

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

MENNYIRE STABIL A Cr(III) LÚGOS KÖZEGBEN?

Bajnóczi Éva¹, Dr. Peintler Gábor², Dr. Sipos Pál¹, Dr. Pálinkó István³

1. Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
6720, Szeged, Dóm tér 7.

2. Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
6720, Szeged, Rerrich Béla tér 1.

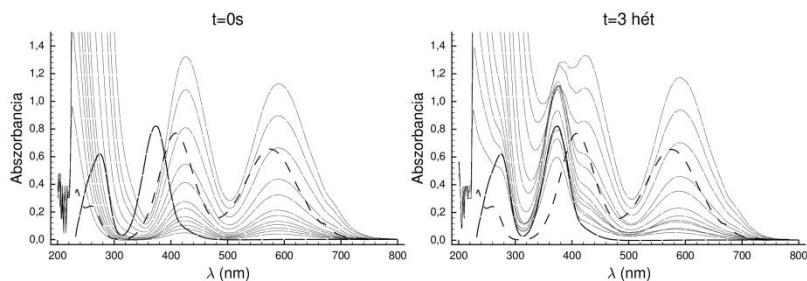
3. Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémia Tanszék
6720, Szeged, Dóm tér 8.

Közismert és általánosan elfogadott tény, hogy a króm legstabilabb oxidációs állapota a +3-as.¹ Egy, a közelmúltban megjelent publikáció² ezt cáfolni látszik. Ebben az ausztrál kutatók tömény, 6 M nátrium-hidroxid oldatban vizsgálták a króm(III)-oxid oldhatóságát, és azt tapasztalták, hogy az oldat fázisban csak és kizárólag króm(VI)-ionok voltak kimutathatóak 75 nap után, mM-os nagyságrendben. A vizsgálatokat nitrogén atmoszférában, sötétben végezték. Oldhatósági méréseik eredményét UV-látható spektrofotometriával is igazolták. Bár a króm(III)-ionok egyensúlyi kémiájával széles körben foglalkoztak, ez idáig ilyen jellegű reakciót az irodalomban nem írtak le.³

Csoportunkban a króm(III)-ionok tömény lúgos oldataikban létező egyensúlyi részecskéket szerettük volna vizsgálni, így szükségessé vált a fenti mellék reakció kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata. Célunk volt, hogy feltérképezzük, milyen lúg és kiindulási króm(III) koncentráció tartományban megy végbe az oxidáció, illetve, hogy milyen szerepe van az oxigénnek a reakcióban.

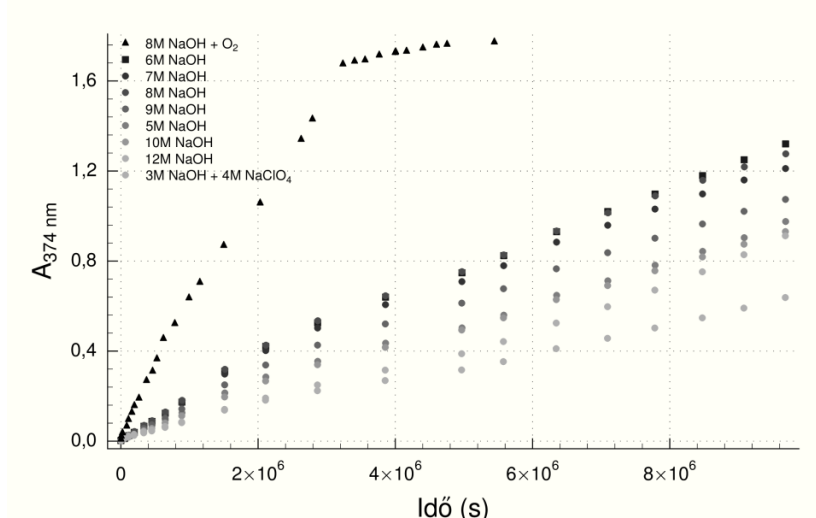
Előkísérletek alapján elsőként egy olyan oldatsorozatot (I. sorozat) vizsgáltunk, ahol a nátrium-hidroxid koncentráció 8 M volt, a kiindulási króm(III)-perklorát koncentrációt pedig $2 \cdot 10^{-3}$ M és $5 \cdot 10^{-2}$ M között változtattuk. Mint az az 1. ábrán is jól látható, az összeöntés pillanatában csak a króm(III) lúgos spektruma figyelhető meg, míg 3 héttel később már egyértelműen kivehető a CrO_4^{2-} – ra jellemző elnyelési sáv megjelenése 374 nm-nél. Az oldatainkat jól záródó polipropilén csövekben tároltuk, és ügyeltünk arra, hogy csak a mintavétel rövid idejére érintkezzenek levegővel.

1. ábra 8 M NaOH-ban $2 \cdot 10^{-3}$ M és $5 \cdot 10^{-2}$ M közötti kiindulási Cr(III) koncentrációjú oldatok UV-látható spektruma az összeöntés pillanatában, ill. 3 héttel később. (Normál vonallal az egyes oldatok, vastag vonallal a lúgos CrO_4^{2-} , szaggatott vonallal pedig a $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ enyhén savas törzsoldat spektruma látható.)



