



Mgr inż. Iwona Flis-Kabulska

**KINETYKA AUTOOKSYDACJI  
OKSYANIONÓW SIARKI S(IV)  
WOBEC FTALOCYJANIN JAKO KATALIZATORÓW**

Praca doktorska wykonana w  
Zakładzie Kinetyki Procesowej  
Instytutu Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem  
prof. dr hab.inż. Wandy Pasiuk-Bronikowskiej

Warszawa, 1996

*h m ba*  
Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.322/1996**





B. 322/97

## PODZIĘKOWANIE

Składam serdeczne podziękowanie Pani Promotor, Profesor Wandzie Pasiuk-Bronikowskiej, za ukierunkowanie pracy, stworzenie warunków do przeprowadzenia badań, cenne wskazówki oraz życzliwą opiekę.

Paniom: mgr inż. Małgorzacie Krajewskiej i mgr inż. Joannie Królik, Panom: dr. Tadeuszowi Bronikowskiemu, dr. Krzysztofowi Rudzińskiemu, mgr. inż. Józefowi Świerkockiemu, dr. Józefowi Ziajce oraz inż. Markowi Ulejczykowi - moim Koleżankom i Kolegom z Zakładu Kinetyki Procesowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN, a także Panu dr. Markowi Łuszczycowi z Zakładu Termodynamiki Stosowanej Instytutu Chemii Fizycznej PAN - dziękuję za przyjazną atmosferę, cenne uwagi, inspirujące dyskusje i pomoc.

Wyrazy wdzięczności składam Pani Joannie Królik i Panu Ryszardowi Sokołowskiemu za pomoc w przygotowywaniu rysunków oraz Panu Krzysztofowi Rudzińskiemu i Panu Markowi Łuszczycowi za wprowadzanie mnie w świat programów komputerowych.

Panu dr. Jerzemu Tołwińskiemu z Politechniki Warszawskiej oraz panu mgr. Dymitrowi Kazem-Bekowi z Uniwersytetu Warszawskiego dziękuję za przygotowanie ftalocyjanin.

Rodzicom, córeczkom i przyjaciołom dziękuję za ich sympatyczne słowa i gesty.

## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	1
WSTĘP	3
CEL PRACY	5
MECHANIZM AUTOOKSYDACJI S(IV) NA PODSTAWIE LITERATURY	6
1. Proponowane mechanizmy	6
2. Mechanizm wolnorodnikowy	7
2.1. Reakcja łańcuchowa	7
2.2. Regeneracja inicjatora	8
2.3. Wpływ pH	10
2.4. Inicjator organiczny	11
3. Mechanizm nierodnikowy	13
3.1. Reakcja katalizowana jonami metali przejściowych	13
3.2. Reakcja katalizowana sulfonowanymi ftalocyjaninami metali przejściowych	14
3.3. Przesłanki mechanizmu wolnorodnikowego	16
KINETYKA AUTOOKSYDACJI S(IV) NA PODSTAWIE LITERATURY	17
1. Eksperymentalnie określone równania szybkości autooksydacji S(IV)	17
2. Określanie kinetyki autooksydacji S(IV) na podstawie mechanizmu wolnorodnikowego	17
2.1. Założenia ogólne	17
2.2. Regeneracja inicjatora jako etap kontrolujący szybkość procesu	19
2.3. Propagacja łańcucha jako etap kontrolujący szybkość procesu	21
CHARAKTERYSTYKA FTALOCYJANIN	23
1. Struktura cząsteczki	23
2. Właściwości i zastosowanie	25
3. Reakcje	28

<b>BADANIA WŁASNE</b>	<b>33</b>
1. Analizy sulfonowanych ftalocyjanin metali	33
1.1. Analizy spektrofotometryczne	33
1.2. Analizy chromatograficzne	37
1.3. Oznaczenia siarki	37
2. Badania kinetyczne	38
2.1. Badania spektrofotometryczne	38
2.2. Pomiary za pomocą elektrody tlenowej	50
2.2.1. Aparatura i metodyka badawcza	50
2.2.2. Elektroda tlenowa	51
2.2.2.1. Konstrukcja i zasada działania elektrody tlenowej	51
2.2.2.2. Opory dyfuzyjne	52
2.2.2.3. Charakterystyka elektrody	53
2.2.2.4. Wyznaczanie stałych szybkości reakcji z uwzględnieniem charakterystyki elektrody	62
2.2.3. Badanie szybkości autooksydacji jonu siarczynowego w obecności MeTSPC	65
2.3. Badania konduktometryczne połączone ze spektrofotometrycznymi	74
2.4. Zastosowanie buforu	78
<b>INTERPRETACJA WYNIKÓW</b>	<b>83</b>
1. Mechanizm i kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności tetrasulfoftalocyjanin metali przejściowych	83
1.1. Wyznaczanie stałej szybkości autooksydacji	83
1.2. Wyprowadzenie równania kinetycznego w oparciu o mechanizm rodnikowy	84
1.3. Przemiany katalizatora i ich wpływ na szybkość inicjacji	85
1.4. Wyznaczanie stałej szybkości tworzenia inicjatora	92
1.5. Próba wyznaczenia współczynnika absorbancji $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC i MnTSPC	92
2. Mechanizm i kinetyka inhibicji procesu	97
2.1. Inhibicja związana z obecnością katalizatora - - organicznego chelatu metalu	97
2.2. Inhibicja związana z obecnością zanieczyszczeń organicznych	104
3. Działanie buforu	106
<b>PORÓWNANIE WYNIKÓW Z DANymi LITERATUROWymi</b>	<b>112</b>

DYSKUSJA BŁĘDÓW	114
WNIOSKI	116
SPIS LITERATURY	118
ANEKS	123
A.1. Odczynniki	123
A.2. Skład tetrasulfoftalocyjanin metali	125
A.3. Wyznaczanie $l_i$ , $D_i$ oraz $k_i$ dla warstewek wokół elektrody tlenowej	126
A.3.1. Warstewka elektrolitu	126
A.3.2. Membrana	127
A.3.3. Warstewka roztworu	127
A.4. Badanie kinetyki autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu	130
A.5. Wyznaczanie rozkładu stężeń buforu w zależności od pH roztworu	131
A.6. Spis literatury	135

## STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki reakcji autooksydacji S(IV) w obecności kompleksów jonów metali przejściowych z tetrasulfoftalocyjaninami (MeTSPC) i przedyskutowanie wyników z uwzględnieniem mechanizmu wolnorodnikowego. Ze względu na podobieństwo struktury ftalocyjaniny do związków naturalnych (hemoglobina, chlorofil), badana reakcja może być podobna do reakcji autooksydacji S(IV) na zielonych częściach roślin.

Wykonano spektrofotometryczne badania wodnych roztworów sulfonowanych ftalocyjanin kobaltu (CoTSPC), manganu (MnTSPC), niklu (NiTSPC) i miedzi (CuTSPC), a także tych roztworów po dodaniu S(IV) oraz ich przemian w czasie. Badania kinetyczne przeprowadzono w układzie homogenicznym, w temperaturze 25°C, stosując stężenia reagentów podobne do stężeń występujących w przyrodzie:  $2.5 \times 10^{-4}$  M O<sub>2</sub> i  $(0.17 \div 3.4) \times 10^{-3}$  M SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, z dodatkiem  $(0.7 \div 710) \times 10^{-7}$  M MeTSPC. Część eksperymentów wykonano w obecności buforu uniwersalnego (zapewniającego jednakowe jakościowo składniki roztworu) w zakresie pH 4 ÷ 12. Postęp reakcji mierzono przy użyciu spektrofotometru, śledząc zmiany absorbancji w zakresie długości fal 190 ÷ 900 nm, oraz przy użyciu elektrody tlenowej, rejestrując ubytek tlenu. Część pomiarów wykonano także w układzie heterogenicznym gaz - ciecz (zawiesina ciała stałego), mierząc postęp reakcji konduktometrycznie. Zależnie od stosowanej techniki pomiarowej oznaczane było stężenie katalizatora, tlenu jako substratu reakcji oraz jonu siarczanowego jako produktu reakcji.

Badania kinetyczne wsparte pomiarami spektrofotometrycznymi wykazały, że aktywną katalitycznie formą ftalocyjaniny jest  $\mu$ -peroxo dimer. Jego obecność stwierdzono tylko dla CoTSPC i MnTSPC, które katalizowały reakcję autooksydacji S(IV). CuTSPC i NiTSPC nie były w tym procesie aktywne. W stosunku do indywiduów oksysiarokowych zaproponowano łańcuchowy wolnorodnikowy mechanizm procesu, analogiczny do mechanizmu autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami metali przejściowych. Inny, niż w procesie zachodzącym w obecności jonów metali, jest mechanizm przemian jakim ulega katalizator. Wyprowadzono postać inicjatora reakcji - tetrameru, powstającego z  $\mu$ -peroxo dimeru. Wykazano, że ftalocyjanina odgrywa podwójną rolę: jest katalizatorem inicjującym powstawanie rodników oraz inhibitorem wychwytyującym rodniki.

Stwierdzono, że aktywność katalityczna zbadanych kompleksów maleje w kolejności: MnTSPC > CoTSPC >> CuTSPC  $\approx$  NiTSPC  $\approx$  0. Wyjaśniono to różnym obsadzeniem elektronowych orbitali w chelatowanych metalach, co powoduje różną zdolność wiązania kolejnych cząsteczek reagentów obecnych w roztworze do jonu metalu ftalocyjaniny.



Kinetykę procesu opisano równaniem zerowego rzędu względem tlenu oraz pierwszego rzędu względem siarczynu i ftalocyjaniny. Wykazano, że podobnie jak w przypadku katalizy za pomocą niezwiązanych jonów metali, badany proces można opisać mechanizmem wolnorodnikowym. Etapem kontrolującym proces autooksydacji S(IV) jest drugi etap propagacji, natomiast etapem decydującym o szybkości powstawania inicjatora jest tworzenie tetrameru ftalocyjaniny. W pracy porównano aktywność katalityczną jonów Co i CoTSPC oraz jonów Mn i MnTSPC.

Stwierdzono, że obecność niektórych składników zastosowanego w tej pracy buforu uniwersalnego zwiększała szybkość procesu autooksydacji. Wpływ ten nakładał się na proces katalizowany za pomocą ftalocyjanin. Obecnością jonów metali z grupy metali przejściowych w składnikach buforu wyjaśniono zależność szybkości autooksydacji S(IV) biegnącej w samym buforze od pH.

Zbadano przemiany, jakim ulegają związki typu porfin pod działaniem jonów siarczynowych oraz kinetykę tych przemian. Zaobserwowana degradacja ftalocyjanin może być jedną z form szkodliwego oddziaływania dwutlenku siarki na organizmy żywe w środowisku.

## WSTĘP

Temat niniejszej pracy związany jest z problemem zanieczyszczenia środowiska przez dwutlenek siarki.

Dwutlenek siarki dostaje się do środowiska głównie w wyniku spalania paliw kopalnych zawierających siarkę - ropy naftowej i węgla. W Polsce głównym źródłem emisji  $\text{SO}_2$  do atmosfery jest spalanie węgla, stanowiącego podstawowy surowiec energetyczny. Inne istotne źródła  $\text{SO}_2$  to wytop rud oraz spaliny samochodowe. Rocznie w Europie emitowane jest około 30 mln ton siarki w postaci  $\text{SO}_2$  [1].

Ogólnie wiadomo, że emisja  $\text{SO}_2$  może powodować katastrofalne skutki dla środowiska i dla ludzi. Dwutlenek siarki obecny w atmosferze ulega przemianom prowadzącym do powstania kwasu siarkowego. Kwas ten opadając na ziemię w postaci kwaśnych deszczy, prowadzi do niszczenia lasów i upraw rolnych, korozji urządzeń i obiektów budowlanych, nadmiernego zakwaszenia zbiorników wodnych i w następstwie, zatruwania wody przez rozpuszczone w kwaśnym środowisku sole glinu, a także nierozpoznanych do końca szkód wyrządzanych w organizmie człowieka [1].

Utlenianie S(IV) do S(VI) następujące w reakcji z tlenem cząsteczkowym obecnym w środowisku reakcji, określane jest mianem autooksydacji S(IV). Badania tego procesu prowadzone są od dawna [2]. Szybkość reakcji między czystymi reagentami - produktami hydrolizy i dysocjacji wodnych roztworów  $\text{SO}_2$  oraz  $\text{O}_2$  jest znikoma. Natomiast w obecności katalizatorów reakcja ta zachodzi znacznie szybciej.

Efektywnymi katalizatorami autooksydacji S(IV) (a dokładniej, indywidualnie chemicznych będących produktami hydrolizy i dysocjacji  $\text{SO}_2$ ) są jony metali przejściowych, jak Co, Mn, Cu, Fe. Katalizatory te charakteryzują się wąskim zakresem pH, w którym są aktywne, różnym dla różnych metali.

W niniejszej pracy podjęto badania nad kinetyką autooksydacji związków siarki S(IV), istniejących w wodnym roztworze  $\text{SO}_2$ , w obecności związków chelatowych metali przejściowych: sulfonowanych ftalocyanin manganu, niklu, miedzi i kobaltu (MnTSPC, NiTSPC, CuTSPC i CoTSPC). Związki te wybrano z następujących przyczyn:

- ♦ posiadają one strukturę typu porfin - substancji, których pochodne występują w przyrodzie (są składnikami hemu, chlorofilu); reakcja badana w ich obecności w pewnym stopniu symuluje reakcje, które mogą zachodzić w sposób naturalny w naszym otoczeniu;
- ♦ są dobrymi nośnikami tlenu (np. w środowisku naturalnym hemoglobina odwracalnie przyłącza tlen rozprowadzając go po organizmie), co sugeruje, iż mogą być efektywnymi katalizatorami reakcji utleniania;

- ◆ charakteryzują się wysoką stabilnością w szerokim zakresie temperatur, w środowisku kwaśnym i zasadowym, dzięki czemu są aktywne niemalże w pełnym zakresie pH, w przeciwieństwie do jonów metali przejściowych;
- ◆ są związkami barwnymi, co umożliwia łatwe śledzenie zmian strukturalnych podczas doświadczeń za pomocą spektrofotometru w zakresie widzialnym.

Dokładniejsze poznanie działania ftalocyjanin wyjaśnić może niektóre przemiany, jakim ulegają związki naturalne w środowisku zanieczyszczonym dwutlenkiem siarki. Jak wynika ze stanu zagadnienia, w przypadku autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami metali przejściowych, proces zachodzi według mechanizmu łańcuchowego wolnorodnikowego. Skąpa literatura dotycząca autooksydacji S(IV) prowadzonej w obecności ftalocyjanin metali podaje, że aktywacja procesu następuje w wyniku utworzenia kompleksu aktywnego. Wydaje się jednak, że wolnorodnikowy mechanizm autooksydacji S(IV) ma ogólny charakter i że może odnosić się również do reakcji w obecności ftalocyjanin. W niniejszej pracy przeprowadzono badania celem rozstrzygnięcia tego zagadnienia.

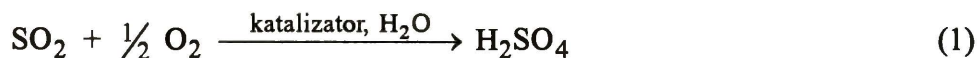
## CEL PRACY

W przeciwieństwie do autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami metali przejściowych, autooksydacja w obecności chelatowanych jonów tych metali była badana w znacznie mniejszym stopniu. Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki i zaproponowanie mechanizmu procesu biegnącego w układzie homogenicznym w obecności metali skompleksowanych - sulfonowanych ftalocyjanin manganu, kobaltu, miedzi i niklu. Stosując ftalocyjaniny, przypominające strukturą i własnościami występujące w przyrodzie związki typu porfin, spodziewano się bliżej poznać zjawiska, które mogą pod wpływem związków S(IV) zachodzić w środowisku naturalnym.

## MECHANIZM AUTOOKSYDACJI S(IV) NA PODSTAWIE LITERATURY

### 1. Proponowane mechanizmy

Proces utleniania S(IV) ( $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ) tlenem cząsteczkowym obecnym w roztworze, czyli autooksydacja S(IV), jest procesem złożonym, chociaż jego zapis sumaryczny jest prosty:

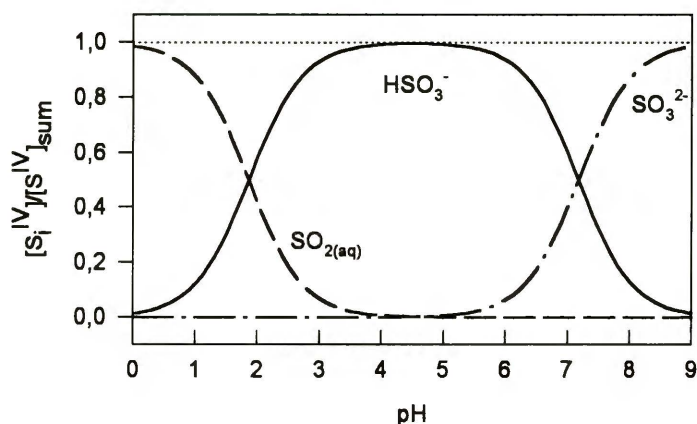


Mechanizm przebiegu autooksydacji S(IV) rozpatrywany jest w kategoriach łańcuchowego wolnorodnikowego lub nierodnikowego procesu. Według mechanizmu łańcuchowego wolnorodnikowego, autooksydacja składa się z szeregu występujących po sobie etapów, w których następuje wytwarzanie, regenerowanie i rozkład centrów aktywnych. W przypadku reakcji rodnikowej centrami aktywnymi, które pełnią rolę podtrzymującą łańcuch reakcji, są wolne rodniki.

Według mechanizmu nierodnikowego, podczas procesu powstaje aktywny kompleks złożony z katalizatora, jonu siarczyny i trzeciej cząsteczki (siarczyn lub jon halogenkowy). Kompleks ten może ulegać reakcji z tlenem znacznie łatwiej niż niezwiązany oksyanion siarki czterowartościowej.

Żaden z proponowanych mechanizmów nie byłby możliwy bez obecności katalizatora, który w przypadku reakcji wolnorodnikowej umożliwia powstawanie rodników, a w reakcji nierodnikowej wchodzi w skład kompleksu aktywnego. Skutecznymi katalizatorami autooksydacji S(IV) są jony metali przejściowych, np. Co, Mn, Fe, Ni, Cu.

Do tej pory nie zostało jasno stwierdzone, jaka postać siarki (IV) uczestniczy w reakcji. Siarka czterowartościowa występuje w roztworze wodnym w trzech formach -  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  i  $\text{SO}_3^{2-}$ . Ilościowy rozkład stężeń tych form w funkcji pH roztworu pokazany jest na rys.1 [3].



Rys.1. Stężenie podstawowych form S(IV) w roztworze wodnym w zależności od pH.

Stężenia form S(IV) związane są ze sobą równowagami hydrolizy i dysocjacji [3]:



W celu uproszczenia opisu przedstawionych poniżej mechanizmów autooksydacji posłużono się tylko jedną formą S(IV), mianowicie  $\text{SO}_3^{2-}$ . Należy jednak pamiętać, że tym samym reakcjom może podlegać jon  $\text{HSO}_3^-$ .

## 2. Mechanizm wolnorodnikowy

### 2.1. Reakcja łańcuchowa.

Wolnorodnikowy mechanizm autooksydacji S(IV) uznawany jest obecnie przez wielu badaczy [3 ÷ 5]. Na mechanizm wolnorodnikowy wskazują następujące cechy charakterystyczne dla tego typu procesów:

- ♦ duża efektywność katalizatora również przy jego niskich stężeniach

Niekatalizowana reakcja autooksydacji S(IV) biegnie z szybkością nieskończenie małą [5], ale wystarczy dodanie katalizatora, nawet o stężeniu rzędu  $10^{-8}$  M [5], aby szybkość reakcji wyraźnie zwiększyła się.

- ♦ duża efektywność inhibitora

Obecność nawet niewielkich ilości inhibitora - EDTA, mannitolu, fenoli lub pirogallolu powoduje duży spadek szybkości autooksydacji S(IV). Powodem tego jest kompleksowanie katalizatora przez substancje inhibitujące lub wychwytywanie przez nie rodników.

- ♦ wpływ promieniowania

Oświetlenie roztworu reakcyjnego powoduje wzrost szybkości autooksydacji. Działanie światła można wytłumaczyć zwiększaniem ilości rodników [6]:



- ♦ różnorodność postaci równania kinetycznego

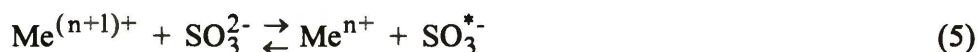
W zależności od warunków procesu - rodzaju i stężenia katalizatora, stężeń substratów oraz pH środowiska reakcji - równanie kinetyczne może przyjmować różne postaci.

Bezpośrednim dowodem na istnienie mechanizmu wolnorodnikowego w procesie autooksydacji S(IV) są wykryte metodą spektrofotometrii UV i paramagnetycznego rezonansu elektronowego ESR rodniki  $\text{SO}_3^{*-}$  i  $\text{SO}_5^{*-}$  [3, 7 ÷ 10].

Pierwszy zarys mechanizmu wolnorodnikowego zaproponował Bäckström w roku 1934 [2]. Podstawowy model reakcji łańcuchowej wolnorodnikowej autooksydacji

S(IV) katalizowanej jonami metali przejściowych przyjmuje istnienie trzech zasadniczych etapów: inicjacji, propagacji z wytworzeniem produktu i terminacji.

INICJACJA:



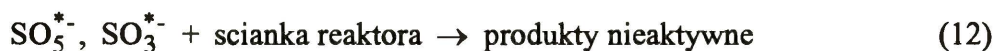
PROPAGACJA:



TWORZENIE PRODUKTU:



TERMINACJA:



Reakcję ostatnią można w rozważaniach pominąć, gdyż prawdopodobieństwo zderzenia rodnika ze ścianką reaktora jest w cieczach minimalne. Reakcja ta zachodzi w układach gazowych pod niskim ciśnieniem [6].

Przebieg procesu zaproponowany przez Bäckströma był wielokrotnie rozbudowywany. Uwzględniano obecność rodnikoanionów siarczanowych  $\text{SO}_4^{*-}$  [3, 7, 8, 11], rodników hydroksylowych  $\text{OH}^*$  [3, 7, 8, 10, 12, 13], nadtlenkowych  $\text{HO}_2^*$  [3, 11] i innych. Zastosowane przez różnych autorów modyfikacje mechanizmu wprowadzające nowe rodniki nie podważają prawidłowości oryginalnego mechanizmu Bäckströma. Rozszerzenie mechanizmu o następne reakcje pomaga wyjaśnić przebieg procesu w różnych warunkach - przy różnych wartościach pH i przy różnych stężeniach reagentów.

## 2.2. Regeneracja inicjatora

Reakcja rodnikowa rozpoczyna się procesem inicjacji, czyli wytworzeniem rodników. Zwykle następuje ona na skutek zaostżenia warunków procesu:

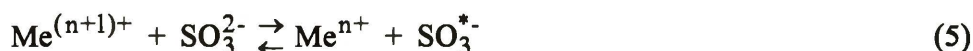
- (a) inicjacja termiczna,  
 (b) inicjacja fotolityczna:



lub

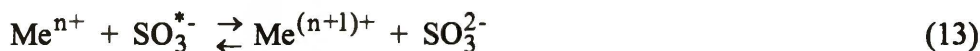
- (c) w procesie chemicznym podczas przenoszenia pojedynczego elektronu między reagującymi cząsteczkami [6].

W katalitycznych reakcjach autooksydacji S(IV) inicjatorami reakcji są jony metali przejściowych na wyższym stopniu utlenienia:

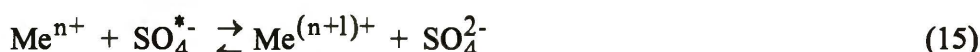
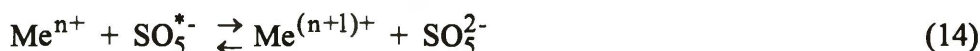


Zredukowany w wyniku reakcji inicjacji jon metalu jest regenerowany dzięki obecności w roztworze rodników [11 ÷ 13], jonów nadtlennokowych [3, 14] lub tlenu molekularnego [3, 15].

W zasadzie większość rodników zawierających siarkę może działać jako utleniacze metalu. Regeneracja inicjatora zachodzi w reakcji odwrotnej do inicjacji:



Podobnie reagują z jonem metalu inne rodniki:

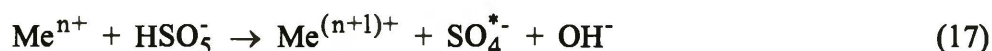


Reakcja (15) biegnie podczas procesu autooksydacji katalizowanej azydkiem kobaltu  $\text{Co}(\text{N}_3)_2$  [12], a także żelazem i manganem w roztworze wodnym [13]. Warneck [11] zasugerował możliwość utlenienia żelaza (II) również za pomocą rodnika hydroksylowego:



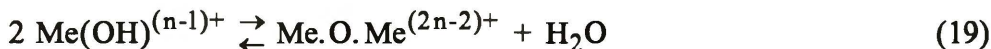
Rodnik hydroksylowy jest jednak nieobecny w roztworze kwaśnym [16], więc reakcja ta byłaby możliwa raczej tylko w środowisku obojętnym i alkalicznym.

Jon metalu może być utleniany także przez jon  $\text{HSO}_5^-$  będący silnym utleniaczem [3]:





Mechanizm regeneracji inicjatora tlenem molekularnym zaproponowany został przez Pasiuk-Bronikowską et al. [3, 15]. Mechanizm ten zakłada występowanie zhydrolizowanego dimeru  $\text{Me}^{n+} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Me}^{n+}$  jako indywiduum pełniącego istotną rolę w procesie autooksydacji [17]. Przebieg regeneracji jonu metalu opisują reakcje:



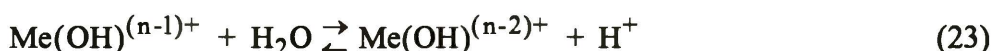
Mechanizm regeneracji inicjatora przedstawiony powyżej tłumaczy zależność szybkości reakcji od pH roztworu i występowanie maksimum szybkości przy różnych wartościach pH dla różnych katalizatorów.

### 2.3. Wpływ pH

Badania prowadzone w szerokim zakresie pH pokazały wyraźny wpływ kwasowości na szybkość autooksydacji S(IV). W reakcjach niekatalizowanych prowadzonych w buforach ([8], [9] i bibliografia w [18]), katalizowanych kobaltom [19, 20] lub ftalocyjaninami w roztworach buforowanych [21] obserwowano maksymalną szybkość procesu przy pH w zakresie 8 ÷ 10. Maksimum szybkości reakcji katalizowanej żelazem i manganem przesunięte jest w stronę niższego pH - dla żelaza około 4 [22], a dla manganu około 4 ÷ 6 [23].

Zależność położenia maksimum szybkości od stosowanego katalizatora wyjaśnia mechanizm regeneracji inicjatora za pomocą tlenu molekularnego, pokazany w poprzednim rozdziale (reakcje (18) ÷ (22)).

