

ADATOK A KOMPLEX VEGYÜLETEK KATALITIKUS SAJÁTSÁGAIHÓZ
ÉS EZEK ANALITIKAI ALKALMAZÁSÁHOZ.

Doktori értekezés

Irta

és a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtja

GÖRÖG SÁNDOR okl.vegyész
egyetemi technikai szakoktató

Készült

A Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai
Intézetében, Szeged

1959. május.



Diss. B 176



B e v e z e t é s .

Komplexbépzódés hatására a fémionok katalitikus sajátságai megváltoznak. Ez a változás kétirányu lehet:

1. Csekély aktivitásu, vagy pedig - adott körülmények közt - teljesen inaktív fémionok komplex vegyületben kötve hatásos katalizátorokká válhatnak.

2. Katalitikusan aktív fémionok katalitikus aktivitása komplexképzódés hatására csökkenhet vagy teljesen meg is szűnhet.

Disszertációm-ban vizsgálat tárgyává tett rendszerek közül az első fejezetben tárgyalt Fe(III)-trietyléntetramin, ill. a harmadik fejezetben tárgyalt Co(II)-glicilglicin- O_2 komplex az aktiválás példájául szolgálhat, míg a komplexképzódés hatására bekövetkező inhibíciós jelenségekkel a második fejezetben foglalkozom, ahol különböző rendszerek vizsgálata alapján új módszert ismertetek a stabilitási állandó meghatározására az inhibíciós hatás alapján.

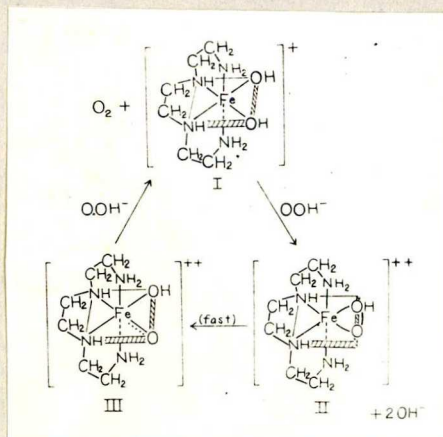
I. A vas(III)-trietyléntetramin komplex - a H_2O_2 bomlásának katalizátora.

1. Kinetikai vizsgálatok.

A közelmúltban WANG közölte, hogy a trietyléntetramin - a továbbiakban TETA - Fe(III)-mal alkotott komplexe rendkívül hatásos katalizátora a H_2O_2 bomlásának¹.

A TETA négy nitrogén atomja - szerinte - nem koplánárisan helyezkedik el, és így a Fe(III) és a két szekunder nitrogén által meghatározott síkban két koordinációs hely marad szabadon. E két helyre azoknál a viszonylag magas pH értékeknél, (pH = 9-11) ahol a vizsgálatok folytak, hidroxil ionok kötnek be, melyek

H_2O_2 jelenlétében OOH^- ionnal cserélődnek ki. Intramolekuláris átrendeződés révén az O-O kötés fellazul, és így ez a képződmény könnyen reagál újabb OOH^- ionnal oxigénfejlődés és a katalizátor visszaalakulása közben.



A reakció sebességét az első folyamat határozza meg, s így - WANG szerint - a hidrogénperoxid bomlásának sebessége bimolekulás típusu egyenlettel adható meg:

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

Mivel a WANG-féle vizsgálatok elsősorban arra irányultak, hogy analógiákat találjanak a rendszer és a kataláz enzim közt, munkája után magára a $\text{Fe}(\text{III})$ -TETA- H_2O_2 rendszerre vonatkozóan sok nyitott kérdés marad. Kísérleteim során célul tűztem ki a reakció vizsgálatát több olyan paraméter függvényében, melyek a reakció közelebbi megismeréséhez vezethetnek.

Kinetikai kísérleteimet az el nem bomlott hidrogénperoxid koncentrációjának permanganometriás követésével hajtottam végre.

Vizsgálataimnál felhasznált valamennyi vegyszer - a TETA kivételével - p.a. készítmény volt. Az Eastman Kodak technikai trietiléntetramint vákuumban fémnátriumról desztilláltam.

A pH mérésére EMG ill. ADSUL elektronikus műszert alkalmaztam, üveg és telített kalomel elektródok felhasználásával.

Reakcióedényül egy hűtőköpennyel körülvett 50 ml-s buretta szolgált. A köpenyben 22 C°-os vizet áramoltattam. (Höppler ultra-termosztát.) A kísérleteket úgy hajtottam végre, hogy az összeállított reakcióelegyet gyorsan a burettába töltöttem és adott időben 5 ml-s részleteket engedtem 20 %-os kénsavba, amikor is a katalitikus reakció leáll. Az el nem bomlott hidrogénperoxidot 0,1 n KMnO_4 -tal titráltam. Valamennyi mérést pH 10-nél hajtottam végre.

A komplex rendkívüli hatásossága miatt a vas koncentrációját 10^{-7} - 10^{-6} mol/l-re kell választani, hogy jól mérhető sebességű reakciókat nyerjünk. Ilyen körülmények közt nem elhanyagolható a bevitt vas mellett a kémszerek elkerülhetetlen szennyezéseként jelenlévő vas mennyisége. Ezért külön bevitt vas távollétében is számottevő sebességű bomlást észleltem (vakpróba). Ezt úgy vettem figyelembe, hogy a kinetikai adatokból megbecsültem a vakpróba mindenkori vastartalmát. Feltételeztem, hogy nagy TETA felesleg alkalmazása esetén ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), ilyen kis vaskoncentrációk mellett (10^{-7} mol/l) első közelítésben lineáris összefüggés van a vas koncentrációja és a reakció kezdeti sebessége közt, továbbá azt, hogy a hidrogénperoxidnak a vakpróbában való bomlásáért kizárólag a vasszennyezés a felelős, elhanyagolva a H_2O_2 önbomlását, mely adott körülmények közt valóban csekély. Így felírható:

$$\log \frac{c_0}{c_{t1}} = 0,43 \cdot k[\text{Fe}]_v t \quad (2)$$

$$\log \frac{c_0}{c_{t2}} = 0,43 \cdot k([\text{Fe}]_b + [\text{Fe}]_v) t \quad (3)$$

ahol $[\text{Fe}]_v$ a vakpróba ismeretlen vaskoncentrációja, $[\text{Fe}]_b$ a be-mért vas koncentrációja (10^{-7} - $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l), c_0 a $t=0$ percben,

c_{t1} illetve c_{t2} pedig a $t = 5$ percben a vakpróbánál, illetve a bemért vasat tartalmazó próbánál mért $0,1 \text{ n KMnO}_4$ fogyás.

A két egyenletet elosztva egymással:

$$\frac{\log \frac{c_0}{c_{t2}}}{\log \frac{c_0}{c_{t1}}} = \frac{[\text{Fe}]_b + [\text{Fe}]_v}{[\text{Fe}]_v} \quad (4)$$

Ebből:

$$[\text{Fe}]_v = [\text{Fe}]_b \frac{\log c_e - \log c_{t1}}{\log c_{t1} - \log c_{t2}} \quad (5)$$

Több különböző $[\text{Fe}]_b$ mellett végeztem kísérleteket. Az így kapott értékek középértéke:

$$[\text{Fe}]_v = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

A továbbiakban a vaskoncentrációt mint a bevitt vas és ezen érték összegét vettem számításba.

Mivel már tájékozódó kísérleteim során szembetűnő volt, hogy a reakció sebessége, s vele a kísérletek reprodukálhatósága, nagymértékben függ a kísérlet összeállításának körülményeitől, ezt a kérdést részletesebben megvizsgáltam.

E célból állandó koncentrációviszonyok mellett

$$[\text{TETA}] = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 10$$

a kísérlet összeállításánál háromféle utat követtem.

1) Az előre elkészített, megfelelő mennyiségű TETA-t és ferriperklorátot tartalmazó oldatot ($\text{pH} \approx 11$) higitottam a H_2O_2 hozzáadása előtt. Az ily módon nyert bomlási görbék (1. ábra 1. görbe) kezdeti szakaszaiból számított bimolekulás sebességi ál-

landó $1,3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -nek adódott, igen jó egyezésben a WANG által meghatározott $1,2 \cdot 10^3$ értékkel.

2) A reakcióelegyet közvetlenül a mérés előtt állítottam össze hig ferriperklorát oldatból ($3,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$; $\text{pH} \approx 6$) TETA és H_2O_2 törzsoldatokból. (1. ábra 2. görbe.)

$$k = 1,1 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3) Teljesen azonos körülmények közt, de $\text{pH} \approx 2$ -re beállított ferriperkloráttal a bomlási reakció sebessége jelentősen nagyobb lett. (1. ábra, 3. görbe.)

$$k = 2,6 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



1. ábra.

Bomlási görbék különböző módon összeállított oldatok esetén.

$$C_{\text{TETA}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}; C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10^{-1} \text{ mol/l};$$

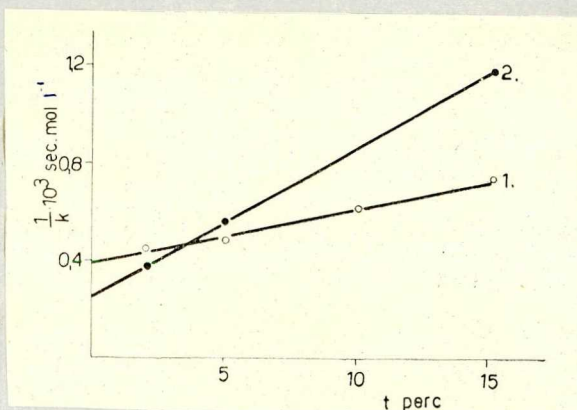
$$C_{\text{Fe(III)}} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Az egyes kísérletek reprodukálhatósága kb. 5-10 % volt.

E kísérletekből arra következtethetünk, hogy a katalitikus aktivitást a hidrolízis jelentősen csökkenti.

További vizsgálataim során a 3. pontban leírt módon állítottam össze kísérleteimet.

A TETA oxidációja a reakció folyamán. A bomlási reakció vizsgálatánál kiderült, hogy a reakció sebessége az időben lényegesen gyorsabban csökken, mint az a bimolekulás sebességi egyenletből következne. Ez látható az 1. ábra 3a) görbéjén, ahol azt az ideális bomlási görbét ábrázoltam, melyet a 3. görbe kezdeti szakaszból nyert $k = 2,6 \cdot 10^3$ értékkel számoltam a bimolekulás sebességi egyenlet segítségével. A bimolekulás sebességi egyenlet alapján számolt k értéke az időben csökken. $1/k$ -t az idő függvényeként ábrázolva, egyenest kapunk. Az ezen egyenesek segítségével 0 időpillanatra extrapolált értékeket tekintettem, mint a reakció kezdeti sebességi állandóit. A Fe(III) koncentráció növelésével a hidrogénperoxid bomlásának sebessége s ezzel együtt k csökkenésének sebessége is nő, ami az említett egyenesek meredekségének növekedésében jut kifejezésre.



2. ábra.

1/k az idő függvényében két különböző Fe(III) -koncentráció mellett, $C_{\text{TETA}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$;

$$C_{H_2O_2} \approx 10^{-1} \text{ mol/l}; C_{Fe(III)} = 1.7, 9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Feltehető volt, hogy az időbeli sebességcsökkenés oka a TETA-nak a reakció folyamán bekövetkező oxidációja, mely a komplex fokozatos lebomlásához, s ezáltal a reakció lelassulásához vezet. Ezt a feltevést a következő kísérletek igazolják²⁾: félórás reakció után az oldat pH-ját, mely a reakció során mintegy 9.8-ra csökkent, az eredeti 10-s értékre állítottam vissza, és ismét az eredetinek megfelelő mennyiségű hidrogénperoxidot adtam hozzá. Így azonban csak egészen csekély sebességű bomlást észleltem. Nem nőtt meg a bomlás sebessége akkor sem, ha az oldathoz az eredeti mennyiségnek megfelelő Fe(III)-t adtam. Ha azonban a hidrogénperoxid mellett TETA-t is adtam az oldathoz - eredeti mennyiségben - a bomlás sebessége ismét elérte az eredeti nagy értéket. E kísérletekből kitűnik, hogy a reakciósebesség csökkenéséért nem a pH csökkenése vagy a Fe(III)-nak a rendszerből való kieseése a felelős, hanem a TETA oxidációja.

A TETA koncentrációjának a bomlási reakció során történő csökkenését megkíséreltem követni a TETA-nak színes Cu(II)-komplexe alakjában történő spektrofotometriás meghatározásával. (A meghatározást a fejezet végén részletesen ismertettem.) E célból a bomlási reakció különböző időpontjaiban vett próbákhoz főlős réz(II)-szulfátoldatot adtam, s az oldatok spektrumát 330-620 mμ közt felvettem. Azt találtam, hogy a reakció előrehaladtával az extinkció a maximum helyén monoton csökken, a csökkenés mértéke azonban csak néhány százalék. Nagyobb csökkenés nem is volt várható, hiszen a párhuzamosan végzett Van Slyke meghatározás szerint a reakció során a primer amino csoportok száma változatlan marad. Ezen az úton tehát ismét csak kvalitatív adatokat nyertem a TETA oxidációjára vonatkozóan.

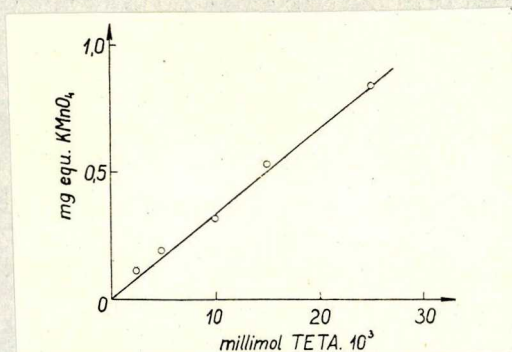
Kvantitatíven is értékelhető adatok nyerése végett megvizsgáltam egy permanganometriás TETA-meghatározás lehetőségét. Megállapítottam, hogy kénsavas közegben a káliumpermanganát igen lassan reagál a TETA-val, miközben MnO_2 csapadék válik le. A reakció szobahőmérsékleten 10-12 óra alatt válik teljessé.

Mn(II) ionok katalizálják a reakciót. 2 ml 0,1 mol/l MnSO_4 (60 ml térfogatban) jelenlétében már 3-4 óra alatt lefut a reakció.

Kísérleteimet olymódon hajtottam végre, hogy a vizsgált TETA oldatot (max. 5 ml 0,005 mol/l) 20 ml 0,2 n KMnO_4 -tal és 20 ml 4 n H_2SO_4 -val 12 órán át állni hagytam, majd az oxidálószer feleslegét jodometriásan visszamértem.

Megállapítottam, hogy bár a reakció a TETA-ra nézve nem stöchiometrikus, a fogyott permanganát mennyisége szigorúan arányos a bevitt TETA mennyiségével, tehát a módszer alkalmas a TETA meghatározására.

Egy mól TETA 35 ± 1 equ KMnO_4 -t fogyaszt.

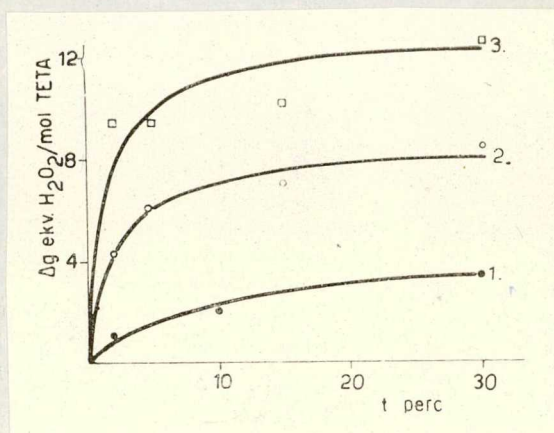


3. ábra.

