

**OZMIUM-TETROXIDDAL KATALIZÁLT HIDROGÉN-PEROXID-
BOMLÁS VIZSGÁLATA LUGOS KÖZEGBEN**

Doktori értekezés

Irta

Galbács Zoltán

**József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai Intézet**

Szeged,

1971.



Diss. B 723



Tartalomjegyzék

BEVEZETÉS	1
1. IRODALOM	2
1.1. A hidrogén-peroxid lúgos közegben történő bomlása	2
1.2. Peroxisavak ön bomlása	10
1.3. A platinasoport elemeivel katalizált hidrogén- -peroxid-bomlás	14
1.4. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid- -bomlás	21
1.5. Az ozmium-tetroxid tulajdonságai.	25
1.5.1. Az ozmium(VIII) sav.	26
1.5.2. Az ozmium redoxireakciói.	30
2. KIBÉRLETI RÉSZ.	39
2.1. Felhasznált anyagok	39
2.2. Az alkalmazott eszközök	42
2.3. Analitikai eljárások.	43
2.3.1. Ozmium-tetroxid meghatározása	43
2.3.2. Hidrogén-peroxid meghatározása.	44
2.4. A mérések végrehajtása.	45
2.4.1. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén- -peroxid-bomlás vizsgálata.	45
2.4.2. A nem-katalizált hidrogén-peroxid-bomlás vizs- gálata.	47

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK	49
3.1. A hidrogén-peroxid-bomlás vizsgálata lugos közegben.	49
3.2. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás vizsgálata	52
3.2.1. Reakciórend	53
3.2.2. A katalizátorkoncentrációtól való függés. . .	58
3.2.3. p_H -függés	59
3.2.4. A hőmérséklet hatása.	61
3.2.5. Cl^- -ion hatás	63
3.2.6. A "gyökfogó" reagensek hatása	63
3.2.7. A semleges sók hatása	66
3.2.8. EDTE hatása	67
4. DISZKUSSZIÓ	69
4.1. A hidrogén-peroxid lugos bomlása.	70
4.2. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás.	72
4.2.1. Gyökös mechanizmus.	76
4.2.2. 2-ekvivalenses (molekuláris) redoxi mechanizmus lehetősége.	77
4.2.3. Peroxi-ozmiumsav feltételezésével adódó mechanizmus.	79
5. ÖSSZEFOGLALÁS	88
Irodalom	90

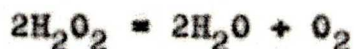
BEVEZETÉS

Közismert, hogy a platinaosportba tartozó elemek és vegyületek, közöttük az ozmium-tetroxid is, erősen katalizálják a hidrogén-peroxid bomlását. Annak ellenére, hogy az ozmium-tetroxid hidrogén-peroxid-bontó hatása több analitikai eljárásban gyakorlati alkalmazásra is talált, és néhány szerző már foglalkozott a katalizált reakció [1-3] problémájával, a hidrogén-peroxid ozmium-tetroxiddal katalizált bomlásának kinetikája és a reakció mechanizmusa teljességgel tisztázatlan. Egyes szerzők feltételezik, hogy a hidrogén-peroxid és ozmium-tetroxid kölcsönhatása peroxi-ozmiumsav képződéséhez vezet [3,4]. Azonban e vegyület előállítására, ill. közvetlen kimutatására irányuló vizsgálatok ugyancsak sikertelenek voltak. Jelen dolgozat célja az, hogy az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás kinetikai vizsgálata segítségével betekintést nyerhessünk a reakció mechanizmusába, továbbá, hogy további adatokat gyűjtsünk a peroxi-ozmiumsav probléma tisztázásához. Kinetikai vizsgálataink esetleg elvezethetnek az ozmium ultramikroméretű meghatározásának kidolgozásához is.

1. IRODALOM

1.1. A hidrogén-peroxid lúgos közegben történő bomlása

A hidrogén-peroxid bomlása



meglehetősen bonyolult folyamat. A bomlást számos tényező, így a jelenlevő szennyezések, az érintkező felület, p_{H} stb. befolyásolják [5-10].

Az önbomlásnak (katalizáló szennyezések távollétében) a lúgkoncentrációtól való maximum jellegű függését először ABEL [11] értelmezte, aki BREDIG [10] nagyszámu mérését feldolgozva a

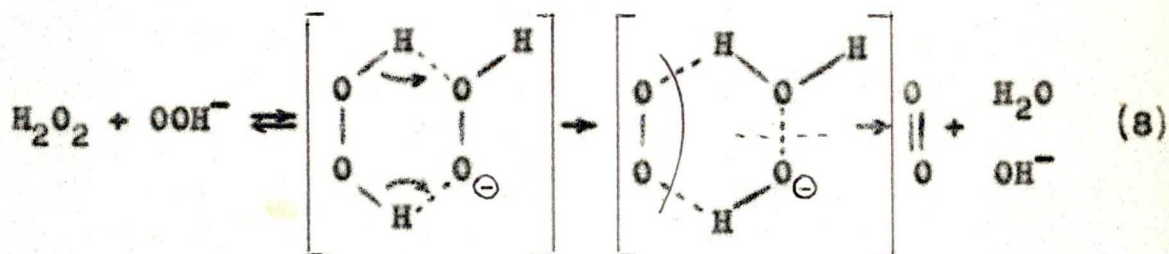
$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{HO}_2^-] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1)$$

sebességi egyenletet állapította meg (k a reakciósebességi állandó, $[\text{HO}_2^-]$ és $[\text{H}_2\text{O}_2]$ egyensúlyi koncentrációk). Az önbomlást a következő részfolyamatokkal jellemezte:



ERDEY és INCZÉDY [12] megállapította, hogy az önbomlás hidrogén-peroxid bruttó rendje lúgos közegben a hőmérséklettől független (40 és 50 C°-on), de függ a p_H -től és a hidrogén-peroxid-koncentrációtól. Hig 0,025 m hidrogén-peroxid-oldat esetén a reakciórend maximumgörbe szerint változik: $p_H < 10$ értéknél 1-nél kisebb, a maximális bomlásebességhez tartozó p_H -nál 2, a nagyobb p_H -értékek felé ismét csökken. 0,25 m esetén $p_H = 9$ -nél közelítőleg zérus rend adódott, a maximális bomlásebességhez tartozó p_H -nál 2, $p_H \approx 13$ -nál viszont 3.

ERDEY és INCZÉDY az ABEL-féle magyarázattal (2-6) egyező kinetikához vezető, de azzal tartalmilag elmentéses mechanizmust tételtek fel: a hidrogén-peroxid-molekulát redukálószernek, a perhidroxilont oxidálószernek tekintik és egy gyűrűs szerkezetű ütközési komplexet vesznek fel:



Feltételezésüket SIMON és MARCHAND [13] Raman-spektroszkópiás tapasztalataira alapítják, amely szerint a

perhidroxilionban az O---O -kötés (844 cm^{-1}) lazább mint a hidrogén-peroxid-molekulában (877 cm^{-1}). A kötéserősség esőkkenés: $4,18\text{ kcal.mól}^{-1}$.

A gyűrűs átmeneti komplex bomlását ERDEY és INCZÉDY fali reakciónak véli, mivel a reakciósebes-séget 12-nél nagyobb p_H -kon az érintkező üvegfelület négyzetgyökevel, míg $p_H < 12$ esetekben azzal egyene-sen arányosnak találták.

A lugos közegben történő önbomlást KOMPOLTHY [14] ugyancsak heterogén folyamatnak tekinti, aki a bomlásebességnek a felület (kvarc, üveg, cerezinnel bevont üveg) minőségétől, előkezelésétől és nagyságá-tól való függését írta le.

DUKE és HAAS [15] is észleltek üveg reakcióedény-ben heterogén bomlást, de polietilén reakcióedényben 1,1 - 0,1 M hidrogén-peroxid-koncentrációtartományban csak homogén bomlást (a felület 50-szeresre növelésé-vel sem változott a reakciósebesség) tapasztaltak. Az ABEL, ERDEY és INCZÉDY, ill. DUKE és HAAS-féle mecha-nizmusok közös vonása, hogy az önbomlást a hidrogén-peroxidra nézve másodrendű folyamatnak tekintik, a reakciósebességnek p_H -függvényében észlelt maximumát a perhidroxilion és a hidrogén-peroxid-molekula 50-50 %-os megoszlásánál találták. Ez alapján az önbom-lás sebességi egyenlete a hidrogén-peroxid savi disz-

szociációállandójának (K) és az analitikai koncentráció ($[H_2O_2]_{anal}$) bevezetésével:

$$-\frac{d[H_2O_2]_{anal}}{dt} = k \frac{K [H_2O_2]_{anal}^2 [H^+]}{(K + [H^+])^2}, \quad (9)$$

amelyből következik, hogy $p_{H_{max}} = pK (= 11,8 \text{ } 20^\circ\text{C-on [12]})$.

A másodrendű bomlási kinetikát KOŁODZIEJCZAK és DORABIALSKA [16] mikrokalorimetriás és oxigén-térfogat méréses módszerekkel végzett vizsgálataival, valamint GOODMAN és ROBSON [17] mérései is megerősítik.

Ujabb munkák azonban az ön bomlás bruttó rendje, ill. a reakciósebesség p_H -függésének tekintetében az ERDEY--INCZÉDY-féle megállapításoktól eltérő eredményekhez vezettek.

NABAR, SHENAI és MEHTA [18] a 0,1n hidrogén-peroxid-oldatok termikus bomlását pirex reakcióedényben 30 és 80 $^\circ\text{C}$ -on KH_2PO_4 -NaOH és H_3BO_3 -NaOH pufferoldatok alkalmazásával 5-10 p_H -tartományban vizsgálta és elsőrendű kinetikát mutattak ki. Véleményük szerint a



folyamat két lépésben játszódik le:



és mert a (12) lépés gyors, ezért a folyamat kinetikusan elsőrendű. Azonban borátpuffer jelenlétében WILSON [19] szerint peroxi-borát képződik (feltehetően ez áll elő a foszfát-puffer esetében is), ami kétségesse teszi az ön bomlás elsőrendű kinetikáját.

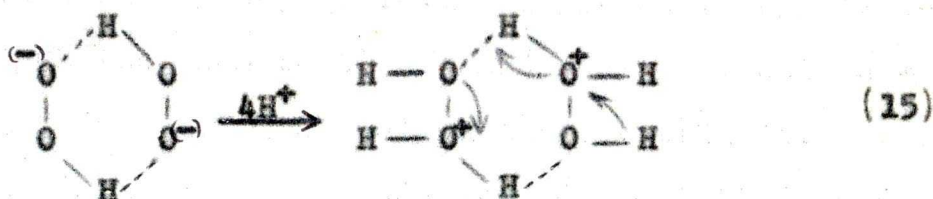
EDWARDS és munkatársai [20] polietilén edényben nem-pufferolt közegben, a hidrogén-peroxid bomlását a reakcióelegy kezdeti p_{H} -jének függvényében vizsgálták. A hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációjától ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) függően eltérő viselkedést tapasztaltak. 35 °C-on $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ m}$ esetén a kinetikai görbék kezdeti szakaszán megállapított reakciósebességek a $p_{\text{H}} = p_{\text{K}}$ értéknél maximumot mutatnak, míg $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \text{ m}$ esetben a 10,7 - 12,7 p_{H} -tartományban a p_{H} növelésével csökken a reakciósebesség. Kimutatták, hogy a p_{H} beállításához alkalmazott nátrium-hidroxid tisztasági fokától jelentősen függ a bomlás sebessége. A lug tisztításával vagy EDTE (10^{-3} m) alkalmazásával csökkenthető a bomlásebesség, azonban az EDTE sebességcsökkentő hatása - méréseik szerint - néhány óra alatt megszűnik. Ez utóbbit az EDTE elroncsolásával magyarázzák. A tisztított nátrium-hidroxid-

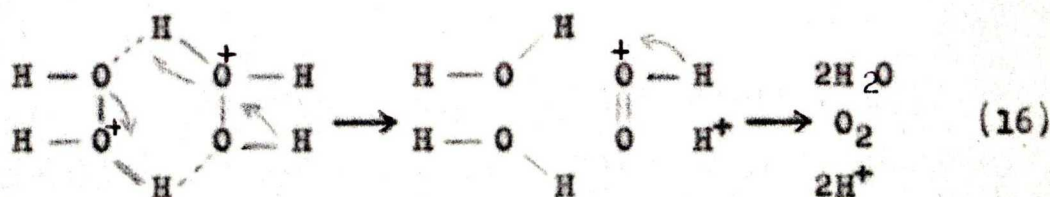
dal, de EDTÉ nélkül végzett bomlási reakciók kezdeti sebessége a DUKE és HAAS-féle mérések $1/4 - 1/6$ -a, EDTÉ jelenlétében pedig két nagyságrenddel kisebb sebességet találtak. Feltételezve, hogy a hidrogén-peroxid ön bomlásának sebessége nem lehet nagyobb a megfigyelt legkisebb bomlássebességnél, arra következtetnek, hogy az előző munkák szerzői valójában a katalitikus bomlást vizsgálták.

OKI és KANEKO [21] szobahőmérsékleten a $11,5 - 15$ p_H -tartományban a hidrogén-peroxid koncentrációváltozását kálium-permanganátos titrálással követve a $\log k - p_H$ összefüggésre (ahol k a reakciósebességi állandó) N alakú $p_H = 13,4$ -nél maximummal és $p_H = 14$ -nél minimummal rendelkező görbét kaptak. A görbe alakját a kation minőségétől (kálium-, nátriumion) függetlennek találták. Méréseik szerint az aktiválási energia a $p_H = 13,4$ -nél kisebb p_H -tartományban esik, $p_H = 14$ -nél nagyobb p_H -tartományban nő a p_H növelésével. Feltételezik, hogy a kisebb és nagyobb p_H -értékeknél különböző mechanizmus szerint bomlik a hidrogén-peroxid. Megjegyezzük, hogy az eredeti dolgozathoz nem tudtunk hozzájutni, a fenti adatokat TANABE és ARATA [22] dolgozatából vettük át.

TANABE és ARATA [22] keményüveg és polietilén edényekben az előbbi szerzők vizsgálatával azonos körülmé-

nyek között végeztek méréseket. Ők OKI és KANEKO eredményeivel ellentétben fordított V alakú $\log k - p_H$ összefüggést állapítottak meg, de a maximumot ugyan-
csak 13,4 p_H -nál találták. A $\log k - p_H$ görbe haj-
lásszöge a maximum előtt +1, a maximum után -1. 2 m
nátrium-szulfát és $2 \cdot 10^{-3}$ m EDTE jelenlétében az e-
lőbbi iránytangensek +2, ill. -2 -re változtak, a ma-
ximum 13,8 p_H -értékhez tolódott, a bomlássebesség a
maximumban az előbbi 1/10-ére csökkent. Feltételezve
azt, hogy az EDTE a jelenlevő nehézfémzennyezéseket
maradéktaalanul hatástalanítja, a hidrogén-peroxid
bomlására a következő mechanizmust adták meg:





A $p_{\text{H}} = 13,8$ alatti tartományban a (14), nagyobb p_{H} -knál pedig a (15) folyamatot tekintik sebességhatározónak. Így a

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{HO}_2^-]^2 \quad (17)$$

sebességi egyenlet

$$K = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]} \quad (18)$$

felhasználásával az alábbi alakú:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \approx k'K^2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (19)$$

a maximum előtti tartományban. $p_{\text{H}} > 13,8$ tartományban viszont:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \approx k'' [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{H}^+]^2 \quad (20)$$

Dolgozatukban a (9) egyenlet alapján számolt $\log k - p_{\text{H}}$ grafikont is közlik, azonban a maximum

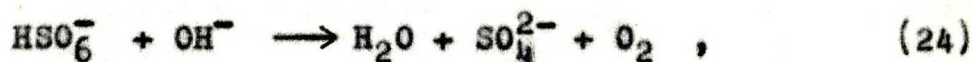
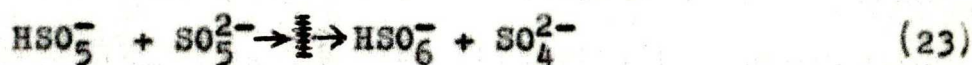
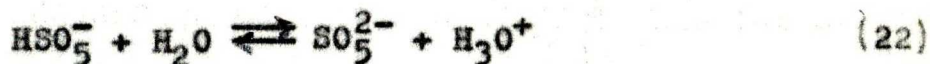
helyét az irodalmi adatokkal és számításainkkal ellen-
tétben két egységgel nagyobb p_H -nál ($p_{H_{max}} = 13,8$) jelö-
lik. Nem indokolják, hogy a hidrogén-peroxid savi állan-
dóját miért veszik az irodalmi értéknél ($K = 2,4 \cdot 10^{-12}$
 250° -on) két nagyságrenddel kisebbnek ($K = 1,995 \cdot 10^{-14}$).

1.2. Peroxisavak önbojlása

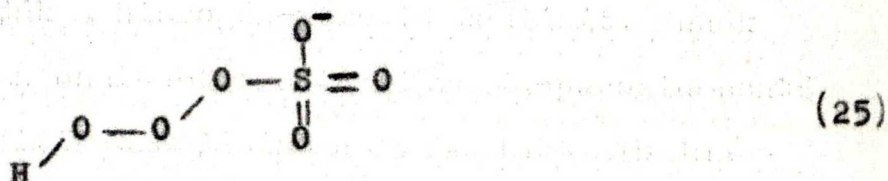
A peroxi-monokénsav nem-katalizált bojlásának kine-
tikáját először BALL és EDWARDS [23] tanulmányozta. Vizs-
gálataik szerint a bojlás homogén, és a Caro-savra nézve
($[H_2SO_5]_{anal}$) másodrendű folyamat. A maximális bojlásse-
bességhez tartozó $p_H = 9,31$ s ez egyezik a sav $pK_2 = 9,4 \pm 0,1$
értékével ($T = 25^\circ C$). A

$$-\frac{d[H_2SO_5]_{anal}}{dt} = \frac{k [H^+] [H_2SO_5]_{anal}^2}{K_2 \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} \right)^2} \quad (21)$$

sebességi egyenletet találták érvényesnek. A feltétele-
zett mechanizmus:

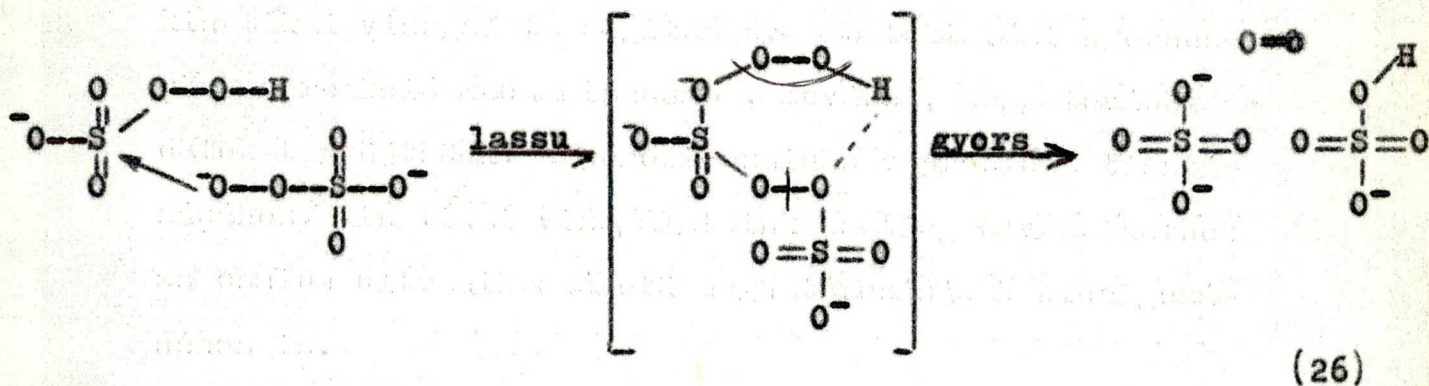


ahol a (23) folyamat a sebességhatározó. Szerintük az átmeneti képződmény az SO_5^{2-} -nak a HSO_5^- peroxi-oxigénjével való nukleofil támadás révén képződik, a HSO_5^- szerkezetét a



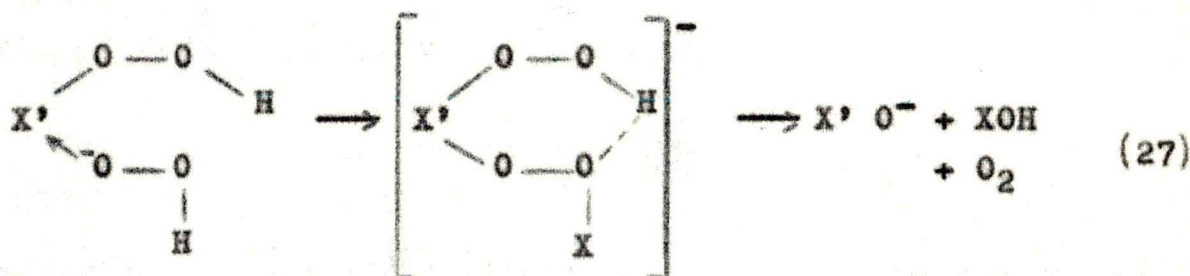
formával jelölik.

GOODMAN és ROBSON [17] vizsgálatai megerősítették, hogy a Caro-sav homogén bomlása másodrendű kinetika szerint játszódik le, és hogy a (21) sebességi egyenlet érvényes, azonban BALL és EDWARDS-tól eltérően, szerintük az SO_5^{2-} -ion a HSO_5^- -ionnak nem a peroxi-oxigénjére, hanem a kénatomra irányuló nukleofil támadása vezet az átmeneti komplexhez:



GOODMAN, ROBSON és WILSON [24] aromás peroxisavak (peroxi-benzoésav, p-metil- és m-kloro-peroxi-benzoésav),

EDWARDS és munkatársai [20] peroxi-ecetsav, peroxi-klór-ecetsav és peroxi-monofoszforsav nem-katalizált bomlását vizsgálva ugyancsak másodrendű kinetikát állapítottak meg. A sav bomlásának sebességmaximumát minden esetben annál a p_H -nál észlelték, amelynél a perhidroxil-csoport disszociációja 50 %-os. A különböző peroxisavak azonos jellegű kinetikai viselkedése alapján GOODMAN és EDWARDS [17, 20] a peroxisavak bomlására általánosan érvényes kinetikát tételeznek fel. GOODMAN és ROBSON [17] a peroxisavak disszociált és nem-disszociált formáiból képződő átmeneti terméket és a bomlást a következő sémával jelölik:



ahol $\text{X}=\text{X}' = \text{Ar}-\text{CO}$ aromás peroxisavak és SO_3^- Caro-sav esetén.

EDWARDS és GOODMAN [21, 17] véleménye az elektrofil centrumot illetően különbözik. A (22-25) mechanizmusnak megfelelően a nem-disszociált forma külső oxigénatomját, míg (27) mechanizmus szerint a foszfor-, kén-, ill. szénatomot tekintik elektrofil centrumnak.

Mivel (22) - (25) szerint a peroxikötés felhasad, az oxigén két peroxisavmolekulából válik ki, ill. a (27) mechanizmus szerint a peroxikötés felhasadása nélkül válik ki az oxigén, jelzett peroxivegyületek bomlásának izotópvizsgálatával lehet a két mechanizmus között különbséget tenni.

EDWARDS és munkatársai [20] 4% $\text{CH}_3\text{COO}^{18}\text{O}^{18}\text{H}$ tartalmu peroxi-ecetsav bomlástermékeit analizálva azt találták, hogy a nehézoxigén 87 %-a $\text{O}^{18}\text{--O}^{18}$ formában realizálódott. Így a bomlás fő utjaként a karbonil szénatomra történő nukleofil támadást feltételező (27) mechanizmus szerinti bomlást vélik bizonyítotttnak. A 17 % $\text{O}^{18}\text{--O}^{16}$ képződését a peroxi-oxigénre való támadással (22) - (25) vagy O--O kötésszakadást eredményező katalitikus bomlással, mint lehetőséggel értelmezik. (A katalitikus bomlás lehetőségét az a tény valószínűsíti, hogy [17, 20, 23, 24] munkák egyaránt megemlítik a fémszennyezéseknek a peroxisav bomlását zavaró hatását, ennek megszüntetésére EDTE-t alkalmaznak. Ugyanakkor a feles mennyiségű EDTE-nek a peroxisav bomlását növelő hatását is megfigyelték [17].)