W jednym z etapów regeneracji bierze udział zhydrolizowana forma metalu  $\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}$ . W środowisku bardziej alkalicznym następuje dalsza hydroliza metalu:



Ten jon nie bierze udziału w serii reakcji regenerujących inicjator. Maksymalna szybkość procesu występuje przy pH, w którym stężenie zhydrolizowanej formy zredukowanego jonu metalu  $\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}$  jest maksymalne. Fakt ten potwierdzony został doświadczalnie dla katalizatora kobaltowego [19, 20]. W tym przypadku maksimum szybkości obserwuje się przy pH 9.0 (31°C) i 9.5 (20°C).

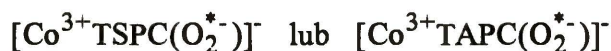
Przesunięcie maksimum dla reakcji katalizowanej jonami żelaza wytłumaczono

wytrącaniem się  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  już przy  $\text{pH} \approx 4$ . Spadek stężenia żelaza (III) niezwiązanego w wodorotlenek  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  prowadzi do zmniejszenia ilości aktywnej formy katalizatora i w efekcie do zmniejszenia szybkości autooksydacji [22]. Analogicznie jest w przypadku reakcji prowadzonej w obecności manganu. W roztworach kwaśnych i obojętnych  $\text{Mn}(\text{II})$  występuje jako jon, natomiast w roztworach zasadowych wytrąca się  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  [23].

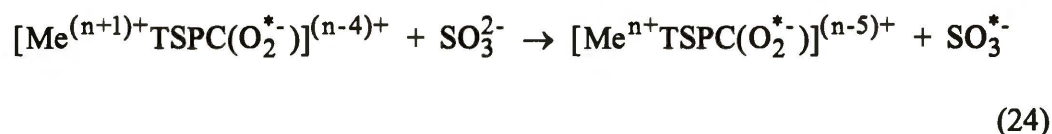
#### 2.4. Inicjator organiczny

Ostatnio, coraz częściej prowadzone są badania kompleksów organicznych jonów metali przejściowych jako katalizatorów reakcji autooksydacji S(IV) [24 ÷ 27]. Związki te są aktywne katalitycznie w szerszym zakresie niż jony tych metali.

Hong et al [24] badali autooksydację  $\text{SO}_2$  katalizowaną sulfo- i aminoftalocyjaninami kobaltu (CoTSPC i CoTAPC) naniesionymi na żel krzemionkowy, dwutlenek tytanu i aminopodstawione makroporowate kopolimery. Stwierdzili oni, że część procesu przebiega według mechanizmu z kompleksem aktywnym, ale część także według mechanizmu wolnorodnikowego. Zdaniem autorów aktywną postacią katalizatora w przypadku mechanizmu wolnorodnikowego jest addukt ftalocyjaniny z tlenem:



Obecność tego związku w roztworze reakcyjnym została stwierdzona metodą paramagnetycznego rezonansu elektronowego EPR. Addukt ten przedstawiany jest jako inicjator [24, 25] niezbędny przy tworzeniu rodników:



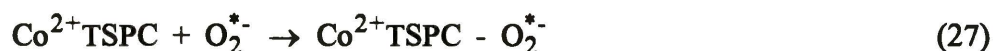
Inną postać inicjatora zakładają Wołodko i Rewina [26] w reakcji autooksydacji dwutlenku siarki prowadzonej w obecności sulfonowanej ftalocyjaniny kobaltu. Wołodko proponuje przedstawienie procesu jako przebiegającego według dwóch mechanizmów: nierodnikowego i rodnikowego. Podczas procesu nierodnikowego (reakcje (26) - (32)) powstaje inicjator dalszej - rodnikowej części procesu. Reakcja autooksydacji badana była metodą radiolizy impulsowej. Wówczas następuje rozpad cząsteczki wody, w wyniku czego tworzy się m.in. elektron uwodniony:



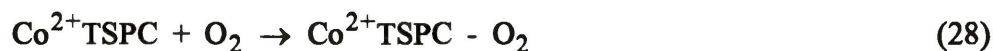
Elektron ten bierze udział w tworzeniu adduktu z tlenem. Addukt może powstać

dwoma sposobami:

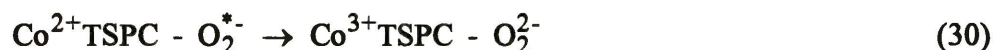
I. poprzez uaktywnienie cząsteczki tlenu



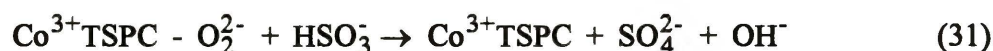
II. poprzez uaktywnienie indywiduum sulfoftalocyanina - tlen



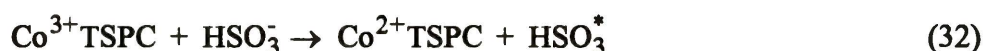
Kolejnym etapem jest transport elektronu w powstałym addukcie:



Następnie addukt utlenienia S(IV):

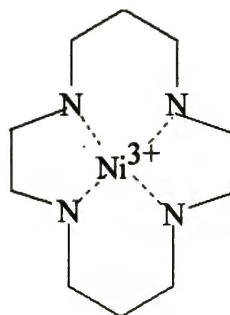


Utworzony w tym etapie kompleks ftalocyaniny z metalem na wyższym stopniu utlenienia jest inicjatorem w kolejnym etapie przebiegającym według mechanizmu wolnorodnikowego:



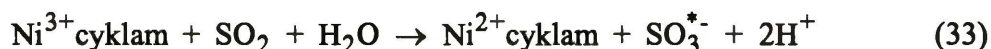
Dalsze reakcje to propagacja i tworzenie produktu końcowego (reakcje (6) ÷ (8)).

Taki sam inicjator proponowany jest przez Linna [27], który badał autooksydację  $\text{SO}_2$  katalizowaną metalem przejściowym (nikiel) związanym z cyklamem. Cyklam to związek organiczny o strukturze 1,4,8,11 - tetraazacyklotetradekanu (rys.2).



..  
Rys.2. Wzór strukturalny cyklamem z wbudowanym jonem  $\text{Ni}^{3+}$

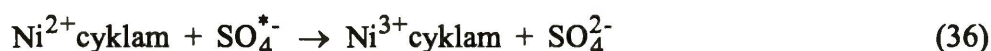
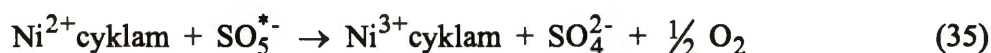
Mechanizm zakłada powstawanie rodników siarczynowych w reakcji z Ni<sup>3+</sup> - cyklamem:



Dalsze przemiany rodników przebiegają według reakcji:



Rodniki mogą również reagować z kompleksem niklu:



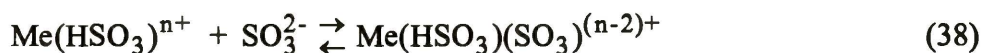
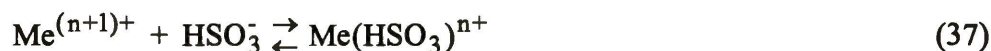
Podczas dwóch ostatnich reakcji powstaje siarczan i następuje regeneracja kompleksu katalizującego - Ni<sup>3+</sup> cyklam.

### 3. Mechanizm nierodnikowy

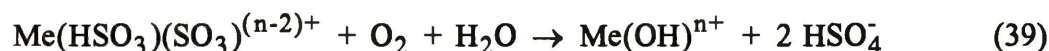
#### 3.1. Reakcja katalizowana jonami metali przejściowych

Nierodnikowy mechanizm autooksydacji S(IV) przedstawiają prace [28 ÷ 30]. W reakcji nierodnikowej aktywnym związkiem jest kompleks utworzony z jonu metalu, jonu siarczynu oraz trzeciego indywiduum, którym może być drugi jon siarczynu [28] lub jon halogenowy [29, 30].

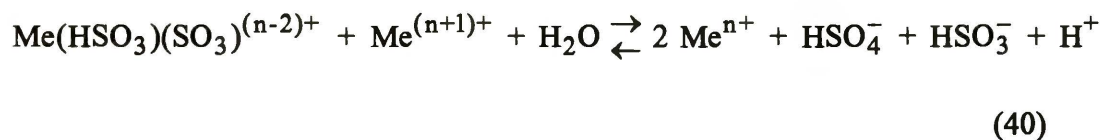
Kompleks aktywny powstaje w drodze kolejnego przyłączenia jonów:



Jego rozkład zachodzi podczas reakcji z tlenem:



lub z jonem metalu:



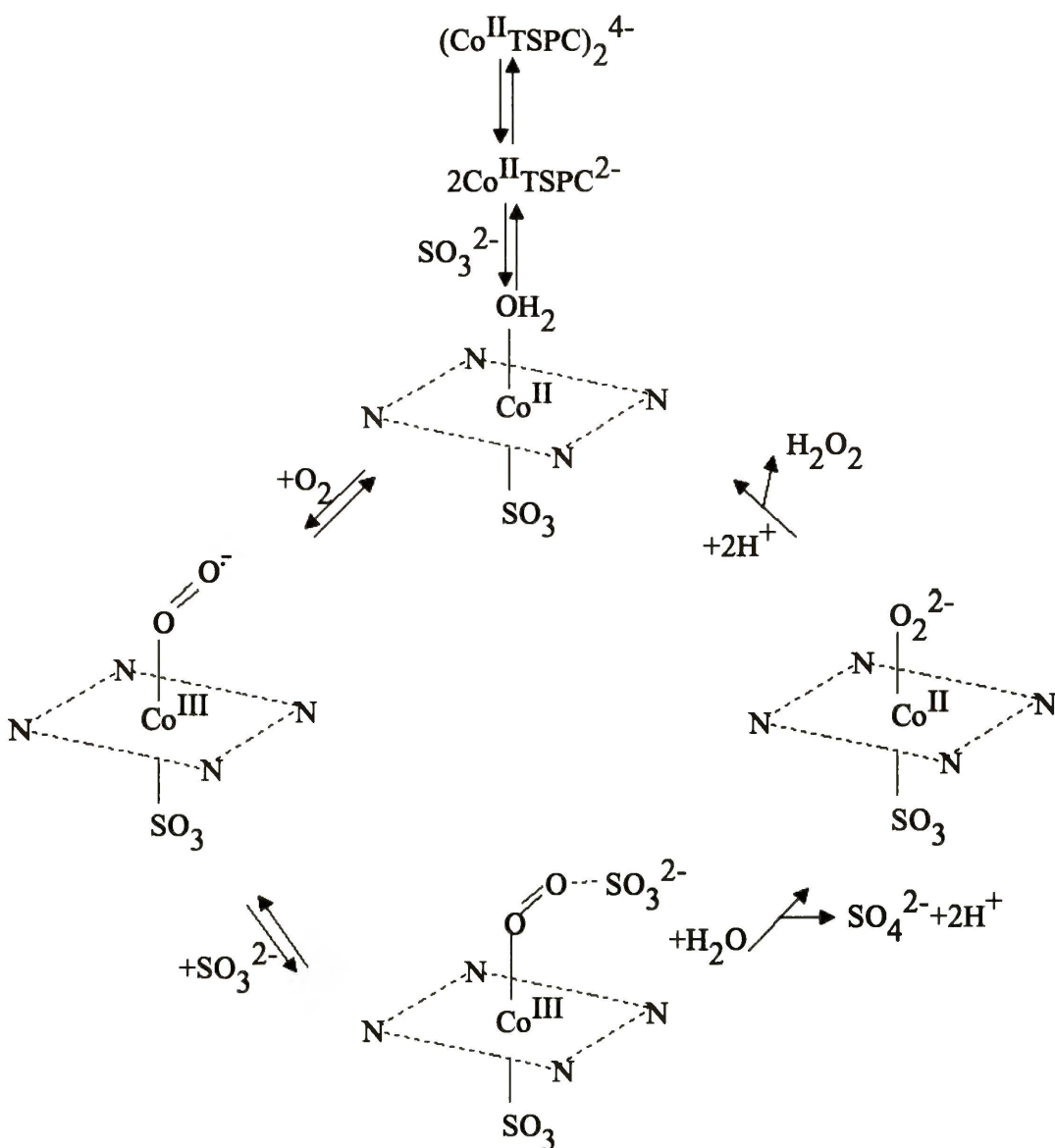
Powstaje wówczas produkt końcowy HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Regeneracja jonu metalu zachodzi

podczas biegu odwracalnej reakcji (40) w lewo.

Podobny mechanizm przedstawiono dla reakcji przebiegającej w wodnych roztworach halogenków metali przejściowych [29, 30].

### 3.2. Reakcja katalizowana sulfonowanymi ftalocyjaninami metali przejściowych.

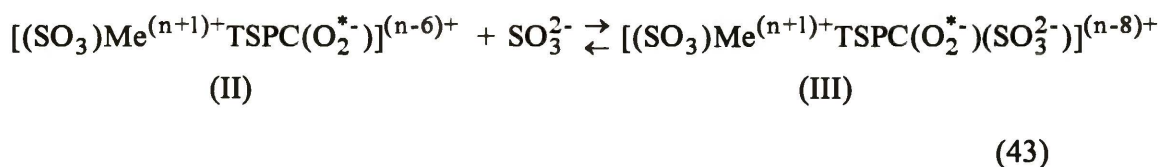
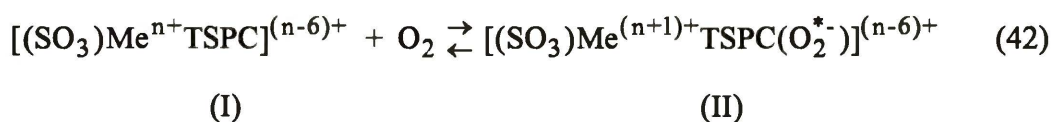
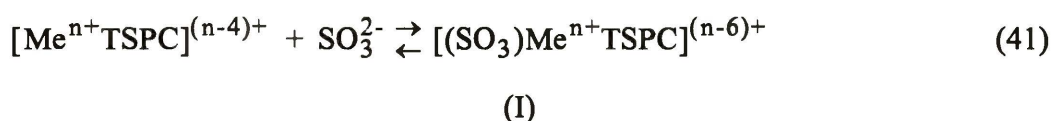
Nierodnikowy mechanizm autooksydacji S(IV) katalizowanej sulfonowanymi ftalocyjaninami metali przejściowych przedstawił Boyce et al [21]. Związkiem przejściowym jest w tym mechanizmie kompleks ftalocyjanina metalu - siarczyn - tlen, w którym następuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie dwóch elektronów z S(IV) do tlenu (rys.3).



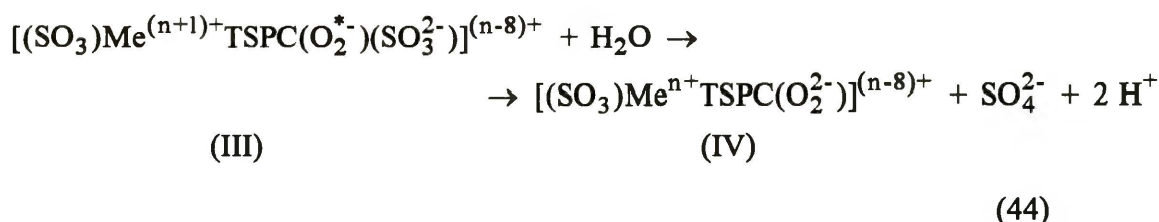
Rys.3. Autooksydacja S(IV) w obecności MeTSPC - mechanizm z kompleksem aktywnym [21]

Mechanizm polegający na tworzeniu potrójnego aktywnego kompleksu ftalocyjaniny z tlenem i utlenianą cząsteczką, zaproponowany został również dla reakcji utleniania hydrazyny [31, 32] oraz dla reakcji utleniania siarczku wodoru [33].

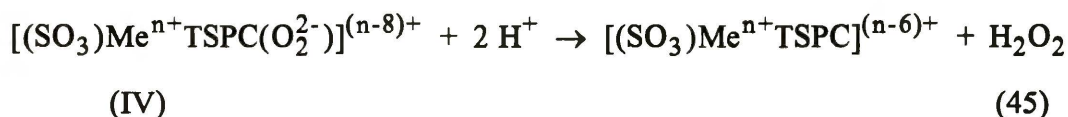
Powstawanie kompleksu potrójnego (III) (równanie (43)) możliwe jest dzięki przejściom elektronów w kompleksie ftalocyjanina - ligand (I), wskutek których zwiększa się gęstość elektronowa na atomie metalu centralnego (II). W kompleksie aktywnym (III) następuje przeniesienie elektronu z cząsteczki utlenianej do metalu cząsteczki ftalocyjaniny:



Hydroliza ułatwia oderwanie utlenionego związku od katalizatora:



Oderwanie jonu  $\text{O}_2^{2-}$  sprowadza cząsteczkę ftalocyjaniny do pierwotnej postaci:



Powstająca w ostatnim etapie cząsteczka nadtlenu wodoru także może utlenić  $\text{SO}_3^{2-}$ :



W mechanizmie z kompleksem potrójnym aktywną postacią katalizatora jest cząsteczka ftalocyjaniny z wbudowanym jonem metalu będącym na wyższym stopniu

utlenienia i z przyłączonymi reagentami. Istotą działania ftalocyjaniny jako katalizatora reakcji utleniania jest łatwość przekazywania elektronów w całej cząsteczce dzięki istnieniu wiązań sprzężonych.

Przedstawiony mechanizm opiera się na założeniu, że ftalocyjanina reaguje w postaci monomeru. Tak samo sądzą badający reakcję sulfonowanej ftalocyjaniny żelaza i kobaltu z globiną [34]. Według nich etapem limitującym szybkość procesu jest dysocjacja dimeru ftalocyjaniny.

### 3.3. Przesłanki mechanizmu wolnorodnikowego

W podanych powyżej pracach opisane są pewne zjawiska, które mogą wskazywać na rodnikowy charakter autooksydacji. Boyce et al. [21] stwierdzili bardzo wyraźny wpływ światła na szybkość utleniania S(IV) w roztworach MeTSPC. Szybkość reakcji wzrastała, gdy zastosowano oświetlenie reaktora. Autorzy wyjaśnili to zjawisko łatwością tworzenia się pod wpływem światła atomu tlenu  $^1\text{O}_2$  lub rodnikoanionu ponadtlenkowego  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , które występują w aktywnym kompleksie. Innym wytłumaczeniem wzrostu tej szybkości autooksydacji pod działaniem światła, które można wysunąć w oparciu o dane literaturowe dotyczące mechanizmu autooksydacji S(IV) jest wolnorodnikowy mechanizm procesu. Pod wpływem absorpcji fotonów następuje przeniesienie elektronów w jonie  $\text{SO}_3^{2-}$  i utworzenie aktywnego rodnika:



Im większe natężenie światła, tym większa ilość powstałych rodników i większa szybkość reakcji.

W przypadku utleniania hydrazyny Gadooni i Onken [32] wspominają o zaniku koloru roztworu ftalocyjaniny podczas reakcji. Ponieważ ftalocyjanina jest związkiem bardzo trwałym, rozłożyć ją może tylko bardzo reaktywne indywiduum. Za takie reaktywne indywidua należy z pewnością uznać rodniki oksygenowe.

W pracy Boyce'a [21] stwierdzono znaczne spowolnienie reakcji po dodaniu EDTA i mannitolu do roztworu reakcyjnego. Oba związki znane są jako inhibitory autooksydacji S(IV) poprzez kompleksowanie katalizatora i wychwytywanie rodników, a więc ich działanie można również powiązać z mechanizmem rodnikowym.

Te trzy wymienione fakty doświadczalne stanowią przesłanki upoważniające do wysunięcia przypuszczenia, że autooksydacja katalizowana ftalocyjaninami może przebiegać według mechanizmu wolnorodnikowego.

## KINETYKA AUTOOKSYDACJI S(IV) NA PODSTAWIE LITERATURY

### 1. Eksperymentalnie określone równania szybkości autooksydacji S(IV)

Szybkość autooksydacji S(IV), zdefiniowana jako ubytek stężenia siarczynu lub przyrost stężenia siarczanu w czasie:

$$r'_{S(IV)} = -\frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} = \frac{d[\text{HSO}_4^-]}{dt} \quad (47)$$

zależy od szeregu czynników - rodzaju i stężenia katalizatora, stężeń reagentów i ich stosunków, temperatury i pH środowiska reakcji. Zależności te podają równania kinetyczne. Okazuje się, że szybkość procesu może w różny sposób zależeć od stężeń substratów i katalizatora. Poniżej podane są równania kinetyczne, zgodnie z którymi może utlenianie S(IV) [3]:

$$r'_{S(IV)} = k_{a1} \quad (48)$$

$$r'_{S(IV)} = k_{a2}[\text{kat}]^2 \quad (49)$$

$$r'_{S(IV)} = k_{a3}[\text{HSO}_3^-][\text{kat}] \quad (50)$$

$$r'_{S(IV)} = k_{a4}[\text{HSO}_3^-]^{3/2}[\text{kat}]^{1/2} \quad (51)$$

gdzie  $k_{ai}$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{kat}]$  oznaczają, odpowiednio, złożoną stałą szybkości reakcji, stężenie siarczynu i stężenie katalizatora.

To zróżnicowanie równań kinetycznych wynika ze złożoności mechanizmu autooksydacji S(IV). Przedstawione równania odzwierciedlają mechanizm tego procesu.

### 2. Określanie kinetyki autooksydacji S(IV) na podstawie mechanizmu wolnorodnikowego.

#### 2.1. Założenia ogólne

Przy badaniu kinetyki autooksydacji bierze się pod uwagę długość łańcucha reakcji oraz przyjmuje się stan stacjonarny. Długość łańcucha jest to stosunek szybkości tworzenia produktu do szybkości inicjacji lub terminacji łańcucha [6].

Stan stacjonarny przyjmuje się dla reakcji, w której produkt pośredni, ze względu na swą dużą reaktywność, istnieje bardzo krótko. Wówczas stężenie tego produktu jest małe w porównaniu ze stężeniami substratów i produktów końcowych, a szybkości jego tworzenia i zużywania są równe [35].





W procesie autooksydacji związkami pośrednimi są rodniki  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  i  $\text{SO}_5^{\cdot-}$ . Po uwzględnieniu reakcji, w których biorą one udział (reakcje (5) ÷ (11)), szybkość ich powstawania dla stanu stacjonarnego można wyrazić równaniami:

$$\frac{d[\text{SO}_3^{\cdot-}]}{dt} = r_i - r_{p1} + r_{p2} - r_t = 0 \quad (52)$$

$$\frac{d[\text{SO}_5^{\cdot-}]}{dt} = r_{p1} - r_{p2} = 0 \quad (53)$$

gdzie  $r_i, r_{p1}, r_{p2}, r_t$ - odpowiednio, szybkość etapu inicjacji, pierwszego etapu propagacji, drugiego etapu propagacji i terminacji.

Rozwiązanie tych równań prowadzi do następującej zależności:

$$r_i = r_t \quad (54)$$

czyli do równości szybkości etapów inicjacji i terminacji.

Wyznaczanie ogólnego równania kinetycznego autooksydacji S(IV), uwzględniającego wszystkie etapy przejściowe - zarówno łańcucha, w którym powstają rodniki i produkt główny (reakcje (5) ÷ (12)), jak i szeregu etapów regeneracji inicjatora (reakcje (18) ÷ (22)) jest niezwykle skomplikowane. Znacznie dogodniej jest wyznaczać kinetykę autooksydacji posługując się, o ile to możliwe, pojęciem etapu kontrolującego szybkość.

Gdy etapem limitującym jest regeneracja inicjatora, wówczas szybkość powstawania produktu S(IV) jest proporcjonalna do szybkości regeneracji inicjatora i ogólne równanie kinetyczne reakcji wyrażone jest wzorem:

$$r'_{\text{S(IV)}} = k_c r_r \quad (55)$$

gdzie  $k_c$ - stała proporcjonalności w równaniu (55)

$r_r$ - szybkość regeneracji inicjatora

W tym przypadku obowiązuje następująca zależność między szybkościami poszczególnych etapów [3]:

$$r_r = r_i = r_t \quad (56)$$

Innymi etapami kontrolującymi reakcję łańcuchową mogą być pierwszy lub drugi etap propagacji. Wówczas ogólne równania reakcji wyrażone są odpowiednio wzorami:

$$r'_{\text{S(IV)}} = r_{p1} \quad (57)$$

lub

$$r'_S(IV) = r_{p2} \quad (58)$$

W obu sytuacjach wyprowadzanie równań kinetycznych oparte jest również na założeniu stanu stacjonarnego.

## 2.2. Regeneracja inicjatora jako etap kontrolujący szybkość procesu.

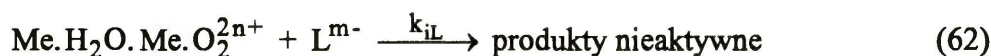
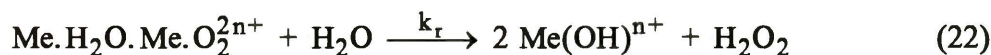
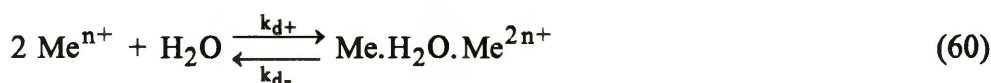
W pewnych sytuacjach, zależnych od katalizatora i jego reaktywności oraz wzajemnych stężeń katalizatora i reagentów, kinetyka procesu autooksydacji wyznaczona jest w oparciu o mechanizm regeneracji inicjatora (równania (18) ÷ (22)). W tym przypadku zaniedbuje się szybką reakcję łańcuchową z udziałem rodników i oksyanionów siarki i przyjmuje się, że szybkość procesu  $r_{S(IV)}$  dana jest równaniem:

$$r'_S(IV) = k_c r_r \quad (55)$$

Zakładając stan stacjonarny względem produktów pośrednich etapu regeneracji inicjatora - dimeru  $M.H_2O.M^{2n+}$  i adduktu  $M.H_2O.M.O_2^{2n+}$  oraz jonów  $HSO_5^-$  otrzymuje się wzór na całkowitą szybkość procesu autooksydacji [3]:

$$r'_S(IV) = \frac{1}{2} \frac{k_{p2}}{k_t} \frac{k_0 \frac{k_{d+}}{k_{d-}} [Me^{n+}]^2 [O_2]}{\left(1 + \frac{k_0}{k_{d-}} [O_2]\right) \left(1 + \frac{k_{iM}}{k_r} [Me^{n+}]^2 + \frac{k_{iL}}{k_r} [L^{m-}]\right)} \quad (59)$$

Poszczególne stałe  $k$  są stałymi szybkości następujących etapów:



Jeśli można pominąć ostatni człon mianownika, wówczas równanie kinetyczne ma postać:

$$r'_{S(IV)} = \frac{1}{2} \frac{k_{p2}}{k_t} \frac{k_0 \frac{k_{d+}}{k_{d-}} [Me^{n+}]^2 [O_2]}{\left(1 + \frac{k_0}{k_{d-}} [O_2]\right) \left(1 + \frac{k_{iM}}{k_r} [Me^{n+}]^2\right)} \quad (63)$$

Z tego równania wywodzą się jego uproszczone postaci:

A. Jeśli stężenie tlenu jest wysokie i obowiązuje zależność:

$$\frac{k_0}{k_{d-}} [O_2] \gg 1$$

oraz stężenie katalizatora jest wysokie i istnieje zależność:

$$\frac{k_{iM}}{k_r} [Me^{n+}]^2 \gg 1$$

wtedy:

$$r'_{S(IV)} = \frac{1}{2} \frac{k_{p2}}{k_t} \frac{k_{d+}}{k_{iM}} k_r \quad (64)$$

Taką kinetykę reakcji - szybkość niezależną od stężeń reagentów i katalizatora - otrzymali Coughanowr i Krause [36] badając autooksydację S(IV) w obecności MnSO<sub>4</sub> jako katalizatora w ilości powyżej 6.6x10<sup>-3</sup> M (por. równanie (48)).