A fogyott KMnO_4 egyenértékek változása a TETA mennyiségével.

A továbbiakban a bomlási reakció különböző szakaszaiban vett oldatrészeket vetettem alá hasonló kezelésnek. (A hidrogénperoxid feleslegét gyors permanganátos titrálással vettem

el, amikor is a TETA egyáltalán nem oxidálódik.) Ezek a próbák már lényegesen kevesebb permanganátot fogyasztottak a TETA előzetes hidrogénperoxid általi oxidációja miatt. A különbség (Δ) nő a bomlási reakció előrehaladtával, valamint a vaskoncentráció növelésével. Δ értékei mennyiségileg jellemzik a TETA-nak a bomlási reakció során történő peroxidos oxidációját.



4. ábra.

1 mol TETA által felvett H_2O_2 egyenértékek változása a H_2O_2 bomlási reakciója során.

$C_{\text{TETA}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10^{-1} \text{ mol/l}$;

$C_{\text{Fe(III)}} = 1., 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ (vakpróba);

2., $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$;

3., $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

A 4. ábrán ábrázoltam a TETA peroxidos oxidációjának időbeli lefutását különböző vaskoncentrációk mellett. Ezek a görbék teljesen azonos lefutást mutatnak mint a megfelelő hidrogénperoxid bomlási görbék. Ezek a kísérletek azt mutatják, hogy a Fe(III) -TETA komplex nemcsak a hidrogénperoxid bomlását, hanem a TETA peroxidos oxidációját is katalizálja.

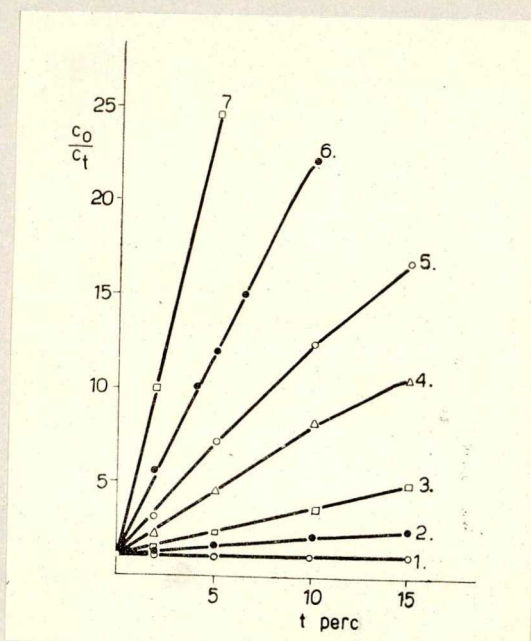
Az Fe(III)-koncentráció hatása a H_2O_2 bomlására. Két különböző TETA koncentráció (10^{-3} ; $4,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) mellett vizsgáltam a Fe(III)-koncentráció hatását a hidrogénperoxid bomlásának sebességére. Számos kísérlet egyértelműen bizonyítja, hogy a reakció kezdeti sebessége a vas koncentrációjának növelésével még olyan Fe(III)-koncentrációtartományban is nő, ahol a bevitt vas túlnyomó része már nyilvánvalóan ferrihidroxid alakjában van jelen. (A komplex stabilitási viszonyait tanulmányozva - lásd 2. fejezet - azt találtam, hogy adott pH és TETA koncentráció mellett a Fe(III)-TETA komplex maximális koncentrációja $2,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l.)

Az a tény, hogy ennél lényegesen nagyobb vas(III) koncentrációk esetén sem válik függetlenné a reakció sebessége a vas koncentrációjától, azt mutatja, hogy a komplex katalízis nem választható el a kolloidálisan leváló ferrihidroxid okozta katalizistól.*) A vaskoncentráció növelésével egyre inkább az utóbbi kerül előtérbe. A TETA jelenlétében a ferrihidroxidnak különlegesen aktív alakja válik le. (Azonos pH-n 10^{-5} - 10^{-4} mol/l koncentrációju vasat nátriumhidroxiddal választva le sokkal csekélyebb aktivitásu ferrihidroxidot kapunk.)

A Fe(III) koncentráció hatását a bomlási reakció sebességére az 5. ábrán tüntettem fel.

$2,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l vaskoncentráció alatt a fent említett kolloid hatással már nem kell számolni. Ezért ebben a koncentrációtartományban részletesebb vizsgálatokat folytattam.

*) Hogy azonban komplex katalizissal számolni kell, azt a kinetikai eredmények s a későbbi inhibíciós tanulmányok egyértelműen bizonyítják.



5. ábra.

A Fe(III)-koncentráció hatása a H_2O_2 bomlására.
 (c_0/c_t a kezdeti és aktuális H_2O_2 koncentráció viszonya)

$C_{\text{TETA}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10^{-1} \text{ mol/l}$;

$C_{\text{Fe(III)}} = 1.$	$1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
2.	$7,9 \cdot 10^{-7} \text{ "}$
3.	$1,4 \cdot 10^{-6} \text{ "}$
4.	$2,7 \cdot 10^{-6} \text{ "}$
5.	$3,9 \cdot 10^{-6} \text{ "}$
6.	$6,5 \cdot 10^{-6} \text{ "}$
7.	$1,3 \cdot 10^{-5} \text{ "}$

$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ TETA-koncentráció mellett $\text{pH} = 10$ -nél végeztem vizsgálatokat. Megállapítható volt, hogy a reakció sebessége még ilyen alacsony vaskoncentrációk esetén sem változik lineárisan a vas koncentrációjával: a bimolekulás reakciórend szerint számított sebességi "állandó" nő a vaskoncentráció növekedésével.

Az I. táblázatból látható, hogy a vas koncentrációját kb. ötszörösére növelve, a nulla időpillanatra extrapolált sebességi "állandó" értéke mintegy 100 %-kal nő. Így a Wang által

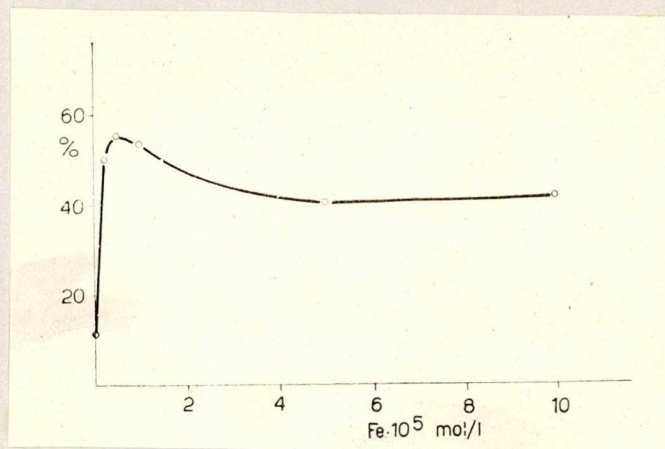
javasolt bimolekulás egyenlet sem adhatja vissza a valós viszonyokat.

I. táblázat.

$C_{Fe} \cdot 10^7 \text{ mol/l}$	$k \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$
2,9	1,8
4,7	1,9
6,0	2,1
7,9	2,6
11,0	3,3
14,0	3,5

10^{-6} mol/l-nél nagyobb vaskoncentrációk esetén a bomlási reakció már oly gyors, hogy a sebességi állandó grafikus extrapolálását nem lehet megnyugtatóan elvégezni. Ebben a koncentrációtartományban a kísérletek reprodukálhatósága is nagy mértékben csökkent - feltehetően az említett kolloid hatás miatt.

Kisebb TETA-koncentráció (10^{-3} mol/l) alkalmazása esetén érdekes jelenség volt megfigyelhető. Ebben az esetben a bomlási görbék már az 5-10-ik percben elérték telítési szakaszukat. A bomlás sebessége ezután már nem haladja meg a H_2O_2 lugos önbomlásának sebességét, holott a hidrogénperoxidnak csak mintegy 40-60 %-a bomlott el. A katalitikusan elbomlott hidrogénperoxid relatív mennyisége (konverzió a 10. percig) először nő a vaskoncentráció növelésével, majd maximum elérése után lassan csökkenve határértéket ér el.



6. ábra.

A katalitikusan elbomlott H_2O_2 relatív mennyisége, mint a katalizátor koncentráció függvénye.

$$C_{\text{TETA}} = 10^{-3} \text{ mol/l}; C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10^{-1} \text{ mol/l}; \text{pH} = 10$$

A konverzió maximumgörbe szerinti változását a következőképpen értelmezhetjük: a vaskoncentráció növelésével a TETA-oxidáció sebessége gyorsabban nő mint a hidrogénperoxid bomlásának sebessége. Bizonyos vaskoncentráció felett az oxidáció sebessége már oly nagy lesz, hogy a vas komplexben tartásához szükséges TETA már a reakció kezdeti szakaszában eloxidálódik, s így a katalizátor lebomlása miatt a reakció viszonylag kis konverzió elérése után leáll.

A fluorid hatása a hidrogénperoxid bomlásának sebességére.

WANG megfigyelésével ellentétben nem észleltem a fluorid ion promotor hatását. 10^{-5} - 10^{-2} mol/l koncentrációban a fluorid-ion semmi hatással nem volt a bomlás sebességére. A nagyobb fluorid-koncentrációknál észlelt sebességnövekedés a kémszerek vasszennyezésének volt tulajdonítható, mint azt a párhuzamosan vizsgált vakpróbák eredményéből megállapítottam. (Megjegyzem, hogy legújabbán megjelent közleményében² WANG is revidálja a fluorid ion promotor hatására vonatkozó észlelését.)

A reakciósebesség pH-függése. A bimolekulás sebességi egyenlet természetesen csak egy adott pH-n adja vissza a kezdeti sebesség koncentrációfüggéseit (ott is csak korlátozott érvényességgel), a reakció kezdeti sebességének pH-tól való függését nem veszi figyelembe.

A kezdeti sebesség pH-függését WANG megvizsgálta. Adatai segítségével megkíséreltem olyan sebességi egyenlet felállítását, melynek sebességi állandója nem függ a pH-tól. Ugy találtam, hogy pH 7 és 11 közt a következő egyenlet jó közelítésben megfelel ennek a követelménynek:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k \frac{[\text{Fe(III)TETA}][\text{HO}_2^-]}{[\text{OH}^-]^{0,7}} \quad (6)$$

A hidroxil ionok szerepe, tehát kettős: egyrészt HO_2^- ionokat termelnek, s így növelik a reakció sebességét, másrészt pedig csökkentik azt. Ez a csökkenő hatás az OH^- és HO_2^- -ionoknak a komplex üres koordinációs helyeiért való kompetícióját jelzi. Indokoltnak látszik tehát a feltevés, hogy a HO_2^- ion a reakció során beépül a komplex koordinációs szférájába. Hogy azonban ez a beépülés egy vagy két helyet igényel-e a koordinációs szférában - a HO_2^- egy vagy kétfogu ligandként viselkedik-e - arra vonatkozóan nincs kísérleti bizonyíték

A WANG-féle elképzelést, mely a katalitikus hatást sztérikus okokra vezeti vissza, átlátásztani látszik az a körülmény, hogy más polietilénpoliaminok Fe(III)-sal alkotott komplexei nem katalizálják a H_2O_2 bomlását. Ennek oka WANG szerint az, hogy ezekben a komplexekben nincs meg a HO_2^- két helyre való bekötődéséhez szükséges két szomszédos, üres koordinációs hely, s így

pl. a tetraetilénpentamin ötödik amino csoportja intramolekuláris inhibitorként hat. Ez a szellemes érv sem lehet azonban döntő a mechanizmus kérdésében. A számításbajjövő rendszerek közül a Fe(III) -diethyléntriámin komplex stabilitása valószínűleg oly csekély, hogy adott körülmények közt nem is lehet ilyen komplex-szel reális koncentrációban számolni, s így katalitikus aktivitását, ill. inaktivitását figyelembevenni. A Fe(III) -tetraetilénpentamin komplex esetében pedig a ligand lánchosszának növekedése következtében a lánc oxidatív hasíthatóságának valószínűsége is olyan mértékben megnőhet, hogy még nagyobb koncentrációju tetraetilénpentamin is a reakció kezdeti szakaszában eloxidálódik, ami a katalitikus reakciónak már a reakció kezdeti szakaszában való leállásához, tehát látszólagos inaktivitáshoz vezethet. Ezt a kérdést kísérletesen a megfelelő anyagok hiánya miatt mind-ezideig megvizsgálni nem tudtam.

A WANG féle szemlélet alapján bármely oktaéderes konfigurációju komplexeket képező fém TETA komplexének több-kevesebb katalitikus aktivitással kellene rendelkezni, hisz a sztérikus feltételek ezeknél is megvannak. Azonban a WANG által megvizsgált 16 fémion közül a Fe(III) -n kívül egyedül a Mn(II) -TETA komplexe bizonyult katalitikusan aktívnek. Mivel - mint erre már WANG is rámutatott - a Mn(II) -ion az Fe(III) -sal izoelektronos, valószínűnek látszik, hogy a komplex katalitikus hatásáért elsősorban nem sztérikus okok, hanem különlegesen kedvező elektron-eloszlása a felelős.

2. A Fe(III) -TETA- H_2O_2 rendszer analitikai vonatkozásai.

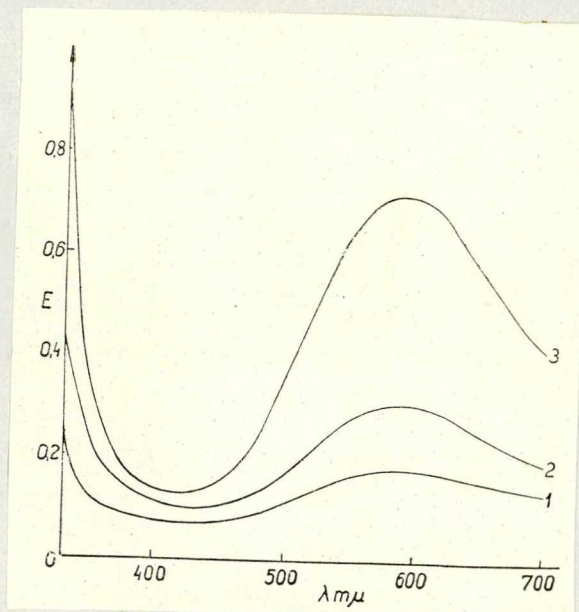
A Fe(III) -TETA- H_2O_2 rendszer kinetikai vizsgálata során szükséges volt egy pontos és gyors eljárás a TETA meghatározá-

sára, másrészt pedig felmerült a lehetősége egy ultramikro vas-meghatározásnak. Az ezekkel kapcsolatban folytatott vizsgálatokban a következőkben számolok be.

a) A trietiléntetramin meghatározása.

A vizsgálatok során többször szükség volt TETA meghatározására részint az oldatok beállítása részint pedig a későbbi vizsgálataimnál használt $\text{TETA} \cdot 2\text{HNO}_3$ készítmények ellenőrzésére. A szokásos pH-ml görbék a vizsgált kis koncentrációknál már nehezen értékelhetők. Lehetőség nyílik viszont a TETA meghatározására intenzív színű Cu(II) -komplexe segítségével.

A Cu(TETA)SO_4 igen stabilis ($\log K = 20,1$), 1:1 arányu, intenzív kék színű komplex³. A hetedik ábrán ábrázoltam a komplex spektrumát állandó réz(II) és változó TETA koncentráció mellett.



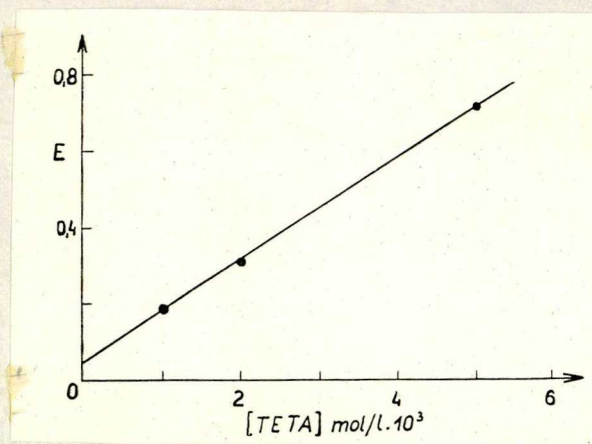
7. ábra.