LUNYENOK-BURMAKINA és munkatársai [25, 26] nehézoxigén izotópos vizsgálatai szerint a Caro-sav és peroxi-foszforsav bomlása lúgos közegben O--O -kötés szakadással, az SO_5^{2-} , ill. PO_5^{3-} -ionoknak a HSO_5^- , ill. HPO_5^{2-} -

-ionok peroxi-oxigénjére irányuló nukleofil támadás mechanizmusa szerint játszódik le. (A 0,1 - 1,75 m Caro-sav koncentrációtartományban a képződött oxigén a bomlás kezdeti szakaszában csak a savból, majd a vízből is, a 0,01 - 0,1 m tartományban pedig 1:1 arányban származik a vízből és a Caro-savból. A peroxi-foszforsav esetében a képződött oxigén 0,5 - 35,3 %-a származik a vízből.)

A peroxi-monosavak bomlására vonatkozó irodalom alapján megállapítható, hogy a nem-katalizált bomlás másodrendű kinetikáját, homogén jellegét és a bomlásebbségnek a p_H -val maximumgörbe szerinti változását ($p_{H_{max}} = p_K$) illetően a vélemények megegyeznek. Az O^{18} izotópos vizsgálatok valószínűvé teszik, hogy a peroxi-karbonsavak esetében a bomlás döntően a (27) mechanizmus, míg a Caro-sav és peroxi-foszforsav esetében a BALL és EDWARDS féle mechanizmus (22)-(25) szerint játszódik le.

1.3. A platinaacsoport elemeivel katalizált hidrogén-peroxid bomlás

A platinaacsoport elemeivel katalizált hidrogén-peroxid bomlás vizsgálatai a platinaacsoport elemeinek és ezek vegyületeinek aktiv hidrogén-peroxid bontó tulajdon-

ságát igazolják. A különböző szerzők a katalizált bomlásra különböző, gyökös, redoxi- és fém-hidroperoxidok képződését magában foglaló mechanizmusokat tételnek fel.

SZTROGANOVA és munkatársai [27] a ródium, palládium, irídium és platina vegyületeiből redukcióval előállított fémkormok katalitikus aktivitását tanulmányozták. A hidrogén-peroxid bomlását elsőrendű folyamatnak találták. Néhány jellemző adatokat foglalja össze az alábbi táblázat:

Fém	$k_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$ perc ⁻¹	Fajlagos felület m ² g kat ⁻¹	E_{akt} kcal mól ⁻¹	Aktivitás 20 °C-on mól perc ⁻¹ kat.atom ⁻¹
Rh	1,58	38,2	19 000	1776
Pd	0,89	23,0	22 500	2910
Ir	2,01	16,6	9 900	3294
Pt	1,2	9,0	11 200	7596

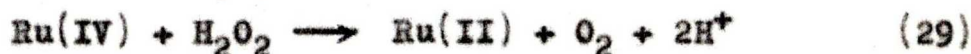
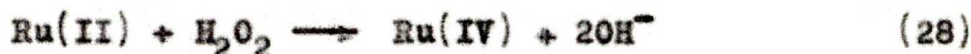
Megállapították, hogy a négy fém abszolút aktivitása 31 °C-on azonos. 31 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten Rh, Pd, Ir, Pt sorrendben csökkenő aktivitást észleltek. A megadott adatokból megállapítható, hogy a periódusban jobbra haladva, azaz Rh, Pd és Ir, Pt

irányban 1,1 - 1,2 faktorral, tehát nem jelentősen nő, míg az ötödik periódusból a hatodik periódusba való átmenetnél felére csökken az aktiválási energia.

REGINALD és munkatársai [28] 50 %-nál töményebb hidrogén-peroxid-oldatok elemi ruténiummal és ruténiumvegyületekkel katalizált heterogén bomlását vizsgálták. A bomlás szempontjából a ruténium aktivitását az összes platinafém közül a legnagyobbaként találták.

DWYER, KING és WINFIELD [29] ruténiumkomplexekkel (dipiridil, glicinato, acetyl-acetonato és piridin) katalizált hidrogén-peroxid bomlást tanulmányozták. A fém oxidációs állapotától függetlenül a katalizátor analitikai koncentrációjával egyenesen arányos sebesség összefüggést állapítottak meg. A sebességnek a kezdeti hidrogén-peroxid koncentrációtól való függésére a p_H -tól függően elsőrendű összefüggést ($p_H = 4,2$), illetve 1,2-es rendet ($p_H = 7,2$) találtak érvényesnek. A p_H -függés tanulmányozásához acetát, foszfát és trisz(hidroximetil)amino-metán-puffereket alkalmaztak. Az egyes komplexvegyületeknél két p_H értéknél észleltek maximális bomlásebességet. Ezek a p_H -értékek a komplexféleségektől függően $p_H = 5$ és 7 ($[Ru(II)dip_2gli]ClO_4$), $p_H = 3,5$ és $6,8$ ($[Ru(II)acac dip_2]ClO_4$), $p_H = 4,8$ és $7,4$ -nél ($[Ru(II)acac pi_4]ClO_4$) adódtak. A kísérleti e-

redményeket a következő mechanizmussal értelmezik:



illetve a

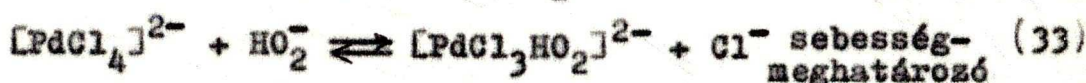


láncindító folyamatokat is feltételezik.

WILSON [30] savas közegben (1m H_2SO_4 , illetve 1,1m HClO_4) ruténium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlás vizsgálatából megállapítja, hogy a ruténium redukciójának sebessége és így a hidrogén-peroxid bomlássebessége is függ az anion minőségétől.

GRINBERG és munkatársai [31] $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, cisz- és transz- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ és $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ komplexek jelenlétében vizsgálták a vizes hidrogén-peroxid-oldatok bomlását. Ezek közül a $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ és $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ komplexeket találták katalitikusan aktívnak. A 25 °C-on és 0,04-0,96 m hidrogén-peroxid-koncentrációtartományban végzett méréseik szerint az "elsőrendű reakciósebességi állandó" a nagyobb hidrogén-peroxid-koncentrációk irányában csökkenő tendenciájú, de a kisebb hidrogén-peroxid-koncentrációk tartományában a hidrogén-peroxid bruttó rendje egyhez közeli érték. A katalizátor kon-

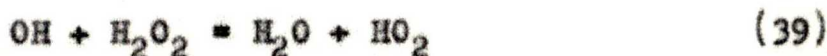
koncentrációjának növelésekor a kezdeti bomlásebesség lineárisan nő, azonban a $K_2[PdCl_4]$ komplexnél a $3 \cdot 10^{-3} M$ és $K_2[PdBr_4]$ katalizátor esetén $1 \cdot 10^{-3} M$ koncentrációtól kezdve a reakciósebesség függetlenné válik a katalizátor koncentrációjától. E két komplex esetében a bomlás aktiválási energiájára 14,9 és 15,0 kcal $mól^{-1}$, aktiválási entrópiájára -20,4 és -21,5 cal $mól^{-1} fok^{-1}$ értéket közölnek. A bomlás mechanizmusa szerintük:



E mechanizmus szerint a p_H növelése reakciósebesség növekedéshez vezet. Kísérletileg kimutatták, hogy lug hozzáadása ($p_H = 9, 10$ és 11) a kezdeti sebességet megnöveleli, azonban a komplexek hidrolizise miatt részletes vizsgálatokat a lugos tartományban nem végeztek. Megkísérelték esetlegesen keletkező gyökök jelenlétét metil-metakrilát hozzáadással kimutatni, azonban a megfigyelt sebességcsökkenés, mivel a komplex egy részét a metil-metakrilát redukálta, nem tekinthető a gyökös mechanizmus bizonyítékának. A katalitikus aktivitásokat és a termo-

dinamikai stabilitásokat összehasonlítva kitűnik, hogy a kisebb termodinamikai stabilitású komplex ($K_2[PdCl_4]$) az aktívabb katalizátor.

WEISS [32] szerint a tömör és a kolloidális eloszlású platina- és palládiumfém felületén lejátszódó hidrogén-peroxid-bomlás mechanizmusa



folyamatokkal jellemezhető. E mechanizmus alapján a

$$[H^+]_{\max} = \frac{K_{H_2O_2} \Gamma'_{HO_2}}{K_{H_2O_2} - \Gamma'_{HO_2}} \quad (43)$$

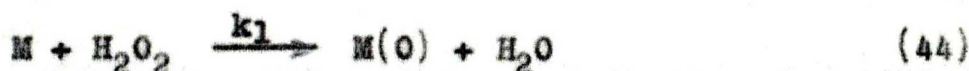
kifejezéssel adja meg a hidrogén-peroxid-bomlás sebességmaximumához tartozó protonkoncentrációt ($[H^+]_{\max}$), ahol $K_{H_2O_2}$ és Γ'_{HO_2} a fém felületi rétegében kialakuló hidrogén-peroxid és HO_2 -gyök disszociációs egyensúlyok állandói.

McKEE [33] vizes hidrogén-peroxid-oldatok bomlását vizsgálta a platinaacsoportba tartozó fémeket, ill.

ezek ötvözetait használva katalizátorként. A fém-
 rok heterogén katalízisre semleges közegben 0,088
 m l^{-1} -nél kisebb hidrogén-peroxid kezdeti koncent-
 rációknál elsőrendű kinetikát talált érvényesnek. Sem-
 leges közegben a Pt, Os, Ir-fémek hatásosabb katali-
 zátorok, mint a Pd, Ru és a Rh. A katalizátorok ha-
 tásossága erősen függ a p_{H} -tól, a maximális bomlás-
 sebességet a $p_{\text{H}} = 10 - 11$ tartományban észlelte. Az
 egyes elemek aktivitását a semleges hidrogén-peroxid-
 -oldatokra ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,088 \text{ m l}^{-1}$) vonatkozó táblázat
 mutatja:

Fém	Sebességi állandó. $10^{10} \text{ perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Pt	19,4
Os	16,2
Ir	6,2
Pd	2,2
Ru	0,91
Rh	0,66

A bomlás magyarázataként a WEISS-féle mechanizmust
 [32], ill. felületi oxidréteg kialakulásán keresz-
 tül lejátszódó redox ciklust vette fel. Az utóbbit





folyamatok szemléltetők, ahol M a fémet, $M(O)$ pedig a felületi fém-oxidot jelöli. Stacioner állapotban:

$$\frac{M(O)}{M} = \frac{k_1}{k_2} \quad (46)$$

1.4. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén- -peroxid-bomlás

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlást először CSUGAJEV és BIKERMAN [1] vizsgálták.

A kezdeti sebességből számítva a hidrogén-peroxid tekintetében az egységhez közeli rendet állapítottak meg. (A hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációja 0,6 és 0,03 m között változott.) Minél nagyobb sebességgel játszódtott le a folyamat - azaz magasabb hőmérsékleten és nagyobb katalizátorkoncentrációknál - a hidrogén-peroxid rendje annál inkább közelített 1-hez. Azonban a 0,001 m-nál nagyobb ozmium-tetroxid-koncentrációknál a reakciósebesség függetlenné vált a katalizátorkoncentrációtól. A logkoncentráció függvényében maximumgörbe szerinti sebességfüggést tapasztaltak. A maximumot a 0,005 - 0,01 m nátrium-hidroxid-tartományban találták,

amely a hidrogén-peroxid-koncentrációtól függetlennek bizonyult. A $10 - 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti bomlásebesség hőmérsékleti koefficiense (w_{T+10}/w_T) $1,6 - 1,8$ közötti érték, amely a lugkoncentrációtól függetlennek adódott.

Leírták azt is, hogy a hidrogén-peroxid és az ozmium-tetroxid-oldatok elegyítésekor egy pillanatra meggypiros színeződés jelenik meg. A színjelenséget okozó vegyület elkülönítésére irányuló kísérleteik nem jártak eredménnyel. Így sem a bomlás során észlelt vörös színű képződmény minőségére, sem a bomlás mechanizmusára vonatkozóan nem tettek megállapítást.

CLAUDE [2] a gamma-besugárzásnak a különböző anyagok katalitikus sajátságaira gyakorolt hatását vizsgálva megállapítja, hogy a savas ozmium-tetroxid-oldat nem változik a besugárzás következtében és a $6 \cdot 10^{-8} - 6 \cdot 10^{-6}$ m ozmium-tetroxidot tartalmazó hidrogén-peroxid-oldatban katalitikus láncbomlás tapasztalható. Az ozmium-tetroxid és hidrogén-peroxid reakció sebességi állandójára $3,4 \cdot 10^7 \text{ l m}^{-1} \text{ pero}^{-1}$ értéket közöl.

DOMKA és MARCINIEC [3] a hidrogén-peroxid-bomlást és a hidrogén-peroxidnak az indigókarmint elszíntelítő hatását vizsgálta ozmium-tetroxid jelenlétében az $5,1 - 5,6 \text{ p}_H$ -tartományban. A hidrogén-peroxid koncent-

rációjának meghatározását permanganometriásan végezték. Mivel az ozmium-tetroxid jelenlétében végzett permanganometriás hidrogén-peroxid meghatározásánál CSÁNYI és munkatársai [34] jelentős (10 - 75 %-os) indukált hidrogén-peroxid-bomlást mutattak ki, e szerzők eredményeit fenntartással kell fogadni.

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás tanulmányozására üveg reakcióedényben $37 \pm 0,1$ °C-on végzett kísérleteikből kitűnik, hogy a bomlás sebessége és jellege függ a katalizátor koncentrációjától. A 10^{-3} m-nál nagyobb katalizátorkoncentráció lényegesen nem befolyásolja a bomlássebességet. Az $[\text{OsO}_4] < 10^{-3}$ m esetekben a hidrogén-peroxid bruttó rendjét 1 és 2,5 közt változónak találták.

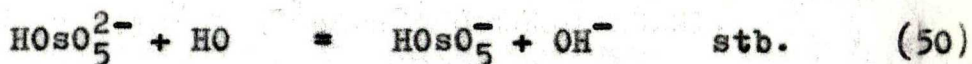
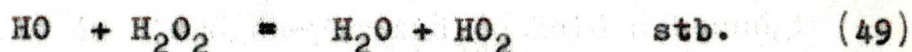
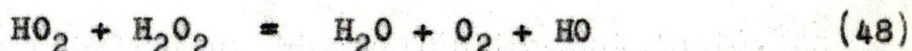
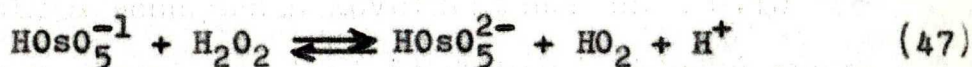
Az N_k ciklusszáma (elbomlott hidrogén-peroxid-molekulák száma/katalizátor molekulák száma.idő) az ozmium-tetroxid csökkenő koncentrációja irányában növekvő, a csökkenő hidrogén-peroxid-koncentrációk irányában pedig csökkenő tendenciát állapítottak meg.

Megfigyelték, hogy olyan hig ozmium-tetroxid-oldatban, amely már önmagában nem képes az indigókarmint elszínteleníteni, kis mennyiségű hidrogén-peroxid hozzáadásakor, katalitikus elszíntelenedés tapasztalható. E megfigyelés alapján egy katalitikusan aktív peroxi-

-ozmium-vegyület létezését feltételezik.

A kinetikai görbék jellege és a rendváltozás alapján az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás összetett folyamat jellegére, két reakcióut lehetőségére mutatnak rá: az egyik lehetőség szerint a vizes oldatban jelenlevő hidroxí-ozmium-ionok ($\text{H}[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{-1}$, $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{-2}$, $[\text{OsO}_4\text{OH}]^{-1}$) különösen a koordinatíven telítetlen $[\text{OsO}_4\text{OH}]^{-1}$ -ionok hidrogénhidakkal megkötik a hidrogén-peroxid-molekulákat, annak kötéseit lazítják. Ezek felszakadásakor OH-gyökök keletkeznek, amelyek reakciói felelősek a hidrogén-peroxid bomlásáért.

A bomlási reakció magyarázatának másik lehetősége a peroxi-ozmiumsav (HOsO_5^{2-}) képződés feltételezésével adódik, amely az alábbi reakciók szerint vezet a hidrogén-peroxid eltűnéséhez:



A feltételezett peroxi-ozmium-vegyületet, annak elkülönítésére irányuló sikertelen kísérletek miatt, közvetlenül e szerzők sem bizonyították.

DOMKA és MARCINIEC a hidrogén-peroxidnak ozmium-tetroxiddal katalizált bomlását különböző ionok jelenlétében vizsgálva megállapítják, hogy a Mn^{2+} , Ni^{2+} , MoO_4^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Cu^{2+} , Co^{2+} és UO_2^{2+} ionok jelentősen csökkentik a katalizált bomlás sebességét.

Megemlítjük, hogy a peroxi-ozmiumsav képződését elsőként CSÁNYI és FÜLÖP [4] tételezte fel az $OsO_4-H_2O_2$ rendszer polarográfiás vizsgálata alapján. A semleges és nem-pufferolt közegben a megfigyelt katalitikus hullámot, illetve a féllépcsőpotenciálok eltolódását az



folyamatokkal értelmezik.

1.5. Az ozmium-tetroxid tulajdonságai

Az ozmium-tetroxid az ozmium legmagasabb vegyérték-állapotú oxidja. A legközönségesebb ozmiumvegyület, a fémozmium és majdnem minden ozmiumvegyület oxidálásával salétromsav, hidrogén-peroxid, oxigén stb. oxidálószerekkel előállítható.

Szoba hőmérsékleten halvány-sárga színű szilárd anyag ($op = 40,6^\circ C$, $fp = 131,2^\circ C$), redukáló anyagok távollétében stabilis vegyület. Vizben mérsékelten oldódik,

oldhatósága 25 °C-on: 7,24 g OsO_4 /100 g H_2O . Vizes és savas oldata szintelen, lúgos oldata sárgásbarna színű. Mind a szilárd anyag, mind pedig vizes oldatai illékonyak. Alkalmazását egyrészt gőzének mérgező tulajdonsága, másrészt az illékonyság miatt bekövetkező koncentrációváltozás, valamint könnyű redukálhatósága (szennyvezetések hatására is) nehezíti.

1.5.1. Az ozmium(VIII)sav

Az ozmium-tetroxid az ozmiumsav anhidridjének tekinthető. A vizes ozmium-tetroxid-oldat gyengésavas tulajdonságát már CSUGAJEV [1] megállapította, aki az ozmium-tetroxidnak a vizes és szén-tetrakloridos fázisok közötti megoszlását vizsgálta. A lug hozzáadása nélkül végzett mérései szerint az ozmium-tetroxid megoszlási együtthatója e két fázisra vonatkoztatva az ozmium-tetroxid koncentrációjától független ($[\text{OsO}_4] = 0,34 - 4,27$ súlyszázalék a vizes fázisban). Ezt GOLD [35] későbbi vizsgálatai is megerősítik. (Szerinte ez az állandóság $8,86 \cdot 10^{-4} - 10^{-9}$ m ozmium-tetroxid-koncentrációtartományban is fennáll.) Azonban lug jelenlétében ($[\text{NaOH}] = 0,25$ mól) a megoszlási együttható az előző esethez képest csökken, azaz az ozmium-tetroxid relatív koncentráció-

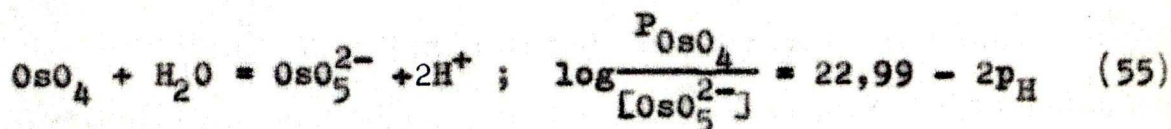
ja a vizes fázisban megnő, és a koefficiens értéke az ozmium-tetroxid-koncentrációtól függően is változik.

Ugyancsak a savi tulajdonsággal kapcsolatos a vizes ozmium-tetroxid-oldatoknak a lugkoncentrációtól függő illékonysága is. NORKUSZ és SZTULGENYE [36] szobahőmérsékleten és a forrás hőmérsékletén nyitott rendszerből elpárolgó ozmium-tetroxid mennyiségét mérték a lugkoncentráció függvényében. Méréseik szerint a lugkoncentráció növelésével csökkenthető az ozmium-tetroxid illékonysága. 0,1 - 0,3 m nátrium-hidroxid-koncentrációtartományban ugrásszerűen lecsökken és 0,3 m-nál nagyobb lugkoncentráció esetén gyakorlatilag megszűnik az oldat ozmium-tetroxid vesztesége. A jelenség magyarázata szerintük: a 0,3 m-nál lugosabb oldatokban nem az illékony szabad ozmiumsav (H_2OsO_5), hanem stabilis anionjai (HOsO_5^- , OsO_5^{2-}) vannak jelen.

Az ozmiumsav vizes oldata felett kialakuló egyensúlyi parciális ozmium-tetroxid nyomás (P_{OsO_4}) és a különböző ozmiumsav-féleségek koncentrációi, valamint a p_{H} közt ZOUBOV és POURBAIX [37] az

$$\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{OsO}_5; \log \frac{P_{\text{OsO}_4}}{[\text{H}_2\text{OsO}_5]} = -1,50 \quad (53)$$

$$\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HOsO}_5^- + \text{H}^+; \log \frac{P_{\text{OsO}_4}}{[\text{HOsO}_5^-]} = 8,50 - p_{\text{H}} \quad (54)$$



Összefüggéseket állapítottak meg ($T = 25^\circ \text{C}$).

Az irodalomban nincs egységes vélemény az ozmium-sav összetételét illetően. SAUERBRUNN és SANDELL [38] az ozmium-tetroxid vizes oldatában jelenlevő ozmium(VIII)-savat $\text{H}_{2n}\text{OsO}_{4+n}$ formulával jelölik. Feltételezik, hogy hig oldatban csak egyetlen nem-disszociált savféleség van jelen. Megoszlási és spektrofotometriás vizsgálatokból egységnyi ionerősség mellett, a sav első és második disszociációs egyensúlyi állandójára 25°C -on $K_1 = 1 \cdot 10^{-12}$ és $K_2 = 3 \cdot 10^{-15}$ értéket állapítottak meg. Figyelembe véve, hogy

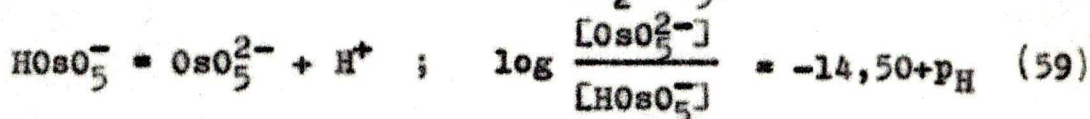
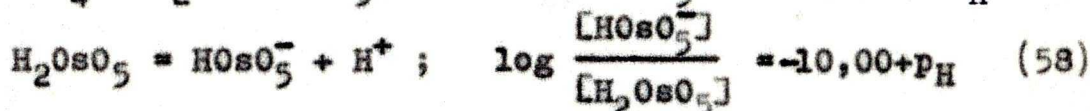
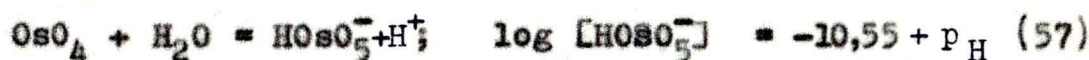
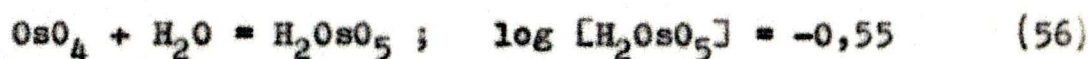
a) K_1 meghatározásánál az ozmium analitikai koncentrációjával az $\text{OsO}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_{2n}\text{OsO}_{4+n}$ egyensúly miatt csak "látszólagos" savi disszociációállandó számítható,

b) az $\text{X}(\text{OH})_n$ típusu savak K_1 állandói általában $10^{-9} - 10^{-11}$ nagyságrendűek,

c) az oxisavakra a $K_1 \cdot 10^{-5} = K_2$ szabály általában érvényes, az ozmiumsav első savi disszociációállandójának tényleges értékét 10^{-10} nagyságrendűnek becsülik.