B. Przy niższym stężeniu katalizatora i zależności:

$$\frac{k_{iM}}{k_r} [Me^{n+}]^2 \ll 1$$

równanie szybkości przyjmuje postać:

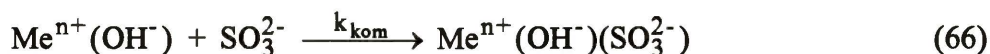
$$r'_{S(IV)} = \frac{1}{2} \frac{k_{p2} k_{d+}}{k_t} [Me^{n+}]^2 \quad (65)$$

Zależność drugiego rzędu od stężenia katalizatora przy braku zależności od tlenu (por. równanie (49)) także była potwierdzona doświadczalnie w reakcjach katalizowanych MnSO<sub>4</sub> o stężeniach poniżej 10<sup>-4</sup> M [20, 36].

Ogólne równanie szybkości reakcji (59) uwzględnia także inhibitujący wpływ obecnych w roztworze anionów (L<sup>m-</sup>) oraz samego katalizatora. Wprowadzenie większych ilości katalizatora powoduje zwiększenie szybkości reakcji tylko do momentu, w którym kationy katalizatora pozostają niezwiązane przez występujące w układzie aniony. Im wyższe stężenie katalizatora i anionów, tym wyższa wartość

mianownika równania (59), a zatem niższa szybkość autooksydacji S(IV).

W układach, w których stężenie katalizatora oraz  $\text{HSO}_3^-$  jest małe w porównaniu ze stężeniem tlenu, o szybkości procesu może decydować etap kompleksowania jonu metalu (katalizatora) jonem  $\text{SO}_3^{2-}$  [37]:



Zdaniem Ibusuki i Barnesa [23] oraz Krafta i van Eldika [38, 39] kompleks taki jest w procesie utleniania rozpuszczonym tlenem bardziej reaktywny niż niezwiązany jon metalu.

Obecność kompleksów Me-S(IV) jako produktów pośrednich w procesie utleniania S(IV) stwierdzono w reakcjach katalizowanych żelazem [38, 39], manganem [23] i kobaltem [40].

Szybkość autooksydacji w przypadku tego etapu kontrolującego, wyrażona równaniem:

$$r'_{\text{S(IV)}} = k'_c k_{\text{kom}} \left( \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \right) [\text{Me}^{n+}][\text{SO}_3^{2-}] \quad (67)$$

wyjaśnia również wpływ pH. Natomiast pominięcie wpływu pH sprowadza powyższe równanie do postaci równania (50).

### 2.3. Propagacja łańcucha jako etap kontrolujący szybkość procesu

Reakcję autooksydacji kontrolowaną przez pierwszy etap propagacji znaleziono tylko w układach heterogenicznych, w których stężenie tlenu było przynajmniej o dwa rzędy wielkości niższe niż stężenie S(IV).

W tym przypadku obowiązuje zależność:

$$r'_{\text{S(IV)}} = k_{p1}[\text{SO}_3^{*-}][\text{O}_2] \quad (68)$$

W układach homogenicznych, w których stosunek stężeń reagentów jest odwrotny, o procesie decyduje drugi etap propagacji:

$$r'_{\text{S(IV)}} = k_{p2}[\text{SO}_5^{*-}][\text{SO}_3^{2-}] \quad (69)$$

Przyjmując stan ustalony względem rodników  $\text{SO}_3^{*-}$  i  $\text{SO}_5^{*-}$  dochodzi się do równania szybkości:

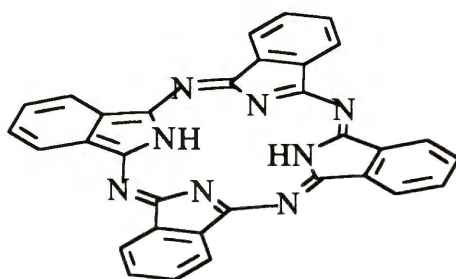
$$r'_{S(IV)} = k_{p2} \left( \frac{k_i k_M}{k_t} \right)^{1/2} [Me]^{1/2} [SO_3^{2-}]^{3/2} \quad (70)$$

Równanie tej postaci (por. równanie (51)) potwierdzono doświadczalnie wielokrotnie [3]. Zależność taką znaleziono dla reakcji katalizowanych kobaltem [4], miedzią [41] i żelazem [42].

## CHARAKTERYSTYKA FTALOCYJANIN METALI

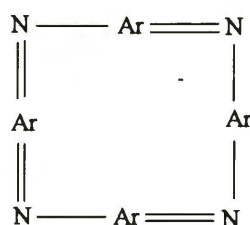
### 1. Struktura cząsteczki.

Ftalocyjanina jest związkiem organicznym o charakterze aromatycznym. Jej cząsteczka zbudowana jest z czterech pierścieni pirolowych połączonych atomami azotu i podstawionych pierścieniami benzenu (rys.4). Wszystkie atomy leżą w jednej płaszczyźnie. Między atomami występują równocenne wiązania typu  $\pi$ . Również atomy wodoru przy atomach azotu pierścieni pirolowych są równocenne, co oznacza, że nie są one związane z jednym atomem azotu, lecz znajdują się w polu kilku jąder atomowych [43].



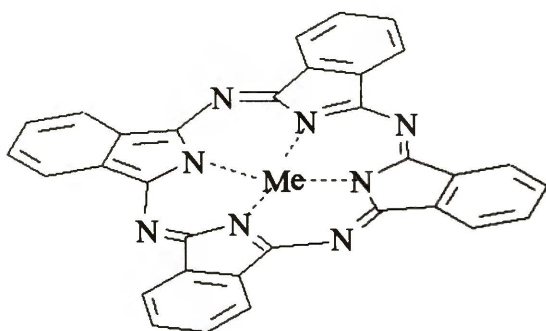
Rys.4. Budowa cząsteczki ftalocyjaniny

Ftalocyjanina jest barwna. Barwę nadaje jej układ chromoforowy charakteryzujący się obecnością zamkniętego łańcucha sprzężonych wiązań podwójnych łączących reszty aromatyczne (Ar) z azotem [44] (rys.5). Jak podaje Berezin [45], chromofory zawierające w pierścieniu  $4n + 2$  elektronów ( $n$  jest liczbą powtarzających się elementów w pierścieniu) charakteryzują się wysoką stabilnością. W przypadku ftalocyjanin  $n$  wynosi 4.



Rys.5. Układ chromoforowy ftalocyjaniny.

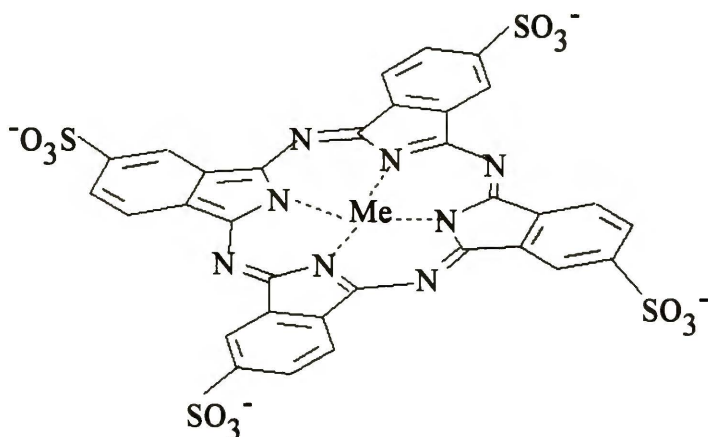
Atomy azotu reszt pirolowych mają zdolność łączenia atomów metali w miejsce atomów wodoru i tworzenia kompleksów chelatowych (rys.6).



Rys.6. Kompleks ftalocyjaniny z metalem.

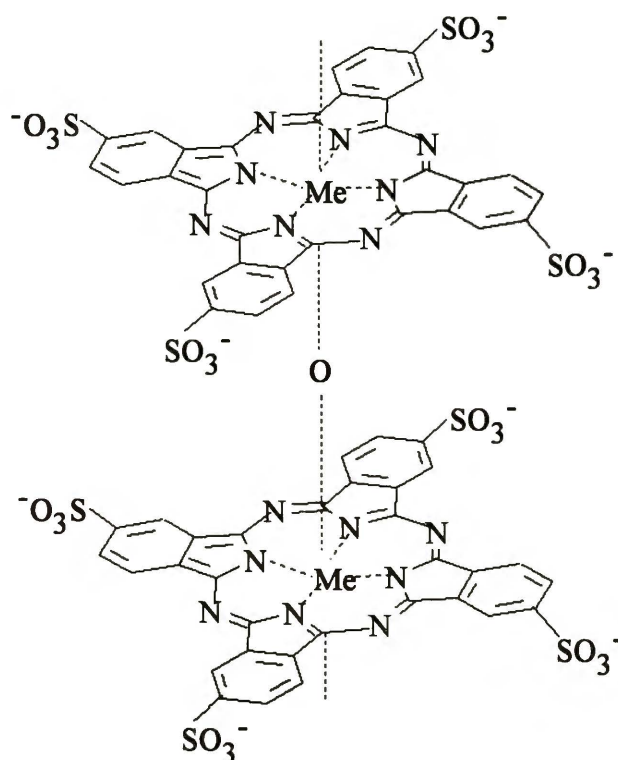
Ponieważ wewnętrzne atomy azotu (przy pierścieniach pirolowych) są równocenne, więc wiązania między nimi a kationem metalu są także równocenne. Kompleksowane mogą być kationy o różnej wartościowości. Jeśli są to jony jedno- lub dwuwartościowe, wówczas przyłączane są one w miejsce atomów wodoru, a struktura cząsteczki nie ulega zmianie. Jeśli tworzy się kompleks ftalocyjaniny z metalem trój- lub czterowartościowym, dodatkowy ładunek równoważony jest przyłączeniem anionów obecnych w roztworze [43]. Ftalocyjaniny z wbudowanym kationem metalu mają intensywne zielono-niebieskie zabarwienie. Kolor zależy od wbudowanego jonu metalu. Większość ftalocyjanin metali jest stabilna w całym zakresie pH (np. ftalocyjaniny kobaltu, niklu, miedzi). Niektóre natomiast (np. ftalocyjanina manganu) ulegają w bardzo stężonych roztworach kwasów (ok. 40 ÷ 50 %  $H_2SO_4$ ) demetalizacji [43].

Istnieją również pochodne ftalocyjanin z podstawionymi do pierścieni benzenowych grupami funkcyjnymi: sulfonową -  $SO_3^{2-}$ , nitrową -  $NO_2^-$ , aminową -  $NH_2^-$ , hydroksylową -  $OH^-$  lub innymi (rys.7). Obecność tych grup powoduje, że cząsteczka ftalocyjaniny staje się rozpuszczalna w wodzie.



Rys.7. 4,4',4'',4''' - tetrasulfoftalocyjanina metalu (MeTSPC)

Sulfonowane ftalocyjaniny w roztworze wodnym ulegają polimeryzacji. Gadooni i Onken [32] w roztworach o stężeniach powyżej  $1 \times 10^{-5}$  M obserwowali dimery, a przy wyższych stężeniach - polimery (np. przy stężeniu około  $1 \times 10^{-4}$  M, tylko 1% MeTSPC występuje jako monomer, 95% jako dimer, a 4% jako tetramer). Cząsteczki ftalocyjaniny mogą być połączone ze sobą cząsteczką wody [46], cząsteczką tlenu [32], atomem tlenu [46, 47] lub grupą hydroksylową [46]. Atom lub molekula wiążąca struktury ftalocyjaniny leży pomiędzy tymi strukturami na osi prostopadłej do nich i przechodzącej przez kation metalu (rys.8).



Rys.8. Zdimeryzowana cząsteczka MeTSPC:  $\mu$ -oxo dimer MeTSPC-O-MeTSPC.

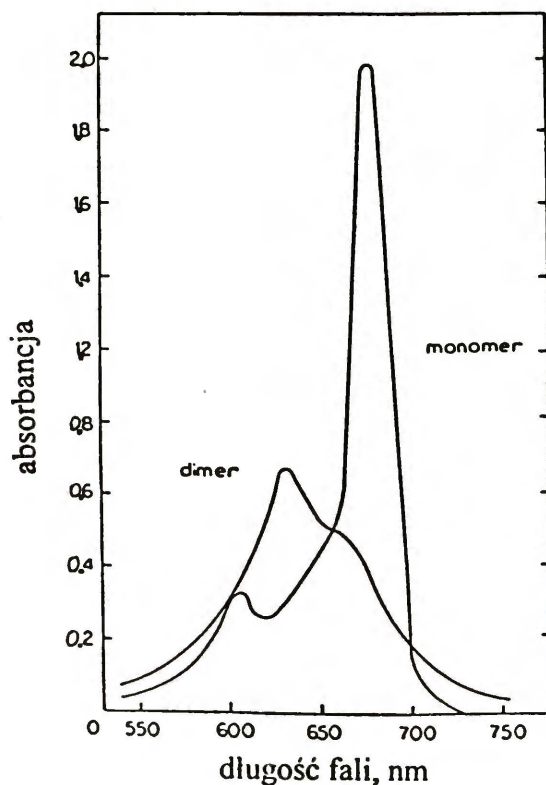
Obecność monomerów i dimerów ftalocyjaniny w roztworze można stwierdzić spektrofotometrycznie lub wizualnie. Widma tych obu form różnią się położeniem maksimum (rys.9) [46 ÷ 48]. Na przykład, roztwór zawierający dimery CuTSPC jest bardziej zielony niż wpadający w kolor niebieski roztwór zawierający monomery CuTSPC [47].

## 2. Właściwości i zastosowanie

### a) Barwniki i pigmenty

Ftalocyjaniny są związkami bardzo trwałymi - prawie nie rozpuszczają się w wodzie, olejach, alkoholach, w większości rozpuszczalników organicznych. Są





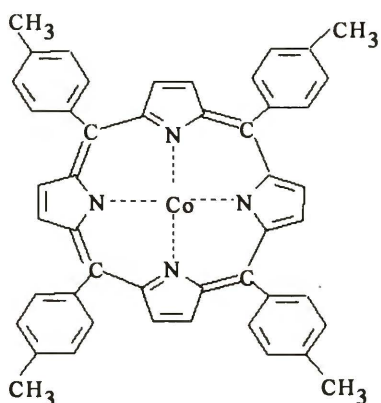
Rys.9. Widmo absorpcyjne monomeru i dimeru wodnego roztworu CuTSPC

odporne na działanie światła, wysokiej temperatury, zasad i kwasów. Te cechy oraz intensywny kolor zadecydowały o zastosowaniu ftalocyjanin jako barwników i pigmentów. Są one używane zarówno do barwienia tkanin jak i metali (aluminium i jego stopów) oraz tworzyw sztucznych. Ftalocyjaniny są także składnikami atramentu, tuszu i farb drukarskich oraz materiałów stosowanych w fotografii kolorowej [46].

#### b) Związki modelowe naturalnych nośników tlenu

Ftalocyjanina przypomina swoją strukturą występujące w przyrodzie porfiryny (rys.10), pełniące ważne funkcje biologiczne. Porfiryny wchodzą w skład hemoglobiny (proteiny obecnej we krwi, odpowiedzialnej za transport tlenu w organizmach ciepłokrwistych), mioglobiny (odpowiedzialnej za przenoszenie tlenu w mięśniach), cytochromów (enzymów katalizujących proces oddychania komórkowego). Występują też w świecie roślin - układ porfiryny zawarty jest w chlorofilach [49].

Rola tych związków wynika z łatwości wiązania jednego lub dwóch ligandów w osi prostopadłej do cząsteczki, przechodzącej przez jon metalu. W ten sposób tworzy się kompleks bipiramidalny o podstawie kwadratu lub oktaedryczny. Dwa miejsca koordynacyjne w pozycji "trans" cząsteczki TSPC ułatwiają przenoszenie elektronów pomiędzy ligandami leżącymi na osi a metalem centralnym [50, 51]. Natomiast wysoki stopień sprzężenia w pierścieniu ftalocyjaniny stwarza możliwość kontrolowania transportu elektronów wewnątrz cząsteczki TSPC poprzez zmianę podstawników.



Rys.10. Struktura porfiryny kobaltu [50].

Właściwości elektrono - donorowe lub elektrono - akceptorowe podstawników przenoszone są do atomów azotu, a poprzez azot do jonu metalu. W ten sposób następuje aktywacja ligandu. Proces ten jest szczególnie istotny w reakcjach utleniania, gdy aktywacji ulega tlen przyłączony do cząsteczki porfiryny. Tworzenie wiązania metal - tlen oraz jego siła zależą od podstawników w pierścieniu i od drugiego ligandu.

Ftalocyjaniny mogą być zatem związkami modelowymi związków naturalnych, a prace na nich prowadzone, mogą przyczynić się do lepszego poznania procesów biologicznych.

#### c) Katalizatory.

Sulfonowane ftalocyjaniny z wbudowanym jonem metalu są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Płaska budowa cząsteczki takich ftalocyjanin oraz łatwość łączenia w osi prostopadłej do niej innych cząsteczek decyduje o ich dużej reaktywności. Dzięki łatwości wiązania i przenoszenia tlenu oraz zdolności aktywacji tlenu, ftalocyjaniny wykorzystywane są przede wszystkim jako katalizatory reakcji utleniania. Katalizowane są reakcje utleniania związków siarki zarówno organicznych (merkaptany i związki pochodzące z przeróbki ropy naftowej [46]), jak i nieorganicznych (siarczki [33], SO<sub>2</sub> [21]), reakcje utleniania związków azotu (hydrazyna [31, 52]) i węglowodorów [46].

#### d) Inne zastosowania.

Ftalocyjaniny znajdują zastosowanie także w innych dziedzinach [46]. Używane są przy produkcji laserów jako substancje generujące fale o wysokiej częstotliwości, przesłony w laserach rubinowych oraz substancje czyszczące lasery. Ftalocyjaniny są także składnikami smarów. Ftalocyjaniny charakteryzują się pewnym przewodnictwem elektrycznym, co wykorzystuje się do przygotowania warstw półprzewodnikowych, np. na elektrodach oraz w kserografii. Ze względu na swoje podobieństwo do porfiryn wykorzystywane są w medycynie jako substytut hemoglobiny oraz innych związków

opartych na porfirynach. Prowadzone są także badania nad użyciem ftalocyjanin w leczeniu nowotworów [53]. Ostatnio, wielki rozgłos zdobyła fotodynamiczna metoda wykrywania i leczenia nowotworów [54].

Jak widać, ftalocyjaniny są związkami dość powszechnie stosowanymi do badań, jak też wykorzystywanymi w przemyśle. Pożądane własności można uzyskiwać przez dobór jonu metalu w centrum cząsteczki oraz podstawników przy pierścieniach benzenowych.

### 3. Reakcje

Obecność sprzężonych wiązań w cząsteczce sulfoftalocyjaniny umożliwia łatwe poruszanie się elektronów między poszczególnymi atomami cząsteczki, co z kolei sprzyja reaktywności ftalocyjaniny. Zasadniczymi reakcjami, którym ulega ftalocyjanina, są reakcje kwasowo - zasadowe i utleniania - redukcji.

W reakcjach kwasowo - zasadowych następuje odszczepienie lub przyłączenie wodoru do cząsteczki. Ftalocyjaniny jako związki amfoteryczne mogą wodór tracić lub go przyłączać. W cząsteczkach nie zawierających metalu odszczepiane są protony leżące przy wewnętrznych azotach iminowych. Wskutek tego powstaje anion  $\text{TSPC}^{2-}$ . Miejsca, które ulegają protonowaniu to te same zasadowe wewnętrzne atomy azotu iminowego oraz atomy azotu tworzące mostki w pierścieniu [46].

Reakcje utleniania - redukcji polegają na odszczepieniu lub przyłączeniu elektronu do cząsteczki ftalocyjaniny lub wbudowanego jonu metalu [46, 50, 52, 55]. Jeśli cząsteczka zawiera jon metalu przejściowego, redukcja jego następuje poprzez przyłączenie elektronu do pustego lub częściowo wypełnionego orbitalu d metalu [46].

Zasadniczą reakcją, jakiej ulegają związki typu porfiryn, jest tworzenie adduktu z tlenem. Między cząsteczką tlenu a  $\text{MeTSPC}$  tworzy się wiązanie koordynacyjne. Jon metalu zawierający wolne pary elektronowe jest donorem, zaś tlen akceptorem pary elektronowej. Problem koordynacyjnego połączenia tlenu z porfirynami i ftalocyjaninami rozważany jest od dość dawna (np. w pracy [46] podano literaturę dotyczącą tego problemu od 1957 roku), gdyż wiąże się z ich ważną funkcją w biologii.

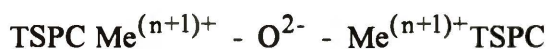
Nie wszystkie jony metali wbudowane do cząsteczki ftalocyjaniny czy porfiryny sprzyjają powstaniu adduktu. Nie jest znany addukt tlenowy w połączeniu z jonem niklu (II), cynku (II) czy wanadu (IV), natomiast związki typu porfiryn zawierające jako centrum mangan (II), kobalt (II), żelazo (II), miedź (I) tworzą stabilne addukty [21, 50]. Możliwość przyłączenia tlenu cząsteczkowego do jonu metalu wiąże się ze strukturą elektronową metalu - z upakowaniem orbitalu d - z czego wynika ruchliwość i transport elektronów w cząsteczce. Reakcje utleniania-redukcji uzależnione są także

od środowiska cząsteczki. Łatwość wiązania ligandów w osi prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki sprzyja przyłączaniu cząsteczek rozpuszczalnika do ftalocyjaniny. W zależności od rozpuszczalnika i od struktury jego cząsteczki dalsze reakcje zachodzące w cząsteczce MeTSPC są ułatwione bądź utrudnione. W tej sytuacji ma znaczenie także struktura elektronowa przyłączanej cząsteczki oraz łatwość transportu elektronów w cząsteczce MeTSPC - rozpuszczalnik [56].

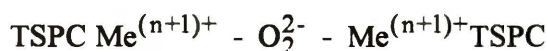
We wszystkich kompleksach porfiryn lub ftalocyjanin metalicznych z tlenem następuje przeniesienie elektronu między jonem metalu a cząsteczką tlenu. Powstający addukt to ponadtlenek ftalocyjaniny (superoxide):



Istnienie takich struktur jest potwierdzone doświadczalnie dla porfiryn kobaltu (II), manganu (II) [56], żelaza (II) [57, 58]. Utlenione porfiryny lub ftalocyjaniny mogą również występować w postaci dimerów, w których ich dwie cząsteczki połączone są atomem tlenu (dimer  $\mu$ -tlenkowy czyli  $\mu$ -oxo dimer) lub cząsteczką tlenu (dimer  $\mu$ -nadtlenkowy czyli  $\mu$ -peroxo dimer) [58 ÷ 64, 118]:

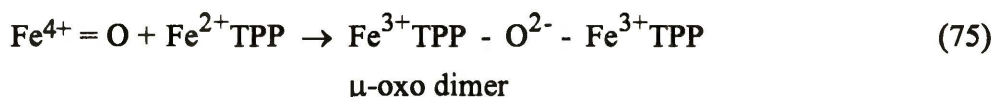
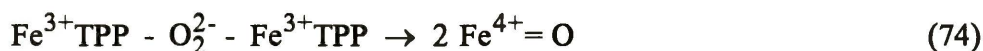
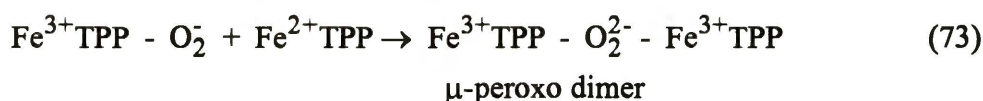


dimer  $\mu$ -tlenkowy czyli  $\mu$ -oxo dimer



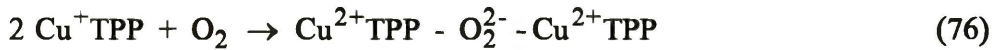
dimer  $\mu$ -nadtlenkowy czyli  $\mu$ -peroxo dimer

Powstawanie tych dimerów jest procesem złożonym. Poznany jest mechanizm powstawania  $\mu$ -peroxo i  $\mu$ -oxo dimeru porfiryny żelaza [50]. Taki sam mechanizm podaje się dla ftalocyjaniny manganu [63, 64, 118]:



Istnieją naturalne związki porfiryne zawierające mostki tlenowe. Przykładem  $\mu$ -peroxo dimeru porfiryny żelaza jest występująca w przyrodzie hemerytryna [55].

Taka samą strukturę znaleziono w hemocyjaninie [57] i w laktazie [65] zawierającej miedź:



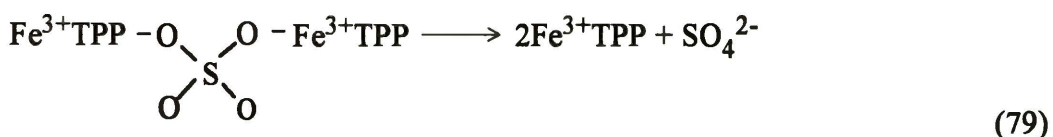
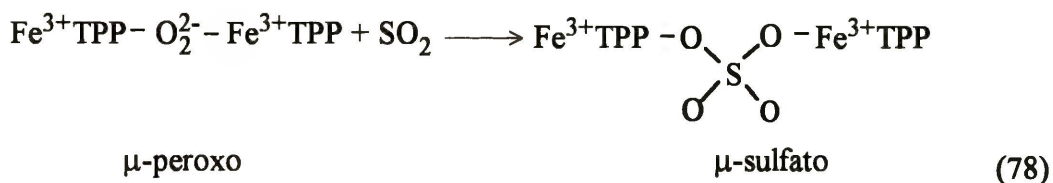
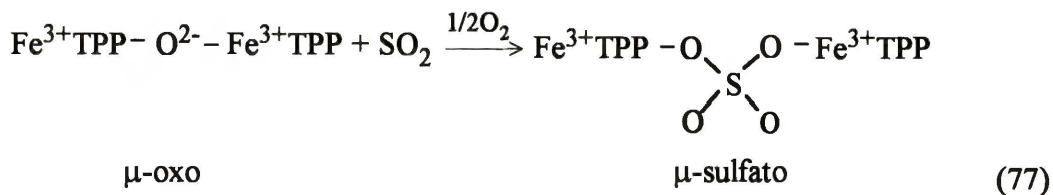
Dotychczasowe badania nie wyjaśniły w pełni mechanizmu katalitycznej aktywności ftalocyjanin. Obecnie przedstawiane są dwa mechanizmy:

- ◆ A - zakładający powstawanie potrójnego kompleksu aktywnego (mechanizm nierodnikowy),
- ◆ B - zakładający tworzenie się aktywnych rodników (mechanizm rodnikowy).