A Cu(TETA)SO_4 komplex spektruma.

$C_{\text{CuSO}_4} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $C_{\text{TETA}} =$ 1) 10^{-3} mol/l,
2) $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l,
3) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

A maximum helyén (590 mμ) az extinkció lineárisan változik

a TETA koncentrációjával, tehát a Beer-törvény érvényes a rendszerre - a TETA spektrofotometriásan meghatározható.



8. ábra.

A Beer-törvény érvényessége.

$$C_{\text{CuSO}_4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l; } \lambda = 590 \text{ nm}$$

Ugyanezen elv alapján másik lehetőség a TETA meghatározására a CuSO_4 oldattal való kolorimetriás titrálás. A titrálás során az ekvivalenciapontig nő az extinkció, majd gyakorlatilag konstans marad, mivel a Cu(II) ion saját színe elhanyagolható a komplex intenzív színe mellett.

A meghatározást úgy hajtottam végre, hogy a meghatározandó TETA oldatot egy nagy kuvettába vittem, a kuvettát desztillált vízzel 100 ml-re töltöttem, majd titráltam 0,01 mólos CuSO_4 oldattal. A titrálás során különösen vége felé az oldat pH-ját állandóan ellenőrizni kell, s néhány csepp 0,1 n nátriumhidroxid hozzáadásával 10-11 körül kell tartani, mert a titrálás során a pH csökken, s a komplex bomlása komoly hibát okozhat. Minden hozzáadott mérőfolyadékreszlet után az oldat extinkcióját Pulfrich fotométerrel meghatároztam (S-57 szűrő). A titrálás során az oldat hígul. Ennek figyelembevételére az egyes extinkció értéke-

ket $\frac{100+x}{100}$ -s faktorról szoroztam, ahol x az oldathoz adott milliliter száma.



9.  bra.

A TETA kolorimetriás titrálása.

Sz r : S-57; pH = 10-11

A 9.  br n két titrálási görbét ábrázoltam. Látható, hogy a t r spontokb l az ekvivalenciapont jól meghatározható. A meghatározás hibája kb. 2-3 %. A meghatározható legkisebb TETA mennyiség 8-10 mg.

b) Térfogatos módszer a vas ultramikromeghat roz s ra.

Idézett dolgozat ban¹ WANG említette, hogy a Fe(III)-TETA-komplex nagy hatásossága lehetővé teszi igen kis mennyiségű vas kimutatását. A részletes kinetikai vizsgálatok tapasztalatai alapján kil t sosnak látszott egy egyszerű térfogatos módszer kidolgozása rendkívül kismennyiségű vas meghatározására.

Mint azt az előzőekben kimutattam a hidrogénperoxid vas(III)-tri til ntetramin komplex által katalizált bomlásának sebessége el s  közelítésben arányos a katalizátor - kicsiny vas koncentrációk esetén az összes vas - koncentrációjával. A vas mennyiségére a kezdeti sebességből, vagy az adott idő alatt elbomlott

hidrogénperoxid mennyiségéből következtethetünk.

Analitikai célokra célszerűbb az utóbbi módszert alkalmazni, a három perc alatt elbomlott hidrogénperoxid mennyiségéből következtetni a vas koncentrációjára. Jól értékelhető eredmények $5 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l vas koncentráció tartományban nyerhetők. 10 ml-es reakcióelegyet figyelembevéve ez azt jelenti, hogy 0,03-1,2 μ g vas határozható meg a javasolt módszerrel^{*)}.

$2 \cdot 10^{-6}$ mol/l vas koncentráció felett már olyan nagy sebességű a reakció, hogy a három perc alatt elbomlott hidrogénperoxid mennyisége mintegy 75 % és ennél nagyobb koncentráció esetén még jelentős vas koncentráció növekedés is csak viszonylag csekély változást eredményez a permanganát fogyásokban.

A meghatározható vasmennyiség alsó határát elvileg a hidrogénperoxid önbomlásának és a katalizált reakció sebességi állandóinak viszonya, gyakorlatilag pedig a kémszerek vas szennyezése határozza meg.

Az elvi alsó határra vonatkozóan a következő gondolatmenet alapján tettem becslést. pH 10-en, ahol méréseimett végeztem, a hidrogénperoxid önbomlása már számottevő sebességű. Az erre vonatkozó vizsgálatokat⁴ nem használhattam fel számításaimnál, mert ezesetben a reakcióelegy trietiléntetramint is tartalmaz, amely lényegesen befolyásolhatja a katalizálatlan reakció sebességét is. Az önbomlás sebességének meghatározására egy olyan

*) Ez az eljárás és az ilyen típusú eljárások általában az u.n. sokszorozó módszerek különleges esetének tekinthetők, amikor is az egyenértékű csökkenését eredményező sokszorozó reakció nem stöchiometrikus, hanem katalitikus és így lényegesen nagyobb hatásfoku. Esetünkben például kb. 10^5 -szeres "sokszorozással" kell számolni.

reakcióelegyet állítottam össze, amely megfelelt a katalízis vizsgálatánál alkalmazott összetételnek, azzal a különbséggel, hogy vasat nem vittem be és a kémszerek szennyezése folytán jelenlévő vas nyomokat etiléndiamintetraecetsav hozzáadásával hatástalanítottam. Ilyen körülmények között pH 10-nél 0,1 mol/l kezdeti hidrogénperoxid koncentráció esetén $v_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ mol.lit⁻¹. sec⁻¹ kezdeti sebességet észleltem.

Az Fe(III)-TETA komplex által katalizált reakció, mint már az előzőekben is említettem, első közelítésben bimolekulás és sebessége a következő egyenlettel írható le:

$$v_2 = k [\text{Fe(III)-TETA}] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Az Fe(III)-TETA koncentráció az alkalmazott nagy TETA felesleg miatt egyenlő az összes vas koncentrációjával. A legkisebb meghatározható vas koncentrációt azzal az értékkel vehetjük egyenlőnek, amely az előbbiek során meghatározott ön bomlás sebességének legalább kétszeresét eredményezi. Korábbi vizsgálataim során k értékét $1,8 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ -nek találtam. Az előbbi egyenlet alapján tehát

$$[\text{Fe}]_{\min} = \frac{2 v_1}{k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{1,8 \cdot 10^3 \cdot 10^{-1}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \quad (7)$$

Oldatok: $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l trietiléntetramin. A desztillátumból JONASSEN módszerével⁵ TETA.2HNO₃-at készítettem. A fehér porszerű termékből 1,702 g-t 250 ml-re oldottam.

$$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \quad 0,0723 \text{ g p.a.}$$

Ammonium ferriszulfátot 100 ml-re oldottam. Az oldatból 1 ml-t 3-4 csepp cc. HNO₃ hozzáadása után 100 ml-re higitottam. Az így kapott

oldat pH-ja 2-2,5

0,5 mol/l hidrogénperoxid. Merck p.a.

készítményt használtam.

0,1 mol/l NaOH

2 mol/l H_2SO_4

0,1 n $KMnO_4$

A zavaró hatások vizsgálatára felhasznált vegyszerek a lehető legkevesebb vasszennyezést tartalmazó Merck illetve Riedel p.a. készítmények voltak.

A katalizált reakció a hőmérsékletre viszonylag kevésbé érzékeny. A méréseket ezért szobahőmérsékleten végezhetjük termosztálás nélkül. Ha azonban a hőmérséklet $\pm 2^\circ C$ -nál nagyobb mértékben változik meg, új kalibrációs görbe válik szükségessé.

Erős napfény hatására a reakció sebessége kissé nő, de közönséges szórt fényben a méréseket biztonsággal lehet elvégezni.

A reakcióelegyet az egyes reagensekből szigorúan a megadott sorrendben gyorsan kell összeállítani, mert különben hidrolízis folytán a komplex katalitikus aktivitása és ezzel együtt a mérések reprodukálhatósága is esőketten.

A reakcióelegy pH-ját $10 \pm 0,1$ -re kell beállítani. Különösen sorozatméréseknél célszerű eleve meghatározni, hogy 10 ml-es reakciótérfogat mellett, adott térfogatú és adott pH-ju vasoldat vizsgálata esetén mennyi 0,1 molos NaOH-ot kell alkalmazni ezen pH érték eléréséhez.

A kalibrációs görbe felvételénél használt illetve a vizsgált vas oldatoknak savas kémhatásuaknak (pH 2-2,5) kell lenni ahhoz, hogy a TETA hozzáadása és a 10-es pH beállítása után

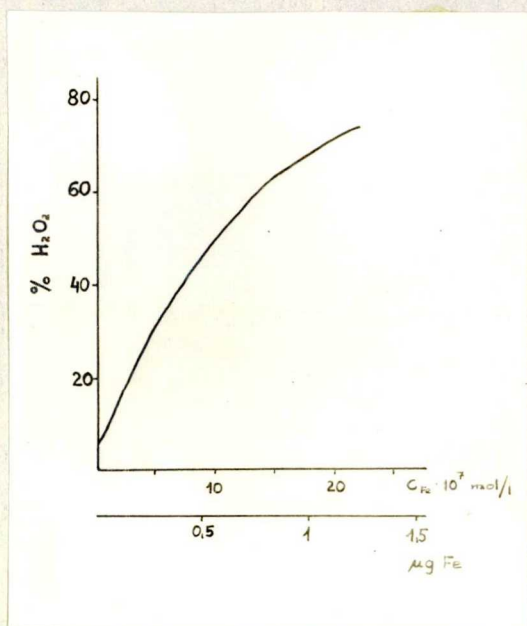
a maximális katalitikus aktivitású oldatot nyerjem. Ezért pH 3-nál magasabb pH-jú oldatok vizsgálata esetén a vizsgálandó oldat pH-ját néhány csepp cc. salétromsavval pH 2-2,5-re állítottam, majd egy-két percig forraltam.

Mérési módszer.

Mindenekelőtt kalibrációs görbét kell készíteni, ahol a három perc alatt elbomlott hidrogénperoxid relatív mennyiségét a vas koncentrációjának függvényeként ábrázoljuk. E célból meghatározzuk a hidrogénperoxid oldat kezdeti koncentrációját: 2 ml hidrogénperoxid oldatot 10 ml kénsavba pipettázunk és 0,1 n KMnO_4 -tal megtitráljuk. (A fogyás kb. 20 ml legyen.) Ezután külön próbákban megállapítjuk, hogy 0-2 ml Fe(III) oldat alkalmazása esetén a lent megadott reakció elegy pH 10-re való állításához mennyi 0,1 mólus NaOH szükséges. Ezután a következő módon meghatározzuk a kalibrációs görbe néhány (6-8) pontját:

Igen gondosan tisztított eszközök felhasználásával egy 100 ml-es főzőpohárba annyi vizet pipettázunk, hogy a különböző oldatok hozzáadása után a végtérfogat 10 ml legyen. Ezután a sorrendre ügyelve gyorsan hozzáadunk 0-2 ml vas törzsoldatot, 2 ml TETA oldatot a szükséges mennyiségű 0,1 mólus NaOH oldatot, majd végül 2 ml hidrogénperoxid oldatot. Ez utóbbi hozzáadása pillanatában megindítjuk a stopperórát. Három perc múlva az oldatot 10 ml 2 mólus kénsavval megsavanyítjuk, amikor is a katalitikus reakció leáll, majd az el nem bomlott hidrogénperoxid mennyiségét 0,1 n permanganáttal megtitráljuk. Az így nyert fogyásokból és a hidrogénperoxid kezdeti koncentrációjából meghatározzuk az elbomlott hidrogénperoxid relatív mennyi-

ségét és ezt az értéket ábrázoljuk mint a vas koncentráció függvényét. A nagyobb pontosság érdekében célszerű több párhuzamos mérés középértékét ábrázolni, ami - tekintettel a mérések rendkívül egyszerű voltára - nem okoz nehézséget. A 10. ábrán példaképpen feltüntettem egy kalibrációs görbét.



10. ábra.

Kalibrációs görbe. A 3 perc alatt elbomlott H_2O_2 relatív mennyisége mint a bevitt vas koncentrációjának függvénye.

$$C_{\text{TETA}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}; C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10^{-1} \text{ mol/l}; \text{pH} = 10$$

Gondosan tisztított eszközök és tiszta anyagok felhasználása esetén a vakpróbánál (0 ml vas) észlelt bomlás mintegy 5 %. Ez az érték kb. $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l koncentrációnak, illetve 0,03 μg vasnak felel meg. Ez jelenti tehát gyakorlatilag a meghatározható legkisebb vas mennyiségét. Ez az érték a kémszerek elkerülhetetlen vas szennyezése miatt kissé nagyobb, mint az elvi úton levezetett érték.

Az eljárás leírása: A vizsgált oldat pH-ját indikátor-papírral közelítőleg megállapítjuk és ha szükséges, néhány csepp konc. salétromsavval 2-2,5 értékre állítjuk be, majd felforraljuk. Tulságosan savas oldatokat NaHCO_3 -tal tompítjuk. Ezután külön próbában megállapítjuk a pH 10 eléréséhez szükséges NaOH mennyiségét, majd a kalibrációs görbe felvételénél leírt módon végezzük el a meghatározást. Az oldat vastartalmát több mérés középértékeképpen kapott bomlási értékből állapítjuk meg a kalibrációs görbe segítségével. Ha 75 %-nál nagyobb bomlást észlelünk a vizsgálandó oldat megfelelő higitása után a meghatározást megismételjük. Néhány mérés eredményét a II. táblázatban foglaltam össze.

II. táblázat.

Bemért Fe μg	fogyás ml	elbomlott H_2O_2 %	Talált Fe μg	Δ %	$\bar{\Delta}$ %
0,042	18,50	10,0	0,046	+ 9,5	- 0,6
	18,78	8,6	0,034	- 19,0	
	18,58	9,6	0,043	+ 2,4	
	18,55	9,7	0,044	+ 4,8	
0,419	12,61	38,6	0,380	- 9,3	- 3,0
	11,97	41,7	0,425	+ 1,4	
	12,38	39,8	0,396	- 5,5	
	11,90	42,1	0,436	+ 4,1	
	12,37	39,8	0,396	- 5,5	
0,838	8,00	61,1	0,782	- 6,7	- 0,9
	7,45	63,7	0,854	+ 1,9	
	7,55	63,3	0,846	+ 1,0	
	7,52	63,4	0,848	+ 1,2	
	7,70	62,5	0,823	- 1,8	

A táblázatból látható, hogy az egyes mérések hibája csak elvétve haladja meg a 10 %-ot, legalább 4-5 párhuzamos mérés középértékének hibája mindig 3 % alatt marad.

Zavaró hatások.

A mérés alapjául szolgáló reakció sebességét idegen anyagok a következő módokon befolyásolhatják:

1.) Idegen fémionok is alkotnak a TETA-val katalitikusan aktív komplexeket.

2.) Ha ezeknek a komplexeknek nincs is katalitikus aktivitása, tömény oldatok esetén, ha a fémion koncentráció összemérhető vagy nagyobb a TETA koncentrációjánál ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), akkor a fémionok oly módon inhibíálhatják a reakciót, hogy elvonják a TETA-t a rendszerből.

3.) Komplexképzésre erősen hajlamos anionok kiszoríthatják a TETA-t a komplexből és így csökkenthetik a katalitikus aktivitást, ami negatív hibában nyilvánul meg.

4.) Nagy koncentrációjú sóoldatok kinetikai sóhatás révén befolyásolhatják a reakció sebességét.