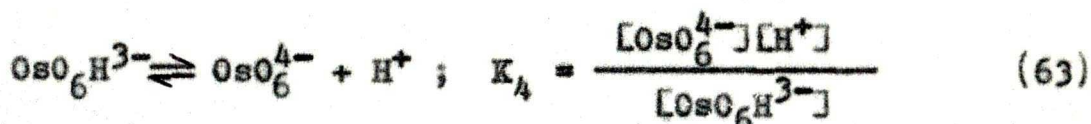
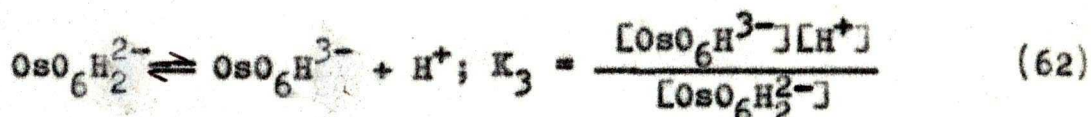
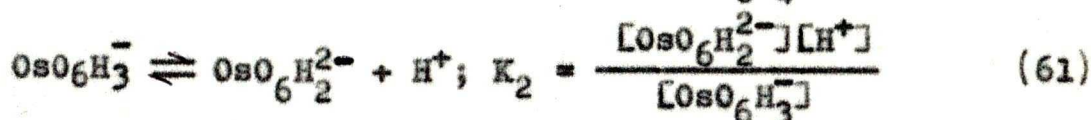
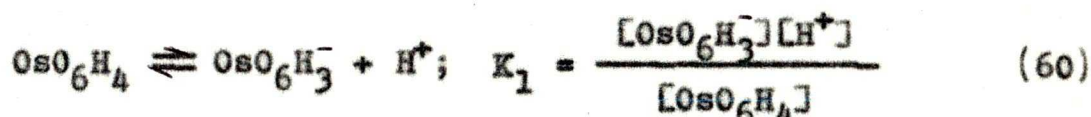
ZOUBOV és POURBAIX [37] a szilárd ozmium-tetroxid oldhatóságára és a vizes oldatban jelenlevő ozmium(VIII)-

sav-féleségek arányára az



összefüggéseket adják meg ($T = 25^\circ \text{C}$).

BAVAY, NOWOGROCKI és TRIDOT [39] az ozmium(VIII)-savat $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, illetve OsO_6H_4 formulával jellemzik. Spektrofotometriás mérésekkel e sav

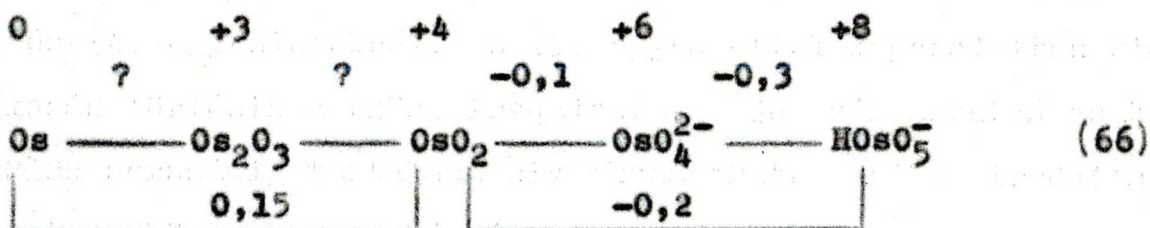


disszociációs egyensúlyi állandóira $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1,1 \cdot 10^{-14}$ és $K_4 = 2 \cdot 10^{-15}$ értékeket állapítottak meg.

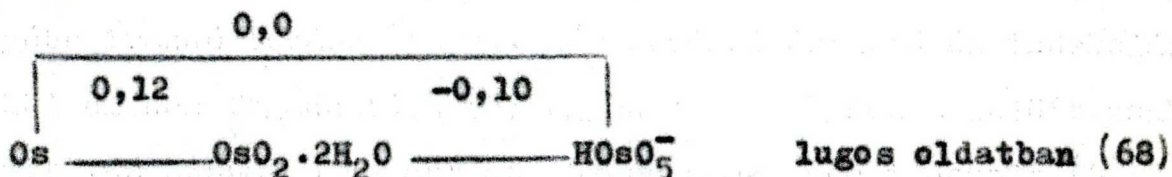
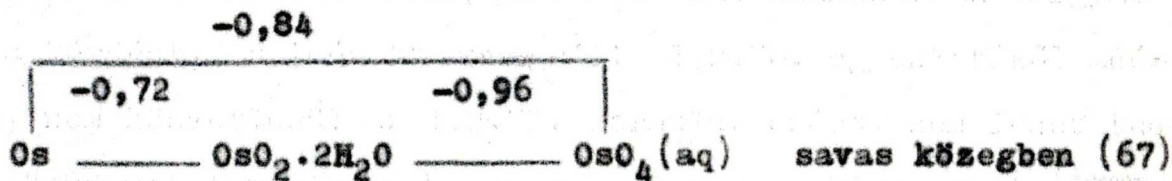
1.5.2. Az ozmium redoxireakciói

Az ozmium-tetroxid a közeg p_H -jától, a redukálószer minőségétől vagy elektrokémiai redukció esetén az alkalmazott potenciáltól függően különböző vegyértékállapotokig redukálható. Az irodalomban található fontosabb redoxipotenciál értékek a következők:

LATIMER [40]



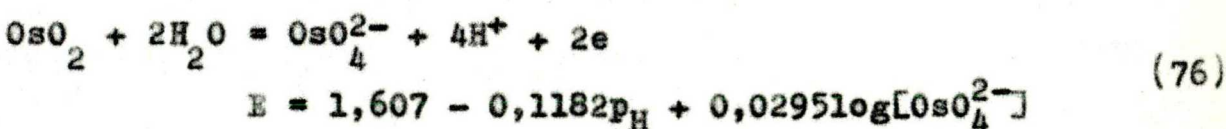
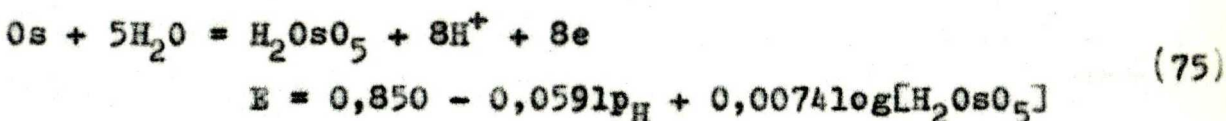
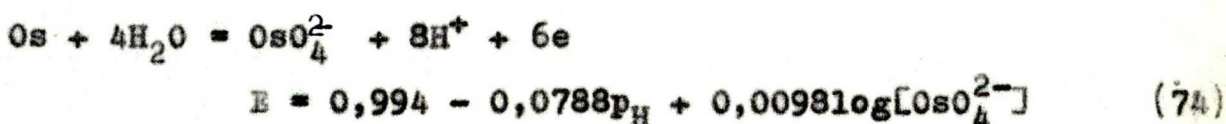
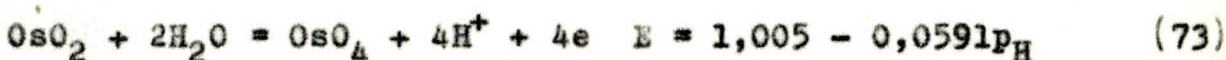
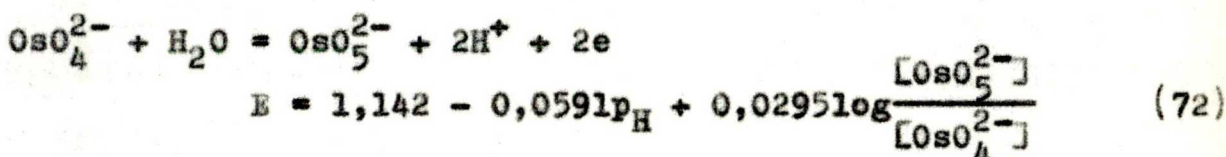
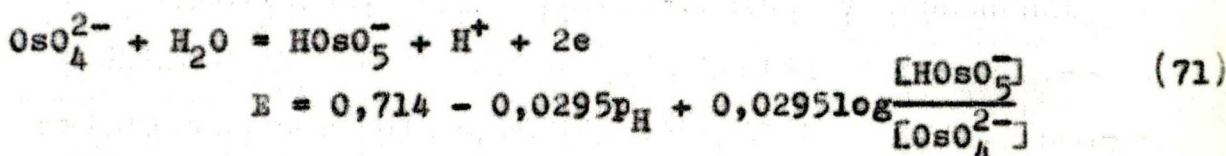
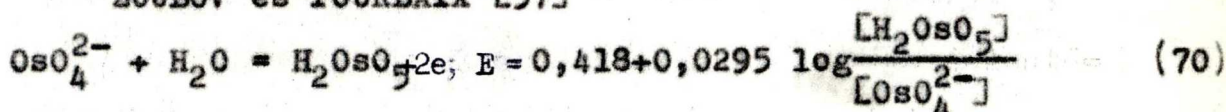
GOLDBERG--HEPLER [41]



CARTLEDGE [42]



ZOUBOV és POURBAIX [37]





$$E = 1,013 - 0,0591p_{\text{H}} + 0,0148 \log[\text{H}_2\text{OsO}_5] \quad (77)$$



Az ozmium-tetroxid redoxi tulajdonságára további információk nyerhetők a polarográfiás vizsgálatokból.

MEITES [43] vizsgálatai szerint az ozmium-tetroxid-oldatok polarogramja 0,3 - 10 n nátrium-hidroxidos közegben három hullámból áll, amely a hullámhasságok aránya, és az első, ill. a második hullám platójához tartozó feszültségen végzett coulometriás mérések alapján az ozmium(VIII)--Os(VI)--Os(IV)--Os(III) átmenetekkel értelmezhető.

COVER és MEITES [44] az ozmium(VI)-oldatok polarográfiás vizsgálata során 0,5 n-nál töményebb nátrium-hidroxid-oldatokban két katódos hullámot figyelt meg, amely megfelel az ozmium(IV) és ozmium(III) állapotokba való lépcsőzetes redukciónak. ($E_{1/2} = -0,596 \pm 0,009\text{V}$ és $E_{1/2} = -1,521 \pm 0,015\text{V}$ tel. kalomelelektróddal szemben. Higanylelektrodon és savas közegben az ozmium(VI) közvetlenül ozmium(III)-má redukálódik.

CONNERY és COVER [45] különböző lugkoncentrációkhoz tartozó polarográfiás adatait az I. táblázat tar-

I. táblázat

Os oxidáció- szám	NaOH, m	A hullám jele	$E_{1/2}$ (V)	(m/nB)	mB	Szám.	^m Elm.
+8	0,05 - 0,20	C1	$-0,628 \pm 0,003$	-0,28	$1,03 \pm 0,08$	-0,29	0,0
+8	0,05 - 0,20	C2	$-0,92 - -0,81$	3,17	$0,64 \pm 0,03$	2,0	2,0
+6	0,1 - 9,4	C1	$-0,696 \pm 0,009$	0,17	$0,84 \pm 0,12$	0,14	0,0
+6	0,1 - 0,25	C2	$-0,84 - -0,78$	3,03	$0,65 \pm 0,05$	2,0	2,0
+6	10,0	C3	-0,85	-	-	-	-
+4	0,1 - 9,4	A1	$-0,41 - -0,59$	1,54	$-1,18 \pm 0,13$	1,8	2,0
+4	4,0 - 9,4	A2	$-0,44 - -0,50$	-2,49	$-1,46 \pm 0,21$	3,6	4,0
+4	0,25	A3	$-0,390 \pm 0,006$	-	$-0,78 \pm 0,06$	-	-
+4 - +6	10,0	A4	$-0,310 \pm 0,004$	-	-	-	-

talmazza, ahol n és m jelentése az $ox + ne + OH^- \rightarrow red$ folyamatból adódik, és B a transzfer koefficiens. Az ozmium(VIII) redukciója ozmium(VI)tá gyorsabb folyamat, mint az ozmium(VI) redukciója ozmium(IV)gyé. A vizsgált körülmények közt jelenlevő és az egyes hullámoknak megfelelő ozmiumvegyületek szerintük:

Hullám	Oxidációs szám	Vegyület
C1	+6	$OsO(OH)_5^-$
C2	+6	$OsO(OH)^{3+}$
C3	+6	$OsO(OH)_3^+$
A1	+4	$OsO(OH)_3^-$
A2	+4 dimer	$Os_2O_2(OH)_{10}^{6-}$
A3	+4	$OsO(OH)_5^{3-}$
A4	+4 - +6	$Os_2O_2(OH)_6$

BARDIN és munkatársai [46] $5 \cdot 10^{-4} M$ ozmium-tetroxid-oldatok Pt-, ill. grafit-elektroddal felvett voltammetriás görbéin megfigyelték, hogy a 8-12-es p_H -tartományban az ozmium lépcsőzetes redukciójának ($Os(VIII) \rightarrow Os(VI) \rightarrow Os(IV)$) megfelelően két lépcső jelenik meg, míg a 4-8 p_H -tartományban az $Os(VIII)$ köz-

vetlenül Os(IV) gyé redukálódik. Az elektródra levált ozmium-dioxid-hidrát-csapadék elektrooldásának polarizációs görbéje jellegzetes alaku, jól kifejezett árammaximummal rendelkezik. Ehhez az árammaximumhoz, valamint az oxid-hidrát leválasztásához tartozó optimális feszültség a p_H növekedésével fokozatosan a negatív tartomány felé tolódik el (2. táblázat).

2. táblázat

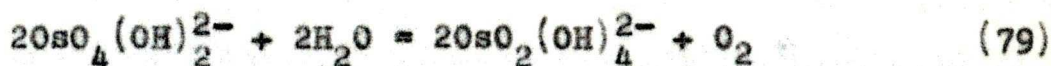
Grafit elektródra vonatkozó potenciálok (V)				
p_H	Határáram-tartomány		Az ozmium-dioxid-hidrát	
	kezdeté	vége	leválasztásának optimális potenciálja	elektrooldás maximumának potenciálja
2	0	-0,2	-0,1	+0,6
4	-0,2	-0,4	-0,2	+0,5
6	eltorzul		-0,2	+0,4
8	-0,6	-0,8	-0,6-(-0,7)	+0,2
10	-0,7	-0,8	-0,7-(-0,8)	0
13	-0,8	-0,9	-0,8-(-0,9)	-0,2

Ammóniatartalmu pufferek ($p_H = 8,4$ és 9) alkalmazásakor, valamint borátpufferoldatokban ($p_H = 10-11$) a leválasztott ozmium-dioxid-hidrát elektrooldásának árammaximuma a puffer nélküli esetben megfigyelt feszültség-

nél jelentkezik, amely az elektrokémiai folyamatok azonosságát bizonyítja. Ugyanosa nem változik a potenciálérték nátrium-tioszulfát jelenlétében 10-nél nagyobb p_H esetén.

A 10^{-2} m-nál töményebb kálium-hidroxid-oldatokban az ozmium-tetroxid polarogramja két azonos magasságú hullámból áll. $E_{1/2} = +0,08 - (-0,02)$, ill. $E_{1/2} = -0,60 - (-0,66)$ tel. kalomelelektrodra vonatkoztatva.

BARDIN és GONCSARENKO [47] forgó Pt mikrokorong- és tel. kalomelelektroddal voltammetriásan vizsgálták a lugas ozmium-tetroxid-oldatokat és megfigyelték, hogy a frissen készült oldatok nagy katódos hullámot és kis anódos hullámot adnak. Az oldat állásakor az anódos lépcső magassága fokozatosan növekedett, a katódosé fokozatosan csökkent, összegük viszont állandó maradt. A katódos hullámot $Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$ redukcióval, az anódos hullámot ennek ellentétjével azonosítják. E jelenséget az ozmium-tetroxidnak lug hatására bekövetkező redukciójával értelmezik, amely a víz redoxi potenciáljának csökkenése miatt játszódik le. A reakció során oxigénfejlődés figyelhető meg:



A két ozmiumféleség arányát a polarográfiás vizsgálá-

ton kívül potenciometriás módszerrel (nátrium-tioszulfáttal, $p_H = 13-14$) is meghatározzák.

A redukciós folyamat sebessége és mértéke a hidroxidion és ozmiumkoncentráció függvénye. 5-10 m kálium-hidroxid-oldatban a redukció 1-2 óra alatt lejátszódik, higabb (0,01 - 0,1 m) oldatokban 8 - 10 óráig tart. Az $5,0 - 0,5 \cdot 10^{-3}$ m ozmium-tetroxid-oldatok redukciójának mértékét összehasonlítva kitűnik, hogy a kisebb ozmiumkoncentrációknál az Os(VIII)---Os(VI) aránya a VI-os vegyértékállapot irányába tolódik el.

A 10-11 m kálium-hidroxid-oldatokból $10^{-5} - 10^{-4}$ m ozmium-tetroxid esetén vöröses-lila színű kristályos anyag kiválását figyelték meg. A kivált anyag vízben jól oldódik, hig lugoldatban kevésbé; az oldat színe az ozmiumkoncentrációtól függően rózsaszínű vagy vöröses-ibolya. Vizes oldata 3-4 óra alatt megbarnul a levegő oxigénjének hatására, lugos oldata 24 óráig is változatlan marad. Jodometriás titrálással Os(VI) oxidációs állapotot mutattak ki e vegyületben, amelyet a vizes oldat polarogramja és a nátrium-tioszulfáttal való további redukció lehetetlensége (lugos közegben!) is megerősített.

A voltammetriás görbe szerkezetváltozásából megállapítják, hogy az Os(VIII) redukciója Os(VI)-tá lugos közegben gyorsabb folyamat, mint az Os(VI) oxidá-

ciója levegő oxigénje hatására.

BAVAY és munkatársai [48] spektrofotometriás mérésekkel ugyancsak kimutatták az $\text{Os(VIII)} \rightarrow \text{Os(VI)}$ redukciót, amely 9 n nátrium-hidroxidos közegben néhány óra alatt lejátszódik, és az ozmium-tetroxid-oldat spektruma a K_2OsO_4 spektrumával válik azonossá. Oxigén felszabadulását is megfigyelték.

2. KISÉRLETI RÉSZ

2.1. Felhasznált anyagok

A π -gal jelölt oldatok készítéséhez négyszer, a jelölés nélküliekhez kétszer desztillált vizet használtunk. A bomlékony oldatokat polietilén edényekben és hűtőszekrényben tároltuk.

Hidrogén-peroxid-oldat^{*}

Stabilizátor-mentes Merck Perhydrol-ból készült hígítással.

$2 \cdot 10^{-4}$ m ozmium-tetroxid-oldat^{*}

Schuchardt p.a. OsO_4 -ot vízben feloldottunk. A törzsoldat koncentrációját kísérletsorozatonként meghatároztuk. Az egyes mérésekhez százszoros hígításban használtuk.

Nátrium-hidroxid-oldat^{*}

A p_H beállításához

a) a 301-nél kisebb sorszámú kísérletekhez Reanal (p.a. nátrium-hidroxidból készített oldatot használtunk, amelyet D'ANS és MATTNER [49] szerint tisztítottuk;

b) a 306-nál nagyobb sorszámú kísérletekhez Ferro-kémia KTSz kiszerezésű import p.a. granulált nátrium-hidroxidból készített további tisztítás nélküli oldatokat használtunk.

c) a 303. sorszámú kísérlethez a lugot Carlo Erba p.a. fémnátriumból vízzel készítettük és D'ANS és MATTNER szerint tisztítottuk;

d) a 304. sorszámú kísérlethez nátrium-szulfát-oldat elektrolízisével állítottunk elő nátrium-hidroxidot.

Nátrium-szulfát-oldat*

Az ionerősség beállításához Reanal p.a. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ból készített és D'ANS és MATTNER szerint, valamint átkristályosítással tisztított anyagot használtunk.

Kétszer desztillált víz

A közönséges desztillált vizet lugos kálium-permanganátról desztilláltuk.

Négyszer desztillált víz

Kétszer desztillált vizet a továbbiakban kálium-dikromátról, majd kálium-peroxi-diszulfáttal való főzés és $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -dal való kezelés ($\text{MgSO}_4 + \text{NaOH}$) után újradesztilláltuk.

Kénsavoldat

Apolda gyártmányu p.a. koncentrált kénsavat kétszer desztilláltuk és a kívánt töménységre hígítottuk.

0.01 n arzénessav-oldat

Merck p.a. arzén-trioxidból Winkler előírása szerint készült. Hatóértékét kálium-bromát-mérőoldat segítségével határoztuk meg kétszeres apmeretriás végpontjelzéssel.

0,01 n cérium(IV)-szulfát-oldat

Merck p.a. cérium(IV)-szulfát 1 m kénsavban való oldásával készült. Hatóértékét arzénessav segítségével határoztuk meg.

Ferroin-indikátor-oldat

0,025 m Reanal-készítményt használtunk.

20 %-os kénsav

Apolda p.a. koncentrált kénsav hígításával készült.

0,01 m ozmium-tetroxid-oldat

Schuchardt p.a. ozmium-tetroxidot 20%-os kénsavban oldottuk.

0,2 m nátrium-acetát-oldat

Finomvegyszert Készítő KTSz p.a. kristályos nátrium-acetát készítmény felhasználásával készült.

0,2 m ecetsavoldat

96 %-os Erdőkémia p.a. készítmény hígításával készült.

0,05 m vas(II)-szulfát-oldat

Reanal p.a. vas(II)-szulfát 4 m kénsavban való oldásával készült.

Antranilsav

Gyógyszeralapanyag Készletező Vállalat import technikai készítménye.

Az esetenként használt egyéb vegyszerek analitikai tisztaságú készítmények voltak.

2.2. Az alkalmazott eszközök

Reakcióedény

A hidrogén-peroxid lúgos bomlásának vizsgálatához különböző, kereskedelemben kapható polietilén edényeket alkalmaztunk. Ugy találtuk, hogy a bomlás sebessége a különböző edényekben - valószínűleg a gyártás során az anyagba került fémszennyezések különbözősége miatt - jelentősen eltérő. A 300-nál kisebb sorszámu kísérletekhez azt az edényt használtuk reakcióedényként, amelyben a legkisebb bomlásebességet mértük. 300-nál nagyobb sorszámu kísérletekhez teflon reakcióedényt használtunk. Mindkettő hengeralaku és termosztált köpennyel volt körülvéve. A polietilén edény belső átmérője 45 mm, a tefloné 37 mm.

Mintavevő

Az 1-155 és a 336-nál nagyobb sorszámu kísérleteknél 2 ml-es üvegpipettával vettünk mintát. A 156-223. sorszámu kísérleteknél 1 ml-es üveg-fém átmenetű, a 224-336. sorszámu méréseknél teflon (Hamilton) fecskendőket alkalmaztunk mintavevőként.

p_H-sztát

A p_H mérésére és a kinetikai méréseknél a p_H ±0,1 egységgel való állandósításához Radiometer TTT1 titrátort alkalmaztunk. A p_H-sztátot naponta, az első mérés

előtt pufferoldatokkal ($p_{H_2O\ CO} = 12,63; 9,22; 6,50$) hitelesítettük. A beállítást az utolsó kísérlet után ismét ellenőriztük. A mérésekhez Radiometer G 202 B üveg- és K 401 kalomelelektrodát használtunk. Az utóbbit a 301-337. sorszámú kísérleteknél teflon burkolatu elektróddal helyettesítettük. A 337-nél nagyobb sorszámú kísérleteknél Radiometer K 601 Hg/Hg₂SO₄ referenselektrodát alkalmaztunk. A zavaró üvegfelület csökkentése céljából az elektródok szárrészét parafinnal vontuk be.

2.3. Analitikai eljárások

Ozmium-tetroxid meghatározása

Az ozmium-tetroxid törzsoldat koncentrációjának spektrofotometriás meghatározása MAJUMDAR és GUPTA [50] szerint történt.

Reagensek:

a) 0,2 m nátrium-acetát és 0,2 m ecetsav-oldatokból 1:1 arányu elegyet készítettünk.

b) 1 g antranilsavból és 0,5 g vízmentes nátrium-karbonátból 50 ml desztillált vizes oldatot készítettünk.