#### A. mechanizm nierodnikowy

Mechanizmem nierodnikowym wyjaśniano szereg reakcji utleniania przebiegających w obecności ftalocyjanin [21, 31 ÷ 33, 66]. Opierano się na koncepcji tworzenia potrójnego kompleksu aktywnego zbudowanego z cząsteczki ftalocyjaniny, tlenu i utlenianego związku.

Według innych autorów aktywną postacią porfiryn nie jest potrójny kompleks lecz  $\mu$ -oxo i  $\mu$ -peroxo dimery [67, 68]. Utlenianie  $\text{SO}_2$  wobec porfiryny żelaza przebiegać ma przez etap powstawania  $\mu$ -sulfato kompleksu z  $\mu$ -oxo lub  $\mu$ -peroxo dimeru i cząsteczki  $\text{SO}_2$ :



## B. Mechanizm wolnorodnikowy

W mechanizmie rodnikowym metal działa jako akceptor elektronu oraz jako czynnik przekazujący elektrony między substratami.

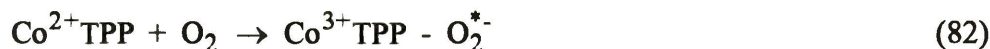
Jest wiele procesów katalizowanych skompleksowanymi jonami metali, których mechanizm wyjaśniony jest powstawaniem wolnych rodników. Mechanizm ten tłumaczy szereg reakcji utleniania lub autooksydacji przebiegających w obecności ftalocyjanin lub porfiryn metali. W rozdziale "MECHANIZM AUTOOKSYDACJI S(IV) NA PODSTAWIE LITERATURY" § 2.4. opisane są organiczne katalizatory autooksydacji S(IV) - sulfoftalocyjaniny i cyklam z wbudowanym jodem metalu przejściowego. Stanowiły one inicjator w łańcuchowym procesie autooksydacji.

Kropf [69] badał reakcję autooksydacji kumenu katalizowaną ftalocyjaniną miedzi. Według tego autora, cząsteczka tlenu ulega aktywacji w addukcie z ftalocyjaniną, dzięki czemu ułatwione jest powstawanie rodników:



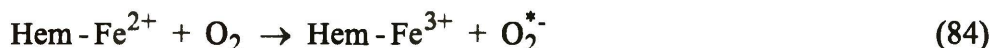
gdzie RH oznacza kumen.

Analogicznie do inicjacji w procesie autooksydacji kumenu, przedstawiana jest inicjacja w procesie autooksydacji aldehydów przebiegająca w obecności porfiryn [50]:



Badania widm elektronowych EPR potwierdziły obecność adduktu porfiryna - tlen w środowisku reakcji [50].

W środowisku naturalnym w obecności tlenu zachodzi utlenianie jonu centralnego porfiryny, prowadzące do powstania rodnikoanionu ponadtlenkowego [70]:



Z podanych informacji widać, że związki typu porfiryn i ftalocyjanin z wbudowanym jodem metalu mogą być aktywne katalitycznie. Do tej pory mechanizm ich katalitycznego działania nie został dokładnie poznany. Istnieją doniesienia zarówno o powstawaniu potrójnego kompleksu, jak i o mechanizmie rodnikowym.

W niniejszej pracy podjęto badania katalitycznej aktywności sulfonowanych ftalocyjanin z wbudowanymi różnymi jonami metali przejściowych (Cu, Co, Mn i Ni)

na kinetykę autooksydacji S(IV) w oparciu o metodę spektrofotometryczną śledzenia przemian katalizatora oraz metodę badania kinetyki zaniku tlenu w reaktorze homogenicznym z detekcją elektrochemiczną.

## BADANIA WŁASNE

### 1. Analizy sulfonowanych ftalocyjanin metali

Stosowane roztwory tetrasulfoftalocyjanin z wbudowanym jonem metalu poddano analizom w celu oznaczenia ich ewentualnych zanieczyszczeń. Wykonano analizy przy użyciu spektrofotometru, chromatografu cieczowego i analizatora siarki.

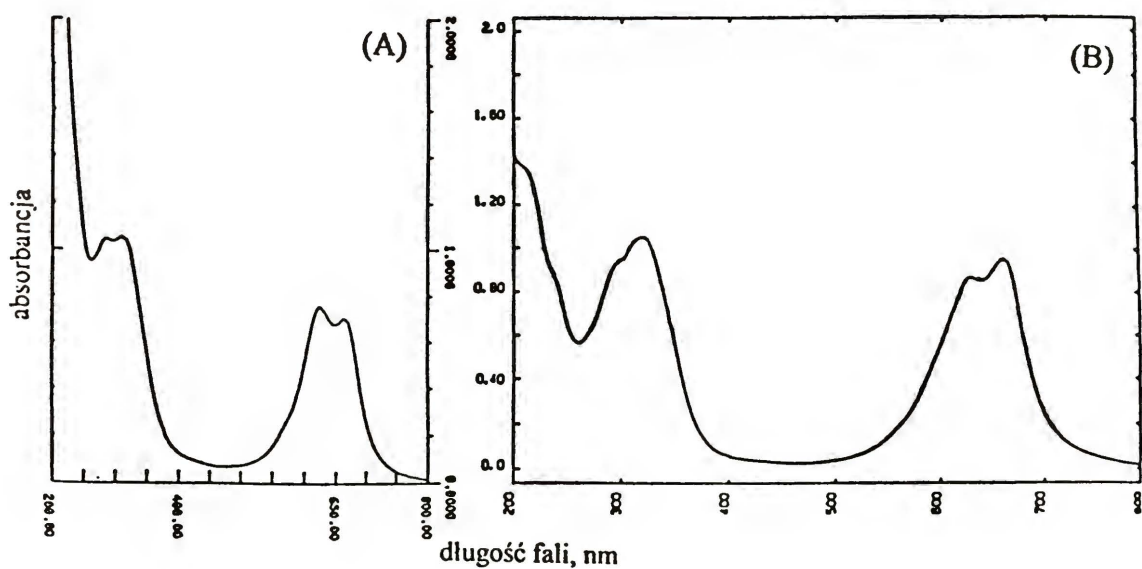
#### 1.1. Analizy spektrofotometryczne

Pomiary spektrofotometryczne przeprowadzono za pomocą spektrofotometru UV-VIS firmy Beckman, model DU-8B. Przyrząd umożliwia oznaczanie widm roztworów związków chemicznych w zakresie fal widzialnych i nadfioletu (od 190 nm do 900 nm). Badany roztwór umieszczony był w kuwecie kwarcowej o pojemności 3.2 ml i grubości 10.0 mm. Temperatura mierzonego roztworu wynosiła 25°C.

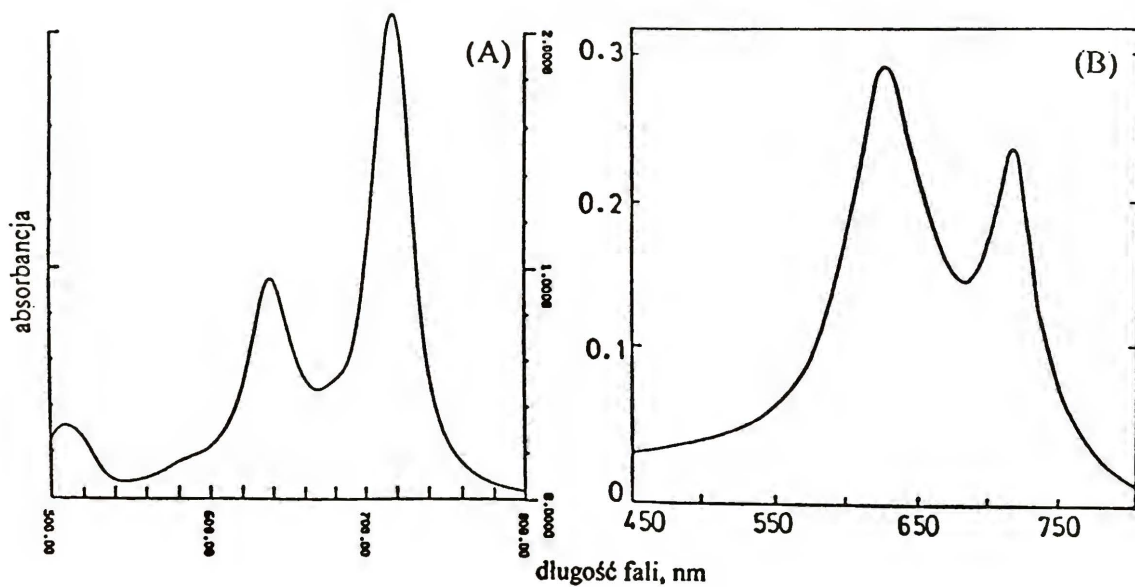
Zmierzono widma wodnych roztworów CoTSPC, MnTSPC, NiTSPC, NiTSPC<sub>Aldrich</sub>, CuTSPC i CuTSPC<sub>Aldrich</sub> (rys.11, 12, 13, 14). Stosowano tetrasulfoftalocyjaniny wyprodukowane przez firmę Aldrich lub syntezowane w laboratoriach miejscowych. Autorka pracy dziękuje panu dr. Jerzemu Tołwińskiemu z Politechniki Warszawskiej oraz panu mgr. Dymitrowi Kazem-Bekowi z Uniwersytetu Warszawskiego za wykonanie tych syntez.

Uzyskano w zasadzie zgodność widm badanych związków z podawanymi w literaturze [31, 47, 48, 71]. Zaobserwowane różnice w absorbancjach dla maksimów leżących w zakresie 600 ÷ 700 nm, charakterystycznych dla poszczególnych tetrasulfoftalocyjanin, wynikają z innych względnych stężeń monomerów i dimerów. Rys.14(C) przedstawia obliczone widmo absorpcyjne monomeru i dimeru CuTSPC [46]. Wysoka absorbancja CoTSPC, NiTSPC i CuTSPC obserwowana w zakresie 200 ÷ 250 nm (rys.11(A), 13(A) i 14(A)) związana jest z obecnymi w stosowanym odczynniku zanieczyszczeniami. Tetrasulfoftalocyjaniny niklu i miedzi nie zawierały widocznych zanieczyszczeń. Obserwowane na spektrofotogramach maksima występowały przy długościach fal podanych przez producenta (657 nm dla NiTSPC i 694 nm dla CuTSPC). Różnice w widmach NiTSPC i NiTSPC<sub>Aldrich</sub> (rys.13(A) i 13(B)) oraz CuTSPC i CuTSPC<sub>Aldrich</sub> (rys.14(A) i 14(B)) wynikały z obecności zanieczyszczeń. Ponadto, CuTSPC miała grupy sulfonowe wbudowane w pozycji 4, 4', 4'' i 4''', natomiast CuTSPC<sub>Aldrich</sub> - 3, 4', 4'' i 4'''.

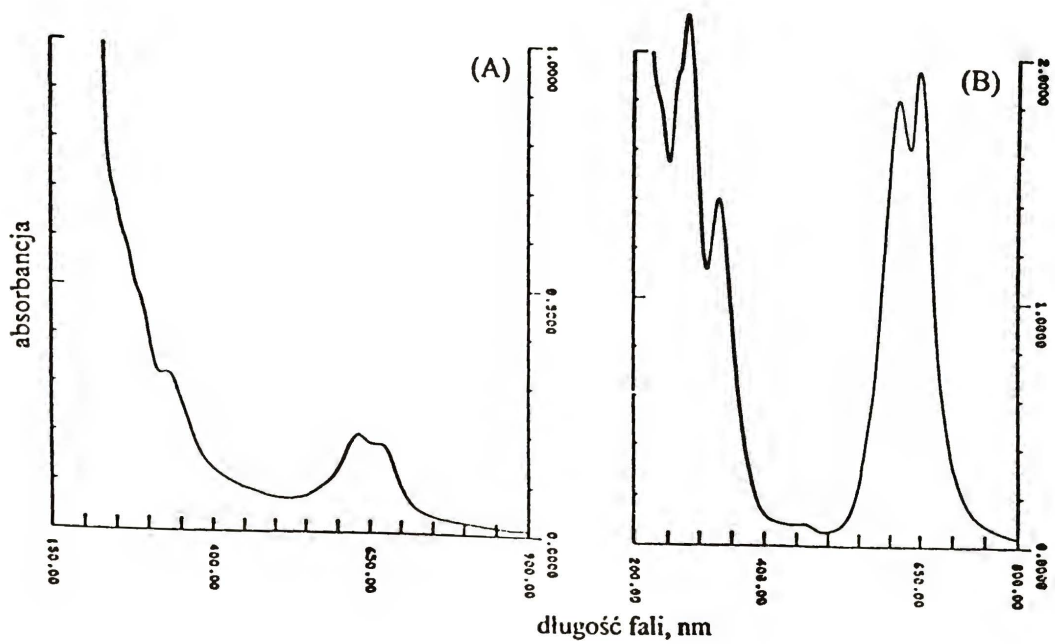




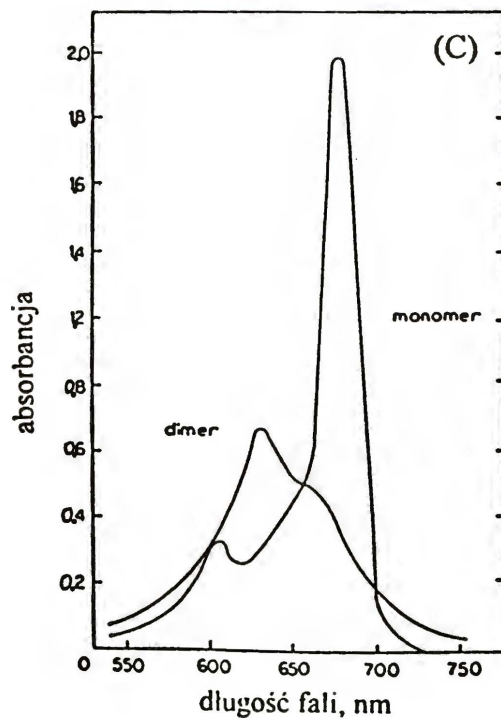
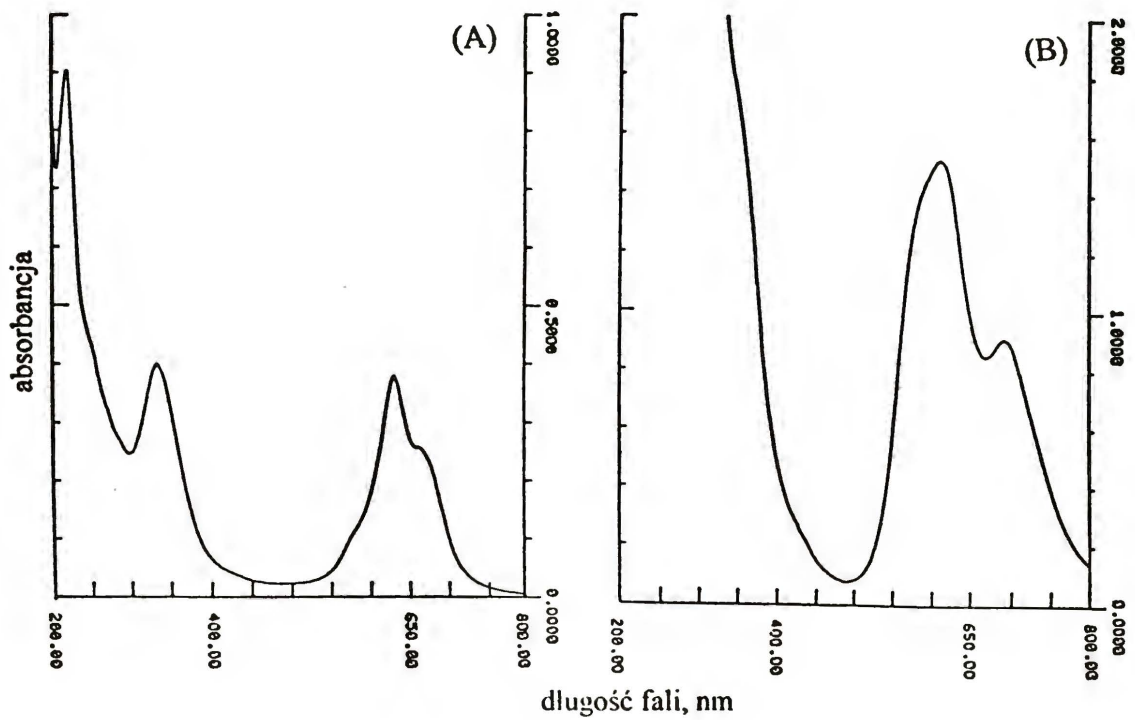
Rys.11. Porównanie widm spektrofotometrycznych CoTSPC  
 [CoTSPC]: (A)  $2.45 \times 10^{-5}$  M (ta praca), (B)  $1.97 \times 10^{-5}$  M [72]



Rys.12. Porównanie widm spektrofotometrycznych MnTSPC  
 [MnTSPC]: (A)  $3.55 \times 10^{-5}$  M (ta praca), (B) nie podano stężenia [73]



Rys.13. Widmo spektrofotometryczne NiTSPC  
 [NiTSPC]: (A)  $1.00 \times 10^{-5}$  M (ta praca), (B)  $5.00 \times 10^{-5}$  M (Aldrich)



Rys.14. Porównanie widm spektrofotometrycznych CuTSPC  
 [CuTSPC]: (A)  $2.00 \times 10^{-5}$  M (ta praca), (B)  $1.00 \times 10^{-4}$  M (Aldrich),  
 (C)  $1.00 \times 10^{-4}$  M, absorbancja monomeru i obliczona absorbancja dimeru [46]

Spektrofotometru użyto także do kolorymetrycznego oznaczenia stężenia metali - Co, Mn, Ni i Cu w MeTSPC syntezowanych na Politechnice Warszawskiej i na Uniwersytecie Warszawskim. Zawartość metali oznaczano po rozłożeniu sulfonowanych ftalocyjanin na gorąco za pomocą stężonego HNO<sub>3</sub>. Analizę kobaltu przeprowadzono metodą z zastosowaniem nitrozo-R-soli [74], manganu i niklu - formaldoksymu [75, 76], a miedzi - ditizonu [77]. Ekstrakcyjna metoda analizy miedzi pozwoliła oznaczyć miedź niezwiązaną z ftalocyjaniną (badanie przeprowadzono bez rozkładania CuTSPC) oraz miedź sumaryczną (niezwiązaną i pozostającą w kompleksie z CuTSPC). Ze względu na silne maskowanie kompleksów kobaltu z nitrozo-R-solą i niklu z formaldoksymem przez odpowiednie sulfoftalocyjaniny, w tych przypadkach oznaczanie wolnego metalu w roztworach tych ftalocyjanin było utrudnione. Możliwe było jedynie oszacowanie stężeń wolnego kobaltu i niklu. MnTSPC nie zawierała wolnego manganu.

### 1.2. Analizy chromatograficzne

Zawarte w sporządzonych roztworach aniony i kationy, pochodzące z odczynników użytych do syntezy ftalocyjanin, oznaczane były za pomocą chromatografu cieczowego firmy SHIMADZU, model HIC-6A z detektorem konduktometrycznym CDD6A. Do oznaczania zawartości chlorków i siarczanów użyto kolumny anionowej SHIM-PACK IC-A1, przez którą przepuszczano eluent o składzie: 2.5 mM kwasu ftalowego i 2.4 mM trój-(hydroksymetylo)-aminometanu. Kolumna kationowa SHIM-PACK IC-C1 umożliwiła oznaczanie zawartości kationów sodowych, amonowych i potasowych. W kolumnie kationowej jako eluent stosowano 5 mM HNO<sub>3</sub> lub 4 mM kwas winowy i 1 mM etylenodwuaminę.

### 1.3. Oznaczanie siarki

Oznaczanie sumarycznej siarki obecnej w tetrasulfoftalocyjaninach metali wykonano w analizatorze siarki firmy LECO model SC-132. Mierzono absorbancję w podczerwieni SO<sub>2</sub> powstałego z siarki podczas spalania próbki.

Bilans masy, sporządzony na podstawie przeprowadzonych analiz wykazał, że w zanieczyszczonej ftalocyjaninie pozostają jeszcze nieoznaczone składniki. Są to najprawdopodobniej pozostałości związków organicznych użytych w ostatnich etapach syntezy MeTSPC - kwas 4-sulfoftalowy, mocznik i nitrobenzen. Ich ilości nie były mierzone.

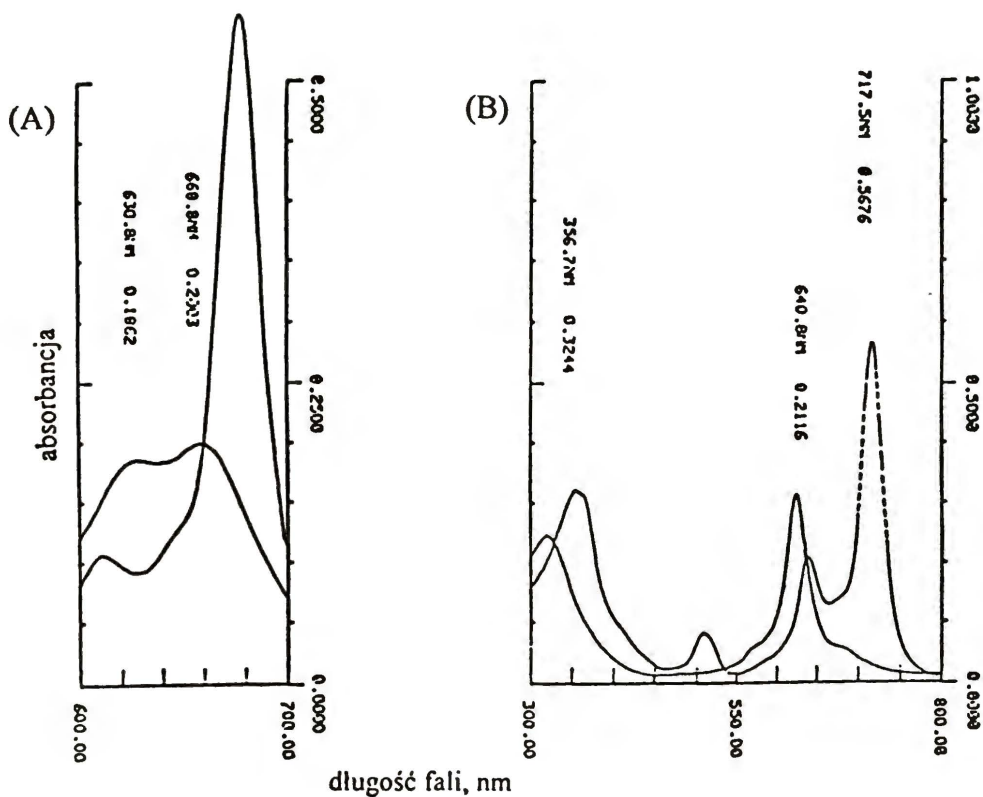
Wykonane analizy wykazały, że z wyjątkiem MnTSPC, stosowane do badań preparaty stanowiły mieszaninę ftalocyjaniny metalu i siarczanu potasu w stosunku od

ok.1:3,5 (dla NiTSPC) do ok. 1:12 (dla CuTSPC i CoTSPC). Pozostałe zanieczyszczenia występowały w stężeniach nie przekraczających 1% wag. Dokładny skład preparatów podany jest w Aneksie A.2.

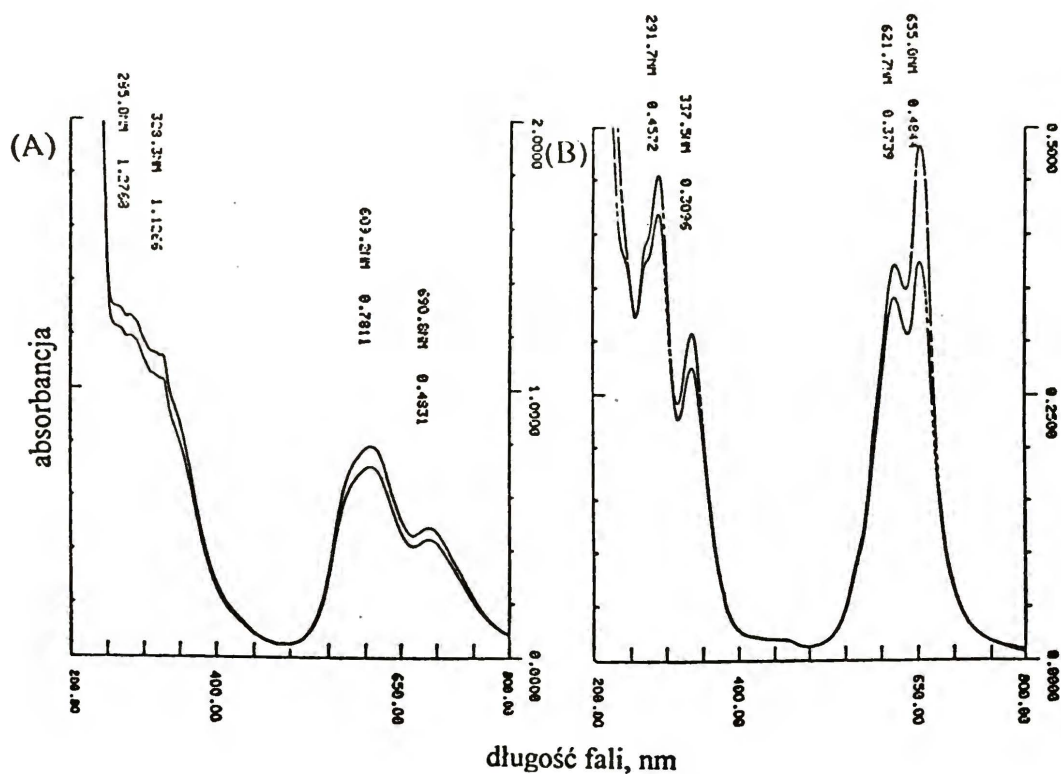
## 2. Badania kinetyczne

### 2.1. Badania spektrofotometryczne

Zbadano spektrofotometrycznie zmiany w czasie widm wodnych roztworów MeTSPC po dodaniu siarczynu sodowego. Siarczyn sodowy w postaci wodnego roztworu o znanym stężeniu wprowadzany był jednorazowo do kuwety, w której znajdował się roztwór MeTSPC. Czas reakcji mierzono od momentu wprowadzenia i natychmiastowego zmieszania roztworu w kuwecie. Porównywane na wykresach widma ftalocyjaniny w nieobecności i w obecności siarczynu uzyskane były dla tych samych stężeń początkowych sulfoftalocyjaniny. W przypadku CoTSPC i MnTSPC obserwowano wyraźne zmiany początkowego (tj. zmierzonego przed wprowadzeniem siarczynu) widma spektrofotometrycznego (rys. 15, 17, 18, 21, 22). Zanikały maksima absorpcji charakteryzujące monomer i dimer (dla CoTSPC  $\lambda = 660$  nm i  $\lambda = 630$  nm, dla MnTSPC  $\lambda = 717$  nm i  $\lambda = 640$  nm). Natomiast pojawiały się piki przy nowych długościach fal, dla CoTSPC  $\lambda = 671$  nm, dla MnTSPC  $\lambda = 625$  nm. Nie stwierdzono istotnych zmian widma spektrofotometrycznego po dodaniu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  do roztworów CuTSPC i NiTSPC (rys.16). Wartość pH roztworów sulfonowanych ftalocyjanin było równe około 6.0, a po dodaniu siarczynu wynosiło od około 6.5 do około 9.5, zależnie od stężenia siarczynu.