Az erre vonatkozó vizsgálatokat megnehezíti az a körülmény, hogy még a legtisztább készítmények is tartalmaznak annyi vas szennyezést, hogy töményebb oldatok vizsgálata esetén már számottevő hatást mutathat. Így nem lehet biztosan dönteni a kinetikai sóhatás kérdésében: nem lehet megállapítani, hogy nagy sókoncentráció esetén észlelt sebességnövekedés a sóhatás vagy pedig a bevitt vas nyomszennyezés következménye-e. Abból a körülményből azonban, hogy a vizsgált vegyszerek közül a legtisztább készítmény ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ "Merck" p.a.) alkalmazása esetén még 0,01 mólos koncentráció sem okozott számottevő hatást, arra következtethetünk, hogy az oldat ionerőssége nem gyakorol lényeges befolyást a bomlási reakció sebességére. Egyéb készítmények alkalmazása esetén pedig a zavaró hatás

megfelelt a garancialevélen feltüntetett vas mennyiségének.

WANG adatai szerint, melyeket méréseim is alátámasztottak a gyakrabban előforduló fémionok közül egyedül a Mn(II) képez aktív komplexet a TETA-val, így a Mn(II) már 10^{-6} mol/l koncentrációban zavarja a meghatározást.

A 2.)-ben említettek miatt azonban a TETA-val stabilis komplexet alkotó átmeneti fémionok nem lehetnek jelen 10^{-3} mol/l-nél nagyobb koncentrációban.

Az anionok inhibíciós hatására vonatkozóan azt találtam, hogy a rendkívül erős komplexképzők - EDTA stb. - valóban inhibálják a reakciót, a gyakorlati analízis szempontjából számításbajóvó anionok (Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) még 10^{-2} mol/l koncentrációban sem zavarják.

A fentiek figyelembevételével megállapítható: alkáli, alkáli földfém sók 10^4 - 10^5 -szere moláris koncentrációban is jelen lehetnek a vizsgált vashoz viszonyítva. Így a módszer kiválóan alkalmas egyébek közt vegyszerkészítmények vas szennyezéseinek meghatározására. Más fémsók esetében az arány 10^3 - 10^4 -re módosul.

II. Komplex stabilitási állandó meghatározása katalitikus aktivitás alapján.

Komplex vegyületek stabilitási állandóinak meghatározásához általában szükség van az egy fémionra átlagosan bekötött ligandok számának, mint a szabad ligand koncentrációnak ismeretére. Egyszerűbbek a viszonyok, ha nem kell számolni szukcesszív komplexképződéssel: a fémion és a ligand közt csak egyetlen, határozott összetétellel bíró komplex jön létre. Ilyen esetben a komplex stabilitási állandó meghatározásához a totális koncentrációkon kívül szükségünk van a pH, a ligand savi disszociációs állandói, továbbá vagy a szabad fémion, vagy pedig (ami ezzel ekvivalens) a komplex koncentrációjának ismeretére. A komplex stabilitási állandó meghatározására általánosan alkalmazott spektrofotometriás, potenciometriás, polarográfiás, stb. módszerek tehát a szabad fémion vagy a komplex koncentrációjának meghatározását célozzák.

A fémionok katalitikus aktivitásának a komplexképződés hatására bekövetkező megváltozását a komplex koncentrációjának, s így stabilitási állandójának meghatározására használhatjuk fel.

1.) A módszer elvi alapjai.

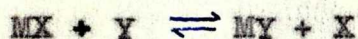
Néhány rendszer általános tárgyalását, melyekre a módszer alkalmazható, a következőkben adom meg.

a) Ha egy katalitikusan aktív fémion katalitikusan inaktív 1:1 arányu komplexet képez egy adott liganddal, a ligand-koncentráció növelésével a katalitikus aktivitás monoton csökken, míg az összes fémion komplexet nem képez - ekkor a katali-

tikus aktivitás megszűnik. Az aktuális katalitikus aktivitásból a szabad fémion koncentrációja, s ebből a totális koncentrációk ismeretében a komplex stabilitási állandója kiszámítható.

b) Az olyan rendszerek, melyeknél a komplexképződés a katalitikus aktivitás megnövekedéséhez vezet, hasonló módon kezelhetők.

c) A fémhidroxid oldékonysági szorzata és a komplex stabilitási állandójának értéke olyan körülményeket teremthet, hogy a katalitikusan aktív komplex csak olyan pH intervallumban existál, ahol a központi ion koncentrációja már elhanyagolhatóan csekély. Ilyen esetben a katalitikusan aktív MX komplexet összehozzuk a katalitikusan inaktív komplexet képező Y liganddal. Ekkor a következő kicserélődési egyensúly áll be:



A katalitikus aktivitásnak $[Y]$ függvényében való változásból MX komplex stabilitási állandójának ismeretében MY komplex stabilitási állandója, MY stabilitási állandójának ismeretében pedig MX stabilitási állandója kiszámítható.

A módszer alkalmazhatóságának alapvető feltétele az, hogy az adott körülmények közt jól definiált összefüggés legyen a reakció sebessége és a katalizátor koncentrációja közt. Ha ez az összefüggés kinetikai egyenlettel exaktul leírható, akkor a sebességi állandó meghatározása után az inhibált reakció kezdeti sebességéből következtethetünk az aktuális katalizátor-koncentrációra. Ilyen összefüggés hiányában ugyanezt az eredményt elérhetjük kalibrációs görbe felvételével is. A kalibrációs görbén a katalizátor koncentrációjával szemben ábrázolhatjuk a reakció kezdeti sebességét, vagy pedig az adott ideig elért

konverziót. Az utóbbi nyilvánvalóan egyszerűbb, kevesebb mérést igénylő módszer, alkalmazni azonban csak akkor lehet, ha nem kell számolni zavaró mellékreakciókkal (pl. ligandmolekula indukált oxidációja stb.). Ha ilyen zavaró folyamatok lépnek fel, minden esetben meg kell határozni a reakció kezdeti sebességét.

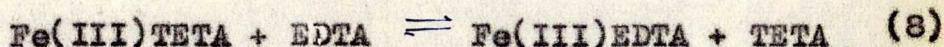
A másik alapvető követelmény az, hogy a komplexképződés sem a fémionra, sem a ligandra nézve ne legyen teljes: kompetíció legyen a fémion koordinációs helyeiért, ill. a ligand komplexképzésre alkalmas helyeiért. (Ellenkező esetben a koncentrációmérés hibája oly nagy lesz, hogy a mérés teljesen illuzórikussá válik.) Gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy olyan pH tartományban kell dolgozni, ahol a ligand komplexképzésre alkalmas helyeiért folyó proton-fém kompetíció folytán a katalitikusan aktív, ill. inaktív komplex már jelentős mértékben bomlik; a kicserélődési egyensúly vizsgálatánál pedig a ligandkoncentrációkat úgy kell megválasztani, hogy az egyensúly egyik irányba se legyen eltolva.

Az ismerttetett elvek segítségével meghatároztam a Fe(III)-TETA és a Fe(III)-EDTA komplexek stabilitási állandóját. Ezekről a vizsgálatokról a következőkben számolok be.

2.) A Fe(III)-TETA komplex stabilitási állandójának meghatározása.

Mint azt az első fejezetben megállapítottam, a hidrogénperoxidnak vas(III)-TETA komplex által katalizált bomlása közelítőleg leírható a bimolekulás egyenlettel, s 10-s pH-n meghatároztam a sebességi állandó függését a katalizátor koncentrációjától. A kinetikai adatok segítségével tehát közvetlenül következtethetünk a Fe(III)-TETA komplex aktuális koncentrációjára.

Megállapítottam, hogy az etiléndiamintetraecetsav inhibálja a bomlási reakciót, mivel lejátszódik a következő kicserélődési reakció:



és a Fe(III)EDTA komplex teljesen inaktív.

A fenti kicserélődési reakció egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{[\text{Fe(III)EDTA}][\text{TETA}]}{[\text{Fe(III)TETA}][\text{EDTA}]} \quad (9)$$

Az egyensúlyban levő két komplex stabilitási állandója:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe(III)TETA}]}{[\text{Fe(III)}][\text{TETA}]} \quad (10)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Fe(III)EDTA}]}{[\text{Fe(III)}][\text{EDTA}]} \quad (11)$$

Innen:

$$K = \frac{K_2}{K_1}$$

Az EDTA-val inhibált reakciók kezdeti sebességéből a bimolekulás egyenlet és az I. táblázat adatai segítségével meghatározhatjuk az aktuális Fe(III)-TETA koncentrációt, ebből a totális koncentrációk, a Fe(III)-EDTA komplex stabilitási állandója (K_2) továbbá az EDTA és a TETA savi disszociációs állandói (K_n^E , K_n^T) ismeretében a Fe(III)TETA komplex stabilitási állandója meghatározható.

$$K_1 = \frac{K_2}{K} = \frac{K_2 [\text{Fe(III)TETA}]^{\alpha_E} (C_{\text{EDTA}} - [\text{Fe(III)EDTA}])}{[\text{Fe(III)EDTA}]^{\alpha_T} C_{\text{TETA}}} \quad (12)$$

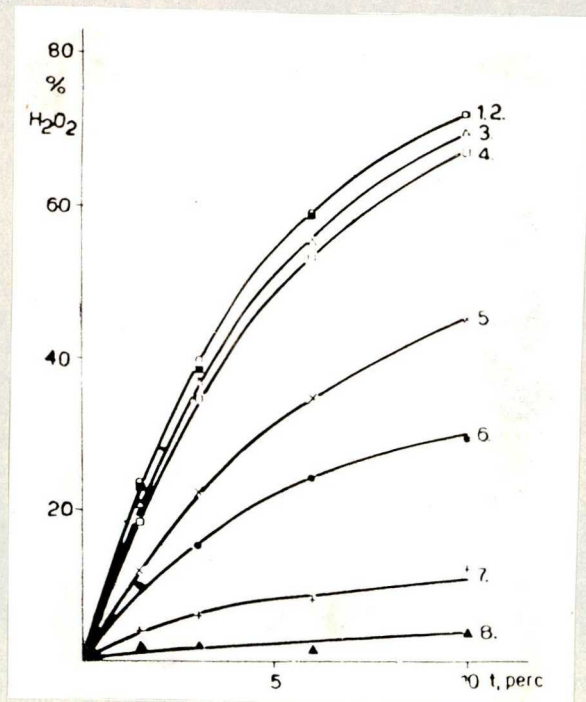
ahol α_E és α_T a komplexképzés szempontjából hasznos szabad EDTA⁴⁻ ill. TETA mólófránya.

$$\alpha_T = \frac{K_1^T K_2^T K_3^T K_4^T}{K_1^T K_2^T K_3^T K_4^T + K_1^T K_2^T K_3^T [\text{H}^+] + K_1^T K_2^T [\text{H}^+]^2 + K_1^T [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4} \quad (13)$$

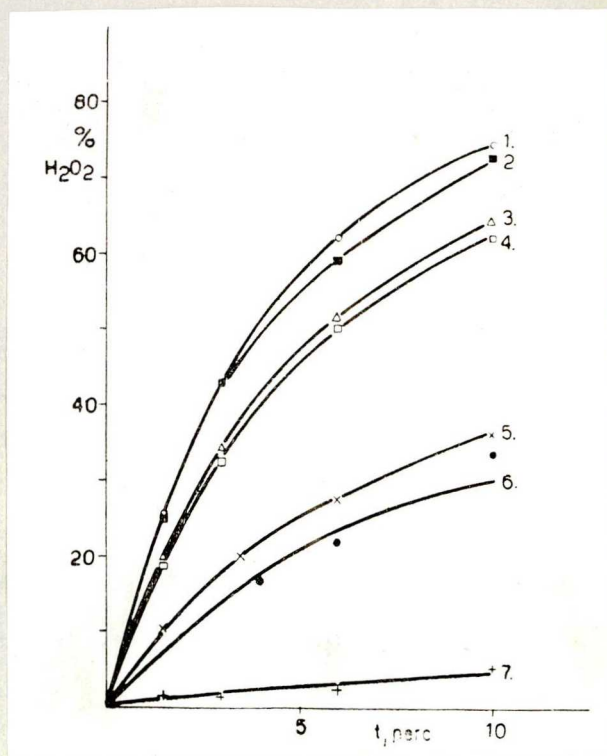
$$\alpha_E = \frac{K_1^E K_2^E K_3^E K_4^E}{K_1^E K_2^E K_3^E K_4^E + K_1^E K_2^E K_3^E [\text{H}^+] + K_1^E K_2^E [\text{H}^+]^2 + K_1^E [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4} \quad (14)$$

A stabilitási állandó meghatározását célzó kinetikai kísérleteket az első fejezetben leírt módon hajtottam végre. A reakciók kezdeti sebességét (v_0) a kinetikus görbék grafikus differenciálásával határoztam meg. Ezekből az értékekből számítottam ki a bimolekulás egyenlet segítségével, felhasználva az I. táblázat adatait a Fe(III)TETA komplex koncentrációit. A Fe(III)EDTA koncentrációja mint az össz bevitt vas és a Fe(III)TETA koncentrációjának különbsége adódott. A szabad EDTA koncentrációja az össz EDTA és a Fe(III)EDTA koncentrációjának különbsége. A TETA-t igen nagy feleslegben alkalmaztam, ezért koncentrációja konstansnak tekinthető.

A két különböző EDTA koncentráció mellett pH 10-nél végzett kísérletek eredményét a 11. és 12. ábrán tüntettem fel.



11. ábra



12. ábra

Az EDTA hatása a bomlási reakció sebességére.

Az ábrák adatait a III. és IV. táblázat tartalmazza.

III. táblázat.

$$C_{\text{Fe(III)}} = 12,1 \cdot 10^{-7}; C_{\text{TETA}} = 5 \cdot 10^{-3}; C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,098;$$

NO.	$C_{\text{EDTA}} \cdot 10^7$	$v_0 \cdot 10^4$ mol.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$[\text{Fe(III)TETA}] \cdot 10^7$	$[\text{EDTA}^{4-}] \cdot 10^7$	$K_1 \cdot 10^{-21}$
1	0	4,0	12,1	0	-
2	5	4,0	≈ 12,1	≈ 1,8	-
3	10	2,9	10,2	2,9	8,6
4	20	2,4	9,0	6,0	9,7
5	50	1,5	6,6	15,8	10,5
6	80	1,1	5,3	26,0	11,2
7	100	0,5	2,8	32,2	5,4
8	200	-	≈ 0	≈ 66,7	-
közéérték:					9,1

IV. táblázat.

$$C_{\text{Fe(III)}} = 13,3 \cdot 10^{-3}; \quad C_{\text{TETA}} = 10^{-2}; \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,105; \quad \text{pH} = 10$$

No.	$C_{\text{EDTA}} \cdot 10^7$	$v_o \cdot 10^4$ mol.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$[\text{Fe(III)TETA}]$ 10^7	$[\text{EDTA}^{4-}]$ 10^7	$K_1 \cdot 10^{-21}$
1	0	4,9	13,3	0	-
2	10	4,9	≈ 13,3	≈ 3,4	-
3	30	3,5	11,1	9,9	13,9
4	50	2,7	9,2	16,3	10,2
5	70	1,5	6,2	22,3	5,4
6	100	0,9	4,3	32,3	4,3
7	200	-	≈ 0	≈ 66,3	-

Középérték: 8,5

Az összes koncentráció mol/literben van megadva.

A TETA és EDTA savi disszociációs állandóit, valamint a Fe(III)EDTA komplex stabilitási állandóját, melyeket a számítások során felhasználtam az irodalomból vettem. A felhasznált értékek a következők:

A TETA savi disszociációs állandói⁵⁾:

pK_1^{T}	3,89
pK_2^{T}	7,01
pK_3^{T}	9,36
pK_4^{T}	9,99

Az EDTA savi disszociációs állandói⁶⁾:

pK_1^{E}	1,99
pK_2^{E}	2,67
pK_3^{E}	6,16
pK_4^{E}	10,26

Az ezen értékek segítségével $\text{pH} - 10^{-\text{re}}$ számolt moltörtek értékei:

$$\alpha_T = 0,454; \quad \alpha_E = 0,355$$

Az Fe(III)EDTA komplex stabilitási állandója⁷: $\log K = 25,1$.