Az a és b oldatból 5-5 ml-t 25 ml-es mérőlombik-

ba mértünk, 2-3 ml meghatározandó oldattal hoztuk össze, majd a lombikot jelig töltöttük. 1 órai várakozás után az oldat extinkcióját 460 nm-nél meghatároztuk. Összehasonlításként az ozmium-tetroxid kivételével azonos oldatot használtunk. A kalibrációs görbe kielégítően egyenes, $\varepsilon = 16\,600 \pm 20 \text{ l m}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Hidrogén-peroxid meghatározása

Hidrogén-peroxid meghatározása titrimetrián

A meghatározandó hidrogén-peroxidhoz viszonyítva fölös mennyiségű arzénessav-oldatot főzőpohárba mértük. 5 ml 20 %-os kénsavat adtunk hozzá és térfogatát kétszer desztillált vízzel 30 ml-re egészítettük ki. Ebbe az oldatba mértük a reakcióelegyből vett mintát (1-2 ml). Néhány perc várakozás után 2 csepp 0,01 m ozmium-tetroxid-oldatot hozzáadva ferroin-indikátor mellett 0,01 n cérium(IV)-szulfát-mérőoldattal mértük az arzénessav fölöslegét.

Hidrogén-peroxid spektrofotometriás meghatározása

(156-336. sorszámú mérések)

Mérőlombikba 5 ml 0,05 m vas(II)-szulfát-oldatot és kénsavoldatot mértünk. Ebbe az oldatba mértük a re-

akcióelegyből vett mintát (1 ml). Térfogatát kétszer desztillált vízzel 50 ml-re kiegészítettük. (Ekkor az oldat kénsavra nézve 0,8 n.) 1 órai várakozás után az oldat extinkcióját 304 nm-nél meghatároztuk. Összehasonlító oldatként a hidrogén-peroxid kivételével azonos oldatot használtunk. A hidrogén-peroxidra vonatkoztatott látszólagos extinkciós együttható:

$$\epsilon = 4303 \text{ l m}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

2.4.A mérések végrehajtása

2.4.1. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás vizsgálata

Tájékoztató mérésekkel állapítottuk meg a kívánt p_H eléréséhez szükséges nátrium-hidroxid, valamint a $[Na^+] = 1 \text{ g ion l}^{-1}$ beállításához alkalmazandó nátrium-szulfát mennyiségét, továbbá a p_H állandó értéken tartásához szükséges kénsav töménységét és a p_H -sztat burettájának adagolási sebességét. Ezen adatok birtokában a négyszer desztillált víz, az ionerősség beállításához szükséges nátrium-szulfát-oldat, a nátrium-hidroxid és ozmium-tetroxid-oldatok számított térfogatait az előtermosztált reakcióedénybe pipettáztuk és a hőegyensúly beállítását megvártuk. Ezután történt az előtermosztált hidrogén-peroxid-oldat hozzáadása. A hő-

mérsékletet U8 ultratermosztát segítségével $\pm 0,1$ °C-ra állandósítottuk.

A 311-319. sorszámú kísérleteknél több kísérlethez elegendő reakcióelegyet polietilén edénybe mér-
tük (a hidrogén-peroxid kivételével) és abban előter-
mosztáltuk. A kísérletek ismétlésénél ebből egyenlő
térfogatokat és hidrogén-peroxidot pipettáztunk a re-
akcióedénybe.

A reakcióelegy kezdeti térfogata 50 ml volt.

A hidrogén-peroxid hozzáadása után a keveredés-
hez és a p_H -sztat be szabályozásához szükséges várako-
zási idő (kb. 1 perc) után a mintavevőt a reakcióel-
leggyel átöblítettük és csak ezután vettük az első
mintát.

A katalizált reakció nagy sebessége miatt a min-
tavétel időpontjának a reakció befagyasztásának pil-
lanatát, azaz a minta befecskendezésének befejeződé-
sét tekintettük. A mérések szünetében a reakcióedényt
portól védve, az elektródákat és a keverőt négyszer
desztillált vízbe merítve tároltuk.

A 215-217. sorszámú kísérleteknél a fentiektől el-
térően jártunk el: a reakcióelegy ismételt összeállítá-
sa és cseréje helyett osupán a hidrogén-peroxid kezde-
ti koncentrációját állítottuk vissza töményebb hidrogén-

-peroxid-oldat adagolásával. Ilyenkor, mivel a mérésekhez p_H -sztátot alkalmaztunk, az egymást követő reakciók csak egyre kisebb p_H értéken folyhattak le, hiszen a p_H állandósítása érdekében a hidrogén-peroxid-bomlás arányában egyre több kénsav került az oldatba. Ekkor a katalizátorkoncentráció megállapításánál a hígulást figyelembe vettük.

2.4.2. A nem-katalizált hidrogén-peroxid- -bomlás vizsgálata

A nem-katalizált hidrogén-peroxid-bomlás vizsgálatánál a 138-139. sorszámú kísérletek kivételével p_H -sztátot és keverést nem alkalmaztunk. A reakció kezdeti p_H -ját a szennyezések elkerülése érdekében a 301. sorszámú kísérletektől kezdődően nem a reakcióelegyben, hanem azzal azonos módon összeállított oldatban mértük. A többi kísérletnél a reakcióedényben mértük a kezdeti p_H -t. A reakció közbeni p_H -változást az utolsó mintavétel után, a reakcióelegy p_H -mérésével állapítottuk meg.

A 173-175. sorszámú kísérleteknél több reakcióhoz elegendő reakcióelegyet (hidrogén-peroxid nélkül) ké-

szitettünk, ezeket polietilén edényben tároltuk. A kísérletsorozatoknál ezekből egyenlő térfogatokat és a hidrogén-peroxidot pipettáztuk a reakcióedénybe.

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

3.1. A hidrogén-peroxid bomlásának vizsgálata lugos közegben

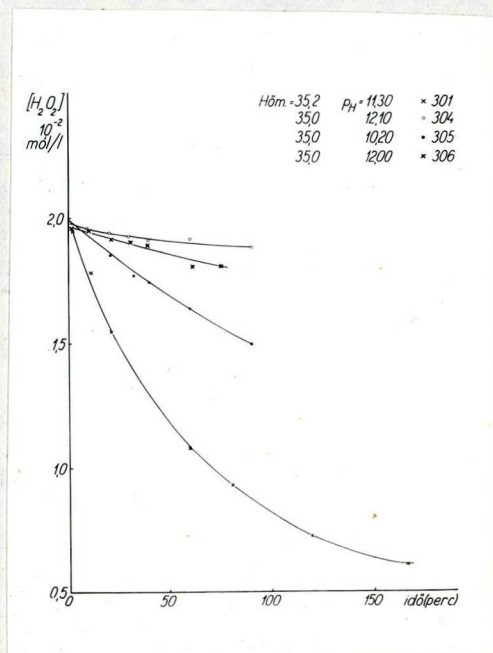
A reakciósebesség vagy reprodukálhatóság számottevő változását nem tapasztaltuk, ha az egyéb kísérleti feltételeket változatlanul tartva

- a) a reakcióedény tisztítási módját változtattuk,
- b) ha kis konverziókig p_H -szttal vagy anélkül végeztük a méréseket,
- c) a reakcióelegy összeállításának módját változtattuk,
- d) a hidrogén-peroxid-koncentráció meghatározásához különböző analitikai módszert választottunk.

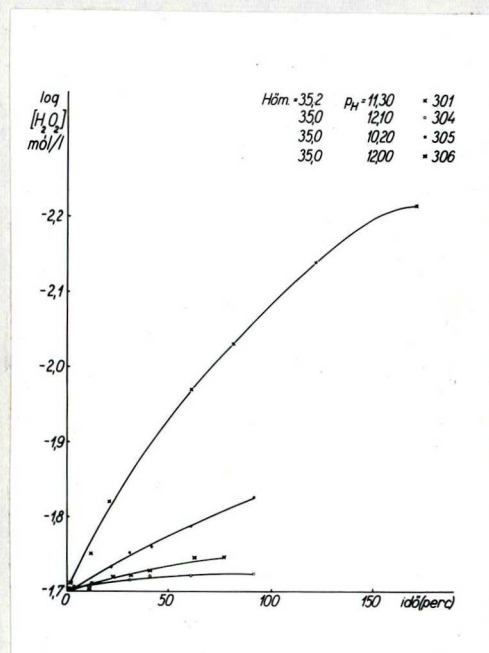
Az 1. ábrán különböző tisztasági fokú lugoldattal végzett mérések eredményét ábrázoltuk. Látható, hogy a hidrogén-peroxid lugos bomlásának sebessége jelentősen függ az alkalmazott lugoldat tisztasági fokától.

E kísérletek $\log [H_2O_2]$ ---t és $1/[H_2O_2]$ ---t grafikonjait (2-6 ábrák) összehasonlítva megállapítható, hogy az utóbbi ábrázolásban a különböző tisztasági fokú nátrium-hidroxid-oldattal végzett mérések lineáris összefüggéssel jellemezhetők, azaz a lugos bom-



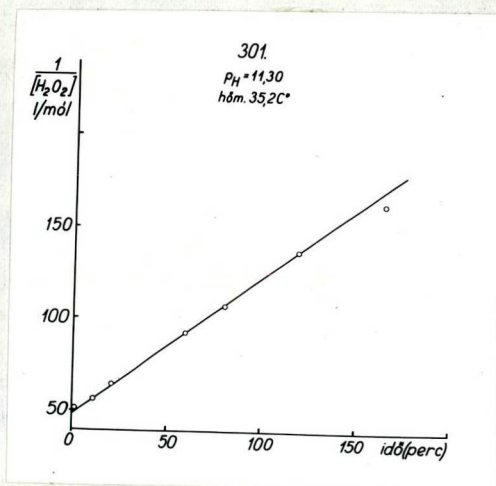


1. ábra

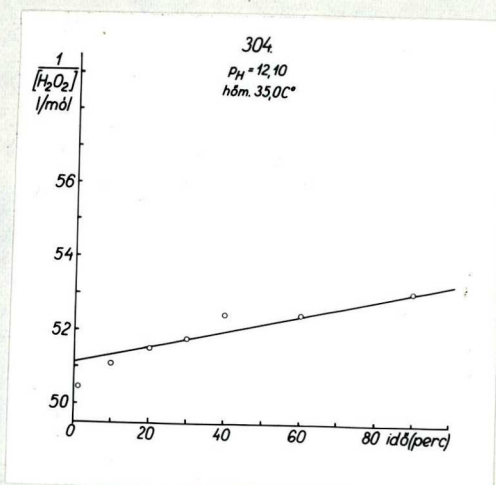


2. ábra

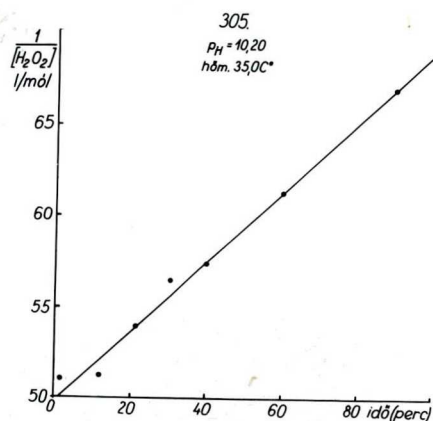
A nátrium-hidroxid { nem tisztított p.a. (301.)
 Na_2SO_4 elektrolízisével készített (304. és 305.)
 Ferrokémiai KTSz p.a. nem tisztított (306.)



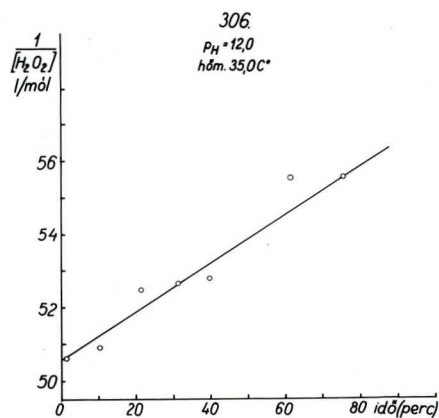
3. ábra



4. ábra



5. ábra



6. ábra

lás a hidrogén-peroxidra nézve másodrendű folyamat, amely az irodalmi adatokkal [11, 12, 15-17, 22] egyezik.

Az eltérő tisztasági fokú nátrium-hidroxid alkalmazásával végzett kísérletekhez tartozó $1/H_2O_2$ -t görbék alapján számolt k_2 kísérleti reakciósebességi állandókat az irodalmi értékekkel összehasonlítva kitűnik, hogy a Ferrokémiai KTSz p.a., ill. D'ANS és MATTNER [49] szerint tisztított nátrium-hidroxiddal polietilén és teflon edényben végezve a méréseket, az irodalmi értékeket jól megközelítő sebessé-

gi állandók nyerhetők (3. táblázat). Az adatok az azt mutatják, hogy a lúgos bomlás ilyen kísérleti feltételek mellett az ozmium-tetroxiddal katalizált folyamat-hoz képest elhanyagolható mértékű, ezért a katalizált bomlás vizsgálatát ilyen kísérleti feltételek mellett végeztük.

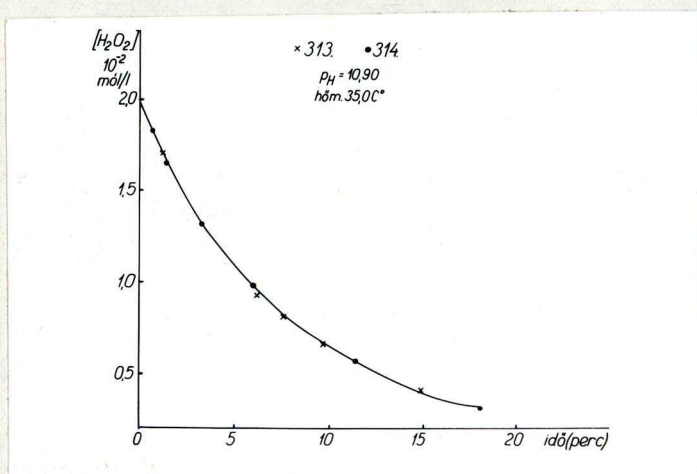
3. táblázat

Kísérlet	p _H	T °C	Reakció-edény	NaOH	1 mól-l ^{k₂} pero-l	
					Kísérleti	Irodalmi
138	12,60	25,7	poli- etilén	D'ANS és	0,09	0,011
139/2	11,80	25,7		MATTNER	0,08	(350°,
173	11,80	35,0		szerint	0,06	p _H =11,8
175	11,80	35,0		tisztított	0,05	[15]
306	12,0	35,0	teflon	Ferrokénia	0,07	0,02
411	10,85	35,0		KTSz p.a.	0,04	(400°, p _H =11,8 [12]

3.2. Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid- -bomlás vizsgálata

Az ozmium-tetroxiddal katalizált bomlási reakciók viszonylag jól reprodukálhatók. A reakció reprodukálhatósága döntően az ozmium-tetroxid-koncentrációtól és kisebb mértékben a p_H-szót pontatlanságától függ. Ameny-

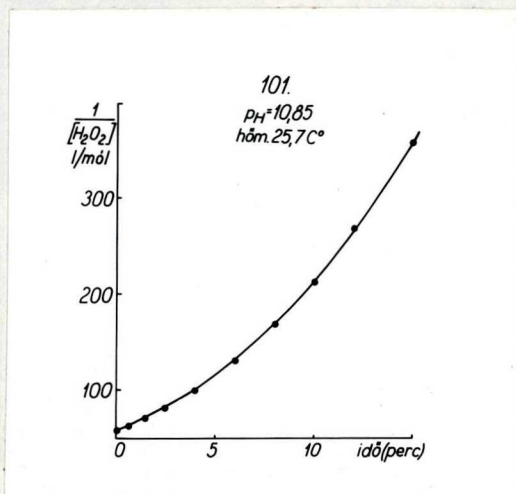
nyiben a katalizátor-koncentráció állandósága biztosított (pl. néhány napos kísérletsorozat közben az ozmium-tetroxid törzsoldat koncentrációja csak elhanyagolható mértékben csökken) a reprodukálhatóság ki-
elégítő (7. ábra).



7. ábra

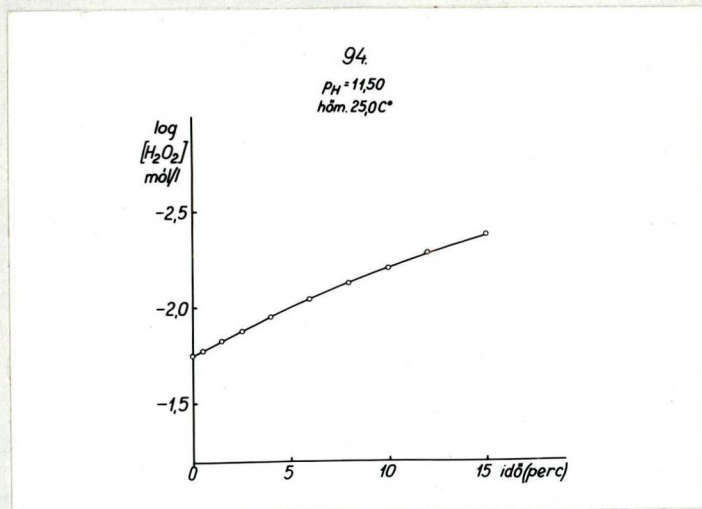
3.2.1. Reakciórend

A katalizált reakciók $[H_2O_2]$ -- t értékpárjai ismeretében ábrázoltuk a $\log[H_2O_2]$ -- t és az $1/[H_2O_2]$ -- t függvényeket. Az utóbbi összefüggés nemlineáris jellege mutatja, hogy a reakció a hidrogén-peroxid tekintetében nem másodrendű (8. ábra). A $\log[H_2O_2]$ -- t ábrá-

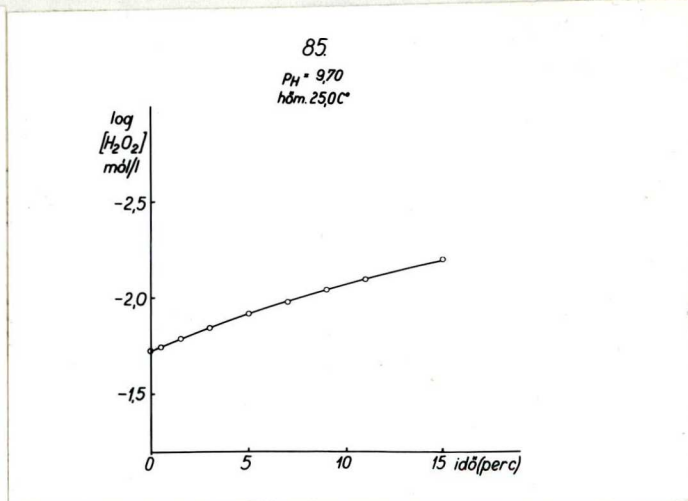


8. ábra

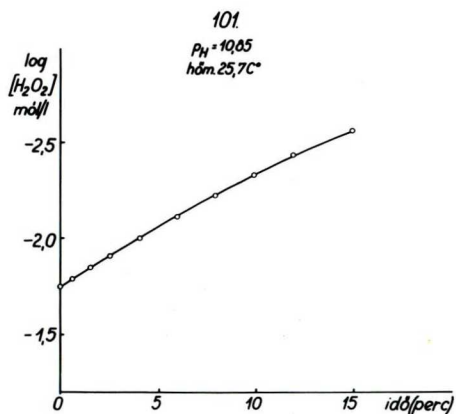
zolás sem ad jó egyenest, jelezvén, hogy a reakció nem elsőrendű, de a görbének az egyenestől való csekély elhajlásából arra következtethetünk, hogy a hidrogén-peroxid bruttó rendje 1-hez közeli érték (9-12. ábrák). A VAN'T HOFF-féle módszerrel meghatározott rend értékeket (n) a 4-6. táblázatok tartalmazzák. Az így számított rend pontosságát a 13. ábra szemlélteti.



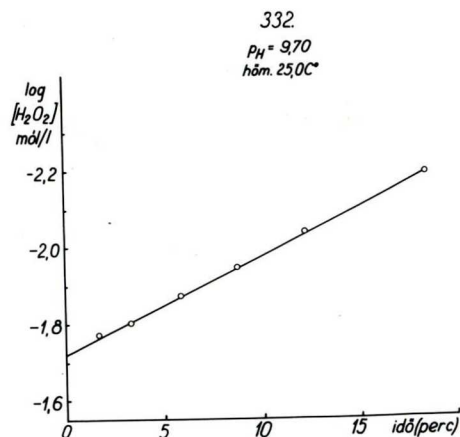
9. ábra



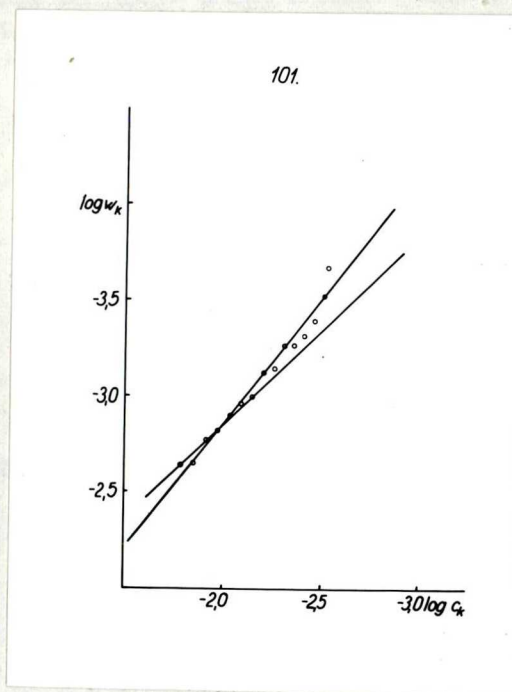
10. ábra



11. ábra



12. ábra



13. ábra

A bomlásebbesség logaritmususa a hidrogén-peroxid-koncentráció logaritmusának függvényeként

Az egyenesek iránytangense 1,32 illetve 1,00 .

4. táblázat

A $\log w - \log [H_2O_2]$ összefüggés segítségével meghatározott
átlagos bruttó hidrogén-peroxid rend (n)

$$T = 14,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$p_H = 10,85$$

$$[H_2O_2]_0 = 0,02 \text{ m}$$

Kísér- let	$[OsO_4] \cdot 10^8$ mól l ⁻¹	n
113	0,791	1,03
108	0,989	1,28
109	1,98	1,21
112	2,97	1,20
110	3,95	1,08
114	3,95	1,07
111	7,91	1,15
115	7,91	1,21

5. táblázat

A $\log w - \log [H_2O_2]$ összefüggés segítségével meghatározott
átlagos bruttó hidrogén-peroxid rend (n)

$$T = 10,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$p_H = 10,85$$

$$[OsO_4] = 2,97 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

Kísér- let	$[H_2O_2]_0 \cdot 10^2$ mól l ⁻¹	n
132	9,25	1,39
133	9,25	1,12
130	4,88	1,02
128	2,92	0,98
129	2,93	1,02
126	2,06	1,17
127	2,04	1,22
124	0,93	1,20
125	0,95	1,14

6. táblázat

A $\log w \sim \log [H_2O_2]$ összefüggés segítségével meghatározott
átlagos bruttó hidrogén-peroxid rend (n)

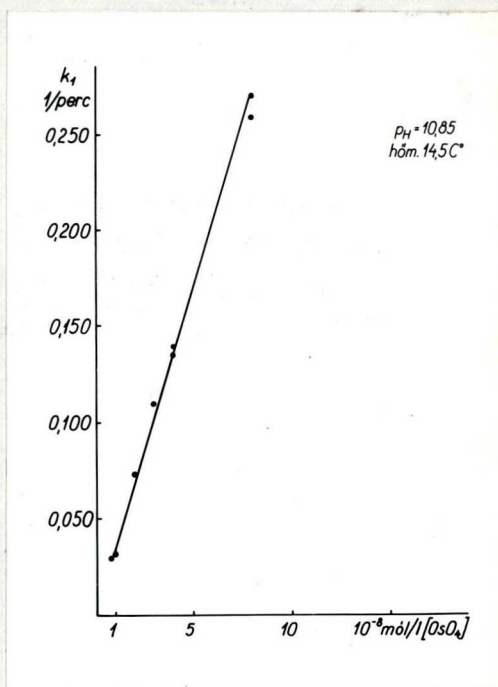
$$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$[H_2O_2]_0 = 0,02\text{ m}$$

No	p _H	n	No	p _H	n
106	9,10	1,24	81	10,50	1,32
91	9,40	1,73	322	10,60	1,25
107	9,50	1,34	333	10,80	1,21
85	9,70	1,61	101	10,85	1,22
104	9,70	1,42	323	10,90	1,11
90	9,95	1,35	324	11,10	1,47
105	10,00	1,37	100	11,10	1,22
331	10,15	1,23	87	11,10	1,26
97	10,20	1,29	325	11,30	1,60
103	10,20	1,31	94	11,50	1,35
83	10,20	1,14	99	11,50	1,10
321	10,30	1,32	334	11,65	1,37
336	10,40	1,23	95	12,00	1,08
335	10,45	1,41	328	12,05	1,36
102	10,50	1,10	329	12,05	1,44
96	10,50	1,22			

3.2.2. A katalizátorkoncentrációtól való függés

Az azonos hőmérsékleten, p_H -n és kezdeti hidrogén-peroxid-koncentrációk és $8 \cdot 10^{-9}$ - $8 \cdot 10^{-8}$ m tartományban változó katalizátorkoncentrációk mellett végzett kísérleteknél a reakció kezdeti szakaszában a grafikusán meghatározott látszólagos elsőrendű sebességi állandók (k_1) az ozmium-tetroxid-koncentráció függvényében egyenest adnak (14. ábra).