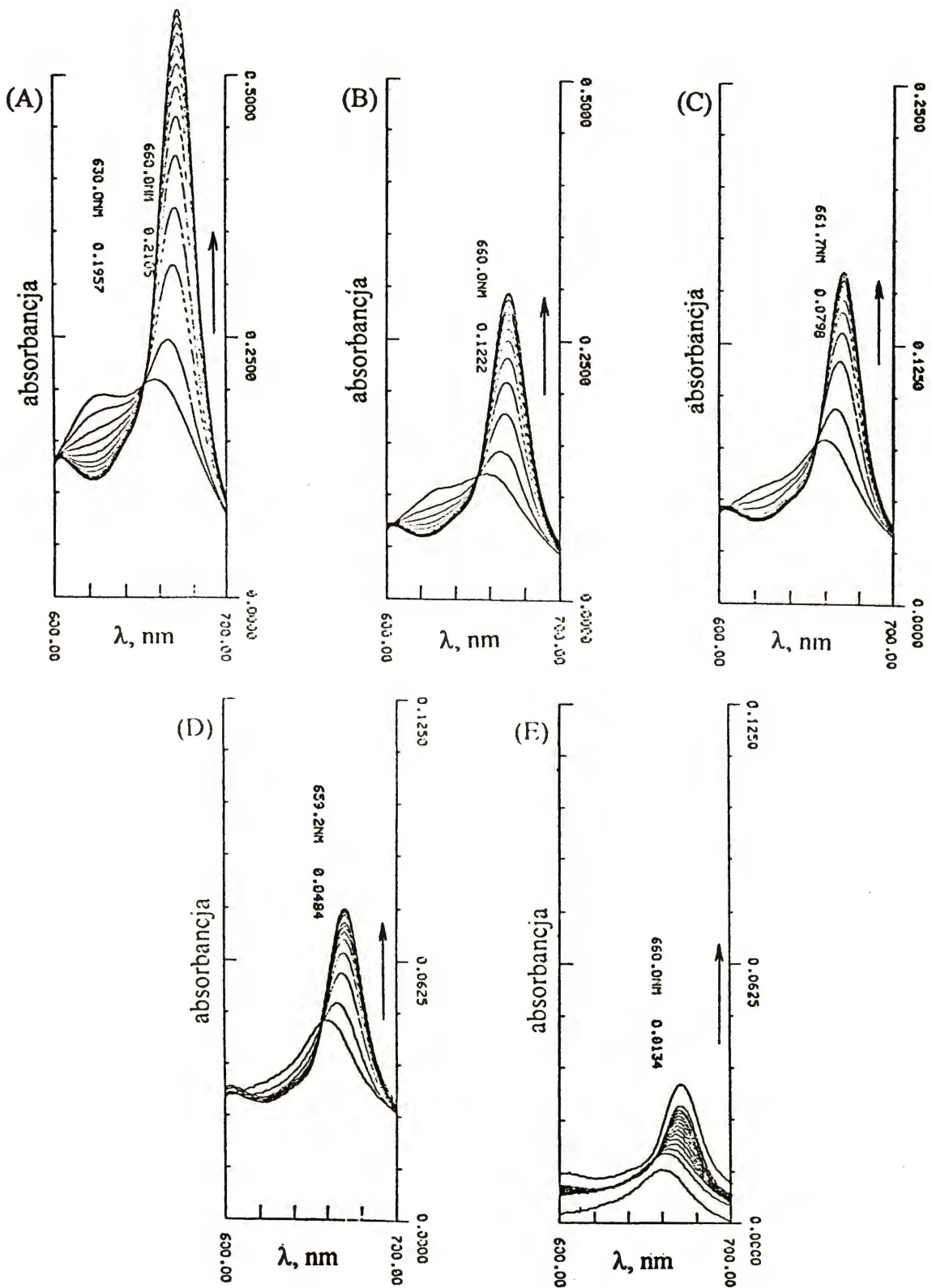
Rys.15. Widma spektrofotometryczne: (A)  $[CoTSPC]_0 = 4.89 \times 10^{-6} M$  i (B)  $[MnTSPC]_0 = 7.10 \times 10^{-6} M$ . (a) przed dodaniem i (b) po dodaniu S(IV) (po 120 min i po 10 min, odpowiednio),  $[S(IV)]_0 = 0.09 M$ .



Rys.16. Widma spektrofotometryczne. (A)  $[CuTSPC]_0 = 5.0 \times 10^{-5} M$ , (a) przed dodaniem i (b) po dodaniu S(IV) (po 69 godz.),  $[S(IV)]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$ , (B)  $[NiTSPC]_0 = 1.0 \times 10^{-5} M$ , (a) przed dodaniem i (b) po dodaniu S(IV) (po 48 godz.),  $[S(IV)]_0 = 1.64 \times 10^{-3} M$

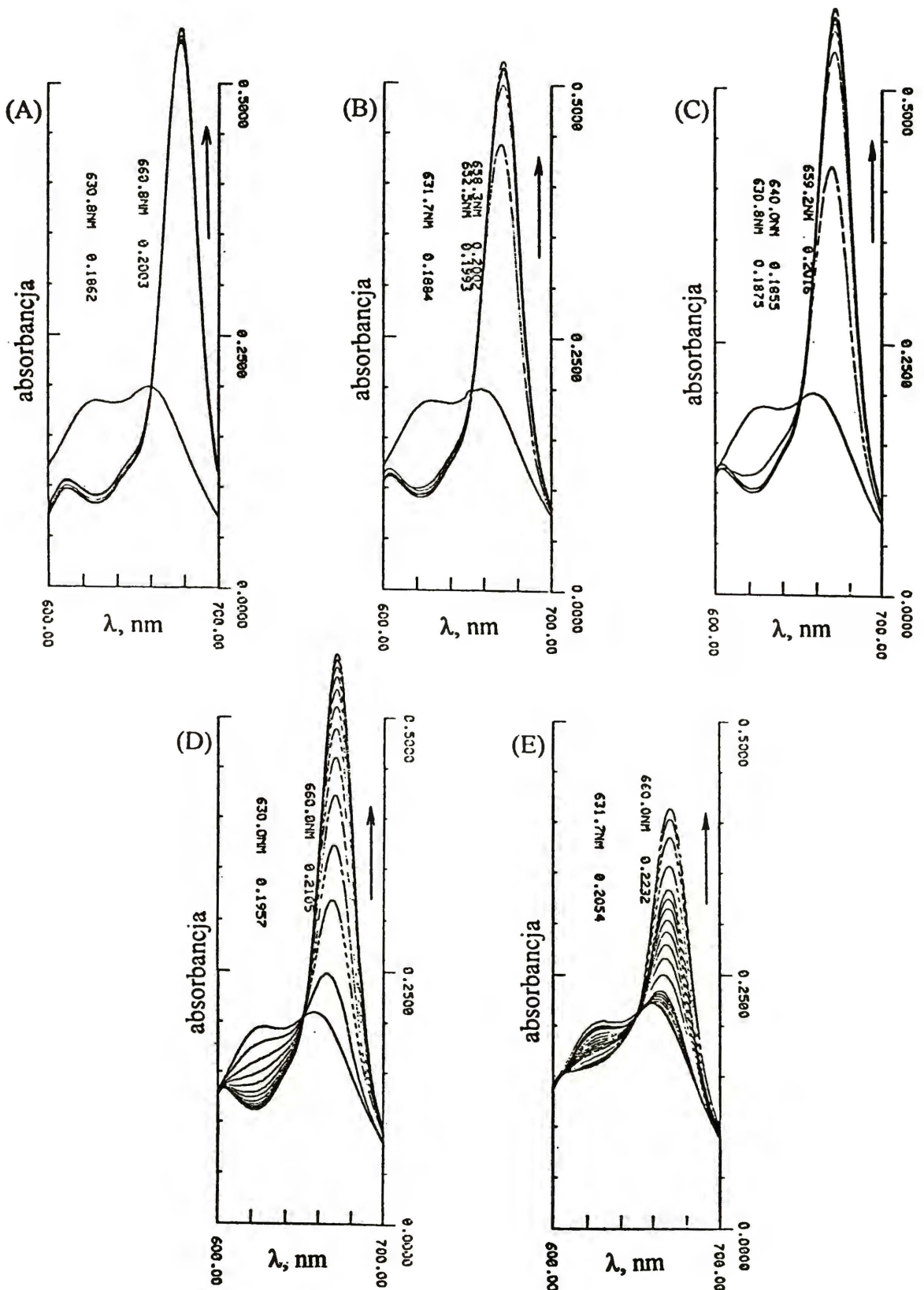
Wykresy na rys.17 i rys.18 przedstawiają kolejne zmiany absorbancji wodnego roztworu CoTSPC po zmieszaniu z siarczynem. Wyraźnie widoczny jest stopniowy zanik pików roztworu wyjściowego CoTSPC (dla  $\lambda = 660$  nm i  $\lambda = 630$  nm) i pojawianie się nowego piku (dla  $\lambda = 671$  nm). Stosunek absorpcji pików charakterystycznych dla roztworów wyjściowych CoTSPC ( $\lambda = 660$  nm i  $\lambda = 630$  nm) różni się w zależności od stężenia roztworu (rys.17). Różnice te wynikają z innych wzajemnych stężeń monomerów i dimerów badanej sulfoftalocyjaniny. Końcowe widmo roztworu CoTSPC po dodaniu siarczynu jest, niezależnie od początkowego stężenia sulfoftalocyjaniny, takie samo. Przy małym stężeniu wyjściowej sulfoftalocyjaniny, ze względu na gorszą dokładność przyrządu w tym zakresie absorpcji, wykres jest nieznacznie zniekształcony, ale mimo tego wyraźnie widać tworzenie się nowego piku (rys.17(E)).

Reakcja tetrasulfoftalocyjaniny kobaltu z siarczynem biegnie do całkowitego zaniku monomeru ( $\lambda = 660$  nm) i dimeru ( $\lambda = 630$  nm) ftalocyjaniny kobaltu i utworzenia nowej formy sulfoftalocyjaniny ( $\lambda = 671$  nm) (rys.17 i rys.18). Absorpcja nowego piku osiąga po pewnym czasie, zależnym od stężeń wprowadzonych reagentów, wartość maksymalną nie ulegającą zmianie w długim czasie.



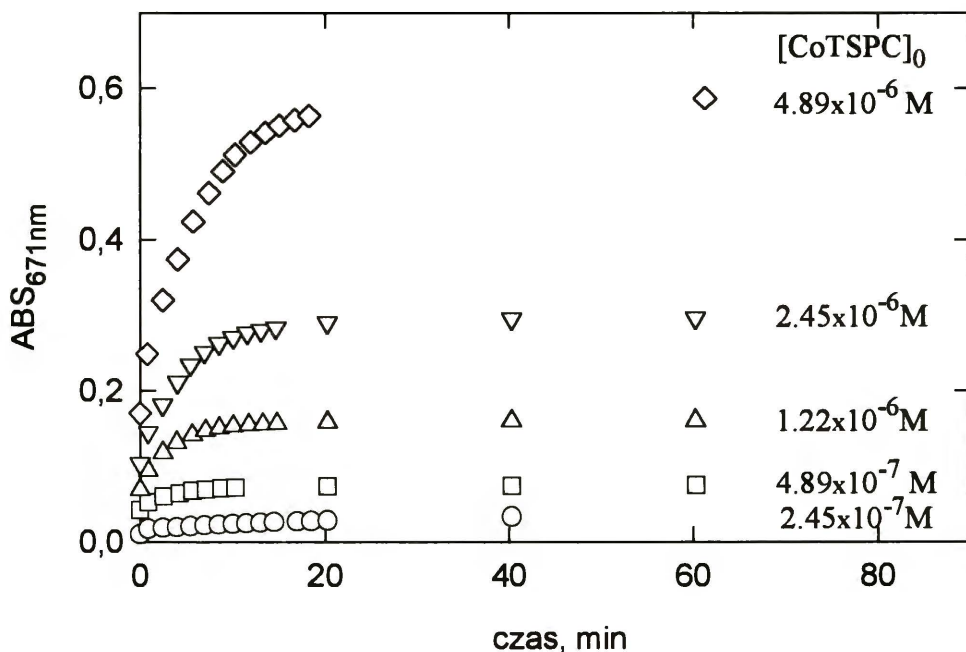
Rys.17. Reakcja CoTSPC z  $9 \times 10^{-5}$  M S(IV).  $[\text{CoTSPC}]_0$ : (A)  $4.89 \times 10^{-6}$  M, (B)  $2.45 \times 10^{-6}$  M, (C)  $1.22 \times 10^{-6}$  M, (D)  $0.49 \times 10^{-6}$  M, (E)  $0.25 \times 10^{-6}$  M. Strzałka pokazuje kierunek zmian absorbancji w części większych długości fal. Czasy pomiarów podane są na rys.19.



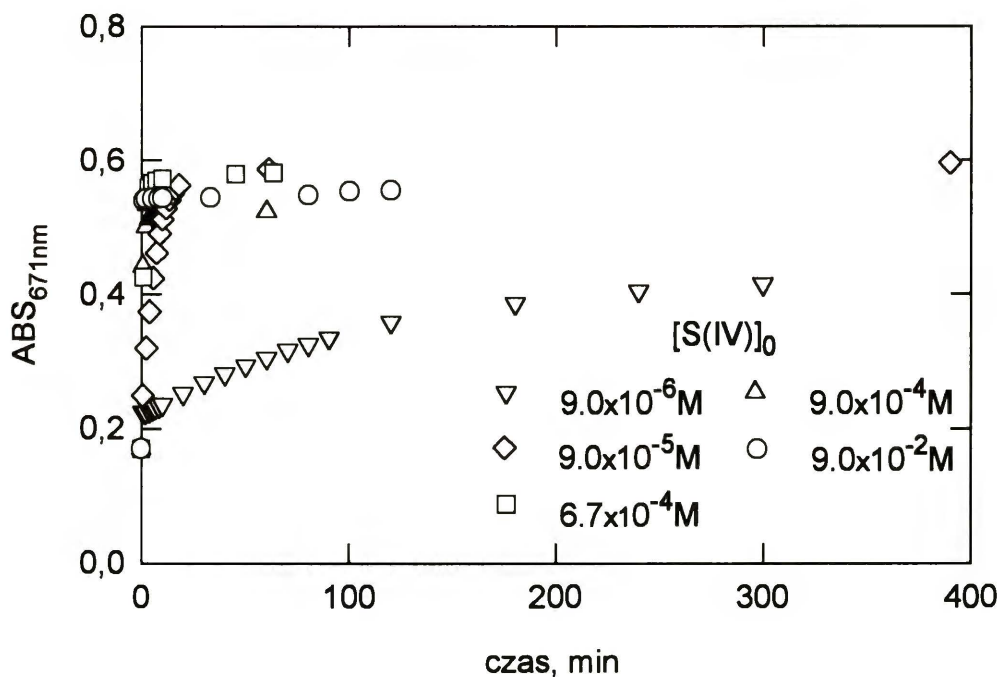


Rys.18. Reakcja  $4.89 \times 10^{-6}$  M CoTSPC z siarczynem.  $[S(IV)]_0$ : (A) 0.09 M, (B)  $9 \times 10^{-4}$  M, (C)  $6.7 \times 10^{-4}$  M, (D)  $9 \times 10^{-5}$  M, (E)  $9 \times 10^{-6}$  M. Strzałka pokazuje kierunek zmian absorancji w części większych długości fal. Czasy pomiarów podane są na rys.20.

Końcowe stężenie nowej formy sulfoftalocyjaniny jest proporcjonalne do całkowitego stężenia wprowadzonej ftalocyjaniny (rys.17 i rys.19), nie zależy natomiast od stężenia siarczynu, jeśli jego nadmiar jest około dziesięciokrotny w stosunku do CoTSPC (rys.18 i rys.20).

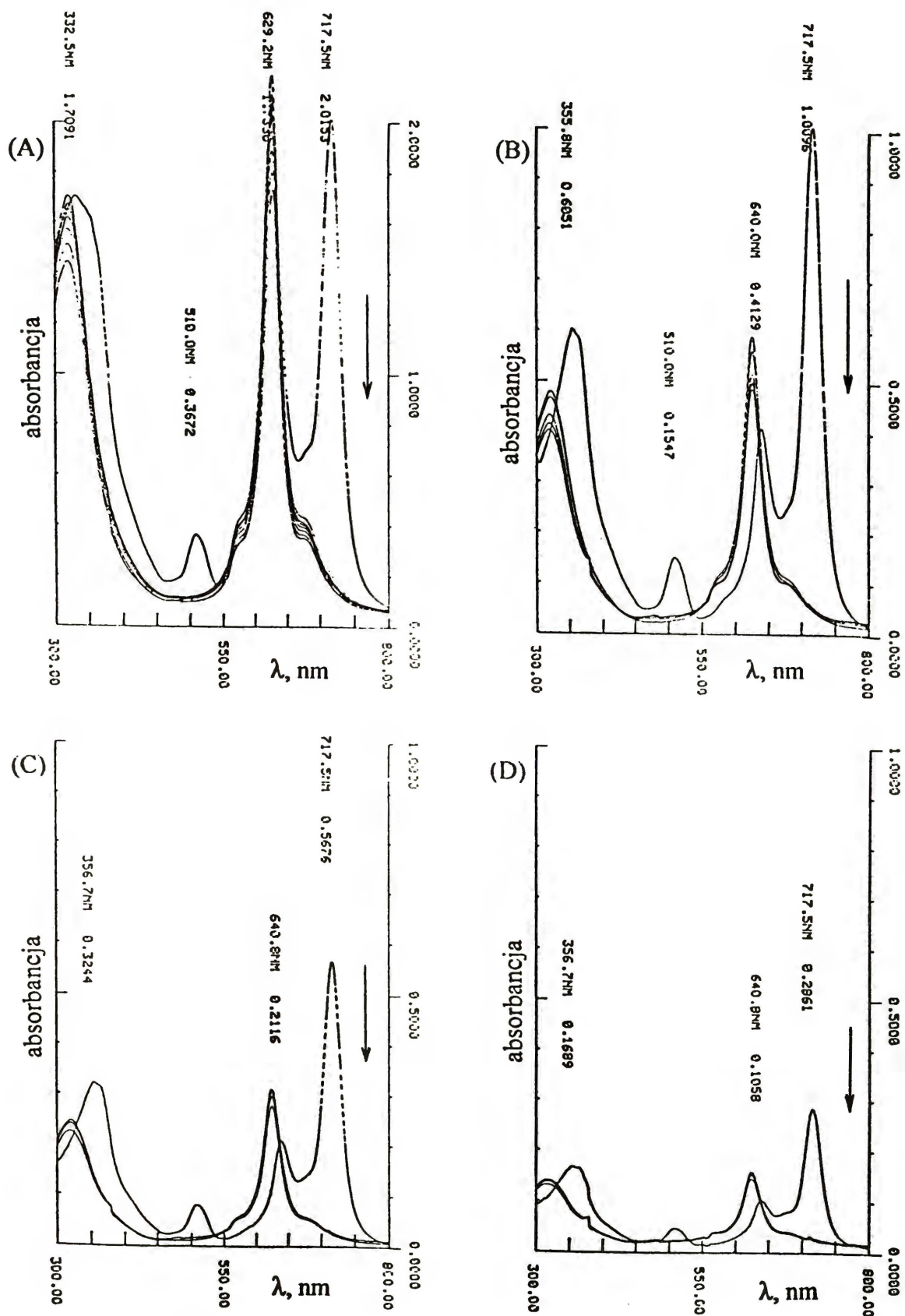


Rys.19. Wpływ początkowego stężenia CoTSPC na absorbancję badanego roztworu dla  $\lambda = 671 \text{ nm}$ .  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$

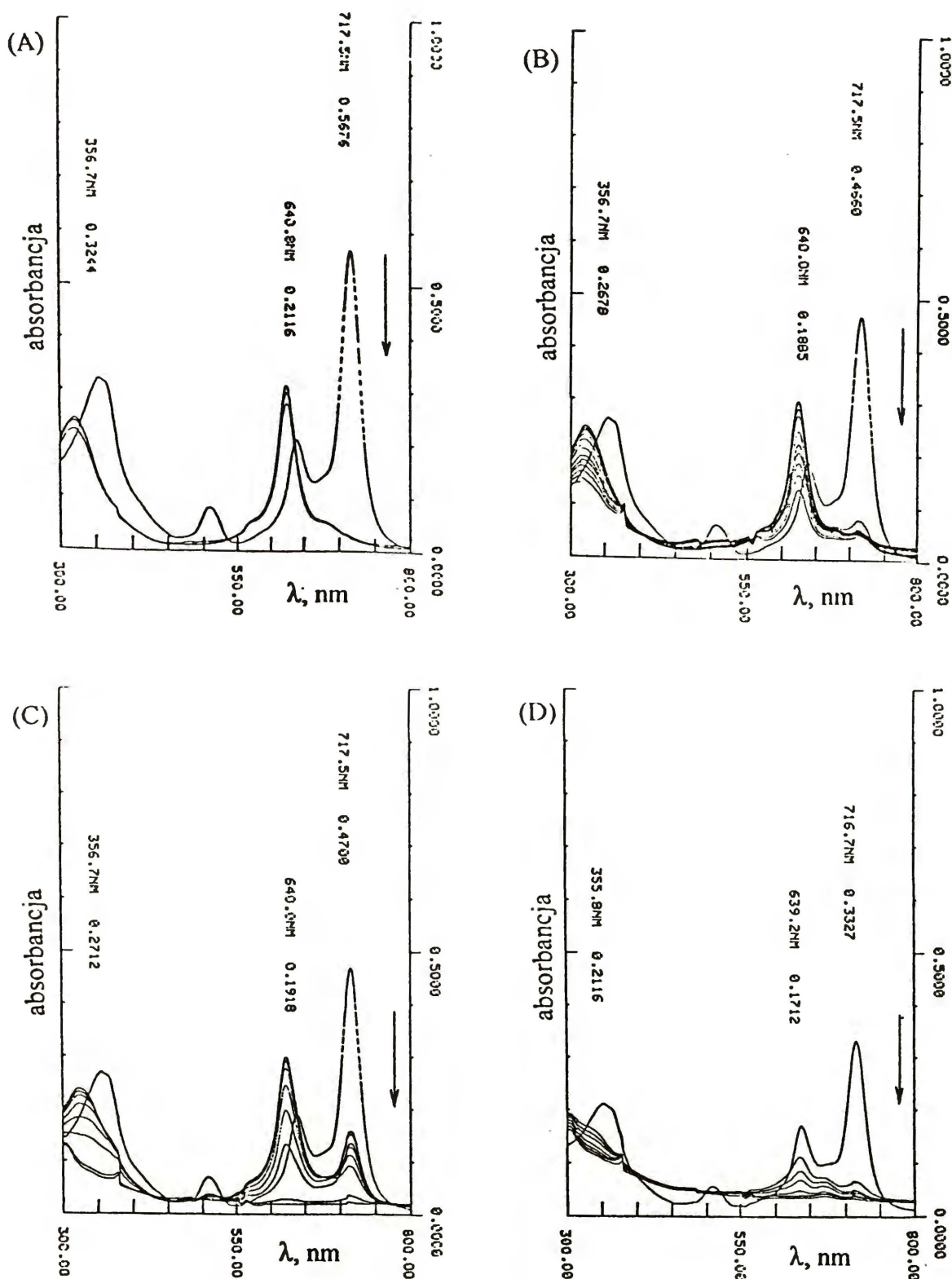


Rys.20. Wpływ początkowego stężenia S(IV) na absorbancję badanego roztworu dla  $\lambda = 671 \text{ nm}$ .  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{CoTSPC}]_0 = 4.89 \times 10^{-6} \text{ M}$

Podobnie jak sulfoftalocyjanina kobaltu zachowywała się sulfoftalocyjanina manganu, co pokazano na rys.15, 21 i 22. Dodanie roztworu siarczynu o stężeniu powyżej  $9 \times 10^{-3}$  M do wyjściowego roztworu MnTSPC powodowało natychmiastowy spadek pików charakterystycznych dla MnTSPC (spadek absorpcji dla  $\lambda = 717$  nm i  $\lambda = 640$  nm oznaczony strzałką na rysunkach). Spadek absorpcji dla tych długości fali był powolniejszy po dodaniu mniejszych ilości siarczynu. Przy długości fali  $\lambda = 625$  nm pojawiał się nowy pik, który osiągał maksymalną wysokość jeszcze przed pierwszym pomiarem. Wyraźnie widać, że nowa forma po dłuższych czasach ulega powoli stopniowemu zanikowi.

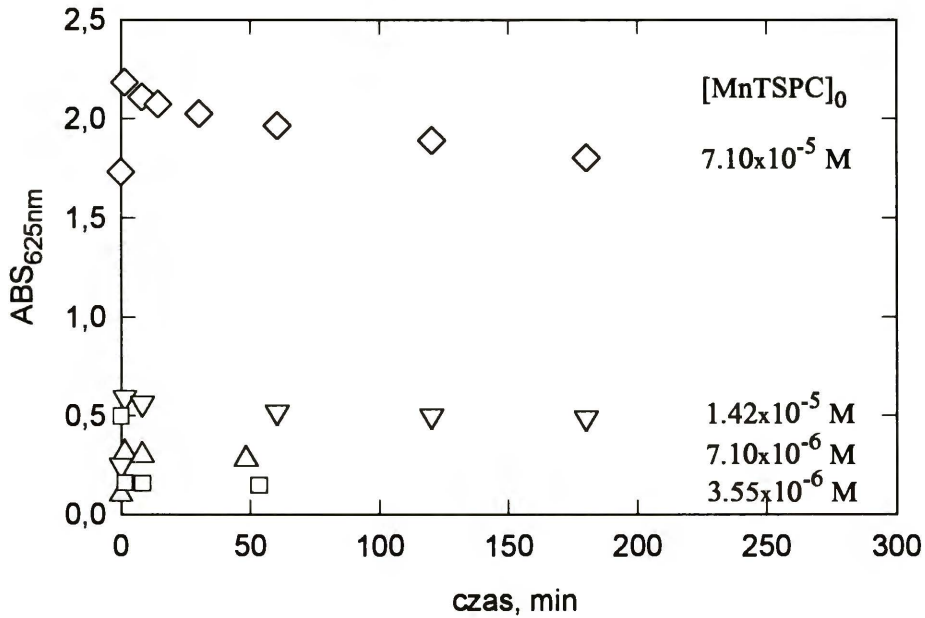


Rys.21. Reakcja MnTSPC z 0.09 M S(IV). [MnTSPC]<sub>0</sub>: (A)  $7.10 \times 10^{-5}$  M, (B)  $1.42 \times 10^{-5}$  M, (C)  $0.71 \times 10^{-5}$  M, (D)  $0.36 \times 10^{-5}$  M. Strzałka pokazuje kierunek natychmiastowej zmiany absorbancji roztworu MnTSPC po dodaniu S(IV) dla  $\lambda = 717$  nm.