A vas(III)TETA komplex stabilitási állandója a két sorozat középértékéből:

$$K_1 = 8,8 \cdot 10^{21}$$

Megjegyzendő, hogy a Fe(III)EDTA vegyes komplexet képez a hidrogénperoxiddal⁸. A vegyes komplex stabilitási viszonyaiból kiszámítható, hogy ennek figyelembevétele mintegy egy nagyságrenddel növelné a Fe(III)TETA megadott stabilitási állandóját. Mivel azonban a számítás alapját képező Fe(III)EDTA komplex stabilitási állandójára vonatkozó irodalmi adatok is több mint egy nagyságrendre bizonytalanok, ezt nem vettem figyelembe.

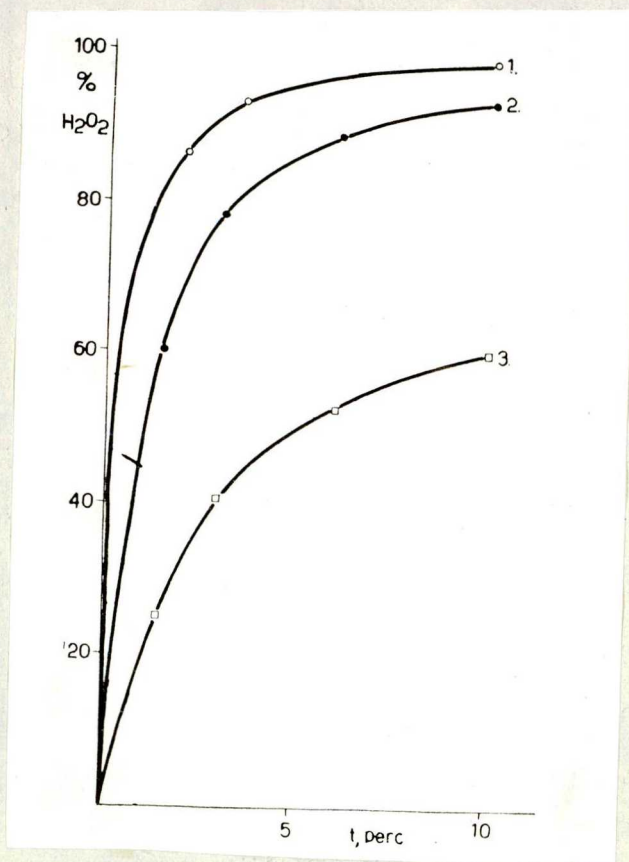
Egy másik lehetőség a Fe(III)TETA komplex stabilitási állandójának a katalitikus aktivitás alapján való meghatározására a ferri ionnak TETA jelenlétében észlelt oldékonyságnövekedésének vizsgálata. Lugos oldatban a ferri ion koncentrációját a Fe(OH)_3 oldékonysági szorzata határozza meg.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{L}{[\text{OH}^-]^3} \quad (15)$$

A vas(III) oldékonysága lugos közegben TETA jelenlétében megnő a Fe(III)TETA komplex képződése miatt. A komplex koncentrációját itt is meghatározhatjuk a kinetikai adatokból, s így a komplex stabilitási állandója meghatározható:

$$K = \frac{[\text{Fe(III)TETA}]}{\frac{L}{[\text{OH}^-]^3} \alpha_T C_{\text{TETA}}} \quad (16)$$

Ezeket a kísérleteket úgy rendeztem be, hogy a savas $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ oldathoz változó mennyiségű TETA oldatot adtam, majd a pH-t 10-re állítottam. A csapadékos elegyet kb. 20 perces intenzív rázogatós után a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -tól megszűrtem. A szűrlettel hidrogénperoxid hozzáadása után kinetikai kísérleteket végeztem. A 13. ábrán tüntettem fel ezek eredményeit.



13. ábra.

Oldékonysági kísérletek.

(Az ábra adatait az V. táblázat tartalmazza.)

Mint a 13. ábrán látható a legnagyobb TETA koncentráció esetén a bomlási reakció sebessége már oly nagy volt, hogy a grafikus differenciálást nem lehetett elvégezni. A számítások alapját képező $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oldékonysági szorzatára vonatkozó iro-

dalmi adatok kb. két nagyságrendre szórnak. Az V. táblázatban, ahol a számítások eredményeit összefoglaltam, az irodalomban található értékek felső és alsó határával is elvégeztem a stabilitási állandó számítását^{9,10}. Megjegyzem, hogy a koncentrációkat korrigáltam figyelembevéve a hidrogénperoxid hozzáadása révén előálló kismértékű higulást.

V. táblázat.

$$C_{H_2O_2} = 0,10; \text{ pH} = 10$$

No.	$C_{\text{TETA}} \cdot 10^3$	$v_o \cdot 10^4$ mol.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$[\text{Fe(III)TETA}] \cdot 10^7$	$K_1 \cdot 10^{-21}$	
				$L=1,1 \cdot 10^{-36}$	$L=4,0 \cdot 10^{-36}$
1	10,8	-	-	-	-
2	5,4	8,3	26,3	1,0	26,8
3	2,7	3,7	12,4	0,9	25,3

Az összes koncentráció mol/l-ben van megadva.

Látható, hogy az oldékonysági szorzat két szélső értékével nyert stabilitási állandók közrefogják az inhibíciós kísérletekből nyert $8,8 \cdot 10^{21}$ értéket. Az egyezés tehát a két teljesen különböző uton meghatározott stabilitási állandó közt kitűnő.

3. A Fe(III)-EDTA komplex stabilitási állandójának meghatározása.

a) A H_2O_2 -Fe(III)-EDTA rendszer vizsgálata. A vassal katalizált hidrogénperoxid bomlás egyike a legtöbbet tanulmányozott oldatreakcióknak. BERTALAN¹¹ alapvető vizsgálatai szerint a katalitikus reakció sebessége fordítva arányos a hidrogénion-koncentrációval, s adott aciditás mellett a reakció sebessége

bimolekulás egyenlettel adható meg:

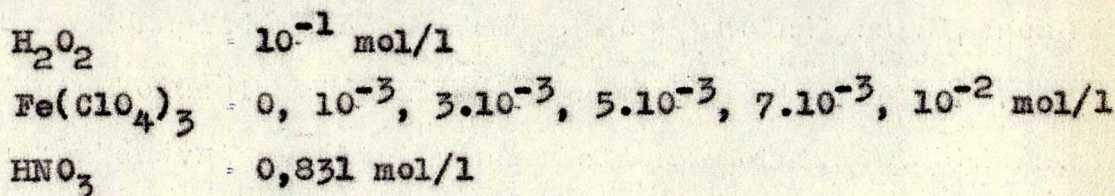
$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (17)$$

Az a tény, hogy a reakció kezdeti sebessége szigorúan arányos a vas koncentrációjával, továbbá az, hogy a reakció még olyan hidrogénionkoncentráció-tartományban is jól mérhető sebességgel fut, ahol a Fe(III)-EDTA komplex már jelentős mértékben bomlik, lehetővé teszi a Fe(III)-EDTA komplex stabilitási állandójának meghatározását az EDTA-nak a bomlási reakcióra gyakorolt inhibíciós hatása alapján. A rendszer ilyenarányu vizsgálatát megkönnyíti az a körülmény, hogy azoknál az alacsony hidrogénionkoncentrációknál, ahol a vizsgálatok folynak, katalizálatlan reakcióval egyáltalán nem kell számolni, továbbá az, hogy a Fe(III)-EDTA komplex teljesen inaktív: a bomlásért kizárólag az ionos vas a felelős.

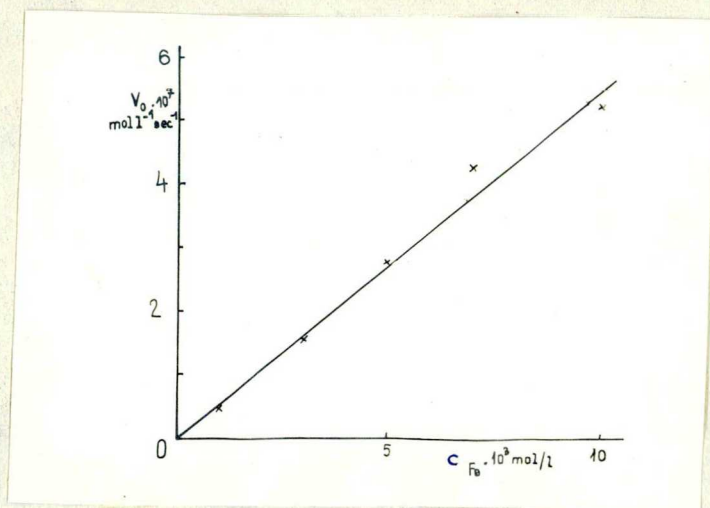
A tájékoztató vizsgálatok szerint a bomlási reakcióval párhuzamosan lejátszódik az EDTA kapcsolt oxidációja is. Mint azt spektrofotometriásan kimutattam, ez a komplex fokozatos lebomlásához s így a katalizátor vas ion koncentrációjának időbeli növekedéséhez vezet. Mivel így bizonyos EDTA koncentrációk esetén autokatalitikus jellegű görbékhez jutunk, feltétlenül fel kell venni a bomlási görbéknek legalább a kezdeti szakaszát, s a grafikus differenciálással nyert kezdeti sebességből a bimolekulás sebességi egyenlet segítségével következtetni az aktuális szabad vas koncentrációra. Az oxidációs reakciót a fény rendkívül erősen katalizálja, ezért a méréseket sötétben kell végezni.

Mivel savas közegben a káliumpermanganát nagy sebességgel reagál az EDTA-val, a reakciót nem lehetett az elbomlatlan hidrogénperoxid koncentrációjának permanganometriás meghatározásával követni. Ezért a hidrogénperoxid mindenkor koncentrációját jodometriás titrálással határoztam meg. A 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ fogyásokból természetesebb le kellett vonni a katalizátor Fe(III) által szabaddá tett jóddal ekvivalens mennyiséget.

A méréseket sötétben, szobahőmérsékleten (25°C) végeztem. A sebességi állandó meghatározására a következő reakcióelegyet állítottam össze:



A reakcióelegyből időről-időre 10 ml-s részleteket vettem ki, és 10 ml 20 %-s kénsav majd 2 gr KJ hozzáadása után a keletkezett J_2 -t 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal megtittráltam. A bomlási görbék grafikus differenciálásával nyert kezdeti sebességeknek a vas(III) koncentrációval való változását a 14. ábrán ábrázoltam



14. ábra

A H_2O_2 bomlásának kezdeti sebessége mint a Fe^{3+} koncentráció függvénye.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 10^{-1} \text{ mol/l}; \quad \text{HNO}_3 = 0,831 \text{ mol/l}.$$

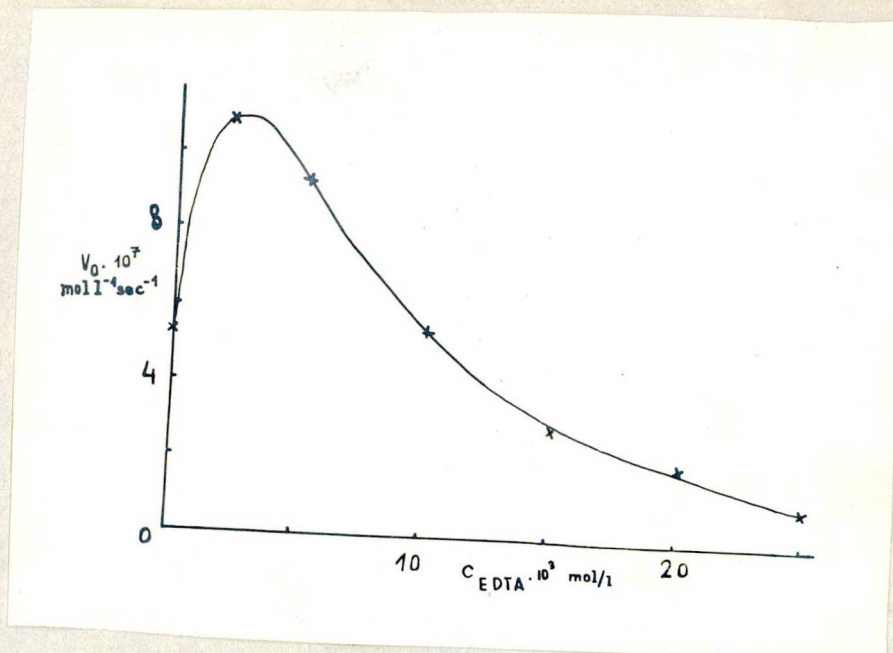
Látható, hogy a pontok igen jól egy egyenesre esnek, tehát a reakció vasra nézve valóban első rend szerint zajlik le. Az adott hidrogénionkoncentrációhoz tartozó sebességi állandót az egyenes iránytangenséből állapítottam meg:

$$k = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

A továbbiakban az alkalmazott maximális vaskoncentrációt (10^{-2} mol/l) állandónak tartva megvizsgáltam az EDTA hatását a bomlási reakció sebességére. Ezeknek a reakcióelegyeknek összeállításánál figyelembevettem a különböző koncentrációban jelenlévő EDTA által megkötött sav mennyiségét, s így a salétromsav megfelelő adagolásával a hidrogénionkoncentrációt állandónak tartottam. A kísérleteket egyébként teljesen azonos módon végeztem mint az inhibíciótalan kísérleteket.

A kezdeti sebességnek az EDTA koncentrációval való változását a 15. ábrán tüntettem fel.

Az ábrából látható, hogy míg az EDTA koncentrációja kisebb mint a vas koncentrációja, a várt inhibíció helyett nagymértű aktiválás észlelhető: a görbe maximumon megy keresztül, nagyobb EDTA koncentrációknál már inhibíció észlelhető. A sebességnek maximumgörbe szerinti változása rendkívül szokatlan és érdekes jelenség, hiszen az EDTA-t kiterjedten alkalmazzák a hidrogén-peroxid fémnyom szennyezéseinek közömbösítésére.



15. ábra.

EDTA hatása a Fe(III)-mal katalizált H_2O_2 bomlás kezdeti sebességére.

$$C_{Fe} = 10^{-2} \text{ mol/l}; \quad H_2O_2 = 10^{-1} \text{ mol/l}; \quad HNO_3 = 0,831 \text{ mol/l}$$

A kis EDTA koncentrációk hatására bekövetkező aktiválás kétféleképpen értelmezhető. Az egyik magyarázat értelmében kis EDTA koncentráció, tehát vas felesleg esetében kétmagvu Fe(III)-EDTA komplex keletkezik, melyhez különleges katalitikus hatásossághoz rendelhető. A másik magyarázat szerint az aktiválás csak látszólagos, kis EDTA koncentrációk esetén még jelentős mennyiségben jelenlévő szabad vas katalizálja az EDTA peroxidos oxidációját, s így mivel oxidálható akceptor van a rendszerben, a hidrogénperoxid eltűnésének bruttó sebessége nagyobb, mint EDTA távollétében. Az EDTA koncentráció növelésével, bár az akceptor koncentrációja is nő, a szabad vas koncentrációja rohamosan csökken. Ez utóbbi hatás túlkompenzálja az akceptor koncentráció növeléséből eredő gyorsító hatást s így a látszólagos aktiválás inhibícióba megy át. A kétféle magyarázat közt dönteni a meglévő kísérleti anyag segítségével nem lehet: a stabilitási

állandó meghatározása szempontjából jelentősége egy is csak az inhibíciós szakasznak van. A görbe strukturájából látható, hogy a mérési pontok közül a stabilitási állandó meghatározása szempontjából már csak az utolsónak ($\text{EDTA} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) van a többinél még az "aktivátor" hatás befolyással bír.