14. ábra

3.2.3. p_H -függés

A p_H -függés tanulmányozására olyan méréseket végeztünk, amelyeknél a hőmérsékletet, kezdeti hidrogén-peroxid-koncentrációt és katalizátorkoncentrációt állandónak választottuk és a p_H -értékeket a 9,05-12,10 tartományban változtattuk. A p_H -függés vizsgálatához a reakció kezdeti szakaszát kielégítően jellemző elsőrendű sebességi állandót választottuk. Mivel azt találtuk, hogy e k_1 értékek a katalizátorkoncentrációval egyenesen arányosak, a különböző feltételek mellett nyert adatokat a

$$k'_1 = k_1 \frac{[OsO_4]}{3 \cdot 10^{-8}}$$

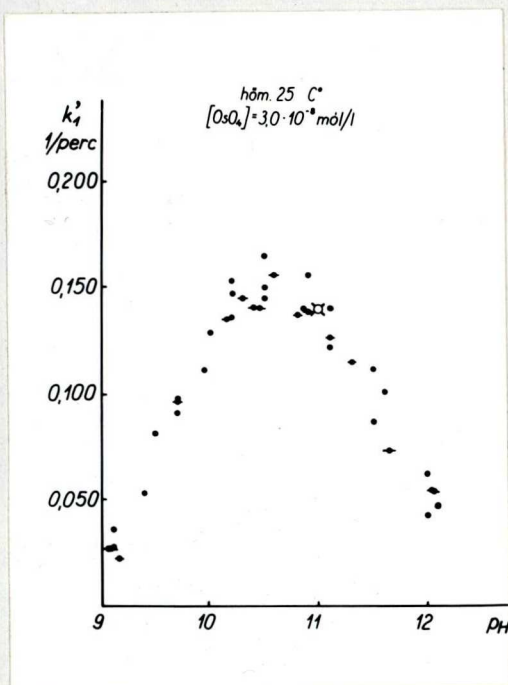
összefüggés szerint egységesen a $3 \cdot 10^{-8}$ m katalizátorkoncentrációra vonatkoztatva adjuk meg (7. táblázat).

A k'_1 értékeket a p_H függvényében ábrázolva látható, hogy a katalizált bomlás kísérleti sebességi állandója a p_H -val maximumgörbe szerint változik és e maximum 10,4 - 10,9 p_H -tartományban található (15. ábra).

7. táblázat

A $3 \cdot 10^{-8}$ m katalizátorkoncentrációra vonatkozó első-
rendű sebességi állandók (k_1')

Ki- sér- let	p _H	T C°	k ₁ ' perc ⁻¹	Ki- sér- let	p _H	T C°	k ₁ ' perc ⁻¹
327	9,05	25,0	0,027	96	10,50	25,0	0,144
326	9,07	25,0	0,027	81	10,50	25,0	0,164
93	9,10	25,0	0,028	322	10,60	25,0	0,156
106	9,10	25,7	0,036	333	10,80	25,0	0,137
330	9,15	25,0	0,021	101	10,85	25,7	0,140
91	9,40	25,0	0,052	323	10,90	25,0	0,138
107	9,50	25,7	0,080	217	10,90	25,0	0,156
85	9,70	25,0	0,091	324	11,10	25,0	0,126
332	9,70	25,0	0,097	100	11,10	25,7	0,121
104	9,70	25,7	0,096	87	11,10	25,0	0,140
90	9,95	25,0	0,111	325	11,30	25,0	0,114
105	10,00	25,7	0,128	94	11,50	25,0	0,112
331	10,15	25,0	0,134	99	11,50	25,7	0,086
97	10,20	25,0	0,153	216	11,60	25,0	0,101
103	10,20	25,0	0,135	334	11,65	25,0	0,073
83	10,20	25,0	0,147	95	12,00	25,0	0,062
321	10,30	25,0	0,144	98	12,00	25,0	0,042
336	10,40	25,0	0,140	328	12,05	25,0	0,054
335	10,45	25,0	0,140	329	12,05	25,0	0,054
102	10,50	25,7	0,149	215	12,10	25,0	0,047



15. ábra

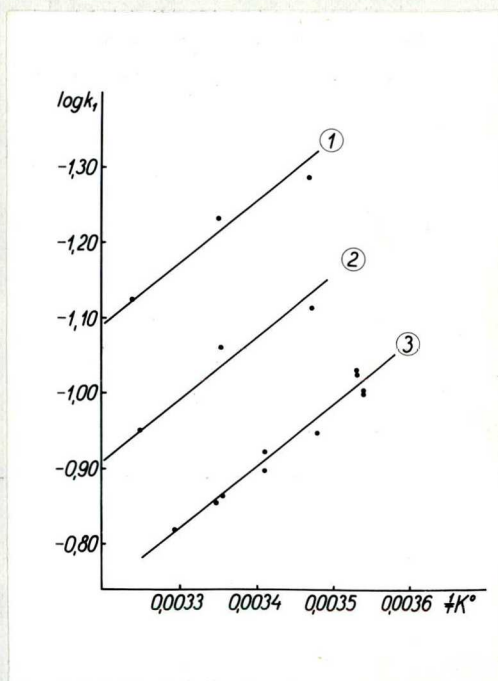
- teflon reakcióedényben Ferrokémiai KTSz p.a. nátrium-hidroxiddal
- polietilén reakcióedényben D'ANS és MATTNER szerint [49] tisztított nátrium-hidroxiddal

3.2.4. A hőmérséklet hatása

A katalizált bomlás hőmérsékletfüggésének tanulmányozására a 8. táblázatban közölt kísérleteket végeztük. A 10,85 p_H -n végzett kísérletek látszólagos elsőrendű sebességi állandói (k_1') logaritmusának az abszolút hőmérséklet reciproka függvényében való ábrázolása kielégítő egyenest ad (16. ábra), amely segítségével a $3,7 \pm 0,5$ kcal mól^{-1} látszólagos aktiválási energia, és a -61 ± 2 cal $\text{mól}^{-1} \text{fok}^{-1}$ aktiválási entrópia számítható. Az aktiválásra vonatkozó adatok p_H -függést nem mutatnak (16. ábra).

8. táblázat

Ki- sér- let	p _H	T C°	k ₁ ² perc ⁻¹
373	11,80	15,2	0,052
374	11,80	25,4	0,059
375	11,80	35,6	0,075
370	10,00	15,0	0,077
369	10,00	25,0	0,087
371	10,00	34,8	0,112
116	10,85	9,5	0,043
117	10,85	9,5	0,044
126	10,85	10,2	0,093
127	10,85	10,2	0,094
112	10,85	14,5	0,113
118	10,85	20,0	0,120
119	10,85	20,0	0,127
333	10,85	25,0	0,137
101	10,85	25,7	0,140
120	10,85	30,5	0,152



16. ábra

1 p_H = 11,80

2 p_H = 10,00

3 p_H = 10,85

3.2.5. Cl^- -ion hatás

Abból a célból, hogy megállapítsuk, vajjon a p_H -sztat kalomel referens elektródjából a reakcióelegy-be szivárgó "klorid-szennyezés" befolyásolja-e a katalizált bomlás mértékét, $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ referens elektród és $0 - 3 \cdot 10^{-3}$ m tartományban változó nátrium-klorid alkalmazásával összehasonlító kísérleteket végeztünk. A 17. ábrán megfigyelhető, hogy azonos feltételek mellett $3 \cdot 10^{-5}$ m koncentrációig növelve a nátrium-klorid mennyiségét, a kloridmentes kísérlethez viszonyítva az anyaggörbék azonosak.

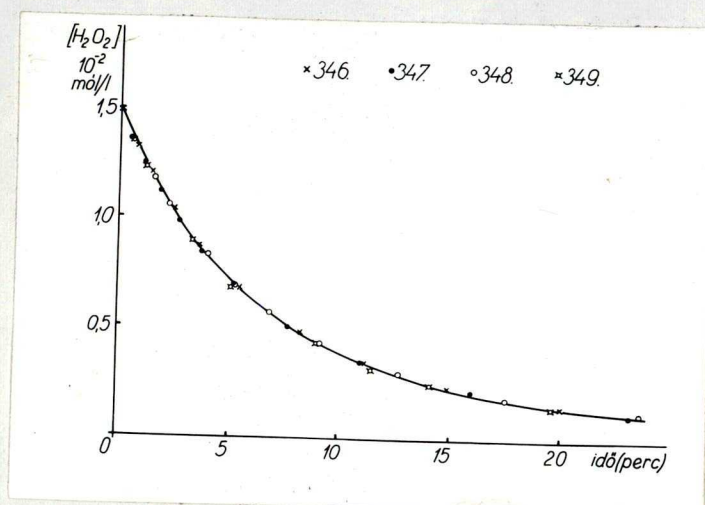
A 351. kísérlet ($\text{p}_\text{H} = 11,0$; $[\text{OsO}_4] = 3 \cdot 10^{-8}$ m ; $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}] = 3 \cdot 10^{-3}$ m) k_1' sebességi állandóját a katalizált reakciók $k_1' - \text{p}_\text{H}$ összefüggésével összehasonlítva (15. ábra, ahol $\times$ jelöli a 351. kísérlet k_1' értékét) jelentős eltérés nem figyelhető meg, amely az előző kísérletsorozattal együtt bizonyítja, hogy a kloridion hatása a $0 - 3 \cdot 10^{-3}$ m tartományban elhanyagolható mértékű.

3.2.6. A "gyökfogó" reagensek hatása

Az előzőekben kimutattuk, hogy a kloridion nem befolyásolja az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás mértékét. Ez azt bizonyítja, hogy a ka-

lomel referens elektród alkalmazása nem kifogásolható. Továbbá, mert a kloridion hatásos gyökfogó reagens, valószínűsíti a katalizált folyamat nem-gyökös mechanizmusát. Ez utábbi megerősítése céljából egyéb "gyökfogó" reagentsek hatását is megvizsgáltuk.

A 18. ábra mutatja, hogy a katalizált reakciót az akril-nitril nem befolyásolja.



17. ábra

$$p_H = 11,2$$

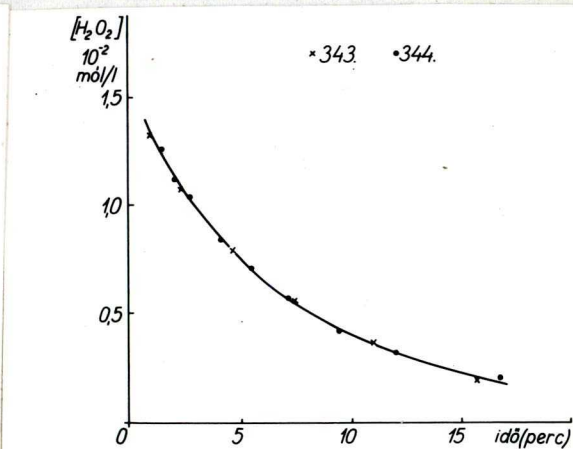
$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C} ; \quad [OsO_4] = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$[NaCl] = 0 \text{ m (346)}$$

$$= 3 \cdot 10^{-7} \text{ m (347)}$$

$$= 3 \cdot 10^{-6} \text{ m (348)}$$

$$= 3 \cdot 10^{-5} \text{ m (349)}$$



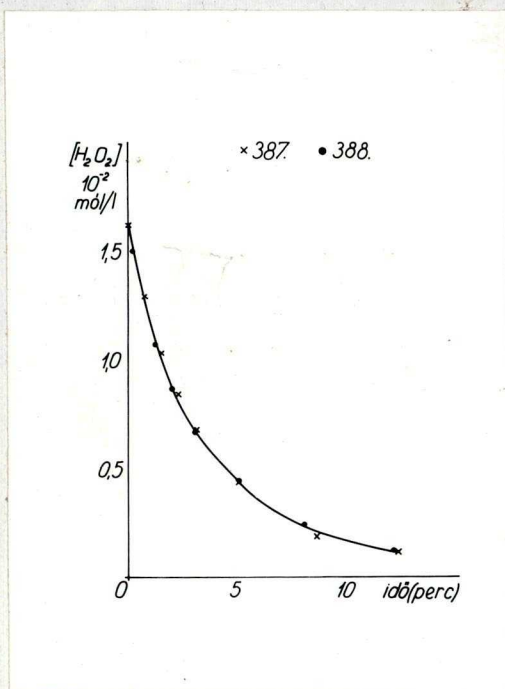
18. ábra

$$p_H = 11,45$$

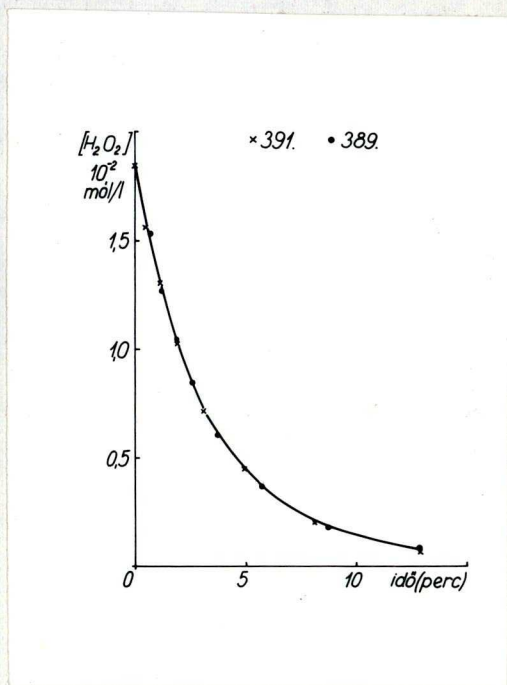
$$[akril-nitril] = 0 \text{ m (343)}$$

$$= 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ m (344)}$$

A 19. és 20. ábrák azt bizonyítják, hogy a metil-metakrilát sem változtatja meg a katalizált bomlás mértékét.



19. ábra



20. ábra

$p_H = 11,35$; $T = 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $[\text{OsO}_4] = 3 \cdot 10^{-8}\text{ m}$

$[\text{metil-metakrilát}] = 387.$ kísérletnél: 0 m

388. " $1 \cdot 10^{-4}\text{ m}$

389. " 0 m

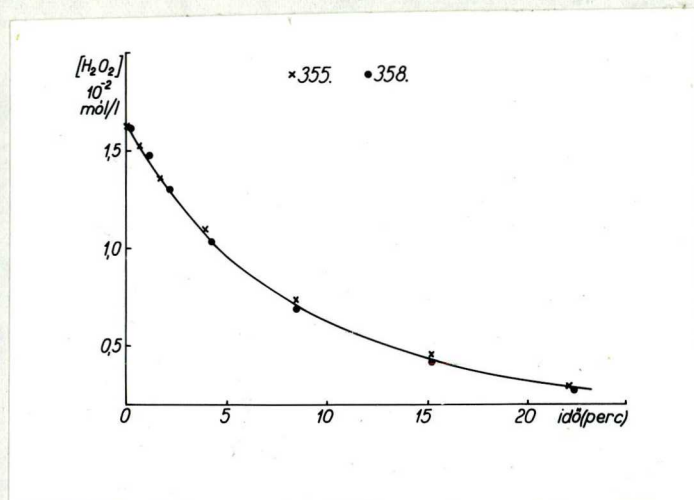
391. " $1 \cdot 10^{-2}\text{ m}$

Megemlítjük, hogy sem a kinetikai mérések után az oldat zavarosságát mérve, sem töményebb oldatok $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0,2\text{ m}$; $[\text{OsO}_4] \approx 10^{-3}\text{ m}$; $[\text{metil-metakrilát}] \approx 10^{-2}\text{ m}$; $[\text{akril-nitril}] \approx 10^{-2}\text{ m}$ esetén az 5-13 p_H -tartományban nem tudtunk polimerképződést kimutatni.

Ugyanakkor ultraibolya besugárzással a hidrogén-peroxidból gyököket előállítva a polimerizáció semleges vagy savas oldatban néhány perc alatt (látható fehér csapadékképződés) játszódik le, lúgos közegben ($p_H \approx 12$) a polimerizáció igen kismértékű.

3.2.7. A semleges sók hatása

Az ionerősség beállításához nátrium-szulfátot, illetve nátrium-perklorátot alkalmazva és az egyéb kísérleti feltételeket azonosnak választva, az anyaggörbék alapján (21., 22. ábra) a reprodukálhatóság mértékét meghaladó eltérés nem állapítható meg.

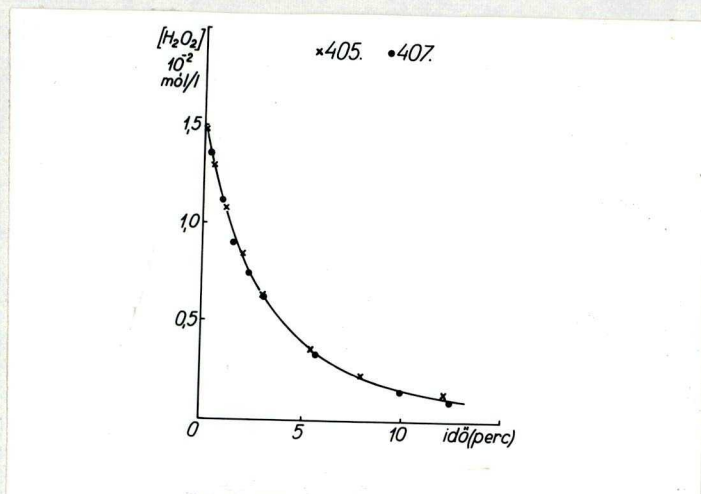


21. ábra

$p_H = 9,90$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$; $[OsO_4] = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

$[Na^+] = 1 \text{ gion l}^{-1}$; neutrális só:

355. kísérlet: Na_2SO_4 , 358. kísérlet: $NaClO_4$



22. ábra

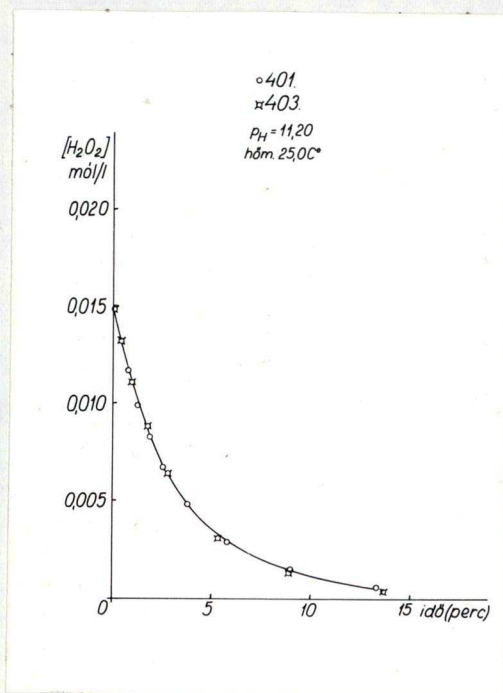
$p_H = 11,20$; $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{OsO}_4] = 6 \cdot 10^{-8}\text{ mol/l}$

$[\text{Na}^+] = 1\text{ gion l}^{-1}$; neutrális só:

405. kísérlet = NaClO_4 ; 407. kísérlet = Na_2SO_4

3.2.8. EDTE hatása

A 23. ábra az EDTE nélkül és $1 \cdot 10^{-3}$ EDTE jelenlétében nyert anyaggörbéket mutatja. Ezek kielégítő egyezése úgy értékelhető, hogy az alkalmazott reagenseink aktív fémion szennyezésektől mentesek, illetve, hogy az esetleg jelenlevő szennyezések nem képeznek sebességet befolyásoló EDTE-komplexeket. Kimondható továbbá az is, hogy az ozmiumkatalízis folyamatát az EDTE jelenléte nem befolyásolja.



23. ábra

[EDTE] : 403. kísérlet = 0 m; 401. kísérlet = $1 \cdot 10^{-3}$ m

$[OsO_4] = 6 \cdot 10^{-8}$ m

4. DISZKUSSZIÓ

Az előzőekben ismertetett eredmények összegezésésképpen megállapítható, hogy a hidrogén-peroxid lúgos bomlásának sebessége a vizsgált p_H -tartományban az ozmium-tetroxiddal katalizált bomláshoz viszonyítva elhanyagolható mértékű.

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás sebessége a $8 \cdot 10^{-9}$ - $8 \cdot 10^{-8}$ m ozmium-tetroxid-koncentráción tartományban a katalizátor koncentrációjával egyenesen arányos. A bomlássebesség az oldat p_H -jának függvényében maximumgörbe szerint változik, a maximum a 10,4 - 10,9 p_H -tartományban található. A katalizált bomlás bruttó hidrogén-peroxid rendje 10^{-3} - 10^{-1} m hidrogén-peroxid-koncentráción tartományban 1-nél nagyobb és 1-hez közeli törtszám. Ezen rendértékek a p_H -tól és az ozmium-tetroxid-koncentrációntól függetlenek. Nátrium-szulfátot, ill. nátrium-perklorátot alkalmazva megállapítható, hogy a katalizált bomlás nem függ a neutrális só minőségétől. Kimutattuk, hogy a $3 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ g ion l^{-1} kloridion nem befolyásolja a katalizált bomlás sebességét. Akril-nitril és metil-metakrilát jelenlétében az ozmium-tetroxiddal katali-

zalt bomlás sebességének megváltozását, ill. polimer képződését nem tapasztaltuk. Kimutattuk, hogy $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ EDTE a katalizált bomlás sebességét nem befolyásolja. A bomlás látszólagos aktiválási energiájára $3,7 \pm 0,5 \text{ kcal M}^{-1}$, aktiválási entrópiájára $-61 \pm 2 \text{ cal M}^{-1} \text{ fok}^{-1}$ értéket kaptunk, amely a p_{H} -től független.

4.1. A hidrogén-peroxid lúgos bomlása

A hidrogén-peroxid lúgos bomlására vonatkozó irodalom alapján megállapítható, hogy a szerzők a bomlást másodrendű folyamatnak tekintik. Amennyiben a bruttó rend ettől eltérő, valószínű, hogy ez zavaró tényezők, így peroxisav-képződés, vagy az önbomlás sebességéhez viszonyítva nem elhanyagolható mértékű fémionszennyezéssel katalizált bomlás - amely általában elsőrendű - következménye. A hidrogén-peroxid koncentrációjától függő rendváltozás és sebesség- p_{H} -összefüggések kielégítően nem értelmezhetők, különösen nehéz magyarázatot adni arra, hogy a hidrogén-peroxid-koncentrációtól függően miért áll elő eltérő reakciómechanizmus.

A lúgos bomlás sebességére vonatkozóan eltérő eredmények találhatók az irodalomban. Az EDWARDS és munkatár-

sai [20] DUKE és HAAS [15], ill. ERDEY és INCZÉDY [12] méréseinél kisebb bomlássebességet mutattak ki. Megkíséreltük az EDWARDS-féle méréseket reprodukálni. Tisztított lug esetén különböző EDTE készítmények és tisztítási módszerek alkalmazásával nem sikerült a közölt bomlássebességet reprodukálni. Sem az EDTE-nek a hidrogén-peroxid lugos bomlását csökkentő hatását, sem az EDTE-nek a reakció során megszűnő inhibáló hatását nem tudtuk kimutatni. (Ugyancsak ellentmond az EDWARDS-féle tapasztalatnak DUKE és HAAS azon megfigyelése, amely szerint tisztított vegyszerek alkalmazásakor EDTE hozzáadása a lugos bomlás sebességét észrevehetően nem befolyásolja.)

A hidrogén-peroxid lugos bomlására vonatkozó eltérő eredmények, a hidrogén-peroxid-koncentrációtól függő rend- és sebesség-- p_H összefüggések, valamint az EDTE szerepének tisztázása további kísérleti vizsgálatot tesznek szükségessé.