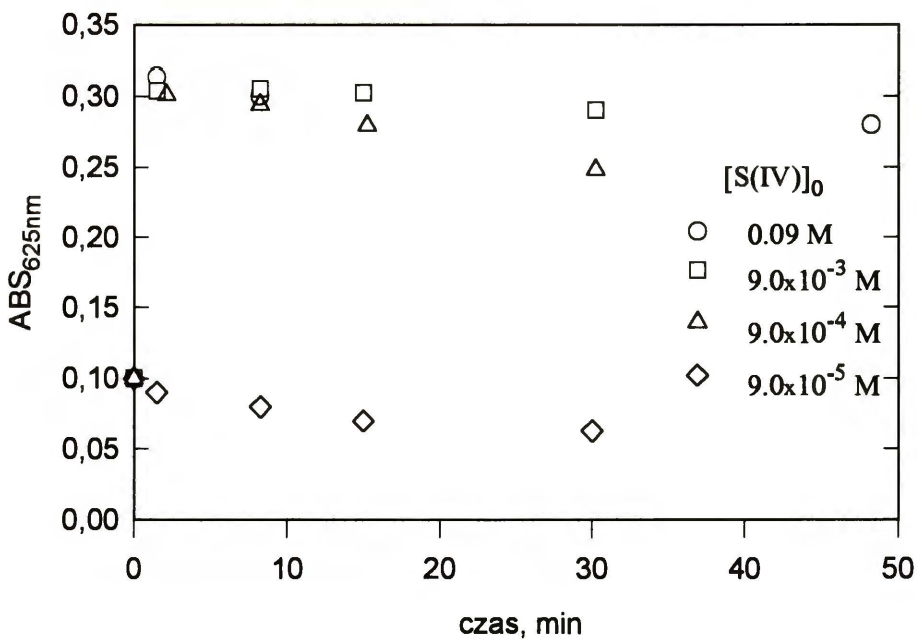


Rys.22. Reakcja  $7.10 \times 10^{-6}$  M MnTSPC z siarczynem.  $[S(IV)]_0$ : (A) 0.09 M, (B)  $9.0 \times 10^{-3}$  M, (C)  $9.0 \times 10^{-4}$  M, (D)  $9.0 \times 10^{-5}$  M. Strzałka pokazuje kierunek natychmiastowej zmiany absorbancji roztworu MnTSPC po dodaniu S(IV) dla  $\lambda = 717$  nm.

Proporcjonalny wzrost absorbancji przy zwiększaniu stężenia wprowadzonej MnTSPC dla czasu równego zero (rys.23) i stałe położenie nowych maksimów absorpcji (rys.21 i 22) świadczy o tworzeniu tylko jednej nowej formy ftalocyjaniny niezależnie od stężenia siarczynu.



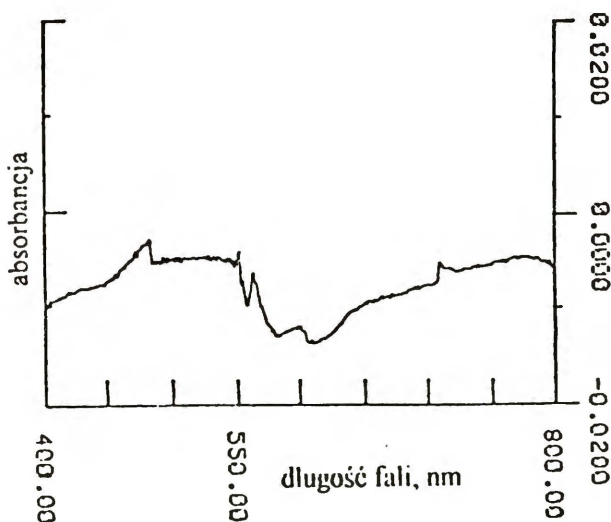
Rys.23. Wpływ początkowego stężenia MnTSPC na absorbancję badanego roztworu dla  $\lambda = 625 \text{ nm}$ .  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[S(IV)]_0 = 0.09 M$



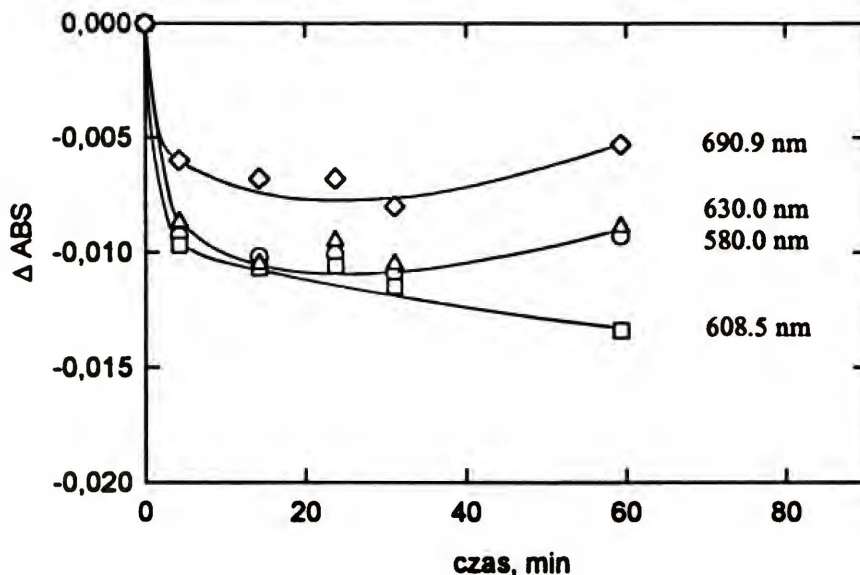
Rys.24. Wpływ początkowego stężenia S(IV) na absorbancję badanego roztworu dla  $\lambda = 625 \text{ nm}$ .  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[MnTSPC]_0 = 7.10 \times 10^{-6} M$

W środowisku siarczynu następuje stopniowy, powolny zanik utworzonej początkowo formy sulfoftalocyjaniny (rys.24). Współczynnik absorpcji tej formy MnTSPC wyznaczano z maksymalnej zmierzonej wartości absorpcji (rozdział "INTERPRETACJA WYNIKÓW" § 1.5.).

Stosując metodę odejmowania widm spektrofotometrycznych zaobserwowano niewielkie zmiany absorpcji roztworu sulfoftalocyjaniny miedzi po dodaniu siarczynu. Rys.25 przedstawia widmo roztworu CuTSPC z siarczynem, zmierzone względem początkowego roztworu CuTSPC, nie zawierającego S(IV). Kolejne zmiany absorpcji tego roztworu dla wybranych długości fal naniesione są na rys.26. Zachodzący w roztworze proces spowodował zmniejszenie mierzonej absorpcji, w różnym stopniu, zależnie od długości fali.

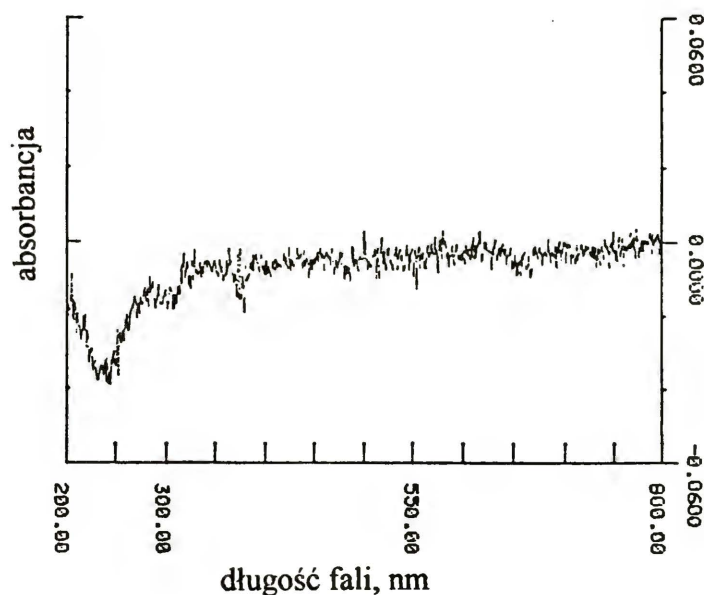


Rys.25. Widmo spektrofotometryczne roztworu CuTSPC z siarczynem po 60 min.  
[CuTSPC]<sub>0</sub> = 5.0x10<sup>-5</sup> M, [S(IV)]<sub>0</sub> = 1.7x10<sup>-3</sup> M; odnośnik - 5.0x10<sup>-5</sup> M  
CuTSPC



Rys. 26. Zmiany absorbancji CuTSPC w reakcji z siarczynem przy różnych długościach fal.

Tą samą techniką odejmowania widm stwierdzono także nieznaczne zmiany absorbancji roztworu NiTSPC po dodaniu siarczynu. Na rys.27 pokazane jest widmo spektrofotometryczne roztworu NiTSPC i siarczynu, zmierzone względem NiTSPC po 22 godzinach od zmieszania obydwu roztworów. Nastąpił niewielki wzrost absorbancji tego roztworu dla długości fali około 660 nm, w pozostałym zakresie długości fal absorbancja zmalała.



Rys.27. Widmo spektrofotometryczne roztworu NiTSPC z siarczynem po 22 godz.  
 $[\text{NiTSPC}]_0 = 7.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 odnośnik -  $7.1 \times 10^{-7} \text{ M NiTSPC}$



## 2.2. Pomiary za pomocą elektrody tlenowej

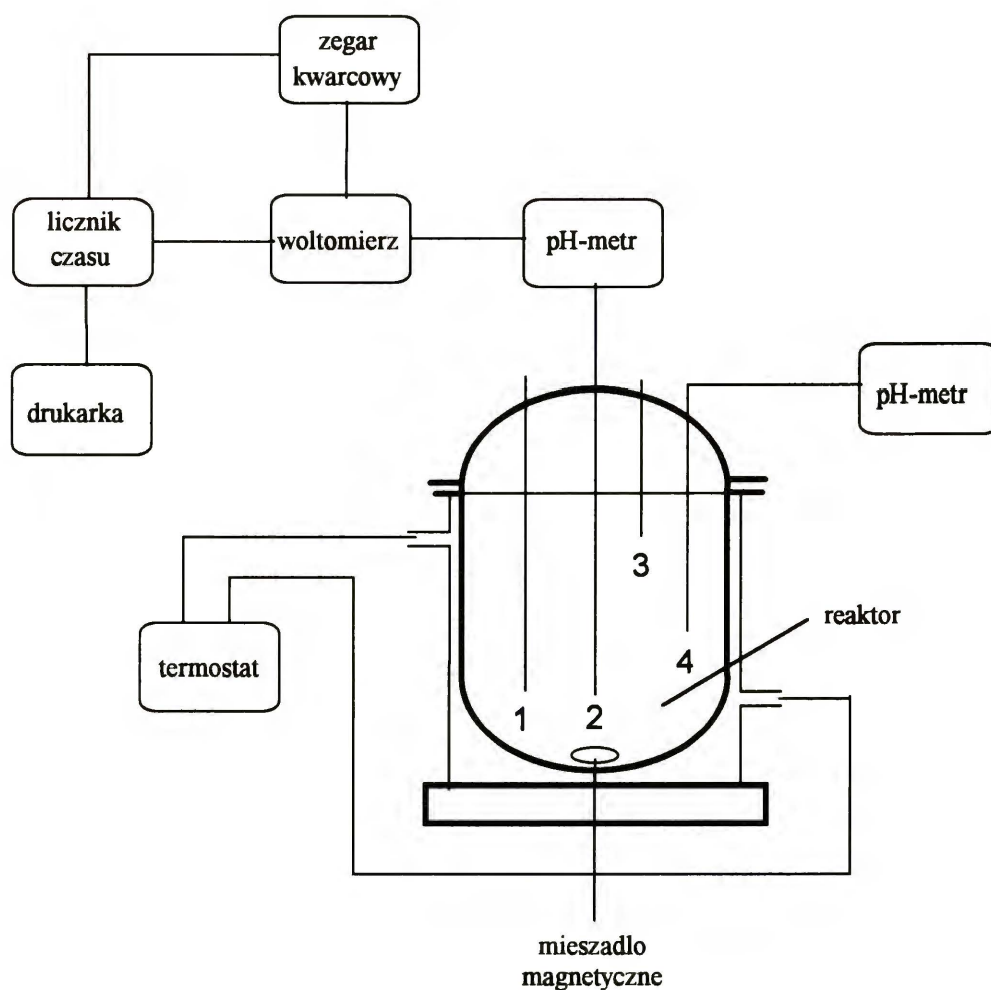
### 2.2.1. Aparatura i metodyka badawcza

Schemat aparatury stosowanej w doświadczeniach, w których badano reakcję o równaniu ogólnym:



przedstawiono na rys.28. Reakcja badana była w termostатовanym szklanym reaktorze firmy Quickfit o średnicy wewnętrznej 100 mm i pojemności 0.785 dm<sup>3</sup>. Stałą temperaturę roztworu reakcyjnego zapewniało zastosowanie termostatu U10 produkcji MLW. Roztwór mieszany był za pomocą mieszadła magnetycznego LME-1. W pokrywie reaktora znajdowały się:

- ◆ dozownik siarczynu - 1
- ◆ elektroda tlenowa - 2
- ◆ termometr - 3
- ◆ elektroda pehametryczna - 4



Rys.28. Schemat aparatury

Zawartość tlenu w badanym roztworze mierzono za pomocą elektrody tlenowej. Początkowo korzystano z elektrody produkcji polskiej (MERA-ELWRO), później z elektrody firmy ORION. Elektroda połączona była poprzez pehametr ORION (wycechowany na zawartość tlenu) z woltomierzem V534 (MERA-TRONIK). Podłączenie do układu zegara kwarcowego i licznika czasu TE-5/76 umożliwiało zapisywanie danych w żądanych odstępach czasu na drukarce OBR MERA-KFAP. Elektroda pehametryczna ORION połączona była z pehametrem firmy ELPO.

Przed wykonaniem doświadczeń cechowano, zgodnie z instrukcjami producenta, elektrody pehametryczną i tlenową.

Część doświadczeń wykonano w obecności buforu. Zastosowano bufor uniwersalny [78], składający się z kwasu octowego, kwasu fosforowego i kwasu borowego i z wodorotlenku sodowego, umożliwiający, zależnie od względnych stężeń podstawowych składników buforu, uzyskanie pH w zakresie od 2 do 12 jednostek. Bufor uniwersalny zapewnił jakościowe ujednoczenie składu roztworów reakcyjnych.

Początkowe stężenia katalizatora leżały w zakresie:

$$[\text{CoTSPC}]_0 = (1.22 \div 50.0) \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{MnTSPC}]_0 = (0.71 \div 7.1) \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{CuTSPC}]_0 = (3.55 \div 710.0) \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{NiTSPC}]_0 = (1.0 \div 35.5) \times 10^{-7} \text{ M}$$

W większości przeprowadzonych doświadczeń początkowe stężenie tlenu wynosiło około  $2.5 \times 10^{-4}$  M (w równowadze z powietrzem). Wykonano także eksperymenty przy niższym stężeniu początkowym tlenu, używając dejonizowanej wody (Milli-Q), zawierającej minimum  $1.5 \times 10^{-4}$  M tlenu. Początkowe stężenie siarczynu wynosiło  $(0.17 \div 5.0) \times 10^{-3}$  M. Siła jonowa w roztworach reakcyjnych nie przekraczała 0.01 M.

Roztwór zawierający katalizator i ewentualnie bufor umieszczano w reaktorze. Po osiągnięciu żądanej temperatury (25°C) dodawano do niego  $1.5 \div 2$  ml ok. 1.0 N roztworu siarczynu. Cała objętość reaktora wypełniona była cieczą. Wskazania elektrody notowano w określonych odstępach czasu,  $1 \div 100$  s, zależnie od szybkości badanej reakcji. Mierzono także zmiany pH podczas reakcji. Doświadczenia prowadzono aż do całkowitego zużycia tlenu (w eksperymentach zastosowano nadmiar siarczynu w stosunku do tlenu) lub - jeśli reakcja zachodziła bardzo wolno - przez 5 do 10 godzin.

## 2.2.2. Elektroda tlenowa.

### 2.2.2.1. Konstrukcja i zasada działania elektrody tlenowej.

Zasadniczym elementem pomiarowym zastosowanym do badania kinetyki autooksydacji  $\text{SO}_3^{2-}$  była elektroda tlenowa (czujnik tlenowy) umożliwiająca ciągły

pomiar zawartości tlenu w roztworze o temperaturze od 0°C do 40°C. Niedogodnością jej użycia jest błąd wskazań wynikający z opóźnienia odpowiedzi na sygnał dany z zewnątrz, czyli z roztworu, w którym zachodzi reakcja zużywająca tlen.

Czujnik produkcji MERA-ELWRO działa na zasadzie ogniwa galwanicznego. W tym przypadku, różnica potencjałów między parą elektrod jest wystarczająca do zajścia redukcji tlenu na powierzchni katody bez udziału zewnętrznego źródła napięcia. Tlen zawarty w badanym roztworze dyfunduje do srebrnej katody. Na katodzie zachodzi redukcja tlenu [78]:



Równocześnie na anodzie wykonanej ze stopu cynku przebiega reakcja elektrochemicznego utleniania cynku [78]:



Elektroda tlenowa produkcji ORION jest urządzeniem typu polarograficznego. Przyłożenie wystarczająco wysokiego, względem elektrody odniesienia, potencjału ujemnego do srebrnej katody powoduje redukcję rozpuszczonego tlenu na katodzie [78]:



Elektrony potrzebne w procesie dostarczane są z reakcji biegnącej na srebrnej anodzie. Ponieważ elektrolit zawiera jony chlorkowe, reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

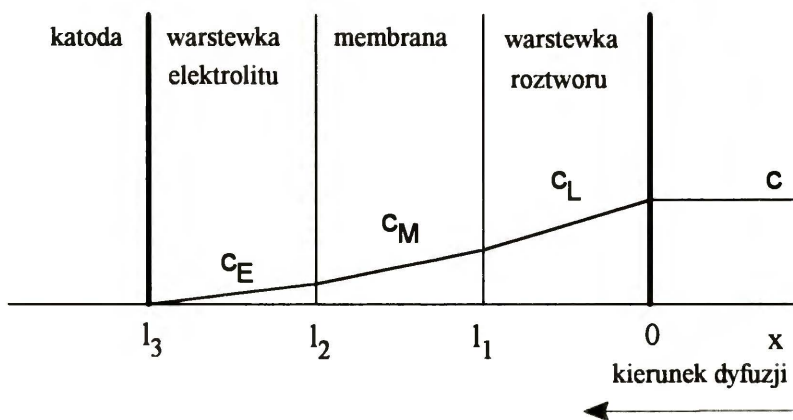


Natężenie prądu powstałego wskutek reakcji w elektrodzie typu galwanicznego i biegnącego pomiędzy katodą i anodą w elektrodzie typu polarograficznego jest proporcjonalne do ciśnienia cząstkowego tlenu rozpuszczonego w roztworze.

#### 2.2.2.2. Opory dyfuzyjne.

Idealna elektroda przy skokowej zmianie stężenia tlenu od wartości  $c_1$  w początkowym stanie ustalonym do wartości  $c_2$  w końcowym stanie ustalonym powinna natychmiast wskazać wartość  $c_2$ . Ze względu na obecność warstewek dyfuzyjnych wartość  $c_2$  osiągnięta jest dopiero po pewnym czasie  $t_e$ .

Tlen dyfunduje do katody przez trzy warstewki dyfuzyjne, w których napotyka na związane z nimi opory przenoszenia masy - warstewkę roztworu, w którym mierzone jest stężenie tlenu, membranę i warstewkę elektrolitu. Schematyczny profil stężenia tlenu  $c$  w przestrzeni wokół elektrody pokazany jest na rys.29.



Rys.29. Profil stężenia tlenu wokół elektrody

Zbyt długi czas  $t_e$  może skomplikować korzystanie z elektrody tlenowej jako przyrządu do badań kinetycznych (konieczność stosowania poprawki), a nawet w przypadku reakcji szybkich, gdy czas zużycia tlenu podczas reakcji jest bliski  $t_e$  - uniemożliwić jej użycie.

O przydatności elektrody tlenowej do badań kinetycznych decyduje charakterystyka elektrody.

#### 2.2.2.3. Charakterystyka elektrody.

Charakterystyka elektrody,  $H$  jest to odpowiedź elektrody na skokową zmianę stężenia tlenu, wyrażona w formie znormalizowanej, przy czym początkowe i końcowe stężenia tlenu są stałe w czasie pomiaru [79]:

$$H(t) = \frac{S(t) - S_1}{S_2 - S_1} \quad (88A)$$

gdzie  $S_1$ ,  $S(t)$ ,  $S_2$  - wskazania elektrody: odpowiednio, wartość początkowa, po czasie  $t$  i końcowa.

Charakterystyka zawiera więc informacje dotyczące dynamiki elektrody. Znormalizowana odpowiedź elektrody na inną niż skokową zmianę stężenia tlenu,  $T$  dana jest wzorem:

$$T(t) = \frac{S(t) - S_1}{S_2 - S_1} \quad (88B)$$

Charakterystykę elektrody można wyznaczać doświadczalnie i teoretycznie.

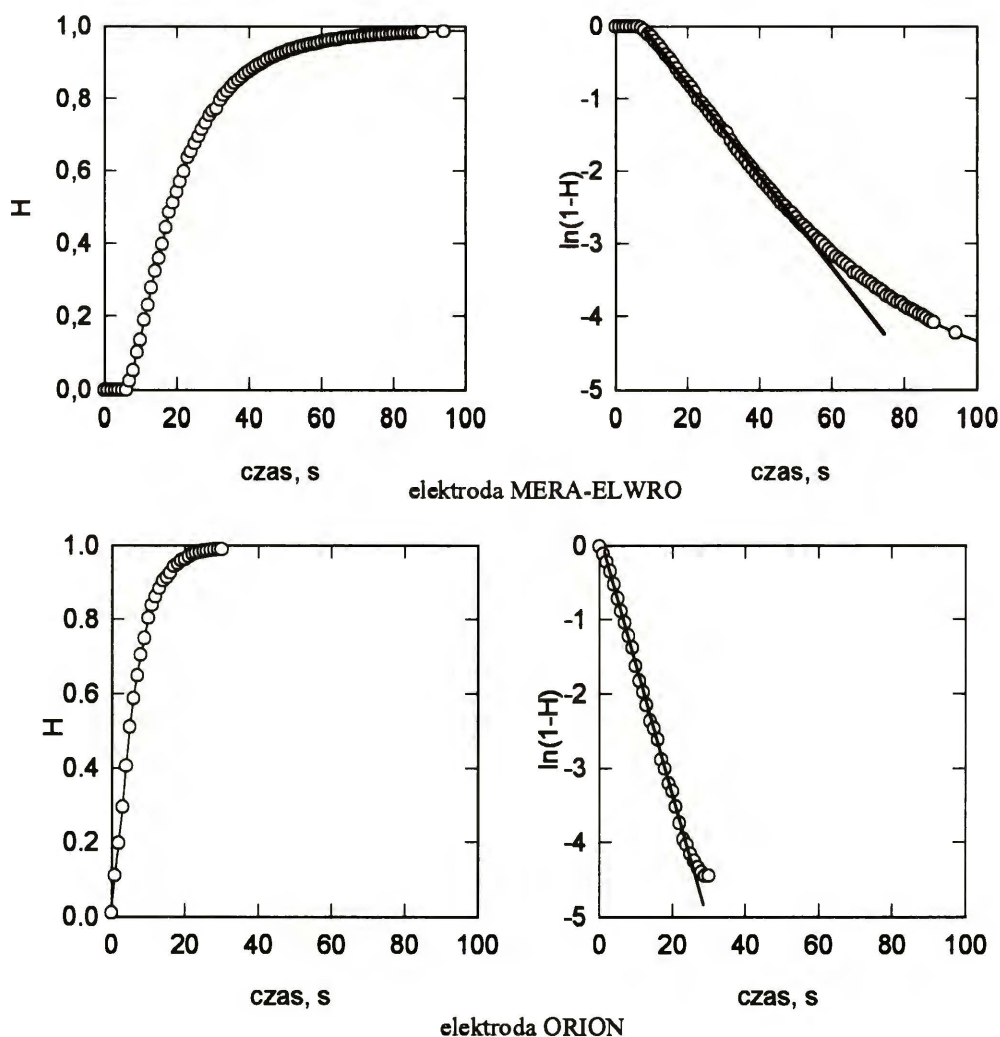
- (i.) Doświadczalne badanie charakterystyki można przeprowadzić dwiema metodami:
1. zanurzając czujnik do roztworu o określonej zawartości tlenu,
  2. powodując nagłą zmianę stężenia tlenu w roztworze, w którym zanurzony jest czujnik.

Ze względu na wpływ temperatury [79, 80] i mieszania [79] na charakterystykę elektrody, wyznaczenie charakterystyki przeprowadzono w takich warunkach, w jakich badana była reakcja autooksydacji  $\text{SO}_3^{2-}$ . Metodą pierwszą zbadano charakterystykę H wykonując następujące doświadczenia:

- A. Szybkie przeniesienie czujnika z naczynia zawierającego roztwór powstały przez nasycenie wody powietrzem do naczynia z wodnym 5%<sub>wag</sub> roztworem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nie zawierającym tlenu;
- B. Szybkie przeniesienie czujnika z naczynia z 5%<sub>wag</sub>  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  do wody nasyconej powietrzem;
- C. Przeniesienie elektrody z powietrza do wodnego 5%<sub>wag</sub> roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Stosując drugą metodę, nagłą zmianę stężenia tlenu wywoływano przeprowadzając natychmiastową reakcję zużywającą tlen - utlenianie S(IV) w obecności katalizatora ( $3.4 \times 10^{-4}$  M  $\text{CoSO}_4$ ).

Przykładowe krzywe obrazujące doświadczalnie uzyskaną charakterystykę elektrody pokazane są na rys.30.



Rys.30. Charakterystyki stosowanych w pracy elektrod tlenowych.

Na podstawie tak uzyskiwanych charakterystyk elektrody wyznaczono stałą elektrody  $k_{el}$ . Stała  $k_{el}$  równa jest tangensowi kąta nachylenia prostoliniowego odcinka zależności  $\ln(1-H)$  w funkcji czasu  $t$  (rys.30). Przy wyznaczaniu wartości  $k_{el}$  elektrody MERA-ELWRO wzięto pod uwagę tylko wskazania w okresie od 5 s do 40 s. Okres początkowy procesu, od 0 s do 5 s, zwany "start-up period", pojawia się we wszystkich doświadczeniach. Cechuje go niewielka zmiana stężenia tlenu lub nawet jej brak. Występowanie tego okresu wynika ze skończonej (a nie nieskończonej) szybkości zmiany stężenia tlenu w otoczeniu elektrody podczas pomiaru charakterystyki, a także ze zwiększania się wartości stałej elektrody od 0 (przed rozpoczęciem pomiaru) do ustalonej wartości  $k_{el}$  [81]. W pomiarach charakterystyki elektrody ORION "start-up period" nie był obserwowany, zatem wyznaczając stałą elektrody uwzględniono zmiany stężenia tlenu w czasie od 0 do 28 s.

