chim. France, 2030 /1967/.

37. P. K. NORKUSZ, J. J. JANKAUSKASZ; Zsurn. anal. kim. 26, 1837 /1971/.

38. GALBÁCS, Z.; Nem publikált eredmények

39. P. K. NORKUSZ, Sz. P. SZTULGENE; Zsurn. anal. kim. 23, 443 /1968/.

40. BAVAY, J., NICOLE, J. és munkatársai; Comptes rendus hebdomadaires des séonces de l' Academia des sciences, 266, 1293 /1968/.

41. V. D. POHODENKO; Szabad gyökök redoxi reakciói. Kiev "Naukova Dumka" 1977.

42. J. K. THOMAS után; Trans. Faraday Soc. 61, 702 1965.

43. SCHWARZ, H. A.; J. Phys. Chem. 66, 255 /1962/.

44. M. ANBAR, P. NETA; Intern. J. Appl. Rad. Isotopes 18, 493 /1967/

45. M. N. HUGHES, H. G. NICKLIN; J. Chem. Soc. A. 450 /1968/.

46. V. A. ALEKSZEJEVA; Zsurn. Anal. Khim. 22, 30/1. /1975/.

Felhasználom az alkalmat, és e helyen is köszönetet mondok DR. CSÁNYI LÁSZLÓ egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, aki munkámat mindvégig nagy figyelemmel kisérte és irányitotta.

Köszönettel tartozom DR. GALBÁCS ZOLTÁN egyetemi adjunktusnak értékes tanácsaiért.

Köszönetet mondok DR. HUHN PÉTER tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki munkámat érdeklődéssel kisérte.

Végül köszönetemet fejezem ki SIMON ERNŐNÉnek a disszertáció gépelésében végzett lelkiismeretes és fáradságos munkájáért, valamint KOVÁCS JÓZSEFNÉNEK az ábrák gondos elkészitéséért és a kisérletek kivitelezésében való munkájáért.