(Nagyobb EDTA koncentrációt nem lehetett alkalmazni, mert az adott savas oldatban az EDTA nem oldódik nagyobb koncentrációban.)

Az utolsó pontból a sebességi állandó segítségével meghatározható az aktuális szabad vas koncentráció, ill. Fe(III)-EDTA koncentráció.

A stabilitási állandót a következő egyenlet definiálja:

$$K = \frac{[\text{Fe(III)EDTA}]}{[\text{Fe}^{3+}] \alpha_E (C_{\text{EDTA}} - [\text{Fe(III)EDTA}])} \quad (18)$$

$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ EDTA koncentráció esetén a kezdeti sebesség $1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol.lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, s ez a (17) egyenlet alapján $1,91 \text{ mol/l}$ szabad vasnak, ill. $8,09 \text{ mol/l}$ Fe(III)EDTA -nak felel meg.

Az adott alacsony hidrogénionkoncentráció mellett a négyszeresen ionizált EDTA moltörtjének kiszámításánál figyelembe kell venni a 33. oldalon megadott négy savdisszociációs állandón kívül a tercier N-hez rendelhető két disszociációs állandót¹²:

$$\begin{aligned} K_I &= 1,2 \cdot 10^{-1} \\ K_{II} &= 2,4 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Igy az adott erősen savas oldatnál végrehajtható elha-

anyagolások után:

$$\alpha_E = \frac{K_I K_{II} K_1 K_2 K_3 K_4}{(H^+)^6 + K_I (H^+)^5 + K_I K_{II} (H^+)^4} \quad (19)$$

A hidrogénionaktivitást a hidrogénionkoncentrációból a megfelelő aktivitási koefficienssel való szorzással nyertem¹³.

$$(H^+) = f.[H^+] = 0,800 \cdot 0,831 = 0,665 \quad (20)$$

Ezekből az adatokból a Fe(III)EDTA komplex stabilitási állandója

$$K = 1,07 \cdot 10^{25}$$

A spektrofotometriás vizsgálatok szerint ilyen savas oldatban egymás mellett existálnak a protonálatlan ill. parciálisan protonált komplexek. Így a feltétel, hogy az összes vas és a szabad vas különbsége a Fe(III)-EDTA koncentrációját adja, nem teljesül: az így számított stabilitási állandó nő a hidrogénionkoncentrációval. Az így nyert "látszólagos" konstansok pH függésének ismeretében a konstans értéke 0 hidrogénionkoncentrációra extrapolálható és így a valódi konstans meghatározható¹². Az elmondottakból következik, hogy a katalitikus aktivitás alapján nyert konstans is látszólagos, tehát összehasonlítani csak azonos hidrogénionaktivitásnál más úton nyert látszólagos konstanssal lehet. A spektrofotometrián azonos hidrogénionaktivitásra meghatározott érték:

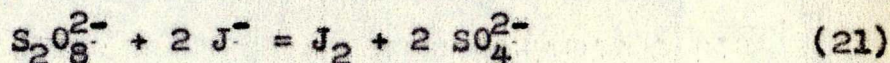
$$K = 2,94 \cdot 10^{25}$$

Az egyezés a két érték között igen jónak mondható. A kinetikai vizsgálatok 25°C-n a spektrofotometriás mérések 20°C-n folytak, azonkívül kismértékben eltolja a viszonyokat az is, hogy a H_2O_2 a $Fe(III)$ -sal komplexet képez. Mindkét tényező hatásának iránya megfelel az észlelt eltérésnek.

b) A perszulfát-jodid-vas(III)-EDTA rendszer vizsgálata.

A $vas(III)$ -EDTA komplex stabilitási állandójának a katalitikus aktivitás alapján való meghatározására másik lehetőséget a perszulfát-jodid reakció tanulmányozása nyújtott.

A



reakció a stabilitási állandó meghatározása szempontjából kedvező aciditás mellett katalizálatlanul is jól mérhető sebességgel játszódik le, bizonyos fémionok, így a vas is nagymértékben megnövelik a reakció sebességét.^{*)} Bizonyos vas koncentráció tartományban az összefüggés a vas koncentrációja és a reakció kezdeti sebessége közt közelítőleg lineáris¹⁴. Ez lehetővé teszi, hogy a reakció kezdeti sebességéből következtethessünk a vas aktuális koncentrációjára, tehát az inhibíciós tanulmányokból, amikor a vas egy részét inaktív komplexbe visszük, az $Fe(III)$ -EDTA komplex stabilitási állandójára vonatkozóan nyerhetünk adatokat.

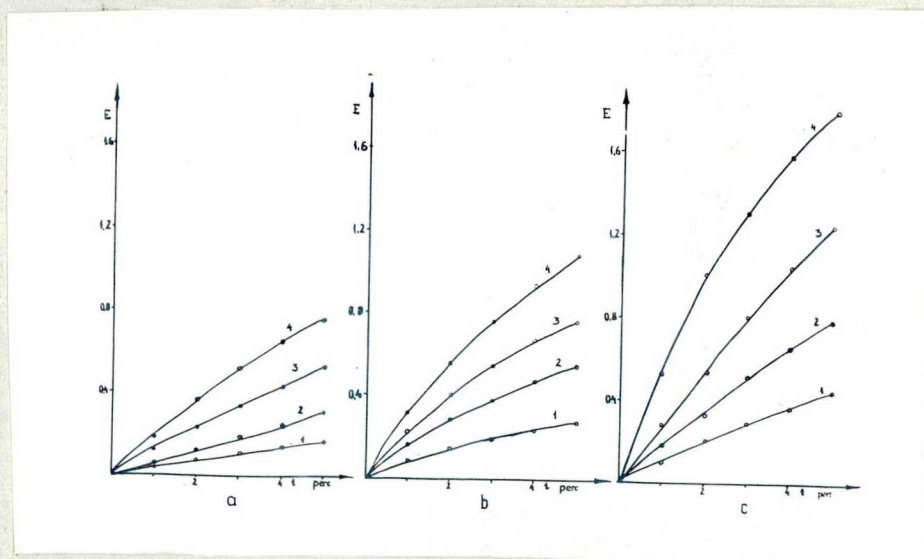
A reakciót a keletkezett J_2 koncentrációjának spektrofotometriás meghatározásával követtem. A megfelelő oldatot egy 100 ml-s főzőpohárban állítottam össze, s a reakciót a jodid oldat hozzáadásával indítottam meg. Intenzív összerázás

^{*)} A katalizált reakció sebessége szempontjából teljesen közömbös, hogy a vasat $Fe(II)$ vagy $Fe(III)$ alakban visszük-e be a rendszerbe.

után az oldat egy részét gyorsan betöltöttem egy 1 cm-es kúvettába, s az oldat extinkcióját Pulfrich fotométerrel percenként meghatároztam. A méréseket S-57 szűrő alkalmazásával végeztem. Az ennek megfelelő hullámhosszon a vas(III)-EDTA komplex nem abszorbeál, s így a mért extinkció arányos a J_2 koncentrációjával. A méréseket termosztátatlanul végeztem előzőleg $21,5^\circ\text{C}$ -ra beállított oldatok felhasználásával.

Először három különböző jodid koncentráció mellett megvizsgáltam a vas koncentráció hatását a reakció sebességére. Mivel a vasat ferri alakban vittem be, a reakció megindulásakor pillanatszerűen a rendszerben fennálló redox egyensúlynak megfelelő mennyiségű jód válik ki. Ezt úgy vettem figyelembe, hogy a mérési pontok alapján a kinetikus görbét 0 időpillanatra extrapoláltam, az így kapott tengelymetszetet - mely a pillanatszerűen kivált jód extinkcióját jelenti - az összes mérési pontoknál korrekcióba vettem.

Az így nyert kinetikus görbéket, melyek most már az origóba futnak a 16. ábrán ábrázoltam.



16. ábra.

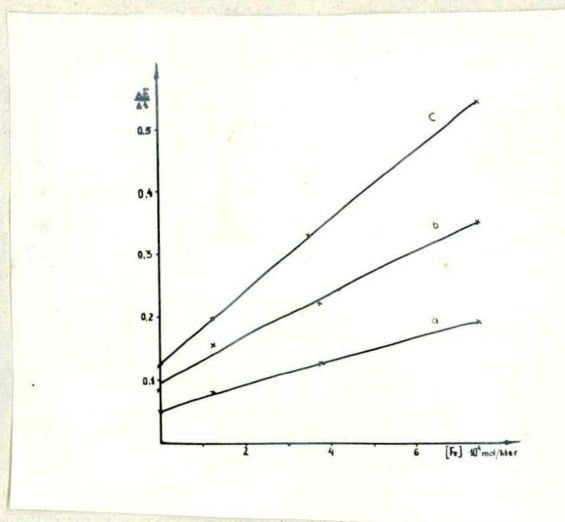
A perszulfát-jodid reakció vas katalizise.

$$C_{K_2S_2O_8} = 10^{-2} \text{ mol/l}; C_{KJ} = \text{a) } 3 \cdot 10^{-2}; \text{ b) } 5 \cdot 10^{-2}; \text{ c) } 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$C_{FeNH_4(SO_4)_2} = \text{1) } 0; \text{ 2) } 1,25 \cdot 10^{-4}; \text{ 3) } 3,25 \cdot 10^{-4}; \text{ 4) } 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

$$C_{HNO_3} = 0,709 \text{ mol/l.}$$

A 16. ábrán feltüntetett görbék grafikus differenciálásával meghatároztam a reakciók kezdeti sebességét. Az ezek alapján megszerkesztett kalibrációs görbéket a 17. ábrán tüntettem fel. A kezdeti sebességet, mint az első percben keletkezett jód extinkciójának grafikusan meghatározott értékét vettem figyelembe. (Az extinkció szigorúan arányos a jód, ill. az elreagált jodid koncentrációjával.)



17. ábra.

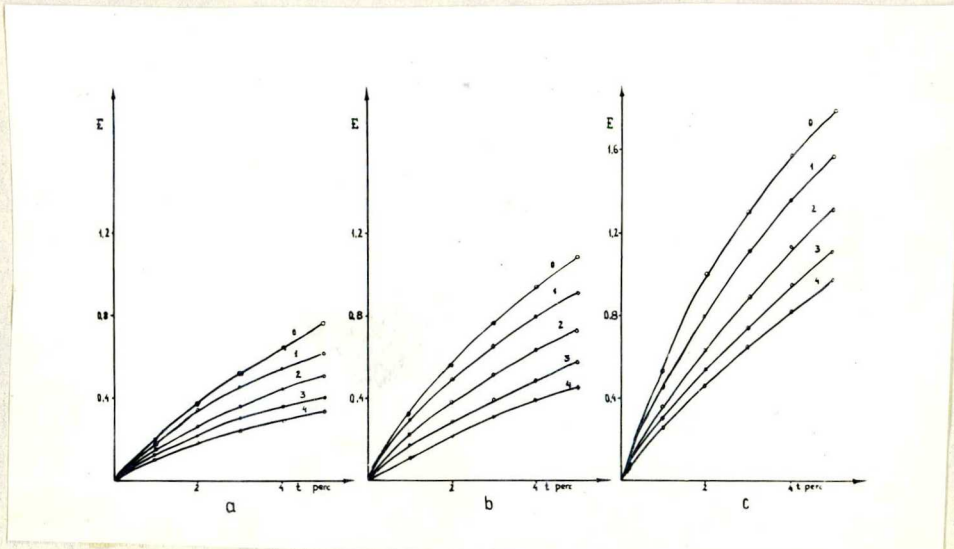
Kalibrációs görbék.

(A perszulfát-jodid reakció kezdeti sebessége, mint a vaskoncentráció függvénye.)

Az ábra adatait a 16. ábránál adtam meg.

A továbbiakban az alkalmazott maximális vaskoncentráció mellett ($7,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) a fent leírttal azonos körülmények között megvizsgáltam az EDTA koncentráció hatását a reakció sebességére.

A három különböző jodid-koncentráció mellett végzett vizsgálatok eredményét a 18. ábrán tüntettem fel.



18. ábra.

Az EDTA hatása a katalizált reakció sebességére.

$C_{K_2S_2O_8} = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $C_{KJ} = \text{a) } 3 \cdot 10^{-2}$; b) $5 \cdot 10^{-2}$; c) 10^{-1} mol/l .

$C_{FeNH_4(SO_4)_2} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. $C_{HNO_3} = 0,709 \text{ mol/l}$.

$C_{EDTA} = \text{0) } 0$; 1) $2 \cdot 10^{-3}$; 2) $5 \cdot 10^{-3}$; 3) $7,5 \cdot 10^{-3}$; 4) 10^{-2} mol/l .

Az ábrából látható, hogy a reakció kezdeti sebessége monoton csökken az EDTA koncentráció növelésével, tehát az összes mérések alkalmasak a szabad vas koncentrációjának 17. ábra alapján való meghatározására. Az aktuális szabad vas koncentráció és a totális koncentrációk ismeretében a vas(III)EDTA komplex stabilitási állandója a (18) egyenlet alapján meghatározható.

A négyszeresen ionizált EDTA móltörtje az adott aciditásnál (hidrogénionaktivitás = 0,508) a (19) egyenlet alapján

VI. táblázat.

$$C_{K_2S_2O_8} = 10^{-2} \text{ mol/l}; C_{FeNH_4(SO_4)_2} = 7,5 \cdot 10^{-4}; (H^+) = 0,508; C_{KJ} = \text{a) } 3 \cdot 10^{-2}; \text{b) } 5 \cdot 10^{-2} \\ \text{c) } 10^{-1} \text{ mol/l.}$$

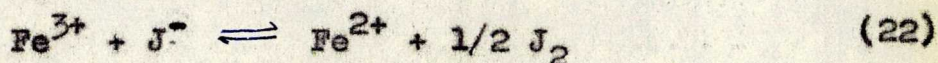
		$C_{EDTA} \cdot 10^3$ mol/l	$\frac{V_o}{\Delta E / \Delta t}$	$[Fe] \cdot 10^4$ mol/l	$[EDTA^{4-}] \cdot 10^{25}$ mol/l	$K \cdot 10^{-24}$
a)	1	2,0	0,14	4,63	1,90	3,27
	2	5,0	0,11	2,88	5,04	3,19
	3	7,5	0,09	2,19	7,74	3,14
	4	10,0	0,08	1,75	10,46	3,14
					Középérték:	3,18
b)	1	2,0	0,41	6,50	2,11	0,75
	2	5,0	0,30	3,75	5,13	1,95
	3	7,5	0,21	1,80	7,69	4,12
	4	10,0	0,14	0,75	10,35	8,68 ^{*)}
					Középérték:	1,86
c)	1	2,0	0,50	6,75	2,14	0,52
	2	5,0	0,45	5,87	5,37	0,52
	3	7,5	0,39	4,75	8,02	0,72
	4	10,0	0,36	4,25	10,74	0,71
					Középérték:	0,62

*) Ezt mint kiugró értéket középértékelésnél nem vettem figyelembe.

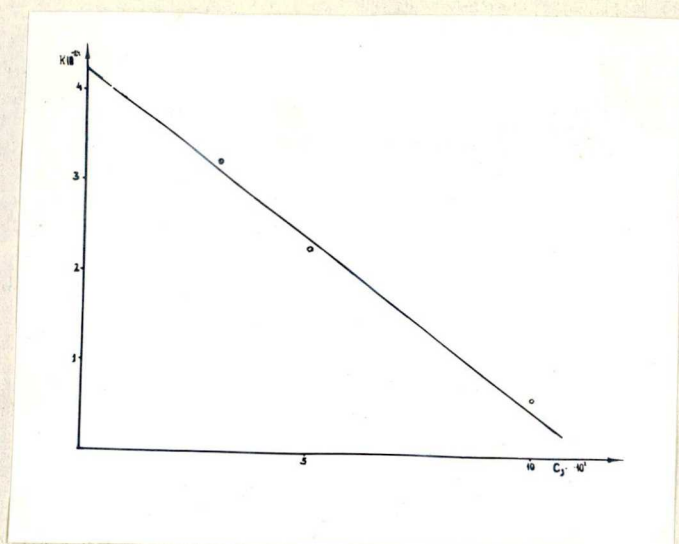
$\alpha_E = 1,11 \cdot 10^{-22}$. A stabilitási állandóra vonatkozó számítások eredményeit a VI. táblázaton tüntettem fel.