W etapie końcowym, po zużyciu około 90% tlenu, obserwuje się stopniowy spadek kąta nachylenia krzywych eksperymentalnych ("ogon elektrody"). Wyjaśnione jest to wielokierunkową dyfuzją tlenu w elektrolicie i w membranie, nierównomierną grubością warstewek dyfuzyjnych, dyfuzją tlenu z elektrolitu [79] lub starzeniem się membrany i długością trwania pomiaru [82].

Stała elektrody MERA-ELWRO we wszystkich doświadczeniach miała podobną wartość. Zgodność modelu liniowego z danymi doświadczalnymi była dobra. Współczynnik korelacji  $R^2$  przekraczał 0.994. Za stałą elektrody przyjęto wartość średnią, uzyskaną z 15 doświadczeń, równą  $k_{el} = -6.463 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Większą wartość stałej elektrody uzyskano w przypadku czujnika ORION, a mianowicie  $k_{el} = -16.94 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

(ii.) Teoretyczne wyznaczanie charakterystyki wymagało rozwiązania układu równań opisujących dyfuzję tlenu przez warstewki dyfuzyjne [79]. W tej pracy podjęto próbę rozwiązania tego problemu dla czujnika MERA-ELWRO.

Skorzystano z II prawa Ficka opisującego transport tlenu przez poszczególne warstewki (rys.29):

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} \quad (89)$$

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} \quad (90)$$

$$\frac{\partial c_E}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 c_E}{\partial x^2} \quad (91)$$

Warunek początkowy dany był równaniem:

$$c_E = c_M = 0 \quad c_L = bc \quad \text{dla } t = 0 \quad (92)$$

Warunki brzegowe określono w sposób następujący:

$$c_E = 0 \quad \text{dla } x = l_3 \quad (93)$$

$$c_E = c_M, \quad D_E \frac{\partial c_E}{\partial x} = D_M \frac{\partial c_M}{\partial x} \quad \text{dla } x = l_2 \quad (94)$$

$$c_M = c_L, \quad D_M \frac{\partial c_M}{\partial x} = D_L \frac{\partial c_L}{\partial x} \quad \text{dla } x = l_1 \quad (95)$$

$$c_L = c \quad \text{dla } x = 0 \quad (96)$$

Użyte w równaniach symbole oznaczają:

t - czas

$c_i$  - stężenie tlenu w warstewkach dyfuzyjnych

$D_i$  - współczynniki dyfuzji tlenu w warstewkach dyfuzyjnych

$l_j$  - grubość warstewek dyfuzyjnych, gdzie  $j = 0, 1, 2, 3$ .

Indeksy E, M, L oznaczają odpowiednio, elektrolit, membranę i roztwór.

Zastosowane w równaniach (94) i (95) I prawo Ficka opisuje strumień masy przechodzący przez granice między warstewkami.

Rozwiązanie powyższego układu równań z podanymi warunkami brzegowymi prowadzi do uzyskania wzoru opisującego charakterystykę elektrody [79]:

$$H(t) = 1 + 2(1 + L_E + L_L) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-K_M \alpha_n^2 t)}{Q(\alpha_n)} \quad (97)$$

gdzie  $\alpha_n$  wyznaczone jest jako dodatnie rozwiązanie równania:

$$\begin{aligned} & \cos A_E \alpha_n (S_L \cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n + \sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n) + \\ & + S_E \sin A_E \alpha_n (\cos \alpha_n \cos A_L \alpha_n - S_L \sin \alpha_n \sin A_L \alpha_n) = 0 \end{aligned} \quad (98)$$

natomiast  $Q(\alpha_n)$  dane jest wzorem:

$$Q(\alpha_n) = L_E \cos A_E \alpha_n (\cos \alpha_n \cos A_L \alpha_n - S_L \sin \alpha_n \sin A_L \alpha_n) +$$

$$\begin{aligned}
& - A_E \sin A_E \alpha_n (\sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n + S_L \cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n) + \\
& \cos A_E \alpha_n [(1+L_L) \cos \alpha_n \cos A_L \alpha_n - (A_L + S_L) \sin \alpha_n \sin A_L \alpha_n] + \\
& - S_E \sin A_E \alpha_n [(1+L_L) \sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n + (A_L + S_L) \cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n] \quad (99)
\end{aligned}$$

Zależności (97), (108) i (109) są funkcjami parametrów  $K_M$ ,  $A_E$ ,  $A_L$ ,  $L_E$ ,  $L_L$  oraz  $S_E$  i  $S_L$ . Parametry te charakteryzują właściwości transportowe warstwek dyfuzyjnych. Parametr  $K_M$  to stała czasowa dyfuzji tlenu w membranie zdefiniowana następująco:

$$K_M = \frac{D_M}{l_M^2}, \text{ gdzie} \quad (100)$$

$l_M$  - grubość warstewki;  $l_M = l_1 - l_2$

Parametr  $A_i$  to pierwiastek stosunku stałej czasowej dla membrany do stałej czasowej dla elektrolitu lub dla warstewki roztworu:

$$A_i = \frac{K_M^{1/2}}{K_i^{1/2}} = \frac{l_i D_M^{1/2}}{l_M D_i^{1/2}} \quad (101)$$

Indeks "i", w tym przypadku oraz w równaniach (102) i (103), oznacza E lub L.

Parametr  $L_i$  wyraża względny opór dyfuzyjny warstewki roztworu lub elektrolitu w stosunku do membrany:

$$L_i = \frac{l_i k_M}{l_M k_i} \quad (102)$$

Parametr  $S_i$ , niezależny od grubości warstwek dyfuzyjnych, wyznacza się ze wzoru:

$$S_i = \frac{L_i}{A_i} = \frac{k_M D_i^{1/2}}{k_i D_M^{1/2}} \quad (103)$$

Wielkość  $k_i$  oznacza współczynnik przepuszczalności warstewki "i" dla tlenu.

W celu stwierdzenia wpływu oporów poszczególnych warstwek dyfuzyjnych na charakterystykę badanej elektrody, wykonano obliczenia dla trzech następujących przypadków:

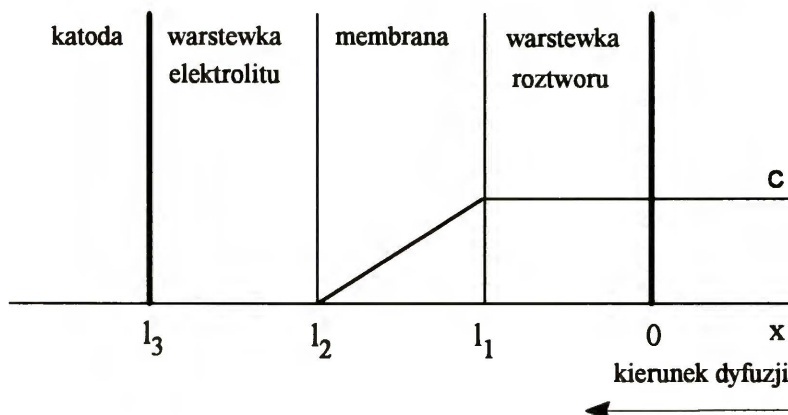
- A. uwzględniając opory dyfuzyjne tylko w membranie
- B. uwzględniając opory dyfuzyjne w membranie i w warstewce roztworu
- C. uwzględniając opory we wszystkich warstewkach dyfuzyjnych.

Sposób wyznaczania parametrów  $l_i$ ,  $D_i$ ,  $k_i$  podany jest w Aneksie A.3.



Przypadek A. Opory dyfuzyjne występują w membranie.

Profil stężenia tlenu wokół elektrody dla tego przypadku pokazuje rys.31.

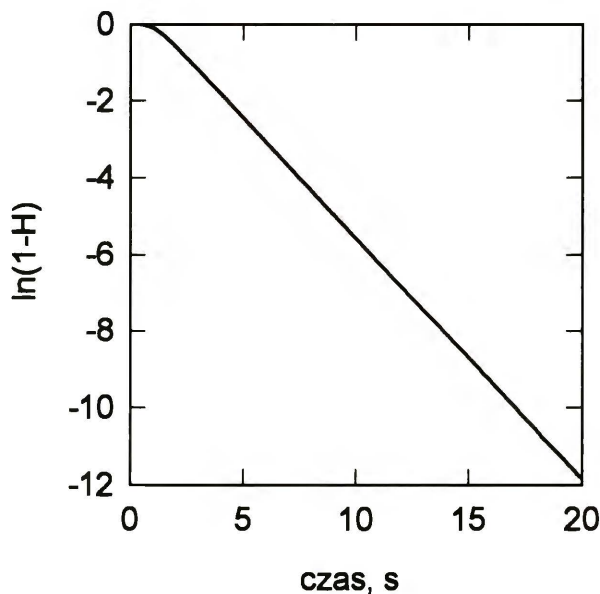


Rys.31. Profil stężenia tlenu wokół elektrody (opory dyfuzyjne występują tylko w membranie)

Charakterystyka elektrody dana jest wzorem [79]:

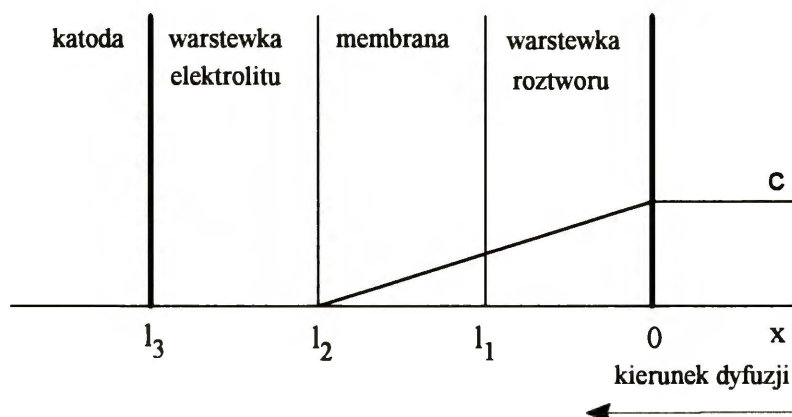
$$H(t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-\Pi^2 K_M n^2 t) \quad (104)$$

Stosowana elektroda posiadała membranę teflonową. Obliczenia przeprowadzono dla membrany wykonanej z teflonu PTFE. Dla takiego materiału stała czasowa  $K_M$  wyliczona ze wzoru (100) wynosi  $6.35 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Na rys.32. pokazana jest wyznaczona teoretycznie przy użyciu równania (104) charakterystyka elektrody. Otrzymana stąd stała elektrody równa jest  $k_{el} = -62.32 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (współczynnik regresji,  $R^2 = 0.9999$ ).



Rys.32. Teoretyczna charakterystyka elektrody z oporami dyfuzyjnymi w membranie.

Przypadek B. Opory dyfuzyjne występują w membranie i w warstewce roztworu.  
Na rys.33. przedstawiony jest profil stężenia tlenu dla tego przypadku.



Rys.33. Profil stężenia tlenu wokół elektrody (opory dyfuzyjne występują w membranie i w warstewce roztworu).

Charakterystykę, w tym przypadku, wyznaczono z następującego wzoru [79]:

$$H(t) = 1 + 2(1 + L_L) \sum_{n=1}^{\infty} Q(\alpha_n) \exp(-K_M \alpha_n^2 t) \quad (105)$$

gdzie  $\alpha_n$  oznacza kolejne dodatnie pierwiastki równania:

$$\alpha L_L \cos \alpha + \sin \alpha = 0 \quad (106)$$

zaś  $Q(\alpha_n)$  dane jest wzorem:

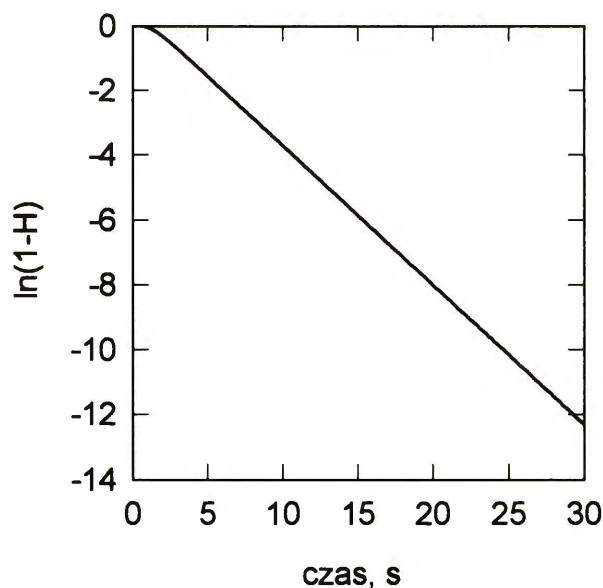
$$Q(\alpha_n) = \frac{(-1)^n (1 + L_L^2 \alpha_n^2)^{1/2}}{1 + L_L + L_L^2 \alpha_n^2} \quad (107)$$

Wyznaczone następujące wartości charakterystycznych parametrów:

$$K_M = 6.35 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$L_L = 0.231$$

Charakterystykę elektrody, w przypadku oporów dyfuzyjnych w membranie oraz warstewce roztworu, zamieszczono na rys.34. Wyznaczona stała elektrody wynosi  $k_{e1} = -42.71 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9998$ ).



Rys.34. Teoretyczna charakterystyka elektrody z oporami dyfuzyjnymi w membranie i w warstewce roztworu.

Przypadek C. Opory dyfuzyjne występują w elektrolicie, membranie i w warstewce roztworu.

Profil stężenia tlenu dla przypadku występowania oporów dyfuzyjnych we wszystkich warstewkach wokół elektrody pokazany jest na rys.29. Wyznaczenie w tym przypadku charakterystyki elektrody wymagało skorzystania z rozwiniętej postaci wzoru opisującego charakterystykę elektrody (równanie (97)).

Obliczenia wykonano dla dwu różnych odmian teflonu: 1. - PTFE (polytetrafluoroethylene) i 2. - FEP (poly(fluorinated ethylene-propylene)).

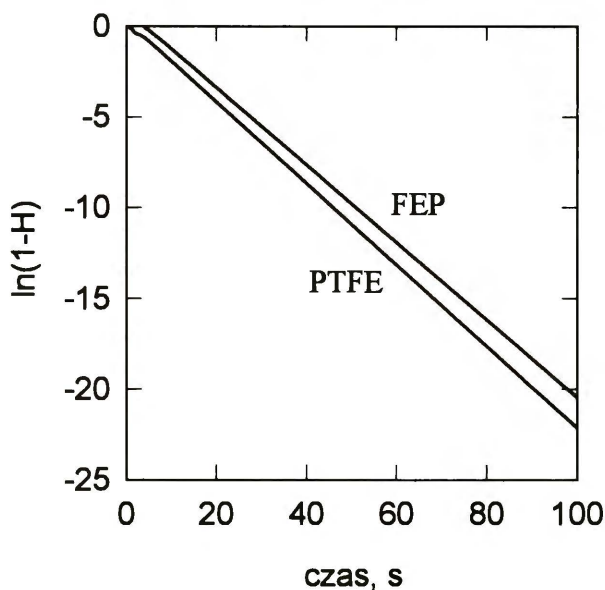
Parametry  $A_i$ ,  $L_i$ ,  $S_i$ ,  $K_M$ , podobnie jak w poprzednich przypadkach, wyznaczono ze wzorów (100) ÷ (103), uzyskując następujące wartości liczbowe:

- |         |  |               |
|---------|--|---------------|
| 1. PTFE | $A_E = 0.337$                              | $A_L = 0.247$ |
|         | $L_E = 0.496$                              | $L_L = 0.231$ |
|         | $S_E = 1.472$                              | $S_L = 0.935$ |
|         | $K_M = 6.35 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ |               |

Wyznaczoną na tej podstawie charakterystykę elektrody przedstawiono na rys.35. Stała tej elektrody wynosi  $k_{el} = -25.38 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.999$ ).

- |        |  |               |
|--------|--|---------------|
| 2. FEP | $A_E = 0.278$                              | $A_L = 0.204$ |
|        | $L_E = 0.280$                              | $L_L = 0.131$ |
|        | $S_E = 1.007$                              | $S_L = 0.642$ |
|        | $K_M = 4.33 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ |               |

Charakterystyka elektrody z membraną FEP wyznaczona dla parametrów o podanych wartościach (rys.35), określona jest stałą elektrody  $k_{el} = -21.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.999$ ).



Rys.35. Teoretyczna charakterystyka elektrody z oporami dyfuzyjnymi w warstewce roztworu, membranie i w warstewce elektrolitu.

Jak widać, uwzględnianie w obliczeniach kolejnych warstewek dyfuzyjnych znacznie przybliża wartość teoretyczną  $k_{el}$  do wartości doświadczalnej. Dalsze próby teoretycznego wyznaczania  $H(t)$  nie były już czynione. Przeszkodą w dokładnym oznaczeniu charakterystyki użytej elektrody jest zbyt mała wiedza na temat materiałów stosowanych w jej konstrukcji. Dane te z reguły nie są ujawniane przez producenta. Współczynniki dyfuzji membran teflonowych, zależnie od ich składu (PTFE, FEP) oraz metody wytworzenia różnią się znacznie [79, 83]. Podobnie, współczynnik przepuszczalności membran teflonowych dla tlenu mieści się w dosyć szerokich granicach [79, 83]. Brak dokładnych wartości dla temperatury 25°C zmuszał do stosowania poprawek lub przybliżeń wartości współczynników dyfuzyjności lub przepuszczalności podanych dla innych temperatur.

Niemniej, uzyskana teoretycznie charakterystyka, w przypadku oporów występujących we wszystkich warstewkach dyfuzyjnych, okazała się wystarczająco bliska charakterystyce uzyskanej doświadczalnie.

Jak wynika z powyżej przedstawionych rozważań teoretycznych, korzystne z uwagi na możliwość badania szybszych reakcji byłoby rozwiązanie elektrody zapewniające pomijalne opory w niektórych warstewkach dyfuzyjnych. Z tego względu, podjęto poszukiwanie elektrody tlenowej o dogodniejszych parametrach.

2.2.2.4. Wyznaczanie stałych szybkości reakcji z uwzględnieniem charakterystyki elektrody.

Odpowiedź elektrody,  $T$  (równanie (88B)) nie wskazuje bezpośrednio stężenia tlenu,  $c$  w badanym roztworze (stężenie wyrażone w mol dm<sup>-3</sup>). Obie te wielkości powiązane są charakterystyką elektrody,  $H$ . Odpowiedź elektrody jest splotem rzeczywistej zależności stężenia tlenu od czasu i charakterystyki elektrody [79]:

$$T(t) = \int_0^t \frac{c(\tau) - c_1}{c_2 - c_1} \frac{dH(t - \tau)}{dt} d\tau, \quad (108)$$

gdzie  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c(\tau)$  - stężenie tlenu, odpowiednio, początkowe, końcowe i po czasie  $\tau$ .

Powyższa całka może być wykorzystana do wyliczenia odpowiedzi elektrody na dowolną zmianę stężenia tlenu przy użyciu charakterystyki elektrody. Dzięki istnieniu tej zależności, mimo opóźnienia odpowiedzi elektrody możliwe jest wyznaczenie kinetyki badanych reakcji chemicznych, pod warunkiem, że ich szybkość nie jest zbyt duża.

Wyznaczenie stałych kinetycznych reakcji zerowego i pierwszego rzędu z udziałem tlenu omówione jest poniżej.

(i.) Reakcja I rzędu.

Przebieg reakcji pierwszorzędowej względem tlenu,  $r_1$  można wyrazić znanym równaniem [35]:

$$r_1 = - \frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (109)$$

gdzie  $k_1$  - stała szybkości reakcji pierwszorzędowej

Gdy stężenie tlenu wyrażone jest w znormalizowanej postaci bezwymiarowej  $C$ :

$$C(t) = \frac{c(t) - c_1}{c_2 - c_1} \quad (110)$$

wówczas po zróżniczkowaniu równania (109) otrzymuje się:

$$C(t) = 1 - \exp(-k_1 t) \quad (111)$$

Zależność (108) dla stężenia tlenu wyrażonego równaniem (111) może być przekształcona do formy [79]:

$$\frac{d \ln(1 - T)}{dt} = - k_1 \left( 1 - \frac{1-H}{1-T} \right) \quad (112)$$

Stała  $k_1$  równa jest tangensowi kąta nachylenia prostoliniowego odcinka krzywej  $\ln(1-T)$  w funkcji czasu. Jest widoczne, że stałą tę można wyznaczyć dla reakcji biegnących odpowiednio wolno, tak aby spełniony był warunek [79]:

$$\frac{1-H}{1-T} \ll 1 \quad (113)$$

(ii.) Reakcja 0 rzędu.

Szybkość reakcji zerorzędowej względem tlenu można wyrazić następująco [35]:

$$r_0 = - \frac{dc}{dt} = k_0 \quad (114)$$

gdzie  $k_0$  - stała szybkości reakcji zerorzędowej.

Dla stężenia tlenu zapisanego w postaci znormalizowanej rozwiązanie równania (114) przyjmuje postać:

$$C(t) = \frac{k_0}{c_1} t \quad (115)$$

Stałą szybkości  $k_0$  można wyznaczyć jako tangens kąta nachylenia prostoliniowego odcinka odpowiedzi elektrody  $T$  względem czasu. Wówczas obowiązuje zależność [79]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k_0 H}{c_1} \quad (116)$$

uzyskana ze wzoru (108), w którym stężenie tlenu dane jest wzorem (115).

Przedstawiona metoda wyznaczania stałych szybkości reakcji, wykorzystująca znajomość charakterystyki elektrody, znajduje zastosowanie przy badaniu reakcji umiarkowanie szybkich, tj. takich, dla których odpowiedź elektrody jest porównywalna z charakterystyką elektrody.

Kinetykę reakcji wolnych, dla których wpływ charakterystyki elektrody można pominąć, wyznacza się bezpośrednio z następujących równań kinetycznych. W przypadku reakcji pierwszego rzędu otrzymuje się prostoliniową zależność  $\ln(1-T)$  od czasu. Stała szybkości reakcji pierwszorzędowej równa jest:

$$k_1 = - \frac{d \ln(1-T)}{dt} \quad (117)$$

Dla reakcji zerowego rzędu, stała szybkości reakcji równa jest iloczynowi tangensa kąta nachylenia prostej obrazującej zależność stężenia względem czasu i początkowego stężenia mierzonego reagenta:

$$k_0 = \frac{dT}{dt} c_0 \quad (118)$$

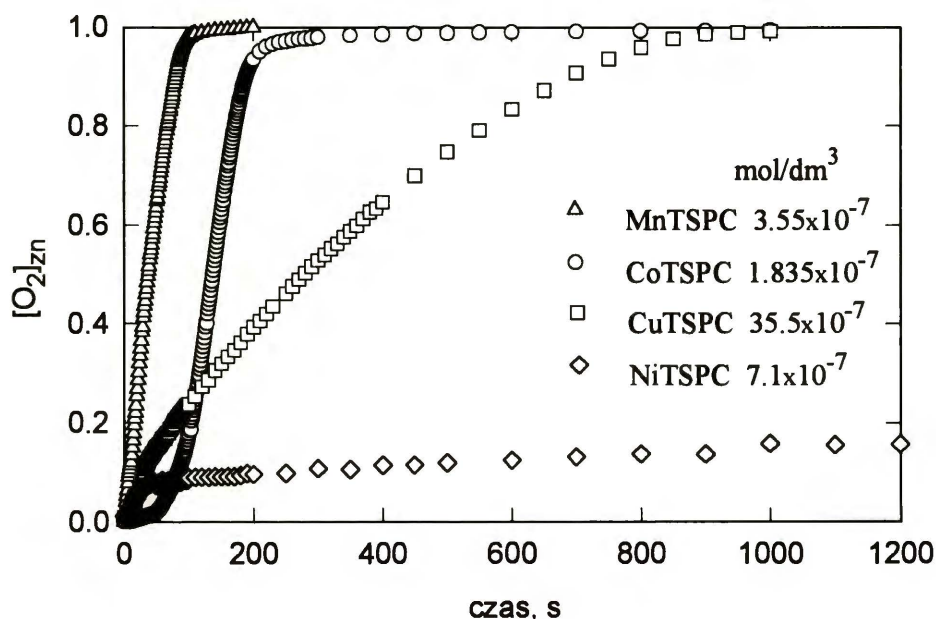
Zależnie od szybkości badanych w niniejszej pracy reakcji z udziałem tlenu, wartości stałych szybkości wyznaczano wykorzystując odpowiednie, wyżej podane zależności.

Dodatkowo, słuszność przyjętego podejścia sprawdzono badając zgodność uzyskanych danych doświadczalnych z danymi literaturowymi dla znanej reakcji autooksydacji. Jako reakcję znaną i opisaną w literaturze wybrano autooksydację  $\text{SO}_3^{2-}$  katalizowaną jonami manganu. Porównanie wyznaczonych stałych ze stałymi opublikowanymi przez innych autorów [36] podane jest w Aneksie A.4.

### 2.2.3. Badanie szybkości autooksydacji jonu siarczynowego w obecności MeTSPC

Szybkość reakcji (1A) wyznaczano korzystając z wykresów doświadczalnych przedstawiających ubytek stężenia tlenu zmierzony za pomocą elektrody tlenowej w czasie trwania doświadczenia. Reakcję prowadzono w roztworach wodnych, nie zawierających dodatkowo wprowadzanych buforów lub w ich obecności. Wpływ stosowanego w niniejszej pracy buforu uniwersalnego przedstawiony jest w rozdziale rozprawy, pt. "INTERPRETACJA WYNIKÓW" § 3.

Typowy przebieg procesu w nieobecności buforu pokazany jest na rys.36.



Rys.36. Przebieg procesu autooksydacji S(IV) katalizowanego przez MeTSPC.  
[S(IV)]<sub>0</sub> = 1.7x10<sup>-3</sup> M, [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2.5x10<sup>-4</sup> M

Można wyróżnić trzy charakterystyczne etapy badanego procesu.

Etap pierwszy to etap indukcji. Na rys.36 jest on wyraźnie widoczny dla reakcji biegnącej w obecności CoTSPC (czas jego trwania około 70 sek). Czas trwania etapu indukcji był różny dla różnych roztworów. Rzeczywisty obraz badanej reakcji w tym etapie był ponadto zniekształcony z powodu okresu początkowego "start-up period" elektrody tlenowej.

Kolejny, drugi, etap to autooksydacja przebiegająca w warunkach maksymalnych zmian stężenia tlenu (np. dla CoTSPC etap ten przypada w okresie około 70 ÷ 180 sek, rys.36). W znacznej większości doświadczeń, podobnie jak w przypadku MnTSPC i CoTSPC na rys.36, etap ten był zerowego rzędu względem stężenia tlenu.

Na przebieg krzywej doświadczalnej w ostatnim, trzecim etapie, charakteryzującym się niskim stężeniem tlenu i jego bardzo małymi zmianami, znaczący wpływ wywierało także zachowanie się elektrody (tzw. "ogon elektrody").