Mivel méréseink szerint a hidrogén-peroxid lugos bomlásának sebessége az ozmium-tetroxiddal katalizált folyamathoz viszonyítva két nagyságrenddel kisebb, a lugos bomlásnak a katalizált bomlást befolyásoló hatása elhanyagolható.

4.2. Az ozmium-tetroxiddal katalizált
hidrogén-peroxid-bomlás

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás 1-nél nagyobb bruttó hidrogén-peroxid rendje lehet a katalizált bomlás eredménye, de lehet másodlagos, a katalizátorkoncentrációját befolyásoló zavaró reakciók, hatások következménye is. Belátható, hogy ha állandó p_H -n és hőmérsékleten a katalizált bomlás sebességét (w)

$$w = k[Os][H_2O_2]^{n'} \quad (80)$$

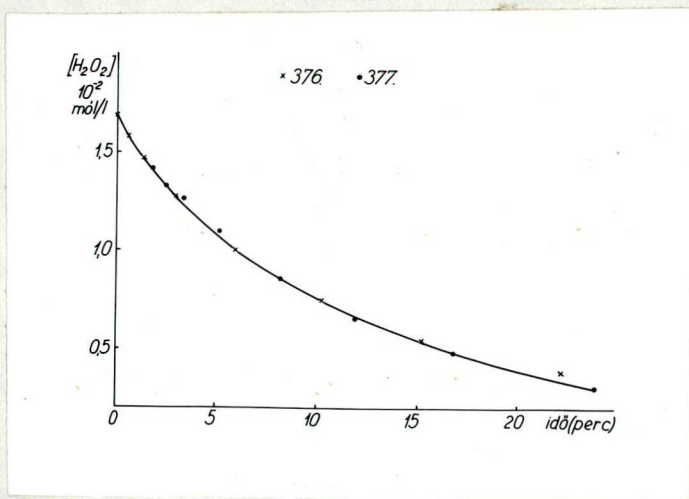
alakban írjuk, a rendmegállapításra alkalmazott

$$n = \frac{\log \frac{k[Os]_1 [H_2O_2]_1^{n'}}{k[Os]_2 [H_2O_2]_2^{n'}}}{\log \frac{[H_2O_2]_1}{[H_2O_2]_2}} \quad (81)$$

módszer szerint $n > 1$, ha $n' > 1$ és $[Os]_1 = [Os]_2$, vagy ha $n' = 1$, azonban zavaró körülmények miatt a katalitikusan aktív ozmiumkoncentráció a hidrogén-peroxid-bomlás előrehaladtával csökken, azaz $[Os]_1 > [Os]_2$.

Kísérletileg bizonyított, hogy az ozmium-tetroxid

illékonyasága a hidroxilion-koncentráció növelésével csökkenthető, de csak $[\text{OH}^-] > 0,3 \text{ gion l}^{-1}$ esetben válik az ozmium-tetroxid veszteség elhanyagolhatóvá [36]. Így elképzelhető, hogy a mérések p_{H} -tartományában a párolgás, a keverés miatt, vagy mert a bomlás során fejlődő oxigén kihajtja az oldatból az ozmium-tetroxidot, jelentős katalizátorkoncentráció-csökkenés áll elő, ami a látszólagos rendnövekedéshez vezet. E feltételezett hatás kimutatására külön kísérleteket végeztünk. Néhány esetben (pl. 376. mérés) a hidrogén-peroxid hozzáadása után 30 percig vártunk, mialatt a hidrogén-peroxid több mint 80 %-a elbomlott, majd töményebb hidrogén-peroxid-oldat hozzáadásával a kezdeti koncentrációt visszaállítva vettük fel az anyaggörbét. Az ilyen méréseket összehasonlítottuk a közvetlenül felvett anyaggörbékkel (pl. 377. mérés). Amint a 24. ábrán látható, e mérések lényegesen nem térnek el egymástól,



$$p_{\text{H}} = 9,65$$

$$T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$[\text{OsO}_4] = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

24. ábra

ezért nyugodtan elvethetjük azt, hogy a párolgás, a keverés, vagy az oxigénfejlődés miatti katalizátor-vesztesség okozza az 1-nél nagyobb hidrogén-peroxid-rend értéket.

Hasonlóan 1-nél nagyobb látszólagos rendet eredményezhet a katalizátornak a reakcióedény, vagy az elektródok felületén bekövetkező redukciója, esetleg kemisorbeió miatti aktivitásosökkenése. Ezt a lehetőséget azonban a 24. ábrán bemutatott mérések eredményei ugyancsak kizárják. Továbbmenőleg a 300-nál kisebb sorszámú kísérleteket polietilén, a többit teflon reakcióedényben végeztük. Rendváltozást azonban nem tapasztaltunk (6. táblázat), azaz a reakcióedény anyagától nem függ a hidrogén-peroxid-bomlás bruttó rendje.

Felhozható az is, hogy a katalizált bomlás p_H -sztátos vizsgálatokor a reakció közben adagolt kénsav szennyezései felelősek a katalizátor aktivitásosökkenéséért, ezzel együtt az 1-től eltérő bruttó hidrogén-peroxid-rendért. A 331. sz. kísérletnél a reakcióelegybe az induláskor 5-ször annyi kénsavat mértünk, mint amennyit az összehasonlításra kiszemelt 103. sz. kísérlet közben a p_H -sztát adagolt a reakcióelegybe - amelyet azután nátrium-hidroxiddal közömbösítettünk. Mivel a k_1 értékek jól egyeznek (6. táblázat), a kénsavoldat említett hatást okozó szennyezett-

ségét kizárhatjuk.

Kizárható a nátrium-hidroxiddal a reakcióelegybe vitt szennyezéseknek a bruttó rend kialakításában való szerepe is, mivel a különböző kezdeti p_H -értékek beállításához a nagyobb p_H -értékek irányában nagyobb nátrium-hidroxid-koncentrációt kell alkalmazni és ennek ellenére nem változik a hidrogén-peroxid bruttó rendje.

Az ozmium-tetroxid jelentős illékonyságát cáfoló 376. és 377. kísérlet egyuttal a hidrogén-peroxiddal bekerülő szennyezés feltételezésének lehetőségét is kizárják, mivel a kétszeri hidrogén-peroxid hozzáadás a szennyezés megkétszerezését eredményezné, viszont a nyert anyaggörbék azonosak.

A 355., 407., valamint a 358., 405. kísérleteknél a nátriumion-koncentráció beállításához egyszer nátrium-szulfátot, majd nátrium-perklorátot alkalmazva, a p_H -t, hőmérsékletet, stb-t azonosnak választva, a nyert anyaggörbék azonosak, amely valószínűtlenné teszi a neutrális sók számottevő szennyezettségét. (Illetve nagyon valószínűtlen, hogy mindkét só egyező mennyiségű és minőségű szennyezést tartalmaz.)

Az eddigi megfontolások alapján reálisnak tűnik a hidrogén-peroxid 1-nél nagyobb bruttó rendjét az ozmi-

umkatalízis összetett mechanizmusának tulajdonítani.

Gyökös mechanizmus

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid bomlására DOMKA és MARCINIEC [3], ill. CLAUDE [2] gyökös mechanizmust tételtek fel.

A hidrogén-peroxid 1-ekvivalens oxidációja HO_2 , a redukciója OH-gyököt szolgáltat. Ezért, ha ozmium-tetroxid jelenlétében megvalósulhat 1-ekvivalenses reakció, pl.



vagy, ha $x < 8$



akkor a (84) és (85) lépések révén nagy sebességgel lejátszódhat a hidrogén-peroxid bomlása:



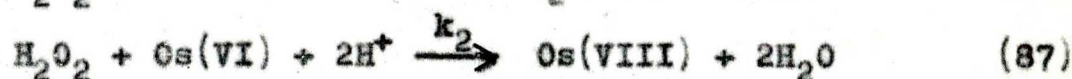
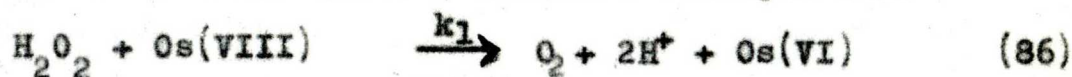
A gyökös mechanizmus lehetőségének megvizsgálása céljából "gyökfogóként" kloridiont, akril-nitrilt és metil-metakrilátot használva végeztünk méréseket. Mi-

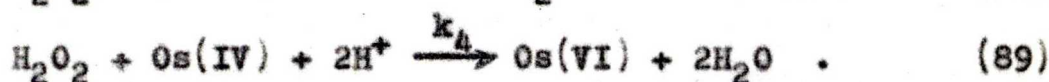
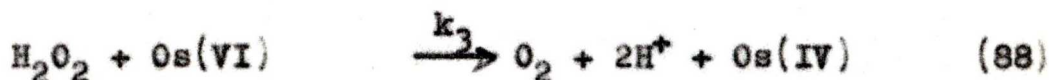
Mivel a katalizált bomlás sebességének megváltozását egyik esetben sem tapasztaltuk, továbbá a polimerek képződését sem tudtuk kimutatni, valószínűnek tartjuk, hogy a katalizált bomlás döntően nem gyökös mechanizmus szerint lejátszódó folyamat.

Az ozmium-tetroxiddal katalizált bomlás nem gyökös folyamat jellegét igazolják LUNYENOK-BURMAKINA O^{18} izotópos vizsgálatai (kérésünkre végzett és még nem publikált vizsgálatok) is, amelyek szerint a fejlődő oxigénben nem mutatható ki viz-oxigén.

2-ekvivalenses (molekuláris) redoxi mechanizmus lehetősége

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás értelmezésére további lehetőséget jelent a 2-ekvivalenses redoxi ciklusok feltételezése. A redoxi ciklusok feltételezésére módot ad a hidrogén-peroxid redox-amboter jellege, valamint az ozmium(VIII)--ozmium(VI), ill. ozmium(VI)--ozmium(IV) átmenetek oxidációs potenciáljai. Eme oxidációs állapotokat feltételezve a bomlás mechanizmusra a következő reakciókat vehetjük fel:





A (86) - (89) egyenletekből a stacionaritás és

$$[\text{Os}] = [\text{Os(VIII)}] + [\text{Os(VI)}] + [\text{Os(IV)}] , \quad (90)$$

valamint

$$K = \frac{[\text{HO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (91)$$

figyelembevételével, a

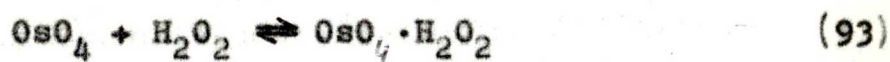
$$\begin{aligned} & - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt} = \\ & = 2k_1[\text{Os}][\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K} \cdot \frac{[\text{H}^+]^4 + \frac{k_3}{k_2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^4 + \frac{k_1}{k_2} [\text{H}^+]^2 + \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} \quad (92) \end{aligned}$$

sebességi egyenlet vezethető le. E sebességi egyenlet nincs összhangban a tapasztalattal, mivel a hidrogén-peroxid 1-nél nagyobb rendjét a (92) egyenlettel értelmezni nem tudjuk. A kísérleti tapasztalatok és a redoxi ciklusok feltételezésével adódó kinetikai kép elmentmondása valószínűvé teszi, hogy a hidrogén-peroxid-bomlás dominánsan más mechanizmus szerint játszódik le.

Peroxi-ozmiumsav feltételezésével adódó mechanizmus

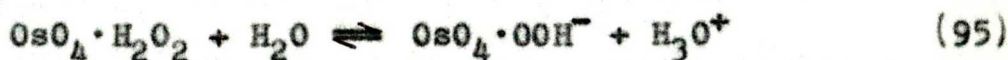
Az $\text{OsO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ -rendszer polarográfiás viselkedése alapján tételezték fel, hogy semleges közegben az ozmium-tetroxid és a hidrogén-peroxid kölcsönhatása eredményeként peroxi-ozmiumsav képződik [4]. A peroxi-ozmiumsav létezését ugyan egyéb közvetlen preparatív vagy fizikai módszerrel nem sikerült a mai napig bizonyítani, mégis e lehetőséget megfontolandónak kell tekinteni, mivel az átmenetifémek túlnyomó többsége peroxisavképző tulajdonsággal rendelkezik. Ezért a következőkben kísérletet teszünk arra, hogy az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlást peroxi-ozmiumsavat feltételező mechanizmussal írjuk le.

Feltéve, hogy az



$$B = \frac{[\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OsO}_4] [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (94)$$

egyensúlyi folyamatban peroxi-ozmiumsav ($\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) képződik, amely a többi peroxisavhoz hasonlóan

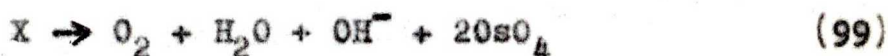
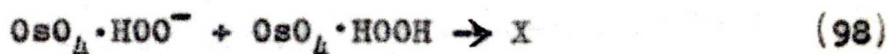


$$K^* = \frac{[\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]} \quad (96)$$

A fenti egyensúlyokat figyelembe véve, az ozmium-tetroxid analitikai koncentrációja a nem-peroxidált ozmium-tetroxid és a peroxi-ozmiumsav disszociált, valamint nem-disszociált formáinak összegeként adható meg:

$$[\text{OsO}_4]_{\text{anal}} = [\text{OsO}_4] + [\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-] + [\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2] \quad (97)$$

Az oxigénfejlődést a peroxisavak bomlásának analógiája alapján az

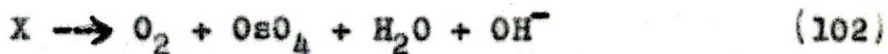


((98) sebességmeghatározó) folyamatokkal értelmezve a

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt} = k[\text{OsO}_4]_{\text{anal}}^2 [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}} \quad (100)$$

sebességi egyenlet vezethető le. (lásd: Függelék II.)

Mivel méréseink szerint a reakció sebessége a (100) egyenlettel ellentétben az ozmium analitikai koncentrációjával egyenesen arányos, és a hidrogén-peroxid bruttó rendje egyhez közeli érték, a (98) és (99) helyett az



((101) sebességmeghatározó) folyamatokat tekintjük valószínűnek.

A (101)-(102) mechanizmus alapján a

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}} = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] \quad (103)$$

$$K = \frac{[\text{HO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (104)$$

valamint (96) és (97) figyelembevételével a

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt} = k[\text{OsO}_4]_{\text{anal}} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}} \cdot q \quad (105)$$

sebességi egyenlet adódik, ahol

$$q = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{K}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K^{\text{II}}} + \frac{\frac{[\text{H}^+]}{K^{\text{II}}} (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K})}{B \frac{[\text{H}^+]}{K} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}} \quad (106)$$

A (105) sebességi egyenlet értelmezi a reakciósebesség maximumgörbe szerinti p_{H} -függését, az $[\text{OsO}_4]_{\text{anal}}$ -val való egyenes arányosságot és a hidrogén-peroxid 1-nél nagyobb rendjét. A

$$C = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}; \quad f = \frac{[\text{H}^+]}{K}; \quad f^{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+]}{K^{\text{II}}}; \quad w = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt}$$

jelöléseket bevezetve (105) a következő alakban írható:

$$-w = \frac{C^2}{\frac{(1+f)^2 f^{\text{II}}}{B \cdot k \cdot f^2 \cdot [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}} + \frac{(1+f) \cdot (1+f^{\text{II}})}{k \cdot f \cdot [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}}} C \quad (107)$$

A nevezőben szereplő C -t nem tartalmazó kifejezéseket a és b -vel jelölve

$$a = \frac{f^{\#} (1+f)^2}{B f^2 k [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}} \quad (108)$$

$$b = \frac{(1+f^{\#}) (1+f)}{k f [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}} \quad (109)$$

$$-w = \frac{C^2}{a + b \cdot C}, \quad (110)$$

és integrálva kapjuk:

$$b \cdot \ln \frac{C_0}{C_1} + a \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right) = t_1, \quad (111)$$

ahol C_0 a $t = 0$ időhöz és C_1 a t_1 időkhöz tartozó hidrogén-peroxid analitikai koncentrációkat jelölik.

Az egyes kísérletek anyaggörbéinek legjobb közelítéséhez tartozó a és b értékeket a

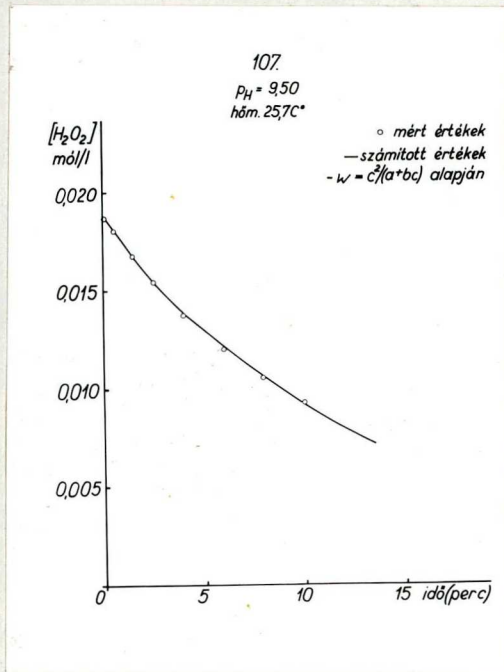
$$\sum_{i=1}^n \left(t_i - a \left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_0} \right) - b \cdot \ln \frac{C_0}{C_i} \right)^2 = \text{minimum} \quad (112)$$

feltétel szerint meghatároztuk. Az így nyert a és b értékeket (9. táblázat) a (111) egyenletbe helyettesítve

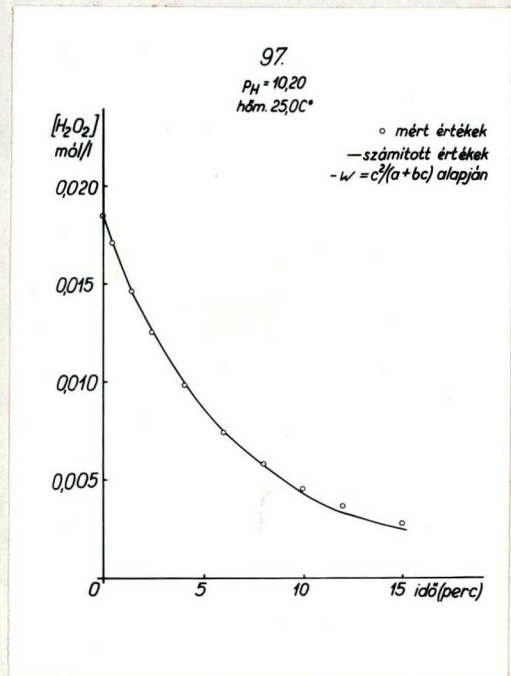
9. táblázat

Kísér- let	p _H	a	b
98	12,000	0,0270	18,318
97	10,199	0,0049	6,283
81	10,500	0,0064	5,579
96	10,500	0,0031	6,838
93	9,100	0,0286	29,147
106	9,100	0,0176	29,185
91	9,399	0,0132	21,038
107	9,500	0,0021	13,954
85	9,699	0,0027	10,064
104	9,699	0,0084	10,587
90	9,949	0,0148	8,354
105	10,000	0,0108	7,058
83	10,199	0,0019	6,993
103	10,199	0,0082	6,942
101	10,850	0,0045	6,786
87	11,100	0,0057	6,983
100	11,100	0,0079	7,255
94	11,500	0,0107	7,974
321	10,300	0,0078	8,240
322	10,600	0,0050	9,088
323	10,899	0,0037	9,603
324	11,100	0,0092	8,590
325	11,300	0,0056	11,688
327	9,050	0,0490	43,582
328	12,050	0,0174	23,569
329	12,050	0,0141	24,122
330	9,149	0,0003	65,608
331	10,149	0,0049	9,998
333	10,800	0,0044	9,536
335	10,449	0,0172	6,726
336	10,399	0,0103	7,896
215	12,100	0,0234	15,498
217	10,899	0,0073	6,650
216	11,600	0,0357	11,448

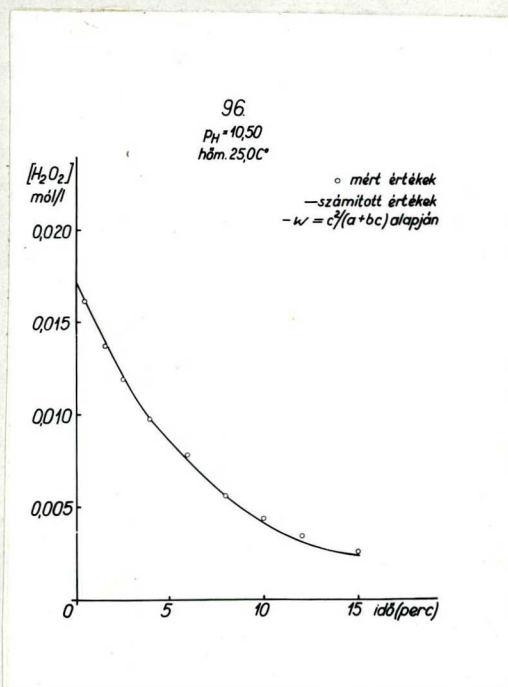
síve kiszámíthatók az egyes kísérletek C--t érték-párjai. Az így számított, valamint a mért anyaggörbék kielégítően egyeznek (25 - 28. ábrák).



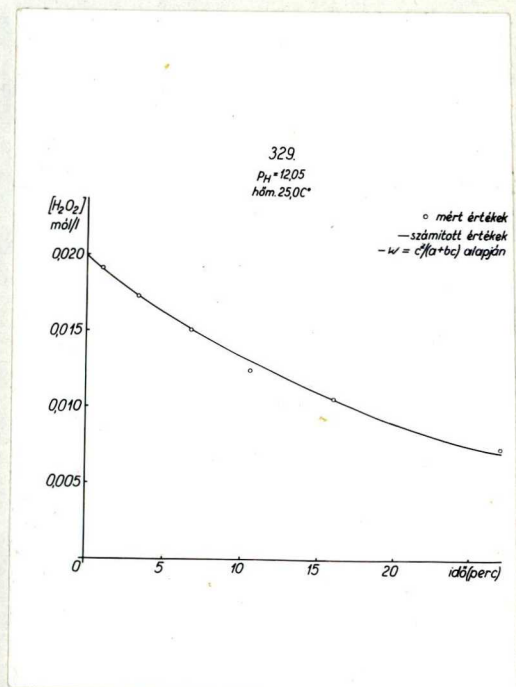
25. ábra



26. ábra



27. ábra



28. ábra

A k reakciósebességi, K^* peroxi-ozmiumsav savi disszociáció- és B peroxi-ozmiumsav stabilitási állandók a (108) - (109) összefüggések alapján meghatározhatók. A (108) és (109) egyenleteket

$$Y_j = \frac{f_j b_j [\text{OsO}_4]_{\text{anal.},j}}{1 + f_j} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K^*} [\text{H}^+] \quad (113)$$

$$Z_j = \frac{a_j f_j^2 [\text{OsO}_4]_{\text{anal.},j}}{(1 + f_j)^2} = \frac{1}{B \cdot k \cdot K^*} [\text{H}^+] \quad (114)$$

szerint linearizálva (j index a különböző kísérleteket jelöli), a

$$\sum_{j=1}^n \left(Y_j - \frac{1}{k \cdot K^*} [\text{H}^+]_j - \frac{1}{k} \right)^2 = \text{minimum} \quad (115)$$

és

$$\sum_{j=1}^n \left(Z_j - \frac{1}{B \cdot k \cdot K^*} [\text{H}^+]_j \right)^2 = \text{minimum} \quad (116)$$

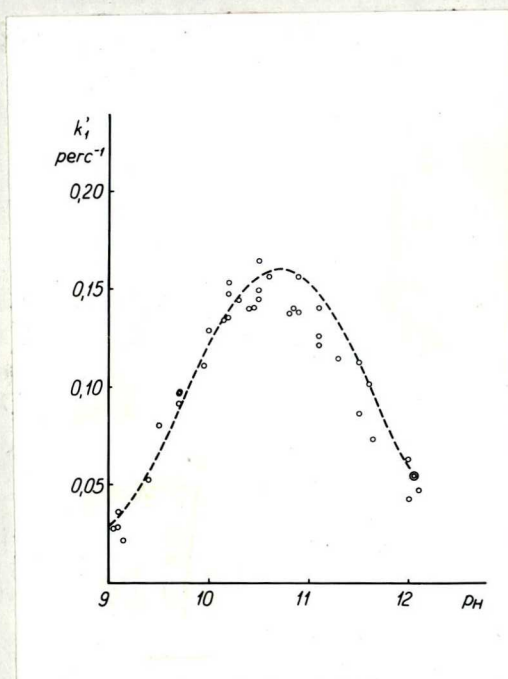
feltételeket kielégítő egyeneseket a legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk. A 113 -hoz tartozó egyenes tengelymetszetéből k -t, iránytangenséből K^* -t, a 114 -hez tartozó egyenes iránytangenséből B -t kiszámítottuk (lásd: Függelék). A kísérleti adatok

szórása miatt a számításhoz alapul választott kísérletek számától és a kísérletcsoport kiválasztásától függően, eltérő K^* , B és k értékek nyerhetők. Ezek legvalószínűbb értékei:

$$K^* = 1,6 \pm 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ mól l}^{-1}$$

$$k = 1,1 \pm 0,1 \cdot 10^5 \text{ l mól}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$B = 2500 \pm 2000 \text{ l mól}^{-1}$$



29. ábra

o kísérleti; - - - számított

$$k = 1,1 \cdot 10^5; \quad K = 2,4 \cdot 10^{-12}; \quad K^* = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$B = 2500; \quad \text{H}_2\text{O}_2 = 1,8 \cdot 10^{-2}; \quad T = 25^\circ \text{C}$$

A számítások szerint B értéke határozható meg a legnagyobb hibával. A (94) egyenlet és a kísérleteknél alkalmazott $H_2O_2 : OsO_4$ molarány (amely $> 10^5$) alapján belátható, hogy még $B \approx 1$ esetén is az ozmium-tetroxid tulnyomó többsége peroxidált formában van jelen, így a B meghatározás viszonylagosan nagy hibája nem kifogásolható.