A táblázat adataiból látható, hogy a katalitikus aktivitás alapján számított stabilitási állandó valóban jó közelítésben független az EDTA koncentrációjától, viszont a konstans értéke csökken a növekvő jodid koncentrációval. Ez utóbbi jelenség a következőképpen értelmezhető.

A $\text{Fe(III)} + \text{EDTA} \rightleftharpoons \text{Fe(III)EDTA}$ komplexképződési egyensúly mellett a rendszerben még a következő egyensúly is létezik.



A jodid koncentráció növelésével ezt az egyensúlyt a felső nyíl irányában toljuk el, s ezzel befolyásoljuk a komplexképződési egyensúlyt is. Mivel a katalitikus aktivitás mérése alapján a ferro és ferri vas összegét határozzuk meg, nagyobb jodid koncentrációknál, mikor az egyensúly a ferro irányába tolódik el, egyre nagyobb hibát követünk el, ha ezt a mennyiséget egyenlőnek vesszük a ferri vas koncentrációjával, ami a stabilitási állandó számításának alapját képezi. A stabilitási állandó meghatározása szempontjából ideális esetet az igen kis jodidkoncentráció vizsgálata jelentené, itt azonban a kinetikai mérések nem vitelezhetők ki. A meglévő adatok alapján azonban a stabilitási "állandó" értékét 0 jodidkoncentrációra extrapolálhatjuk, feltételezve, hogy első közelítésben lineáris összefüggés van a stabilitási "állandó" és a jodid koncentrációja között. Az extrapolálást a 19. ábrán végeztem el.



19. ábra.

A 0 jodid koncentrációra extrapolált stabilitási állandó meghatározása.

Az extrapolálással nyert érték $4,3 \cdot 10^{24}$. Ennek az értéknek egyezése kielégítő az adott hidrogénion aktivitásra spektrofotometriásan meghatározott látszólagos stabilitási állandó értékkel ($2,2 \cdot 10^{25}$)¹². Az eltérés iránya megfelel annak, hogy az oldat ionerőssége jelentősen nagyobb mint a spektrofotometriás kísérleteknél, s ebben az esetben feltétlenül számolni kell ferriperszulfáto komplexek exisztenciájával is.

Konstans jodid koncentráció mellett megvizsgáltam a perszulfát koncentráció hatását a stabilitási állandóra. Azt találtam, hogy a stabilitási állandó független a perszulfát koncentrációtól, mivel a rendszer redoxpotenciálját, s így a ferro-ferri arányt a $J^- - J_2$ határozza meg. S erre a perszulfát-nak hatása nincsen.



III. Az oxigénhordozó komplexek vizsgálata.

Az autoxidációs folyamatok fémion vagy komplex katalizise háromféle uton következhet be:

1. Az autoxidálandó molekula belép a komplex koordinációs szférájába; ezáltal elektronrendszere fellazul és így autoxidálissá válik.

2. Hasonló uton a komplex az O_2 molekulát aktiválja.

3. Új reakcióutak alakulnak ki. (Változó vegyértékű fémek katalizise.)

Az oxigén molekula aktiválásának tanulmányozására kitűnő modellként szolgálhatnak az u.n. oxigénhordozó komplexek. Ezek a Co(II)-aminosav ill. peptid komplexek - mint ismeretes - képesek molekuláris oxigént megkötni. Ez a megkötés a reakció első fázisában reverzibilis, tehát az O_2 parciális nyomásának csökkentésére a komplex az oxigént leadja. A beépülés reverzibilis voltából következik, hogy a komplexben is O_2 molekulával kell számolni (tehát oxigeno nem pedig peroxo komplex alakul ki). Másrészt viszont a komplex kötés révén az O_2 molekula elektronrendszere többé-kevésbé fel van lazulva. Így várható, hogy ezek a komplexek az autoxidációs folyamatok katalizátoraiul szolgálhatnak. Mivel az oxigénhordozó komplexekkel foglalkozó irodalomban ez a probléma mindeddig nem merült fel, vizsgálataim főcélját az említett katalitikus sajátságok vizsgálata képezte.

A vizsgálatok céljára a legjobb modellnek a Co(II)-glicilglicin komplex látszott, mert ennél a rendszerenél kell legkevésbé számolni zavaró mellékreakciókkal. Ezt a komplexet

TANFORD és munkatársai részletesen vizsgálták¹⁵. Megállapították, hogy a reverzibilis oxigénfelvétel terméke - az oxigénhordozó komplex - barna színű, és koncentrációjának változása jól követhető fényelnyelésének 350 mμ-nál történő mérésével.

A reverzibilis folyamatot egy irreverzibilis követi, melynek során a barna színű közti termék vörös színű komplexszé alakul. Ennek a komplexnek abszorpció maximuma 520 mμ-nál van. Ennél a hullámhossznál azonban a barna termék is kb. azonos mértékű fényelnyelést mutat. Mivel 350 mμ-nál a barna termék abszorpciója teljesen szelektív, a két hullámhosszon egyidejűleg végzett spektrofotometriás vizsgálat alkalmas a rendszer kinetikai vizsgálatára.

TANFORD és munkatársai megállapították, magas pH-n (10-11) az oxigénhordozó barna komplex közel pillanatszerűen keletkezik. A pH csökkenésével a képződés sebessége jól mérhetővé válik. A magas pH-n a barna termék csak igen csekély sebességgel alakul át a vörös végtermékké. A pH csökkenésével az átalakulás sebessége olyannyira megnő, hogy pH 7-8 körül látszólag már közvetlenül a vörös végtermék keletkezik.

A rendszerben tehát két komplexszel kell egymás mellett számolni. Az oxigénhordozó komplexben a kobalt vegyértékállapota nyilvánvalóan 2, az irreverzibilis oxidáció termékére vonatkozóan azonban az irodalomban ellentmondó véleményeket találunk. A régebbi szerzők szerint a kobalt ebben a komplexben is két vegyértékű¹⁶. TANFORD nem foglal állást ebben a kérdésben. BECK¹⁷ kimutatta, hogy az irreverzibilis oxidáció termékének spektruma azonos a $\text{Co}(\text{OH})_3$ -ból glicilglicinnel előállított $\text{Co}(\text{III})$ -glicilglicin komplex spektrumával, tehát a vég-

termék azonos a Co(III)-glicilglicin komplexszel.

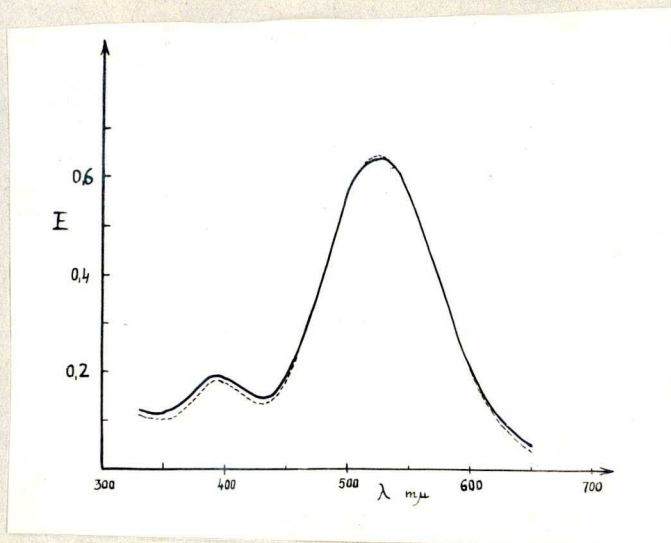
A komplex részletesebb tanulmányozása során szükséges volt hogy a komplexet szilárd alakban is előállítsam. A GILBERT és munkatársai¹⁶ által leírt módszer, mellyel a Co(II)-glgl komplex irreverzibilis oxidációjának termékét izolálták, hosszadalmas és rendkívül rossz termeléssel szolgáltatja a Co(III)-glgl komplexet. Gyors, egyszerű és igen jó termeléssel dolgozó módszert sikerült kidolgozni a komplex előállítására Co(III)-hexammin kloridból és glicilglicinből aktiv szén katalizátor¹⁸ alkalmazásával.

6 gr glicilglicint és 5,5 gr $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ -t kb. 50 ml desztillált vízben feloldottam, és 1,5 gr aktiv szén jelenlétében 1-2 percig forraltam. A forró oldatot redős szűrőn gyorsan megsűrtem, s a szűrletet 300 ml alkoholba öntöttem. Az elegyet 0°C-ra hűtöttem, s a kivált lilás kristályokat néhány óra múlva üvegszűrőre szűrtem, és hideg alkohollal mostam, majd 70°C-on szárítottam. A termelés kb. 95 %.

Azonos körülmények közt, de az alkoholos oldatot sósavval erősen megsavanyítva vöröses-rózsaszín porhoz jutottam lényegesen rosszabb kitermeléssel. (30 %)

Az így nyert komplexek hig vizes oldatainak spektrumai teljesen azonosak és megegyeznek az irreverzibilis oxidáció végtermékének spektrumával.

A spektrumok azonossága egyrészt újabb bizonyítékot szolgáltat a Co(III)-glgl komplex és a Co(II)-glgl komplex irreverzibilis oxidációja termékének azonosságára, másrészt pedig mutatja azt, hogy a semleges, ill. savas oldatból kikristályosított termék közt lényegbevágó különbség nincsen.

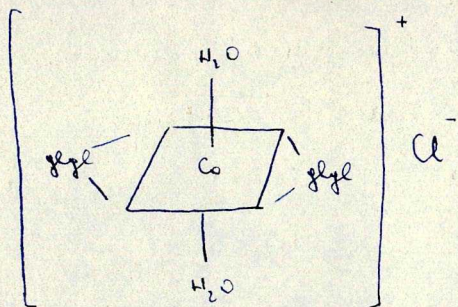


20. ábra.

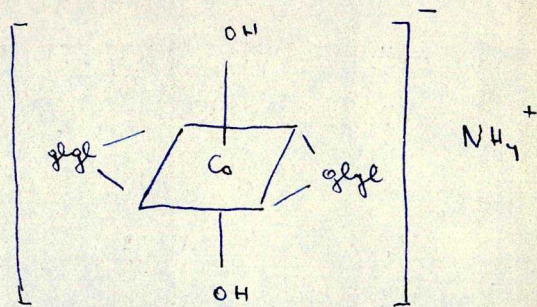
Co(III)-glg komplex spektruma.

———— (0,066 %-s vizes oldat)
 ----- irreverzibilis oxidáció terméke

A két komplex valószínű szerkezete:



Savas oldatból kristályosított termék.



Semleges oldatból kristályosított termék.

A fentiek értelmében a semleges oldatból kristályosított komplexnek anionoid karakterűnek kell lennie. Ezt papirelektroforetikus vizsgálatokkal sikerült is igazolni. Mint azt kvalitatíve kimutattam, a semleges oldatból izolált komplex ammóniumsó. Híg vizes oldatban az akvokomplex hidroxokomplexszé alakul át, ezért azonos a két oldat spektruma.

A szerkezeti problémának végleges eldöntése csak a bevett oxigénmeghatározás után lesz lehetséges. Az irreverzibilis oxidáció végterméke finomszerkezetének ismeretére a kinetikai vizsgálatok során nincs is szükség, a Co vegyértékállapotának problémáját, mely a kinetikai eredmények értelmezésénél is nagy jelentőséggel bír, az ismertetett irodalmi és kísérleti anyag ismeretében eldöntöttnek tekinthetjük.

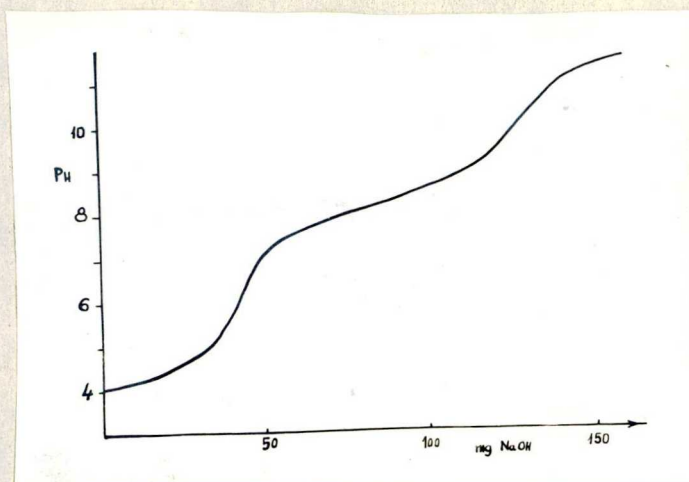
3. Kinetikai vizsgálatok.

Az aszkorbinsav autoxidációjának katalizise. Mint már említettem, vizsgálataim főcélja az oxigénhordozó komplexek katalitikus sajátságainak vizsgálata volt. Oxidálandó modellvegyületként aszkorbinsavat használtam. Az autoxidációs reakciót az elnyelt oxigén térfogatának Csürös féle készülékben¹⁹ való meghatározásával követtem. A pH mérésére EMG elektronikus műszer alkalmaztam üveg és telített kalomel elektródok felhasználásával. A felhasznált anyagok a glicilglicin (Fluka puriss) kivételével p.a. készítmények voltak.

Gázvolumetriás kísérleteim során a koncentrációviszonyok a következők voltak:

$$\begin{aligned}C_{\text{Co(NO}_3)_2} &= 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\C_{\text{glicilglicin}} &= 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\C_{\text{aszkorbinsav}} &= 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\&\text{térfogat } 25 \text{ ml.}\end{aligned}$$

Felvettem a fenti reakcióelegy titrálási görbéjét.



21. ábra.

A gázvolumetriás kísérletek reakció-elegyének titrálási görbéje.

A 21. ábrából látható, hogy pH 7,5 és 9 közt a rendszer pufferkapacitása az alkalmazott glicilglicin felesleg miatt nagy, s ezért ebben a tartományban külön puffer alkalmazása nélkül is lehet dolgozni. A továbbiak során a titrálási görge segítségével állapítottam meg az egyes pH-k eléréséhez szükséges 0,5 n NaOH mennyiségét.

A gázvolumetriás kísérleteket oly módon hajtottam végre, hogy a reakciótérbe bevittem a glicilglicint, a kívánt pH eléréséhez szükséges térfogatu 0,5 n NaOH oldatot, valamint a megfelelő mennyiségű vizet, az oldalcsőbe pedig a kobaltnitrát-aszkorbinsav elegyet. Ezután a készüléket oxigénnel töltöttem, majd az oldalcső csapjának kinyitásával megindítottam a reakciót. Az elegyet mágneses keverő alkalmazásával intenzíven kevertem.

Gázvolumetriás kísérleteim szerint a kezdeti feltevés helyesnek bizonyult: a Co(II)-glgl-O_2 komplex valóban hatásos katalizátora az aszkorbinsav autoxidációjának.