A lúgkoncentráció hatását is vizsgálva, 5 M és 12 M között változtattuk a NaOH koncentrációt $4 \cdot 10^{-4}$ M kiindulási króm(III) koncentráció mellett (II. sorozat). Ennek eredményeképpen azt kaptuk, hogy a reakció sebessége a lúg koncentrációjával kismértékben, maximum görbe szerint változik, 7–8 M NaOH koncentrációnál a leggyorsabb. Annak eldöntésére, hogy ez a változás valóban a hidroxid-ion koncentráció változásának köszönhető-e, vagy pedig az ionerősség változása okozza, egy olyan oldat spektrumának a változását is figyelemmel követtük, amely 3 M NaOH mellett 4 M NaClO₄-ot is tartalmazott. Ebben az oldatban a reakció jóval lassabb, mint a megfelelő 7 M NaOH-t tartalmazó oldatban, így feltehetőleg nem csak az ionerősség változása okozza a reakciósebesség maximum görbe szerinti változását. A vizsgált oldatok kinetikai görbéi a 2. ábrán láthatóak.

2. ábra A II. sorozat ($4 \cdot 10^{-4}$ M kiindulási Cr(III) koncentráció, 5–12 M NaOH) adatainak mért abszorbanciája 374 nm-en az idő függvényében



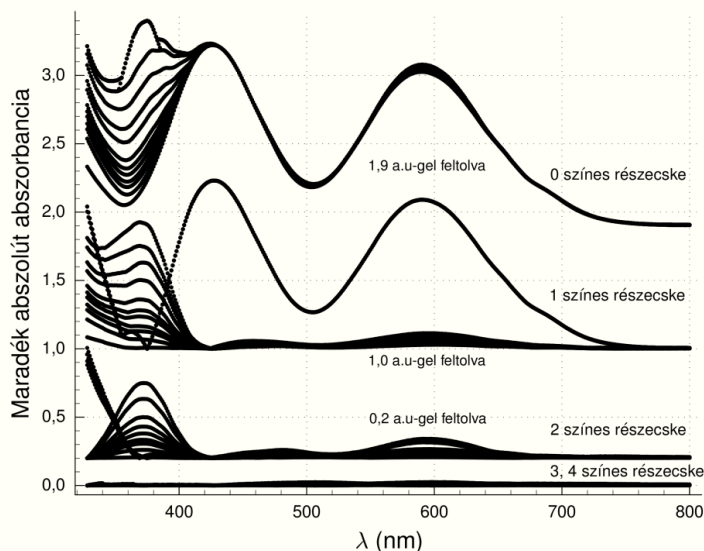
A két sorozat több nagyságrendnyi kiindulási Cr(III) koncentrációtartományt fed le, míg a reakciósebesség a vizsgált tartományon gyakorlatilag változatlan. Ez arra utal, hogy az oxidációs reakció formálisan egy közel nulladrendű kinetikával jellemezhető.

Ezt a feltételezést erősítette meg az a vizsgálat is, ahol az oldott oxigén hatását vizsgáltuk. Ebben az esetben egy olyan 8 M NaOH-ot és $4 \cdot 10^{-4}$ M kiindulási króm(III) koncentrációjú oldat spektrumának változását vizsgáltuk, amelyet eleinte naponta, később két naponta tiszta oxigén gázzal buborékolattunk egy órán keresztül. Ez alapján megállapítható, hogy oxigén hatására a reakció ugyan gyorsabban megy végbe, de ebben az esetben is megfigyelhető a nulladrendű reakciókra jellemző töréspont a kinetikai görbén. Ez szintén a 2. ábrán látható.

A reakció mechanizmusának felderítése érdekében az I. sorozat spektrumait mátrix-rang analízisnek vetettük alá, hogy meghatározhassuk a rendszerben a lineárisan független színes részecskék számát. Ennek eredménye a 3. ábrán látható, amelyen az adott számú részecske feltételezésével meg nem magyarázható abszorbanciát ábrázoljuk a hullámhossz függvényében. Jól látható, hogy legalább három darab színes részecske feltételezése

szükséges a mért abszorbanciák megmagyarázásához. Ebből arra következtethetünk, hogy átmeneti termékként megjelennek a króm köztes oxidációs állapotai, +4 és/vagy +5 is.

3. ábra Az I. sorozat spektrumainak mátrix-rang analízis segítségével meghatározott, az adott számú részecske feltételezésével nem megmagyarázható maradék abszorbancia a hullámhossz függvényében.



Összességében elmondható tehát, hogy erősen lúgos közegben a króm +3-as oxidációs állapota nem stabil, lassan +6-os oxidációs állapotú kromáttá oxidálódik. Ez az oxidációs reakció oxigén kizárásával is végbemegy, de oxigén hatására jelentősen felgyorsul. A reakcióra egy formálisan nulladrendű kinetika jellemző. A reakciósebesség a lúg koncentráció változásával kis mértékben, maximum görbe szerint változik, de a változás koncentrációfüggése nem írható le egyszerűen, görbénként legalább két nulladrendű folyamat magyarázhatja a kísérleteket.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú *Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program* című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatást támogatta az Országos Kutatási Alapprogram (OTKA K83889).

Hivatkozások:

1. N. N. Greenwood; A. Earnshaw, *Az elemek kémiája*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004.
2. B. Zydorczak, P. M. May, D. P. Meyrick, D. Bátka, G. Hefter; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 16537–16543
3. J. C. Bailar; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1973