Bár a kinetikai vizsgálataink koncentrációtartományában a peroxi-ozmiumsav kísérleti kimutatására nincs mód, a számított és mért adatok kielégítő egyezése alapján az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás értelmezésére a peroxi-ozmiumsav-képződés feltételezésével adódó mechanizmust tekintjük valószínűnek. E mechanizmus helyességének, érvényességi határának vizsgálata céljából szükségesnek tartjuk a kísérleteknek a jelenleginél szélesebb p_H -, $[H_2O_2]_{anal}$ és $[OsO_4]_{anal}$ tartományokra való kiterjesztését.

Összefoglalás

Az ozmium-tetroxiddal katalizált hidrogén-peroxid-bomlást vizsgáltuk lugos közegben. Megállapítottuk, hogy a katalizált bomlás sebessége a $8 \cdot 10^{-9}$ - $8 \cdot 10^{-8}$ m ozmium-tetroxid-koncentráción tartományban egyenesen arányos a katalizátor koncentrációjával. A bomlásebesség a p_H függvényében maximumgörbe szerint változik, a maximum a 10,4 - 10,9 p_H -tartományban található. A katalizált bomlás bruttó hidrogén-peroxid-rendje 10^{-3} - 10^{-1} m hidrogén-peroxid-tartományban 1-nél nagyobb, 1-hez közeli törtszám. Ezen rendértékek a p_H -tól és a katalizátorkoncentrációtól függetlenek. A katalizált bomlás sebessége nem függ a neutrális só minőségétől (Na_2SO_4 , $NaClO_4$). A bomlásebességet $3 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ m NaCl vagy 10^{-3} m EDTE, ill. metil-metakrilát és akril-nitril nem befolyásolják. A bomlás látszólagos aktiválási energiájára $3,7 \pm 0,5$ kcal $mól^{-1}$, aktiválási entrópiájára -61 ± 2 cal $mól^{-1}$ fok $^{-1}$ értéket kaptunk, amely a p_H -tól független.

Kimutattuk, hogy az 1-nél nagyobb bruttó hidrogén-peroxid-rend nem zavaró hatások, hanem a katalizált folyamat következménye. Az O^{18} -izotópos és a "gyökfogókkal" végzett vizsgálatok alapján a katalizált bomlás gyökös mechanizmusát valószínűtlennek tartjuk. Megmutattuk, hogy a redoxiciklusok feltételezésével adódó mechanizmus ellentmond a ki-

sérleti tapasztalatnak.

A katalizált bomlás valószínű mechanizmusának tekintjük a peroxi-ozmiumsav feltételezésével adódó mechanizmust. A peroxi-ozmiumsav stabilitási és sav-
vi állandóját, valamint a reakciósebességi állandót programozott számítással meghatároztuk.

Irodalom

1. CSUGAJEV, L.A.: Csugajev Izbrannie Trudi I. Izdatyelsztvo Akademii Nauk SzSzsZR, Moszkva, 1954.
2. CLAUDE, J.D.: Comm. Energie At. (France), Rappt. CEA-R, 2604 (1964).
3. DOMKA, F., MARCINIEC, B.: Chemia Analityczna, 14, 145 (1969).
4. CSÁNYI, L.J., FÜLÖP, K.: Acta Chim. Hung. 38, 193 (1963).
5. TAMMANN, G.: Z. phys. Chem. 4, 441 (1889).
6. LIVINGSTON, R.: J. Phys. Chem. 47, 260 (1943).
7. PIERRON, P.: Compt. rend. 222, 1107 (1946).
8. SCHUMB, W.C.: Ind. Eng. Chem. 41, 992 (1949).
9. KEATING, K.B., ROZNER, A.G.: J. Phys. Chem. 69, 3658 (1965).
10. BREDIG, G., MÜLLER, R., BERNECK, V.: Z. phys. Chem. 31, 258 (1899).
11. ABEL, B.: Monatsh. 83, 422 (1952).
12. ERDEY, L., INCZÉDY, J.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 5, 513 (1955).
13. SIMON, A., MARCHAND, H.: Z. anorg. allg. Chem. 262, 192 (1950).
14. KOMPOLTHY, T.: Doktori értekezés, 1938.
15. DUKE, F.R., HAAS, T.W.: J. Phys. Chem. 65, 304 (1961).
16. KOŁOCZIEJCZAK, K., DORABIALSKA, A.: Zeszyty Nauk. Politech. Łódz, Chem. 8, 3 (1960).
17. GOODMAN, J.F., ROBSON, P.: J. Chem. Soc. 2871 (1963).

18. NABAR, G.M., SHENAI, V.A., MEHTA, A.S.: Indian J. Technol. 4, 239 (1966).
19. WILSON, I.R.: Australian J. Chem. 13, 582 (1960).
20. KOUBEK, E., HAGGETT, M.L., BATTAGLIA, C.J., IBNE-RASA, K.M., PYUN, H.Y., EDWARDS, J.O.: J.Am.Chem.Soc. 85, 2263 (1963).
21. OKI, S., KANEKO, Y.: Shokubai (Tokyo) 6, 182 (1964).
22. TANABE, K., ARATA, K.: Shokubai (Tokyo) 7, 462 (1965).
23. BALL, L.D., EDWARDS, J.O.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1125 (1956).
24. GOODMAN, J.F., ROBSON, P., WILSON, E.R.: Trans. Faraday Soc. 58, 1846 (1962).
25. LUNYENOK-BURMAKINA, V.A., POTYEMSZKAJA, A.P.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 149, 1343 (1963).
26. LUNYENOK-BURMAKINA, V.A., POTYEMSZKAJA, A.P., ALEEVA, G.P.: Teor. Exp. Him. Kiev, 1966., 549.o.
27. SZTROGANOVA, N.I., HASSZAN, Sz.A., EMELJANOVA, G.I., LEBEGYEV, V.P.: Zh. Fiz.Him. 40, 475 (1966).
28. REGINALD, H.B., WOOD, W.S.: C.A.52: P 4068 F
29. DWYER, F.P., KING, N.K., WINFIELD, M.E.: Australian J. Chem. 12, 138 (1959).
30. WILSON, A.S.: J. Inorg. Nucl. Chem. 78, 149 (1958).
31. GRINBERG, A.A., KURUSKIN, U.N., VLASOVA, R.A.: Zh. Neorg. Him. 13, 2177 (1968).
32. WEISS, J.: Trans. Faraday Soc. 32, 1547 (1935).
33. McKEE, D.W.: J.Catal. 14, 355 (1969).

34. CSÁNYI, L.J., KASZAI, S., MOLNÁR, I.: MKF 69, 165 (1963).
35. GOLD, G.: Inorg. Chem. 2, 425 (1963).
36. NORKUSZ, P.K., SZTULGENYE, Sz.P.: Zh.Anal.Him. 23, 443 (1968).
37. POURBAIX, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, CEBELCOR, Pergamon Press, 1966.
38. SAUERBRUNN, R.D., SANDELL, E.B.: J.Am.Chem.Soc. 75, 4170 (1953).
39. BAVAY, J.C., NOWOGROCKI, G., TRIDOT, G.:Bull. Soc. Chim. France 6, 2026 (1967).
40. LATIMER, W.M.: The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, (sec. ed.), Prentice-Hall, Inc., New York, 1952.
41. GOLDBERG, R.N., HEPLER, L.G.: Chem. Rev.68, 229 (1968).
42. CARTLEDGE, G.H.: J. Phys. Chem. 60, 1468 (1956).
43. MEITES, L.: J. Am. Chem. Soc. 79, 4631 (1957).
44. COVER, R.E., MEITES, L.: J.Am.Chem.Soc. 83, 4706 (1961).
45. CONNERY, J.G., COVER, R.E.: Anal. Chem. 40, 87 (1968).
46. BARDIN, M.B., GONCSARENKO, V.P., BOLOCKAJA, F.Z., Zh. anal. Him. 25, 2160 (1970).
47. BARDIN, M.B., GONCSARENKO, V.P., Zh. neorg.Him.15, 490 (1970).
48. BAVAY, J.C., NOWOGROCKI, G., TRIDOT, G.:Bull. Soc. Chim. France 6, 2030 (1967).
49. D'ANS, J., MATTNER, J.: Angew. Chem. 64, 448 (1952).
50. MAJUMDAR, A.K., GUPTA, J.G.;Anal. Chim. Acta 20 , 532 (1959).

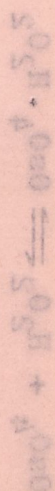
Köszönetet mondok Dr. Csányi László tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, aki lehetővé tette számomra a téma kidolgozását, munkámat irányította és értékes tanácsaival ellátta.

Köszönetem fejezem ki Dr. Huhn Péter egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának a kinetikai elemzésben nyújtott komoly segítségéért.

Külön köszönet illeti Palotai Jánosnét, aki a kísérletek kivitelezésében volt segítségemre és Balogh Máriát az ábrák gondos elkészítéséért.



FÜGGELÉK II.



$$\frac{[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O]}{[S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O]} = K$$

az a y-lam, melyet $(S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O)$ mennyiségű-lyet az oldatban van, azaz a

$$[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O] = [S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O] \cdot K$$

az-ért az oldatban van $(S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O)$ mennyiségű-lyet az oldatban van, azaz a

$$[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O] = [S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O] \cdot K$$

$$[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O] = [S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O] \cdot K$$

az-ért az oldatban van $(S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O)$ mennyiségű-lyet az oldatban van, azaz a

$$[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O] = [S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O] \cdot K$$

az-ért az oldatban van $(S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O)$ mennyiségű-lyet az oldatban van, azaz a

$$[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O] = [S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O] \cdot K$$

$$[S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O] = [S_2O_5H] \cdot [A \cdot O_2O] \cdot K$$

az-ért az oldatban van $(S_2O_5H \cdot A \cdot O_2O)$ mennyiségű-lyet az oldatban van, azaz a

Feltételezve, hogy az



$$B = \frac{[\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OsO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (94)$$

egyensúlyi folyamatban peroxi-osmiumsav ($\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) képződik, amely a többi peroxisavhoz hasonlóan disszociál



$$K^{\#} = \frac{[\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]} \quad (96)$$

az osmium-tetroxid analitikai koncentrációja a nem-peroxidált osmium-tetroxid és a peroxi-osmiumsav disszociált, valamint nem-disszociált formáinak összegeként adható meg:

$$[\text{OsO}_4]_{\text{anal}} = [\text{OsO}_4] + [\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-] + [\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2], \quad (97)$$

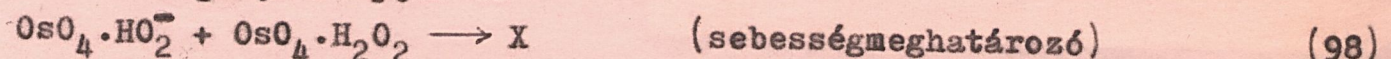
vagy a (93) - (96) figyelembevételével:

$$[\text{OsO}_4]_{\text{anal}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-]}{K^{\#} \cdot B \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#}} [\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-] + [\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]. \quad (117)$$

A (117) egyenletből az $[\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-]$ -ot kifejezve kapjuk:

$$[\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-]_{\text{anal}} = \frac{[\text{OsO}_4]_{\text{anal}}}{\frac{[\text{H}^+]}{K^{\#} \cdot B \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#}} + 1} = \frac{K^{\#}}{[\text{H}^+]} [\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]. \quad (118)$$

Az oxigénfejlődést a peroxisavak bomlásának analógiája alapján az



folyamatokkal értelmezve a

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt} = k^{\#} \cdot [\text{OsO}_4 \cdot \text{HO}_2^-] \cdot [\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2] \quad (119)$$

sebességi egyenlet adódik. A koncentrációkat a (118) egyenlettel kifejezve nyerjük:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt} = k^{\#} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#}} \cdot [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}^2 \cdot \left(\frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K^{\#} \cdot B \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#}} + 1} \right)^2$$

$$= k^{\#} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#}} \cdot [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}^2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K^{\#} \cdot B} \right)^2 + 2 \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#} \cdot B} \cdot \frac{K^{\#} + [\text{H}^+]}{K^{\#}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + \left(\frac{K^{\#} + [\text{H}^+]}{K^{\#}} \right)^2 [\text{H}_2\text{O}_2]^2}. \quad (120)$$

Figyelembe véve a hidrogén-peroxid disszociációját:

$$\frac{[\text{HO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = K \quad (91)$$

és megoszlását:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}} = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] \quad (103)$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}, \quad (121)$$

és bevezetve a

$$p = \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#} \cdot B}; \quad q = \frac{2[\text{H}^+]}{K^{\#} \cdot B} \cdot \frac{K^{\#} + [\text{H}^+]}{K^{\#}} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]}; \quad r = \left(\frac{K^{\#} + [\text{H}^+]}{K^{\#}} \right)^2 \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]} \right)^2; \quad s = \frac{[\text{H}^+]}{K^{\#}} \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]} \right)^2 \quad (122)$$

jelöléseket, a (100) sebességi egyenlet részletes kifejtése:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}}{dt} = k^{\#} [\text{OsO}_4]_{\text{anal}}^2 \cdot \frac{s \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}^2}{p + q[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}} + r[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{anal}}^2}. \quad (123)$$

FÜGGELEK

INZSENYER AUTOKÓD NYELVEN IRT PROGRAM

AKI MINSK-2

PAGE 01

```

01      GALBACS Z. D/4*
02      1. INPUT SZORZO,FAKTOR,K1,W,KHOM,DHOM,KOSO4,
03      DOSO4,VEZER,CDE,CDV,CDO*
04      ARRAY X(100),Y(100),F(20),S1(100),S3(100),
05      S4(100),S5(100),S6(100),S7(100),S2(100),LOKE(20)*
06      42. INPUT NEM(50):EZ*
07      STOP *
08      2. INPUT SZAM,PH,HOM,OSO4,T(20),C(20):N*
09      COMP ELT=MOD(HOM-KHOM) NOTAR=100*
10      IF ELT /=DHOM THEN 2*
11      COMP ELT=MOD(OSO4-KOSO4)*
12      IF ELT /=DOSO4 THEN 2*
13      43. COMP KERD=NEM/J/-SZAM*
14      COMP NOS=MOD(KERD) NA=MOD(VEZER)*
15      IF NOS /=NA THEN 44 ELSE 45*
16      44. COMP NOTAR=NOS*

```

PAGE 02

```

01      45. COMP NOTAR=NOTAR*
02      DO 43 J=1 (1) EZ*
03      IF NOTAR /=NA THEN 2*
04      COMP JS=S+1 Z=N+1 V=N-1*
05      COMP W=W-1*
06      5. COMP T/I/=0 C/I/=Q*
07      DO 5 I=Z (1) 20*
08      COMP CMEN=T/C/I/*
09      49. COMP SZXX=0 SZXY=0 SZX=0 SZY=0 SZM=1
10      CRO=1: C/I/ TMENT=T/I/*
11      56. COMP T/I/=T/I/-TMEN*
12      DO 56 I=1 (1) N*
13      3. COMP CR=1: C/I/ Y/I/=T/I/:(CR-CRO)*
14      COMP X/I/=(LN(CR)-LN(CRO)):(CR-CRO)*
15      COMP SZXX=SZXX+(X/I/,X/I/) SZXY=SZXY+(X/I/.Y/I/)*
16      COMP SZX=SZX+X/I/ SZY=SZY+Y/I/ SZM=SZM+1*

```

PAGE 03

```

01      DO 3 I=2 (1) N*
02      PERF 4*
03      COMP HION=EXP((-PH):FAKTOR)*
04      30. COMP S1/I/=A S2/I/=B S3/I/=HION S4/I/=SZAM
05      S5/I/=PH S6/I/=HOM S7/I/=OSO4*
06      DO 30 I=S (1) 100*
07      IF VEZER (0 THEN 41*
08      LIBR PRQGR 44(:1,:1,6)*
09      LIBR PRQGR 25(:0,:3,:1,:3,:10,SZAM,:10,PH,:10,HOM)*
10      LIBR PRQGR 25(:1,:1,:40,:12,:15,OSO4)*
11      LIBR PRQGR 44(:1,:1,12)*
12      LIBR PRQGR 44(:1,:1,7)*
13      8. COMP F/I/=T/I/*
14      DO 8 I=1 (1) 20*
15      57. COMP F/I/=F/I/+TMEN*
16      DO 57 I=1 (1) N*

```

PAGE 04

```

01      PERF 9*
02      14. COMP F/I/=C/I/*
03      DO 14 I=1 (1) 20*
04      LIBR PRQGR 44(:1,:1,15)*
05      PERF 9*
06      LIBR PRQGR 44(:1,:0,16)*
07      LIBR PRQGR 44(:90,:0,51)*
08      LIBR PRQGR 25(:0,:1,:100,:8,:15,CMEN)*
09      LIBR PRQGR 25(:1,:2,:40,:10,:20,A,:20,B)*
10      LIBR PRQGR 44(:1,:1,37)*
11      17. COMP F/I/=A,((1:C/I/)-(1:C/I/))+B, LN(C/I/:C/I/)*
12      COMP F/I/=F/I/+TMEN*
13      DO 17 I=1 (1) N*
14      PERF 9*
15      LIBR PRQGR 44(:1,:1,18)*

```



```

16 19,COMP F/I/=((C/I/):(A+B,C/I/))*
----- PAGE 05
01 DO 19 I=1 (1) N*
02 PERF 9*
03 20,COMP LOKR/I/=LN(MOD(F/I+1/:F/I/)):LN(MOD(C/I+1/:C/I/))*
04 DO 20 I=1 (1) V*
05 21,COMP F/I/=0*
06 DO 21 I=N (1) 20*
07 22,COMP F/I/=LOKR/I/*
08 DO 22 I=1 (1) V*
09 LIBR PRQGR 44(:1,:1,23)*
10 PERF 9*
11 24,COMP F/I/=FAKTOR,LN(MOD((C/I/'2):(A+B,C/I/)))*)
12 COMP Y/I/=F/I/*
13 DO 24 I=1 (1) N*
14 LIBR PRQGR 44(:1,:1,25)*
15 PERF 9*
16 26,COMP F/I/=FAKTOR,LN(C/I/) X/I/=F/I/*
----- PAGE 06
01 DO 26 I=1 (1) N*
02 LIBR PRQGR 44(:1,:1,27)*
03 PERF 9*
04 COMP SZXX=0 SZX=0 SZXY=0 SZY=0 SZM=0*
05 29,COMP SZXX=SZXX+(X/I/,X/I/) SZXY=SZXY+(X/I/,Y/I/)*
06 COMP SZX=SZX+X/I/ SZY=SZY+Y/I/ SZM=SZM+1*
07 DO 29 I=1 (1) N*
08 PERF 4*
09 COMP SBA=EXP(A:FAKTOR)*
10 LIBR PRQGR 44(:1,:0,28)*
11 LIBR PRQGR 25(:1,:3,:40,:10,:15,B,:15,A,:15,SBA)*
12 LIBR PRQGR 44(:1,:3,12)*
13 41,IF W 10 THEN 12*
14 31,COMP Y/I/=((S3/I/:K1),S2/I/,S7/I/):(1+S3/I/:K1)*
15 COMP X/I/=S3/I/.SZORZO*
16 DO 31 I=1 (1) S*
----- PAGE 07
01 COMP SZXX=0 SZX=0 SZXY=0 SZY=0 SZM=0*
02 32,COMP SZXX=SZXX+(X/I/,X/I/) SZXY=SZXY+(X/I/,Y/I/)*
03 COMP SZX=SZX+X/I/ SZY=SZY+Y/I/ SZM=SZM+1*
04 DO 32 I=1 (1) S*
05 PERF 4*
06 COMP KAPPA=1:A KCSILL=1:(B,KAPPA)*
07 33,COMP Y/I/=((S3/I/:K1):(1+S3/I/:K1))'2,S7/I/,S1/I/*
08 DO 33 I=1 (1) S*
09 COMP M1=0 M2=0*
10 34,COMP M1=M1+X/I/,Y/I/ M2=X/I/,X/I/+M2*
11 DO 34 I=1 (1) S*
12 COMP M3=M1:M2*
13 COMP BETA=1:(M3,KAPPA,KCSILL)*
14 COMP KCSILL=KCSILL:SZORZO*
15 STOP *
16 COMP :DRB=69*
----- PAGE 08
01 LIBR PRQGR 44(:1,:1,36)*
02 LIBR PRQGR 25(:1,:3,:1,:15,:40,KAPPA,:40,KCSILL,
03 :40,BETA)*
04 LIBR PRQGR 44(:1,:1,40)*
05 39,COMP SZAM=S4/I/ PH=S5/I/ HOM=S6/I/ A=S1/I/
06 B=S2/I/ HION=S3/I/*
07 LIBR PRQGR 25(:0,:3,:0,:3,:10,SZAM,:10,PH,:10,HOM)*
08 LIBR PRQGR 25(:1,:3,:40,:15,:20,A,:20,B,:20,HION)*
09 COMP :DRB=MOD(DRB-1)*
10 DO 39 I=1 (1) S*
11 LIBR PRQGR 44(:0,DRB,12)*
12 COMP KONC=CDO*
13 52,LIBR PRQGR 44(:0,:2,54)*
14 COMP PH=9*
15 53,COMP HION=EXP((-PH):FAKTOR)*
16 COMP L1=HION:K1 L2=HION:KCSILL L1L=L1+1*

```



```

----- PAGE 09
01  COMP SEB=KAPPA.KOSO4.KONC.L1*
02  COMP SEB=SEB:((1+L2+(L2.L1):BETA:L1:KONC).L1L)*
03  LIBR PRQGR 25(:1,:3,:6,:6,:15,PH,:15,KONC,:15,SEB)*
04  COMP PH=PH+0,1*
05  DO 53 31*
06  LIBR PRQGR 44(:1,:3,12)*
07  COMP KONC=KONC-CDE*
08  IF KONC >CDV THEN 52*
09  STOP *
10  6,PRI TEXT KLS.SZAMA PH HOMERSEKLET KOSO4 KONC(M/L)*
11  7,PRI TEXT MERESI IDOK PERC EGYSEG BEN*
12  15,PRI TEXT MERT KONCENTRACIOK MOL/LIT EGYSEG BEN*
13  16,PRI TEXT SES=-KONC*2/A+B.KONC AHOL A ES B=*
14  37,PRI TEXT FORMULA SZERINT SZAMOLT IDOK:*
15  18,PRI TEXT MERESI PONTOKBAN SZAMOLT SEBESSEG:*
16  23,PRI TEXT SZAMITOTT LOKALIS REND*
----- PAGE 10
01  25,PRI TEXT LOG/SEBESSEG/*
02  27,PRI TEXT LOG/KONCENTRACIO/*
03  28,PRI TEXT LKNM REND ES LOGSEBALL,SEB.ALL.:=*
04  12,PRI TEXT *
05  35,PRI TEXT KISERLETEKBOL AHOL KOSO4,PH,HOM =*
06  36,PRI TEXT LKNM-EL SZAMITOTT KAPPA,KCSILLAG,BETA=*
07  40,PRI TEXT A KOV KISERLETEKBOL AHOL SZAM,PH,HOM,A,B,HION:*
08  51,PRI TEXT C/1/MERT*
09  54,PRI TEXT SEB.ELOSZLAS PH,H2O2,SEBESSEG SORREND BEN:*
10  4,SUBROUTINE *
11  COMP DET=(SZXX.SZM)-(SZX.SZX)*
12  COMP B=((SZXY.SZM)-(SZY.SZX)):DET*
13  COMP A=((SZXX.SZY)-(SZXY.SZX)):DET*
14  EXIT *
15  9,SUBROUTINE *
16  LIBR PRQGR 25(:1,:10,:1,:6,:12,F/1/,:12,F/2/,:12,F/3/,:12,F/4/,:
----- PAGE 11
01  :12,F/5/,:12,F/6/,:12,F/7/,:12,F/8/,:
02  :12,F/9/,:12,F/10/)*
03  IF IN (=10 THEN 10 ELSE 11*
04  10,LIBR PRQGR 44(:1,:1,12)*
05  JUMP 38*
06  11,LIBR PRQGR 25(:1,:10,:1,:6,:12,F/11/,:12,F/12/,:12,F/13/,:
07  :12,F/14/,:12,F/15/,:12,F/16/,:12,F/17/,:12,F/18/,:
08  :12,F/19/,:12,F/20/)*
09  38,LIBR PRQGR 44(:1,:1,12)*
10  EXIT *
11  STOP *
12  START 1*
13  CHA 0105*