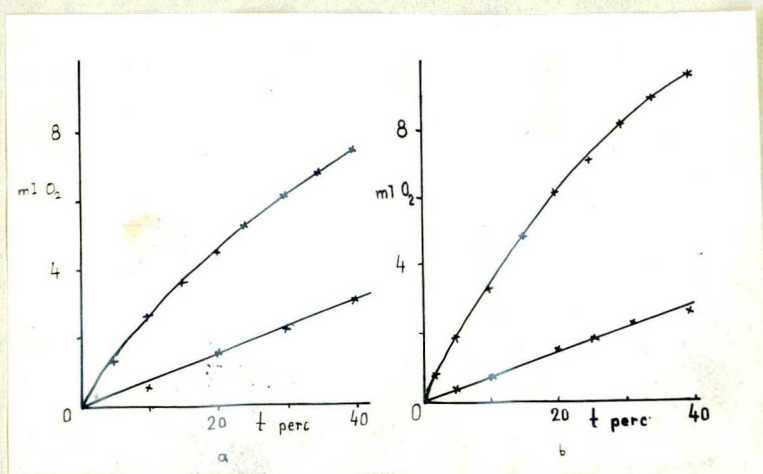
Mindenekelőtt megállapítottam a következőket: A pH-tól

függő sebességgel a reakcióelegy aszkorbinsav távollétében is felvesz mintegy 1 ml O_2 -t, ami megfelel az oxigénhordozó komplex összetételére vonatkozó irodalmi adatoknak. ($Co : O_2 = 2:1$)^{15,16}.

Azonos körülmények (pH, Co koncentráció) mellett, de glicilglicin helyett foszfát pufferben azonos mennyiségű aszkorbinsav csak kb. 10 %-át veszi fel a glicilglicin jelenlétében ugyanannyi idő alatt felvett oxigén mennyiségének.

Az irodalmi adatok szerint, melyet az én kísérleteim is megerősítenek a $Co(II)$ ionnak pH 7,5 alatt egyáltalán nincsen katalitikus hatása az aszkorbinsav autoxidációjára; a magasabb pH-kon már jelentkező hatás sem jött számításba az én kísérleteimnél, mivel a nagy feleslegben alkalmazott glicilglicin jelenlétében a komplex disszociációjából származó $Co(II)$ koncentrációja elenyészően csekély.

A fent leírt módon végzett két kísérlet eredményét a 22. ábrán tüntettem fel.



22. ábra.

Aszkorbinsav autoxidációja glicilglicin pufferben $Co(II)$ jelenlétében és távollétében.

Aszkorbinsav = $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l; glicilglicin = $8 \cdot 10^{-2}$ mol/l;

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ térfogat: 25 ml.

pH = a) 7,5; b) 9,0.

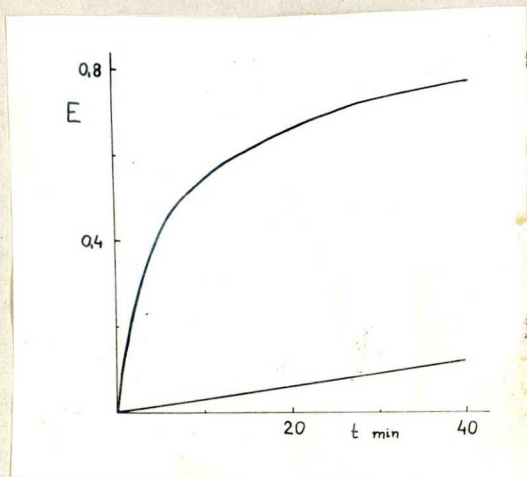
Látható, hogy a pH emelésével a katalitikus reakció sebessége nő, továbbá az, hogy a katalizálatlan reakció sebessége egyezésben az irodalmi adatokkal adott intervallumban független a pH-tól²⁰. A katalizálatlan reakció sebessége számottevő, sőt bizonyos reakcióidő után a katalizált és a katalizálatlan reakció sebessége egyenlővé válik: a katalizált reakció leáll. Ennek a jelenségnek kézenfekvő magyarázata az, hogy a reakciót csak a barna oxigénhordozó intermedier katalizálja, ez a reakció során lassan átalakul az inaktív vörös színű $\text{Co}(\text{III})$ -glicilglicin komplexbe, s így a katalizátor elfogyása miatt a katalitikus reakció leáll. Hogy a katalizált reakció lelassulása ill. leállása párhuzamosan fut az oldat színének barnából vörösbe való átalakulásával, azt a szabad szemmel jól lehet látni, a későbbi spektrofotometriás mérések ezt a megfigyelést pontosan alátámasztották.

A végtermék $\text{Co}(\text{III})$ -glicilglicin komplex inaktivitását igazolja az is, hogy ha a fent megadott koncentrációviszonyok mellett pH 8,5-nél 20 percig oxigénezett oldatba (az oldat ekkor vörös színű) vittem be az aszkorbinsavat (pH = 7,5) nem észleltem katalitikus reakciót.

A $\text{Co}(\text{II})$ -glicilglicin komplex oxigéneződésének katalizálása. Már a gázvolumetriás kísérletek során észleltem, hogy az oldat színváltozásának sebessége az oxigéneződési reakció közben igen nagy mértékben függ az aszkorbinsav jelenlététől vagy távollététől. Aszkorbinsav jelenlétében igen nagy mértékben

megnő a barna termék képződésének sebessége, viszont az aszkorbinsav stabilizálja azt: csökkenti a vörös végtermékbe való átalakulás sebességét.

A jelenség részletesebb tanulmányozása céljából spektrofotometriás kísérleteket végeztem. A méréseket részben Pulfrich részben Beckman B spektrofotométerrel végeztem.



23. ábra.

A fényelnyelés változása Co(II)-glicilglicin komplex oxigénezésekor aszkorbinsav jelenlétében és távollétében.

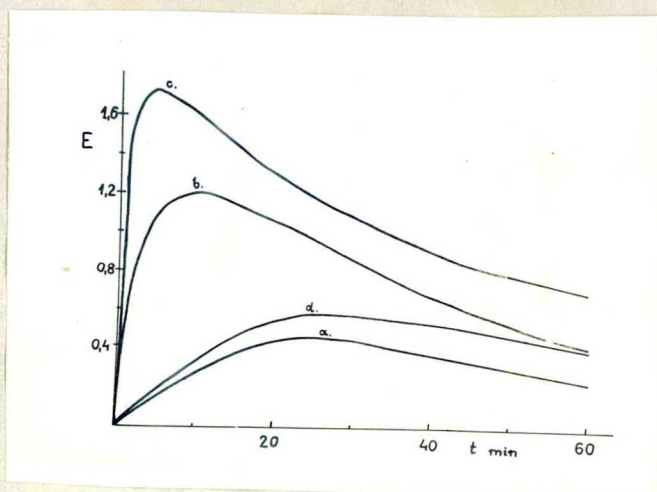
$c_{Co} = 10^{-3}$ mol/l; $c_{AS} = 10^{-2}$ mol/l; pH = 8,0;
rétegvastagság 3,5 cm; szűrő S 52.

Mint az a 23. ábrán látható, aszkorbinsav jelenlétében valóban igen nagy mértékben megnő a Co(II)-glicilglicin komplex oxigéneződésének sebessége. (Az adott hullámhossznál a barna és a vörös termék fényelnyelése közel azonos, tehát a mérés csak az oxigéneződés sebességének változását mutatja.)

Mivel a barna termék a közeli ultraibolyában szelektíven abszorbeál, a további méréseket Beckman B spektrofotométerrel végeztem 350 mμ-nál. Ezeket a kísérleteket olymódon hajtottam

vége, hogy a reakcióelegyet (10 ml) egy 5 cm hosszú kuvettába vittem. A reakciót a Co(II) oldat hozzáadásával indítottam meg. A reakció során a kuvettán intenzív áramban oxigént buborékolttattam keresztül.

A 24. és 25. ábrán tüntettem fel a pH és az aszkorbinsav-koncentráció hatását a barna termék koncentrációjának időbeli változására.



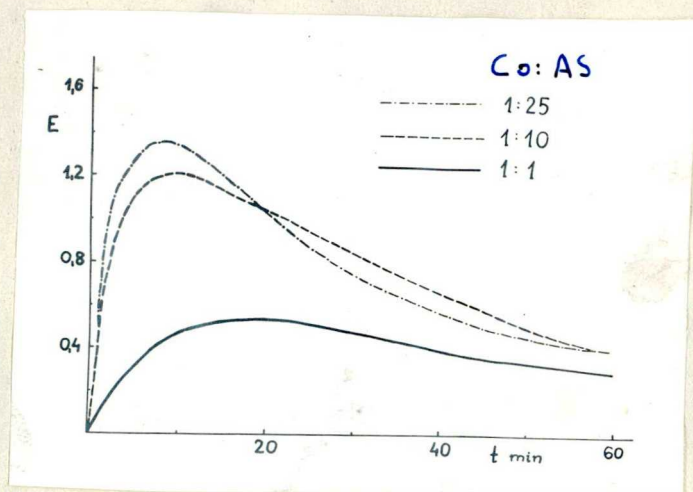
24. ábra.

A pH hatása a közttitermék képződésére.

$c_{Co} = 10^{-3} \text{ mol/l}$; $c_{AS} = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $c_{glgl} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$;
rétegvastagság: 5 cm; pH = a) 6,9; b) 7,5; c) 8,1;
d) 7,5 (itt az oldat előzőleg eloxidált aszkorbinsavat is tartalmaz 10^{-2} mol/l koncentrációban).

Az ábrákból látható, hogy a barna komplex mint közti termék koncentrációja a vizsgált összes körülmények közt maximumgörbe szerint változik az időben. Bár a barna termék idővel teljesen átalakul a Co(III)-glgl komplexbe, az oldat extinkciója mégsem csökken 0,4-0,5 alá, pedig a végtermék

Co(III)-glg komplex extinkciója adott körülmények közt csak kb. 0,2. Ez azzal magyarázható, hogy az aszkorbinsav oxidációs termékei ill. azoknak a Co(III)-mal alkotott komplexei is abszorbeálnak adott hullámhosszon.



25. ábra.

Az aszkorbinsav-koncentráció hatása a közti-termék képződésére.

$c_{Co} = 10^{-3} \text{ mol/l}$; $c_{glg} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; pH = 7,5;
rétegvastagság: 5 cm;

Az aszkorbinsav-koncentráció növelésével az oxigéneződés sebessége és mértéke először nő, majd határértéket ér el. A pH növelésével a barna termék képződésének sebessége és maximális koncentrációjának értéke monoton nő. Szembetűnő, hogy még 7-s pH-n, is számottevő koncentrációban hosszabb ideig exisztál a barna komplex, pedig ezen a pH-n TANFORD és munkatársai szerint (egyezésben az én vizsgálataimmal) a barna terméknek vörösbe való átalakulása már igen nagy sebességgel játszódik le. Ez a jelenség egyezésben a spektrofotometriás észlelésekkel azt bizonyítja, hogy az aszkorbinsav vagy annak oxidációs termékei bekötődnek a komplexbe, s ezáltal stabili-

zálják azt. Az oxidációs termékeknek a komplexbe való beépülése autoinhibíciós hatást von maga után: az aszkorbinsav oxidációs termékei inhibiálják a barna termék képződését. Ez a jelenség jól látható a 24. ábra d) görbéjén. Ennél a kísérletnél a b) görbénél leírt reakcióelegyhez még a friss aszkorbinsavval ekvivalens mennyiségű eloxidált aszkorbinsavat is vittem a rendszerbe (pH 7,5). Látható, hogy a barna termék képződésének sebessége, és maximális koncentrációja messze alatta marad az eloxidált aszkorbinsav távollétében végzett próbáénak.

A görbéből látható, hogy az oxigénhordozó komplex koncentrációja általában kb. 30-50 perces reakció után válik elhanyagolhatóan csekéllyé. Ez igen jó összhangban van azzal, hogy a gázvolumetriás kísérletek tanúsága szerint ennyi idő alatt áll le a katalitikus reakció.

Az aszkorbinsav autoxidációja ill. a Co(II)-glicilglicin komplex oxigéneződése és oxidációja önmagukban is bonyolult folyamatok. A két rendszer együttes vizsgálatából nyert adatok kvantitatív értékelése nem lehetséges, hiszen mindezen felül az előzőek során említett autoinhibíciós hatást sem lehet kvantitatíven figyelembevenni. Annyit azonban a kísérleti anyag birtokában meg lehet állapítani, hogy a Co(II)-glicilglicin-aszkorbinsav-oxigén rendszerben kölcsönös katalizissal kell számolni: az oxigénhordozó komplex katalizálja az aszkorbinsav autoxidációját, az aszkorbinsav viszont katalizálja a Co(II)-glicilglicin komplex oxigéneződését. Ennek az érdekes jelenségnek kézenfekvő magyarázatát a következőkben lehet megadni. Az aszkorbinsav a molekuláris oxigénnel egy

labilis adduktot képez, melynek laza kötése az O_2 molekula elektronrendszerének bizonyos fokú fellazulását, s ezáltal az oxigén molekula kismértékű aktiválását jelenti. Ez a kismértékű aktiválás azonban elégséges ahhoz, hogy ez az addukt sokkal nagyobb sebességgel oxigénezzze a $Co(II)$ -glicilglicin komplexet mint a molekuláris oxigén. Az így kialakult oxigénhordozó komplexben az oxigénmolekula aktiválása már sokkal nagyobb, s így ez a komplex nagy sebességgel képes oxidálni az aszkorbinsavat. Tehát a kölcsönös katalízis oka az oxigénmolekula lépcsőzetes aktiválása.

I r o d a l o m.

- 1.) Wang, J.H.: J.Am.Chem.Soc. 77, 4715 (1955).
- 2.) Jarnagin, D., Wang, J.H.: J.Am.Chem.Soc. 80, 5795(1958).
- 3.) Jonassen, H.B., Meibohm, A.W.: J.Phys.Chem. 55, 726 (1950).
- 4.) Erdey L., Inczédy J.: MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 5, 513 (1955).
- 5.) Jonassen és munkatársai: J.Am.Chem.Soc. 72, 2430 (1950).
- 6.) Schwarzenbach, G., Heller, J.: Helv.Chim.Acta 34, 576 (1951).
- 7.) Schwarzenbach, G., Ackermann, H.: Helv.Chim.Acta 30, 1798 (1947).
- 8.) Ringbom A. és munkatársai: Anal.Chim.Acta 16, 541 (1957).
- 9.) Lange, N.A.: Handbook of Chemistry 7, kiadás, 1276.
- 10.) Seel, F.: Grundlagen der Analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen (1955) 326. lap.
- 11.) Bertalan, F.: Magyar Kémiai Folyóirat 23, 217 (1918).
- 12.) Beck, M.T., Görög S.: MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. sajtó alatt
- 13.) Conway, B.E.: Electrochemical Data (Elsevier, Amsterdam, 1952) 75. old.
- 14.) Galiba I., Csányi L. és Szabó Z.: Magyar Kémiai Folyóirat 52, 265 (1956).
- 15.) Tanford, C. és munkatársai: J.Am.Chem.Soc. 76, 5325 (1954).
- 16.) Gilbert, J.B., Otey, N.C. Price, V.E.: J.Biol.Chem. 190, 377 (1951).
- 17.) Beck, M.T.: Naturwissenschaften 45, 162 (1958).
- 18.) Beck, M.T., Bárdi I.: Acta Phys.et Chem.Szeged, sajtó alatt.
- 19.) Csűrös Z., Czech K., Pfliegel T.: MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 1, 41 (1952).
- 20.) Csűrös Z., Petró J.: MTA Kém.Tud.Oszt. Közl. 6, 135 (1955).

Disszertációmban a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében 1956 és 1959. közt végzett kutatómunkám eredményeit foglaltam össze.

Köszönetemet fejezem ki az intézet igazgatójának, Dr. Szabó Zoltán akadémiai lev. tagnak aki intézetében lehetővé tette számomra e munka elvégzését, s számos értékes diszkusszióval segítette elő munkám sikerét. Köszönetet mondok továbbá Beck Mihály kandidátusnak aki e témákra figyelmemet felhívta, s állandó hasznos utmutatásaival segítette azok kidolgozását, továbbá Mészáros Pál III. éves vegyészhallgatónak a mérések egy részében való közreműködéséért.