```

 WORKING STORAGE 0066 - 0070 MEMORY PLAN;;

SIMPLE VARIABLES

SZORZO	0071
KHOM	0075
VEZER	0101
EZ	0105
KOSO4	0111
KERD	0115
Z	0121
SZXY	0125
CRO	0131
A	0135
KCSILL	0141
BETA	0145

FAKTOR	0072
DHOM	0076
CDE	0102
SZAM	0106
N	0112
NOS	0116
V	0122
SZX	0126
TMENT	0132
B	0136
M1	0142
CRB	0146

K1	0073
KOSO4	0077
CDV	0103
PH	0107
ELT	0113
NA	0117
CMEN	0123
SZY	0127
CR	0133
SBA	0137
M2	0143
KONC	0147

W	0074
KOSO4	0100
CDC	0104
HOM	0110
NOTAR	0114
S	0120
SZXX	0124
SZM	0130
HION	0134
KAPPA	0140
M3	0144
L1	0150

L2 0151	L1L 0152	SEB 0153	DET 0154
ARRAYS			
X 0155 - 0320	Y 0321 - 0464	F 0465 - 0510	S1 0511 - 0654
S3 0655 - 1020	S4 1021 - 1164	S5 1165 - 1330	S6 1331 - 1474
S7 1475 - 1640	S2 1641 - 2004	LOKR 2005 - 2030	NEM 2031 - 2112
T 2113 - 2136	C 2137 - 2162	CONSTANTS	
2163) -77 77 7777 7777	2164) 62 00 0000 0007	2165) 00 00 0000 0001	2166) 00 00 0000 0000
2167) 40 00 0000 0001	2170) 00 00 0000 0177	2171) 00 00 0000 0024	2172) 00 00 0000 0002
2173) 00 00 0001 0000	2174) 00 00 0001 0001	2175) 00 00 0000 0144	2176) 00 00 0000 0003
2177) 00 00 0000 0012	2200) 00 00 0000 0050	2201) 00 00 0000 0014	2202) 00 00 0000 0017
2203) 00 23 0000 0000	2204) 00 00 0000 0132	2205) 00 00 0000 0010	2206) 40 00 0000 0002
2207) 00 00 0000 0105	2210) 44 00 0000 0004	2211) 00 00 0000 0006	2212) 63 14 6314 6503
2213) 00 00 0000 0037	PROGRAM		
0037) -30 00 2214 0000	1, 2214) -31 00 3422 0017	2215) -01 00 0000 0071	42, 2216) -31 00 3422 0017
2217) 01 00 0000 2031	2220) -02 00 0000 0105	2221) -31 00 3561 0017	2, 2222) -31 00 3422 0017
2223) 01 00 0000 0106	2224) 01 00 0000 2113	2225) 01 00 0000 2137	2226) -02 00 0000 0112
2227) 25 00 0075 0110	2230) 52 00 0000 0113	2231) -10 00 2164 0114	2232) 25 00 0076 0113
2233) -32 00 2222 2234	2234) 25 00 0077 0111	2235) 52 00 0000 0113	2236) 25 00 0100 0113
2237) -32 00 2222 2240	43, 2240) -10 00 2166 0001	2241) -31 00 3604 0017	2242) 21 65 2165 0105
2243) 00 00 0000 0001	2244) 25 01 0106 2031	2245) -30 00 2246 0115	2246) -12 00 0115 0116
2247) -12 00 0101 0117	2250) 25 00 0116 0117	2251) -32 00 2252 2253	44, 2252) -10 00 0116 0114
45, 2253) -10 00 0114 0114	2254) -20 01 2244 2165	2255) 25 00 0114 0117	2256) -32 00 2222 2257
2257) 10 00 2165 0120	2260) 11 00 2165 0112	2261) -30 00 2262 0121	2262) 21 00 2165 0112
2263) -30 00 2264 0122	2264) 24 00 2167 0074	5, 2265) -70 00 2165 0121	2266) 22 00 2165 0001
2267) -31 00 3604 0017	2270) 21 65 0121 2171	2271) 00 00 0000 0001	2272) -10 01 2170 2113
2273) -10 01 2170 21 7	2274) -20 01 2272 2165	2275) -10 00 2137 0123	49, 2276) -10 00 2170 0124
2277) -10 00 2170 0125	2300) -10 00 2170 0126	2301) -10 00 2170 0127	2302) -10 00 2167 0130
2303) 45 00 2137 2167	2304) -30 00 2305 01 1	2305) -10 00 2113 0132	56, 2306) -10 00 2166 0001
2307) -31 00 3604 0017	2310) 21 65 2166 0112	2311) 00 00 0000 0001	2312) 24 01 0132 2113
2313) -20 01 2312 2165	3, 2314) -10 00 2174 0001	2315) -10 00 2165 0002	2316) -10 00 2173 0003
2317) -31 00 3604 0017	2320) 21 65 2172 0112	2321) 00 00 0000 0003	2322) 45 03 2137 2167
2323) -30 00 2324 0133	2324) 25 00 0131 0133	2325) -30 00 2326 0066	2326) 45 02 0066 2113
2327) -30 02 2330 0321	2330) -10 00 0134 0040	2331) -31 00 3623 0017	2332) -30 00 2333 0066
2333) -10 00 0131 0040	2334) -31 00 3623 0017	2335) -30 00 2336 0067	2336) 24 00 0067 0066
2337) 25 00 0131 0133	2340) -30 00 2341 0067	2341) 44 00 0067 0066	2342) -10 02 0066 0155
2343) 35 01 0155 0155	2344) 16 00 0124 0124	2345) 35 01 0321 0155	2346) 16 00 0125 0125
2347) 14 03 0155 0126	2350) 14 03 0321 0127	2351) 14 00 2167 0130	2352) 10 00 2165 0002
2353) 10 00 2174 0001	2354) -20 03 2322 2173	2355) -31 00 3326 3325	2356) -11 00 0107 0000
2357) 46 00 0072 0040	2360) -31 00 3661 0017	2361) -30 00 2362 0134	30, 2362) -70 00 2165 0120
2363) 22 00 2165 0001	2364) -31 00 3604 0017	2365) 21 65 0120 2175	2366) 00 00 0000 0001
2367) -10 01 0135 0511	2370) -10 01 0136 1641	2371) -10 01 0134 0655	2372) -10 01 0106 1021
2373) -10 01 0107 1165	2374) -10 01 0110 1331	2375) -10 01 0111 1475	2376) -20 01 2367 2165
2377) 25 00 2170 0101	2400) -32 00 2401 2711	2401) -31 00 3723 0017	2402) 00 00 2165 2165
2403) 00 00 3157 3156	2404) -31 00 4055 0017	2405) 00 00 2166 2176	2406) 00 00 2165 2176
2407) 00 00 2177 0106	2410) 00 00 2177 0107	2411) 00 00 2177 0110	2412) -31 00 4055 0017
2413) 00 00 2165 2165	2414) 00 00 2200 2201	2415) 00 00 2202 0111	2416) -31 00 3723 0017
2417) 00 00 2165 2165	2420) 00 00 3257 3256	2421) -31 00 3723 0017	2422) 00 00 2165 2165
2423) 00 00 3171 3170	8, 2424) -10 00 2203 0001	2425) -10 01 2113 0465	2426) -20 01 2425 2174
57, 2427) -10 00 2166 0001	2430) -31 00 3604 0017	2431) 21 65 2165 0112	2432) 00 00 0000 0001
2433) 14 01 0132 0465	2434) -20 01 2433 2165	2435) -31 00 3352 3351	14, 2436) -10 00 2203 0001
2437) -10 01 2137 0465	2440) -20 01 2437 2174	2441) -31 00 3723 0017	2442) 00 00 2165 2165
2443) 00 00 3177 3176	2444) -31 00 3352 3351	2445) -31 00 3723 0017	2446) 00 00 2165 2166
2447) 00 00 3207 3206	2450) -31 00 3723 0017	2451) 00 00 2204 2166	2452) 00 00 3313 3312
2453) -31 00 4055 0017	2454) 00 00 2166 2165	2455) 00 00 2175 2205	2456) 00 00 2202 0123
2457) -31 00 4055 0017	2460) 00 00 2165 2172	2461) 00 00 2200 2177	2462) 00 00 2171 0135
2463) 00 00 2171 0136	2464) -31 00 3723 0017	2465) 00 00 2165 2165	2466) 00 00 3216 3215
17, 2467) -10 00 2166 0001	2470) -10 00 2166 0002	2471) -31 00 3604 0017	2472) 21 65 2165 0112
2473) 00 00 0000 0002	2474) 45 02 2137 2167	2475) -30 00 2476 0066	2476) 45 00 2137 2167
2477) -30 00 2500 0067	2500) 25 00 0067 0066	2501) 36 00 0135 0066	2502) 45 02 2137 2137
2503) -30 00 2504 0040	2504) -31 00 3623 0017	2505) 37 00 0136 0000	2506) 16 01 0066 0465
2507) 14 01 0132 0465	2510) 10 00 2165 0001	2511) -20 02 2474 2473	2512) -31 00 3352 3351
2513) -31 00 3723 0017	2514) 00 00 2165 2165	2515) 00 00 3224 3223	19, 2516) -10 00 2166 0001
2517) -10 00 2166 0002	2520) -31 00 3604 0017	2521) 21 65 2165 0112	2522) 00 00 0000 0002
2523) -11 02 2137 0000	2524) 36 02 2137 0066	2525) 35 02 2137 0136	2526) 16 00 0135 0067
2527) 44 00 0067 0066	2530) -10 01 0066 0465	2531) 10 00 2165 0001	2532) -20 02 2523 2173
2533) -31 00 3352 3351	20, 2534) -10 00 2166 0001	2535) -10 00 2166 0002	2536) -31 00 3604 0017
2537) 21 65 2165 0122	2540) 00 00 0000 0002	2541) 45 02 0465 0466	2542) 52 00 0000 0040
2543) -31 00 3623 0017	2544) -30 00 2545 0066	2545) 45 02 2137 2140	2546) 52 00 0000 0040
2547) -31 00 3623 0017	2550) -30 00 2551 0067	2551) 44 00 0067 0066	2552) -10 01 0066 2005

2553)	10	00	2165	0001	2554)	-20	02	2541	2174	21,	2555)	-70	00	2165	0112	2556)	22	00	2165	0001
2557)	-31	00	3604	0017	2560)	21	65	0112	2171	2561)	00	00	0000	0001	2562)	-10	01	2170	0465	
2563)	-20	01	2562	2165	22,	2564)	-10	00	2166	0001	2565)	-31	00	3604	0017	2566)	21	65	2165	0122
2567)	00	00	0000	0001	2570)	-10	01	2005	0465	2571)	-20	01	2570	2174	2572)	-31	00	3723	0017	
2573)	00	00	2165	2165	2574)	00	00	3233	3232	2575)	-31	00	3352	3351	24,	2576)	-10	00	2166	0001
2577)	-10	00	2166	0002	2600)	-10	00	2166	0003	2601)	-31	00	3604	0017	2602)	21	65	2165	0112	
2603)	00	00	0000	0003	2604)	-10	03	2137	0052	2605)	36	00	0052	0066	2606)	35	03	2137	0136	
2607)	16	00	0135	0067	2610)	44	00	0067	0066	2611)	-12	00	0066	0040	2612)	-31	00	3623	0017	
2613)	36	02	0072	0465	2614)	-10	01	0465	0321	2615)	10	00	2165	0002	2616)	10	00	2174	0001	
2617)	-20	03	2604	2173	2620)	-31	00	3723	0017	2621)	00	00	2165	2165	2622)	00	00	3240	3237	
2623)	-31	00	3352	3351	26,	2624)	-10	00	2166	0001	2625)	-10	00	2166	0002	2626)	-10	00	2166	0003
2627)	-31	00	3604	0017	2630)	21	65	2165	0112	2631)	00	00	0000	0003	2632)	-10	03	2137	0040	
2633)	-31	00	3623	0017	2634)	36	02	0072	0465	2635)	-10	01	0465	0155	2636)	10	00	2165	0002	
2637)	10	00	2174	0001	2640)	-20	03	2632	2173	2641)	-31	00	3723	0017	2642)	00	00	2165	2165	
2643)	00	00	3244	3243	2644)	-31	00	3352	3351	2645)	-10	00	2170	0124	2646)	-10	00	2170	0126	
2647)	-10	00	2170	0125	2650)	-10	00	2170	0127	2651)	-10	00	2170	0130	29,	2652)	-10	00	2166	0001
2653)	-10	00	2166	0002	2654)	-31	00	3604	0017	2655)	21	65	2165	0112	2656)	00	00	0000	0002	
2657)	35	02	0155	0155	2660)	16	00	0124	0124	2661)	35	02	0321	0155	2662)	16	00	0125	0125	
2663)	14	01	0155	0126	2664)	14	01	0321	0127	2665)	14	00	2167	0130	2666)	10	00	2173	0001	
2667)	-20	02	2657	2174	2670)	-31	00	3326	3325	2671)	45	00	0072	0135	2672)	-30	00	2673	0040	
2673)	-31	00	3661	0017	2674)	-30	00	2675	0137	2675)	-31	00	3723	0017	2676)	00	00	2165	2166	
2677)	00	00	3250	3247	2700)	-31	00	4056	0017	2701)	00	00	2165	2176	2702)	00	00	2200	2177	
2703)	00	00	2202	0136	2704)	00	00	2202	0135	2705)	00	00	2202	0137	2706)	-31	00	3723	0017	
2707)	00	00	2165	2176	2710)	00	00	3257	3256	41,	2711)	25	00	0074	2170	2712)	-32	00	2713	2222
31,	2713)	-10	00	2166	0001	2714)	-10	00	2166	0002	2715)	-31	00	3604	0017	2716)	21	65	2165	0120
2717)	00	00	0000	0002	2720)	45	02	0073	0655	2721)	37	01	1641	0000	2722)	36	01	1475	0066	
2723)	45	02	0073	0655	2724)	16	00	2167	0067	2725)	44	00	0067	0066	2726)	-10	02	0066	0321	
2727)	35	02	0071	0655	2730)	-30	02	2731	0155	2731)	10	00	2173	0001	2732)	-20	02	2720	2165	
2733)	-10	00	2170	0124	2734)	-10	00	2170	0126	2735)	-10	00	2170	0125	2736)	-10	00	2170	0127	
2737)	-10	00	2170	0130	32,	2740)	-10	00	2166	0001	2741)	-10	00	2166	0002	2742)	-31	00	3604	0017
2743)	21	65	2165	0120	2744)	00	00	0000	0002	2745)	35	02	0155	0155	2746)	16	00	0124	0124	
2747)	35	02	0321	0155	2750)	16	00	0125	0125	2751)	14	01	0155	0126	2752)	14	01	0321	0127	
2753)	14	00	2167	0130	2754)	10	00	2173	0001	2755)	-20	02	2745	2174	2756)	-31	00	3326	3325	
2757)	45	00	0135	2167	2760)	-30	00	2761	0140	2761)	35	00	0140	0136	2762)	-30	00	2763	0066	
2763)	45	00	0066	2167	2764)	-30	00	2765	0141	33,	2765)	-10	00	2166	0001	2766)	-10	00	2166	0002
2767)	-10	00	2166	0003	2770)	-31	00	3605	0017	2771)	21	65	2165	0120	2772)	00	00	0000	0003	
2773)	45	03	0073	0655	2774)	-30	00	2775	0066	2775)	45	03	0073	0655	2776)	16	00	2167	0067	
2777)	44	00	0067	0066	3000)	37	00	0066	0000	3001)	37	02	1475	0000	3002)	36	01	0511	0321	
3003)	10	00	2173	0002	3004)	10	00	2174	0001	3005)	-20	03	2773	2165	3006)	-10	00	2170	0142	
3007)	-10	00	2170	0143	34,	3010)	-10	00	2166	0001	3011)	-31	00	3604	0017	3012)	21	65	2165	0120
3013)	00	00	0000	0001	3014)	35	01	0321	0155	3015)	16	00	0142	0142	3016)	35	01	0155	0155	
3017)	16	00	0143	0143	3020)	-20	01	3014	2174	3021)	45	00	0143	0142	3022)	-30	00	3023	0144	
3023)	35	00	0140	0144	3024)	36	00	0141	0066	3025)	45	00	0066	2167	3026)	-30	00	3027	0145	
3027)	44	00	0071	0141	3030)	-31	00	3561	0017	3031)	-10	00	2207	0146	3032)	-31	00	3723	0017	
3033)	00	00	2165	2165	3034)	00	00	3272	3271	3035)	-31	00	4055	0017	3036)	00	00	2165	2176	
3037)	00	00	2165	2202	3040)	00	00	2200	0140	3041)	00	00	2200	0141	3042)	00	00	2200	0145	
3043)	-31	00	3723	0017	3044)	00	00	2165	2165	3045)	00	00	3302	3301	39,	3046)	-10	00	2166	0001
3047)	-31	00	3604	0017	3050)	21	65	2166	0120	3051)	00	00	0000	0001	3052)	-10	01	1021	0106	
3053)	-10	01	1165	0107	3054)	-10	01	1331	0110	3055)	-10	01	0511	0135	3056)	-10	01	1641	0136	
3057)	-10	01	0655	0134	3060)	-31	00	4055	0017	3061)	00	00	2							

3177)	04	47	6052	4144	3200)	76	43	4656	6046	3201)	41	52	7056	5443	3202)	76	44	4743	5127			
3203)	51	54	4144	6053	3204)	65	64	6053	6360	3205)	-46	00	0000	0000	16.	3206)	-31	00	4312	0017		
3207)	04	64	6064	1730	3210)	76	43	4656	2431	3211)	27	70	2163	0776		3212)	43	46	5644	7045		
3213)	43	51	4444	7044	3214)	-60	64	4463	1700	37.	3215)	-31	00	4312	0017		3216)	04	66	4352	4774	
3217)	51	70	4464	6160	3220)	52	54	4641	4464		3221)	61	70	4743	5141		3222)	-44	54	6243	7616	
18.	3223)	-31	00	4312	0017	3224)	04	47	6052	6064		3225)	54	44	5543	4641		3226)	43	76	6370	4644
	3227)	64	61	7047	4351	3230)	41	44	6460	6360		3231)	-64	64	6053	1600	23.	3232)	-31	00	4312	0017
	3233)	04	64	6170	4754	3234)	41	43	4141	4451		3235)	43	76	7051	5464		3236)	-44	52	6046	6200
25.	3237)	-31	00	4312	0017	3240)	04	51	4353	2764		3241)	60	63	6064	6460		3242)	-53	27	0000	0000
27.	3243)	-31	00	4312	0017	3244)	04	51	4353	2776		3245)	43	46	5660	4641		3246)	-52	70	5654	4327
28.	3247)	-31	00	4312	0017	3250)	04	51	7646	4744		3251)	52	60	4662	4460		3252)	64	44	5143	5364
	3253)	60	63	7051	5106	3254)	64	60	6307	7051		3255)	-51	07	1617	0000	12.	3256)	-31	00	4312	0017
	3257)	04	44	4444	4444	3260)	44	44	4444	4444		3261)	-44	44	4444	4400	35.	3262)	-31	00	4312	0017
	3263)	04	76	5464	6052	3264)	51	60	4160	7663		3265)	43	51	0670	4543		3266)	51	44	4364	4312
	3267)	06	55	4506	4543	3270)	-47	44	1700	0000	36.	3271)	-31	00	4312	0017		3272)	04	51	7646	4730
	3273)	60	51	4464	6170	3274)	47	54	4143	4141		3275)	44	76	7055	5570		3276)	06	76	5664	5451
	3277)	51	70	5306	6360	3300)	-41	70	1700	0000	40.	3301)	-31	00	4312	0017		3302)	04	70	4476	4357
	3303)	44	76	5464	6052	3304)	51	60	4160	7663		3305)	43	51	0670	4543		3306)	51	44	6461	7047
	3307)	06	55	4506	4543	3310)	47	06	7006	6306		3311)	-45	54	4346	1600	51.	3312)	-31	00	4312	0017
	3313)	04	56	2735	2747	3314)	-60	52	4100	0000	54.	3315)	-31	00	4312	0017		3316)	04	64	6063	0760
	3317)	51	43	6461	5170	3320)	64	44	5545	0645		3321)	31	43	3106	6460		3322)	63	60	6464	6053
	3323)	04	64	4352	5260	3324)	-46	62	6360	4616	4.	3325)	00	00	0000	0000		3326)	35	00	0130	0124
	3327)	-30	00	3330	0066	3330)	35	00	0126	0126		3331)	-30	00	3332	0067		3332)	24	00	0067	0066
	3333)	-10	00	0066	0154	3334)	35	00	0130	0125		3335)	-30	00	3336	0066		3336)	35	00	0126	0127
	3337)	-30	00	3340	0067	3340)	25	00	0067	0066		3341)	46	00	0154	0136		3342)	35	00	0127	0124
	3343)	-30	00	3344	0066	3344)	35	00	0126	0125		3345)	-30	00	3346	0067		3346)	25	00	0067	0066
	3347)	46	00	0154	0135	3350)	-30	00	3325	0000	9.	3351)	00	00	0000	0000		3352)	-31	00	4055	0017
	3353)	00	00	2165	2177	3354)	00	00	2165	2211		3355)	00	00	2201	0465		3356)	00	00	2201	0466
	3357)	00	00	2201	0467	3360)	00	00	2201	0470		3361)	00	00	2201	0471		3362)	00	00	2201	0472
	3363)	00	00	2201	0473	3364)	00	00	2201	0474		3365)	00	00	2201	0475		3366)	00	00	2201	0476
	3367)	21	00	0112	2177	3370)	-32	00	3371	3375	10.	3371)	-31	00	3723	0017		3372)	00	00	2165	2165
	3373)	00	00	3257	3256	3374)	-30	00	3412	0000	11.	3375)	-31	00	4055	0017		3376)	00	00	2165	2177
	3377)	00	00	2165	2211	3400)	00	00	2201	0477		3401)	00	00	2201	0500		3402)	00	00	2201	0501
	3403)	00	00	2201	0502	3404)	00	00	2201	0503		3405)	00	00	2201	0504		3406)	00	00	2201	0505
	3407)	00	00	2201	0506	3410)	00	00	2201	0507		3411)	00	00	2201	0510	38.	3412)	-31	00	3723	0017
	3413)	00	00	2165	2165	3414)	00	00	3257	3256		3415)	-30	00	3351	0000		3416)	-31	00	3561	0017
	3417)	-30	00	3421	0000	3420)	-30	00	3422	0000		3421)	-30	40	7417	0000		STANDART ROUTINES				
	0055)	00	20	0000	3422	0056)	00	77	0000	3561		0057)	00	23	0000	3604		0060)	00	05	0000	3623
	0061)	00	04	0000	3661	0062)	00	44	0000	3723		0063)	00	25	0000	4055		0064)	00	14	0000	4312
	0065)	00	36	0000	4346	0066)	00	22	0000	4543		0067)	00	21	0000	4574		0070)	00	00	0000	0000

START ADDRESS 0037
MEMORY FREE FROM ADDRESS 4643