Szczegółową analizę kinetyki przeprowadzono dla drugiego etapu doświadczenia, podczas którego pomiary stężenia tlenu nie były obciążone błędem wynikającym z okresu początkowego i "ogona" elektrody. Z wyników doświadczalnych wyznaczano szybkość reakcji, jako ubytek stężenia tlenu w czasie:

$$r_{S(IV)} = - \frac{d[O_2]}{dt} \quad (119)$$

W Tabelach 1 ÷ 4 zawarte są w ten sposób wyznaczone szybkości badanej reakcji w obecności różnych katalizatorów. Początkowe stężenie katalizatora  $[MeTSPC]_0$  oznacza stężenie związku wprowadzonego do roztworu, natomiast początkowe stężenia tlenu  $[O_2]_0$  i siarczynu  $[SO_3^{2-}]_0$  oznaczają stężenia, przy których rozpoczyna się drugi etap reakcji.

Tabela 1. Szybkość autooksydacji katalizowanej CoTSPC

$[CoTSPC]_0, M$	$[O_2]_0, M$	$[SO_3^{2-}]_0, M$	pH	$r_{S(IV)}, Ms^{-1}, (R^2)$
0	$1.937 \times 10^{-4}$	$16.04 \times 10^{-4}$	7.78	$0.036 \times 10^{-6} (0.942)$
$1.22 \times 10^{-7}$	$1.870 \times 10^{-4}$	$15.95 \times 10^{-4}$	7.78	$0.912 \times 10^{-6} (0.9996)$
$1.84 \times 10^{-7}$	$1.985 \times 10^{-4}$	$16.16 \times 10^{-4}$	7.82	$1.817 \times 10^{-6} (0.999)$
$2.45 \times 10^{-7}$	$1.753 \times 10^{-4}$	$15.80 \times 10^{-4}$	7.82	$2.577 \times 10^{-6} (0.996)$
$10.00 \times 10^{-7}$	$2.266 \times 10^{-4}$	$16.77 \times 10^{-4}$	8.57	$5.823 \times 10^{-6} (0.923)$
$20.00 \times 10^{-7}$	$1.722 \times 10^{-4}$	$16.94 \times 10^{-4}$	8.45	$1.477 \times 10^{-6} (0.925)$
$24.36 \times 10^{-7}$	$1.628 \times 10^{-4}$	$15.54 \times 10^{-4}$	7.62	$3.320 \times 10^{-6} (0.992)$
$50.00 \times 10^{-7}$	$1.627 \times 10^{-4}$	$16.85 \times 10^{-4}$	8.00	$0.920 \times 10^{-6} (0.956)$
$50.00 \times 10^{-7}$	$1.648 \times 10^{-4}$	$16.89 \times 10^{-4}$	8.08	$1.018 \times 10^{-6} (0.948)$

Tabela 2. Szybkość autooksydacji katalizowanej MnTSPC

$[MnTSPC]_0, M$	$[O_2]_0, M$	$[SO_3^{2-}]_0, M$	pH	$r_{S(IV)}, Ms^{-1}, (R^2)$
0	$1.937 \times 10^{-4}$	$16.04 \times 10^{-4}$	7.78	$0.036 \times 10^{-6} (0.942)$
$0.71 \times 10^{-7}$	$1.471 \times 10^{-4}$	$15.58 \times 10^{-4}$	8.50	$0.667 \times 10^{-6} (0.998)$
$1.42 \times 10^{-7}$	$2.175 \times 10^{-4}$	$16.99 \times 10^{-4}$	8.50	$2.523 \times 10^{-6} (0.984)$
$3.55 \times 10^{-7}$	$1.680 \times 10^{-4}$	$16.22 \times 10^{-4}$	8.65	$3.353 \times 10^{-6} (0.976)$
$3.55 \times 10^{-7}$	$1.936 \times 10^{-4}$	$16.51 \times 10^{-4}$	8.55	$2.807 \times 10^{-6} (0.997)$
$5.33 \times 10^{-7}$	$2.040 \times 10^{-4}$	$16.94 \times 10^{-4}$	6.30	$5.987 \times 10^{-6} (0.932)$

$7.10 \times 10^{-7}$	$1.359 \times 10^{-4}$	$16.62 \times 10^{-4}$	8.70	$3.629 \times 10^{-6}$ (0.970)
$1.42 \times 10^{-7}$	$1.820 \times 10^{-4}$	$34.00 \times 10^{-4}$	9.17	$7.138 \times 10^{-6}$ (0.980)
$1.42 \times 10^{-7}$	$2.175 \times 10^{-4}$	$16.99 \times 10^{-4}$	8.50	$2.523 \times 10^{-6}$ (0.984)
$1.42 \times 10^{-7}$	$1.633 \times 10^{-4}$	$8.39 \times 10^{-4}$	6.25	$2.857 \times 10^{-6}$ (0.992)
$1.42 \times 10^{-7}$	$1.602 \times 10^{-4}$	$1.46 \times 10^{-4}$	6.25	$0.080 \times 10^{-6}$ (0.994)

Tabela 3. Szybkość autooksydacji katalizowanej CuTSPC

$[\text{CuTSPC}]_0, \text{ M}$	$[\text{O}_2]_0, \text{ M}$	$[\text{SO}_3^{2-}]_0, \text{ M}$	pH	$r_{\text{S(IV)}}, \text{ Ms}^{-1}, (\text{R}^2)$
0	$1.937 \times 10^{-4}$	$16.04 \times 10^{-4}$	7.78	$0.036 \times 10^{-6}$ (0.942)
$3.55 \times 10^{-7}$	$2.008 \times 10^{-4}$	$16.42 \times 10^{-4}$	6.15	$0.035 \times 10^{-6}$ (0.958)
$7.10 \times 10^{-7}$ *)	$1.749 \times 10^{-4}$	$16.18 \times 10^{-4}$	8.65	$0.115 \times 10^{-6}$ (0.961)
$35.37 \times 10^{-7}$	$1.776 \times 10^{-4}$	$15.89 \times 10^{-4}$	8.90	$0.009 \times 10^{-6}$ (0.998)
$35.37 \times 10^{-7}$	$1.801 \times 10^{-4}$	$16.48 \times 10^{-4}$	9.15	$0.012 \times 10^{-6}$ (0.997)
$35.37 \times 10^{-7}$	$2.314 \times 10^{-4}$	$16.70 \times 10^{-4}$	8.56	$0.024 \times 10^{-6}$ (0.997)
$35.87 \times 10^{-7}$	$1.968 \times 10^{-4}$	$16.38 \times 10^{-4}$	8.84	$0.018 \times 10^{-6}$ (0.991)
$71.00 \times 10^{-7}$	$1.828 \times 10^{-4}$	$16.32 \times 10^{-4}$	8.62	$0.043 \times 10^{-6}$ (0.996)
$710.0 \times 10^{-7}$	$1.700 \times 10^{-4}$	$15.98 \times 10^{-4}$	9.00	$0.034 \times 10^{-6}$ (0.994)
$35.37 \times 10^{-7}$	$0.816 \times 10^{-4}$	$47.30 \times 10^{-4}$	9.55	$0.398 \times 10^{-6}$ (0.990)
$35.37 \times 10^{-7}$	$1.539 \times 10^{-4}$	$48.73 \times 10^{-4}$	9.52	$0.457 \times 10^{-6}$ (0.991)
$35.37 \times 10^{-7}$	$1.623 \times 10^{-4}$	$48.90 \times 10^{-4}$	9.50	$0.417 \times 10^{-6}$ (0.998)
$35.87 \times 10^{-7}$	$2.041 \times 10^{-4}$	$49.64 \times 10^{-4}$	9.13	$0.454 \times 10^{-6}$ (0.991)
$35.87 \times 10^{-7}$	$1.465 \times 10^{-4}$	$35.09 \times 10^{-4}$	8.96	$0.051 \times 10^{-6}$ (0.998)
$35.87 \times 10^{-7}$	$1.995 \times 10^{-4}$	$34.96 \times 10^{-4}$	8.84	$0.046 \times 10^{-6}$ (0.999)
$35.37 \times 10^{-7}$	$1.776 \times 10^{-4}$	$15.89 \times 10^{-4}$	8.90	$0.009 \times 10^{-6}$ (0.998)
$35.37 \times 10^{-7}$	$1.801 \times 10^{-4}$	$16.48 \times 10^{-4}$	9.15	$0.012 \times 10^{-6}$ (0.997)
$35.87 \times 10^{-7}$	$1.968 \times 10^{-4}$	$16.38 \times 10^{-4}$	8.84	$0.018 \times 10^{-6}$ (0.991)
$35.37 \times 10^{-7}$	$2.314 \times 10^{-4}$	$16.70 \times 10^{-4}$	8.56	$0.024 \times 10^{-6}$ (0.997)
$35.37 \times 10^{-7}$	$2.220 \times 10^{-4}$	$5.45 \times 10^{-4}$	8.48	$0.004 \times 10^{-6}$ (0.997)
$35.37 \times 10^{-7}$	$2.357 \times 10^{-4}$	$5.31 \times 10^{-4}$	8.50	$0.003 \times 10^{-6}$ (0.995)

\*) punkt odrzucony

Tabela 4. Szybkość autooksydacji katalizowanej NiTSPC

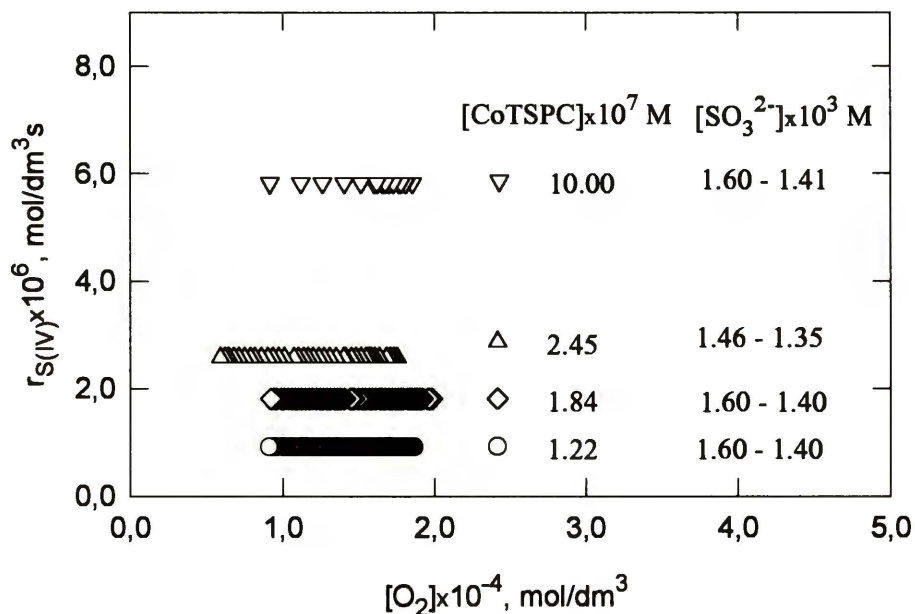
[NiTSPC] <sub>0</sub> , M	[O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> , M	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0</sub> , M	pH	r <sub>S(IV)</sub> , Ms <sup>-1</sup> , (R <sup>2</sup> )
0	1.937x10 <sup>-4</sup>	16.04x10 <sup>-4</sup>	7.78	0.036x10 <sup>-6</sup> (0.942)
1.00x10 <sup>-7</sup>	1.551x10 <sup>-4</sup>	15.86x10 <sup>-4</sup>	9.00	0.035x10 <sup>-6</sup> (0.992)
2.00x10 <sup>-7</sup>	1.109x10 <sup>-4</sup>	15.41x10 <sup>-4</sup>	9.15	0.043x10 <sup>-6</sup> (0.995)
3.00x10 <sup>-7</sup> *)	1.931x10 <sup>-4</sup>	16.56x10 <sup>-4</sup>	9.14	0.083x10 <sup>-6</sup> (0.995)
3.55x10 <sup>-7</sup>	2.178x10 <sup>-4</sup>	16.49x10 <sup>-4</sup>	9.10	0.050x10 <sup>-6</sup> (0.981)
7.10x10 <sup>-7</sup>	1.550x10 <sup>-4</sup>	15.87x10 <sup>-4</sup>	9.14	0.011x10 <sup>-6</sup> (0.997)
7.10x10 <sup>-7</sup>	1.813x10 <sup>-4</sup>	16.22x10 <sup>-4</sup>	9.15	0.043x10 <sup>-6</sup> (0.994)
7.10x10 <sup>-7</sup>	1.943x10 <sup>-4</sup>	16.64x10 <sup>-4</sup>	9.10	0.011x10 <sup>-6</sup> (0.998)
15.00x10 <sup>-7</sup>	1.888x10 <sup>-4</sup>	16.29x10 <sup>-4</sup>	9.10	0.018x10 <sup>-6</sup> (0.985)
35.50x10 <sup>-7</sup>	1.435x10 <sup>-4</sup>	16.17x10 <sup>-4</sup>	9.15	0.017x10 <sup>-6</sup> (0.995)

\*) - punkt odrzucony

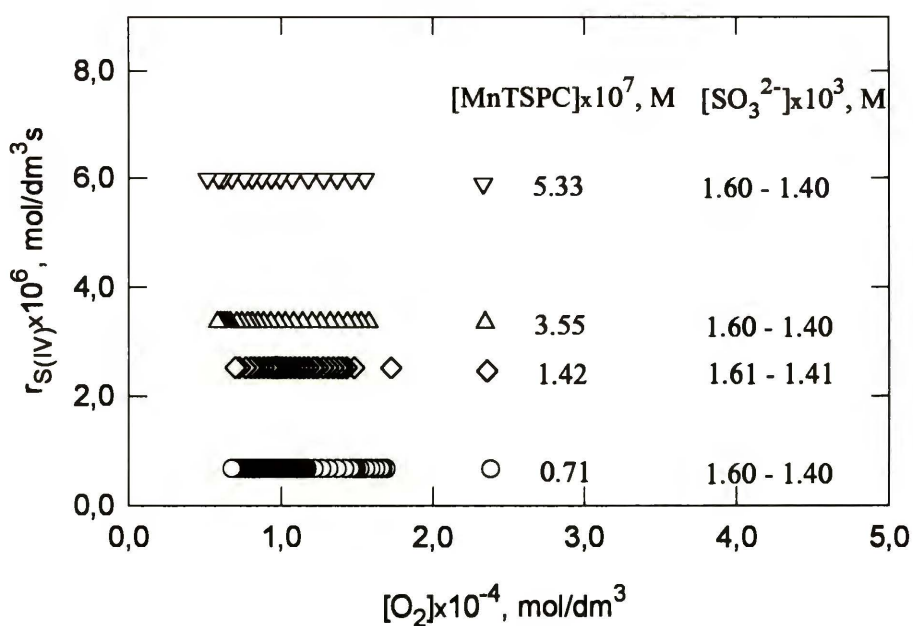
Zależności uzyskanych wartości szybkości od stężeń reagentów i katalizatora przedstawiono następnie na wykresach (rys.37 ÷ 39 i rys.52).

Wpływ stężenia tlenu na szybkość autooksydacji siarczynu w obecności tetrasulfoftalocyjanin różnych metali ilustrują rys.37A ÷ 37D. Każda z tych prostych odpowiada stałemu stężeniu S(IV) i stałemu stężeniu wprowadzonego katalizatora.

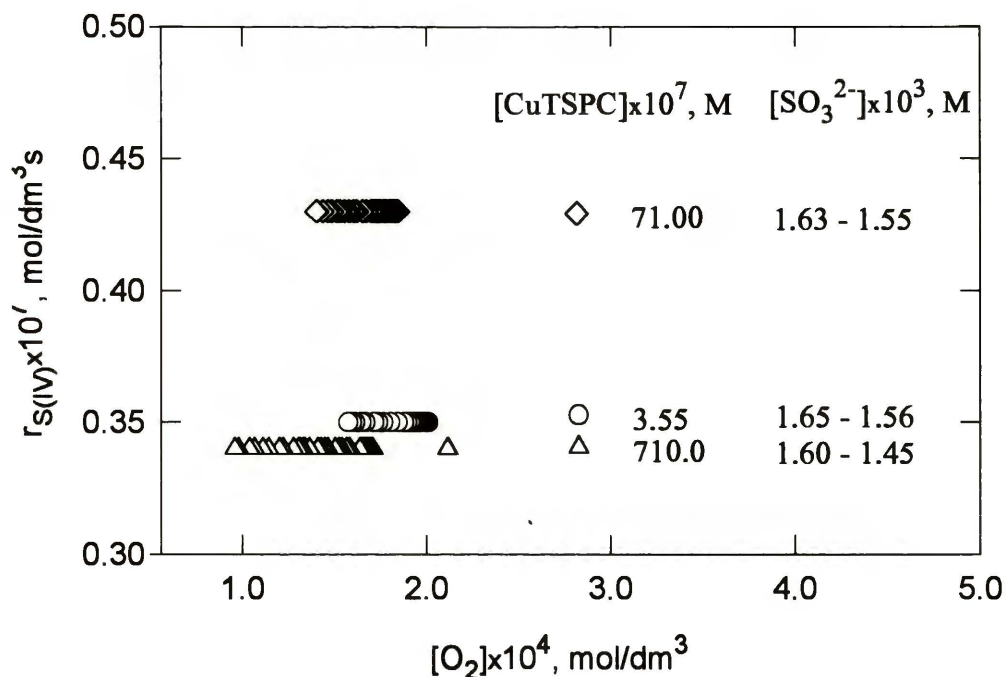
Zarówno dla CoTSPC i MnTSPC, jak i CuTSPC i NiTSPC, widoczny jest brak wpływu stężenia tlenu na szybkość drugiego etapu autooksydacji (patrz rys.36). Rys.37D, na którym każdy punkt odpowiada osobnemu doświadczeniu, potwierdza obserwowany na rys.37A ÷ 37C brak wpływu stężenia tlenu na szybkość badanej reakcji. Na rys.37A ÷ 37C każda prosta odpowiada jednemu doświadczeniu. Nawet 2.5-krotne zwiększenie stężenia początkowego tlenu w doświadczeniach prowadzonych przy początkowym stężeniu siarczynu równym 5.00x10<sup>-3</sup> M (rys.37D) nie zmieniło w istotnym stopniu szybkości autooksydacji. Obserwowany rozrzut wyników związany był z niedoskonałością dozowania roztworu siarczynu do roztworu reakcyjnego i zastosowanego mieszania.



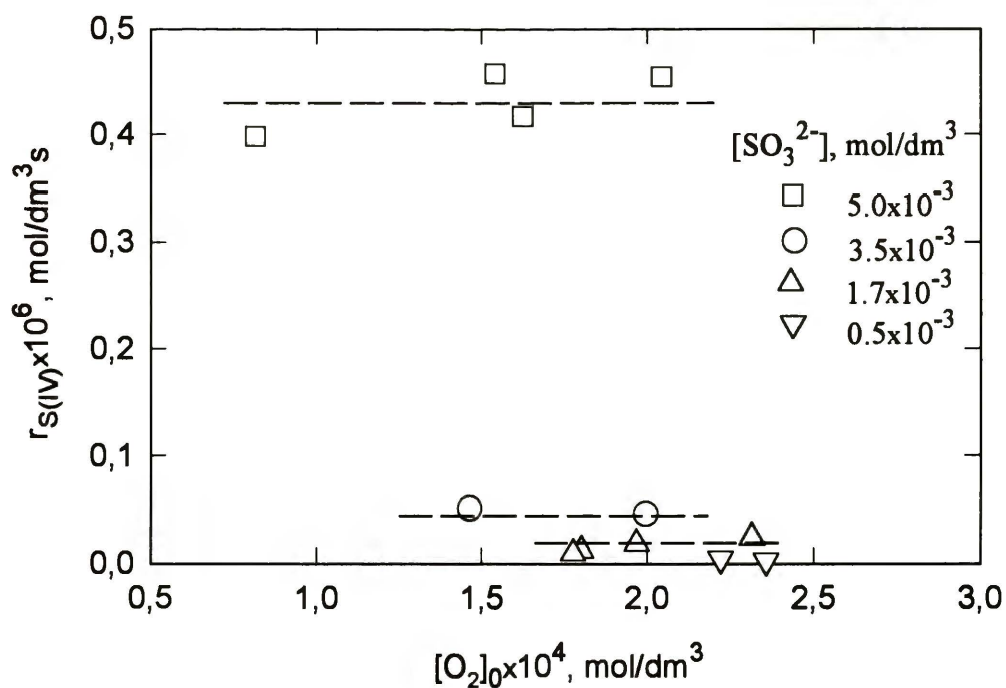
Rys.37A. Zerzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) katalizowanej za pomocą CoTSPC od stężenia tlenu



Rys.37B. Zerzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) katalizowanej za pomocą MnTSPC od stężenia tlenu.

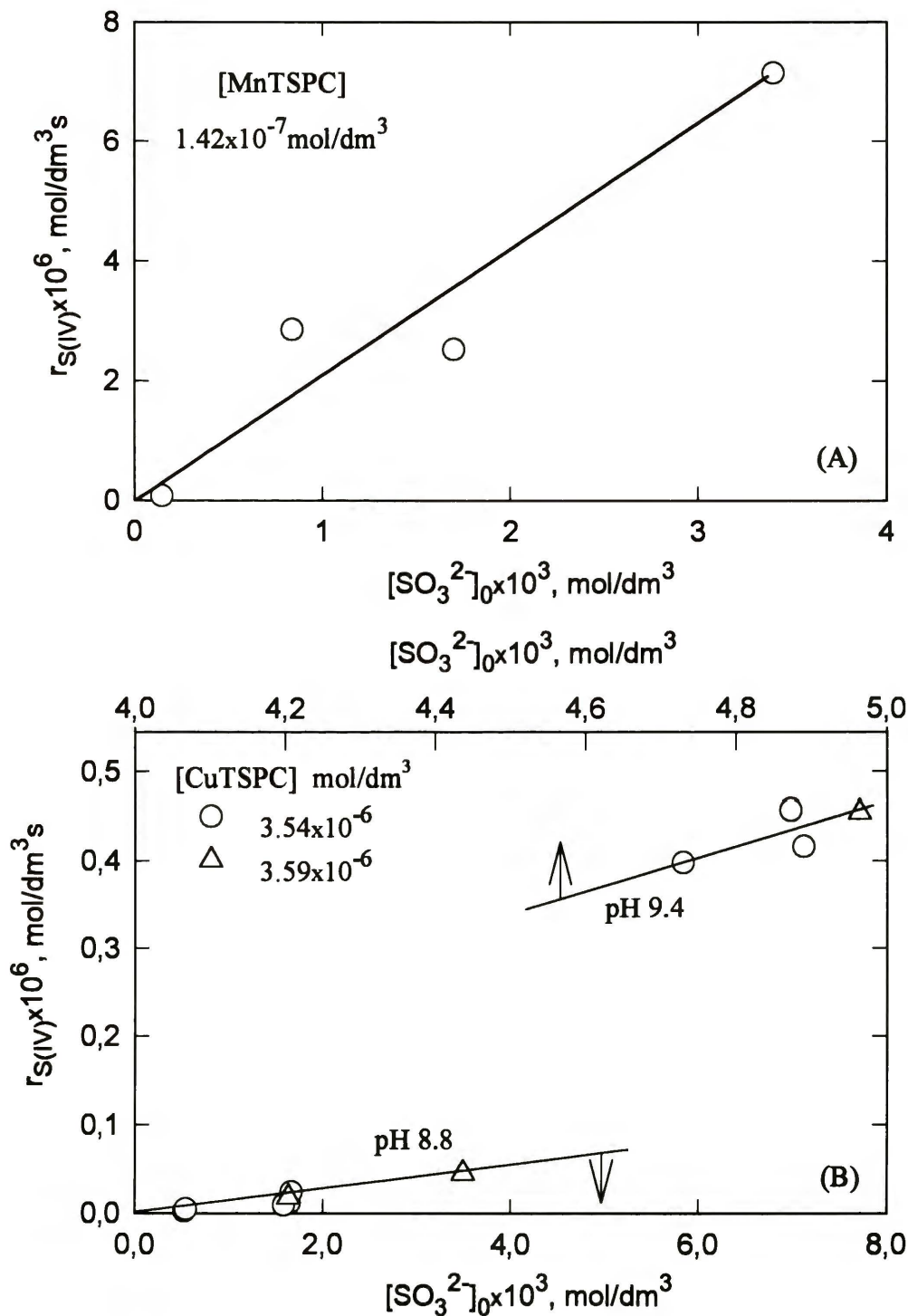


Rys.37C. Zerorzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) katalizowanej za pomocą CuTSPC od stężenia tlenu.



Rys.37D. Zerorzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) katalizowanej za pomocą CuTSPC od stężenia tlenu.  $[CuTSPC]_0 = (3.54 \div 3.59) \times 10^{-6}$  M

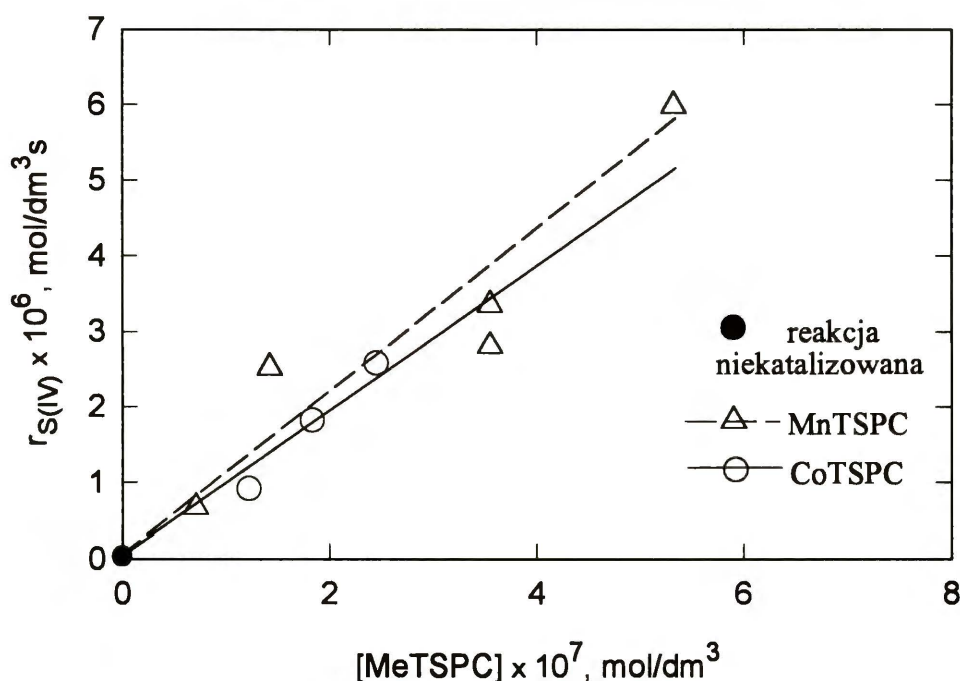
Na rys.38A i rys.38B pokazana jest zależność szybkości autoksydacji S(IV) od początkowego stężenia siarczyny przy stałym stężeniu tlenu i katalizatora. Jak wynika z przedstawionych danych, szybkość badanej reakcji jest w warunkach stałej wartości pH pierwszego rzędu względem siarczyny.



Rys.38. Pierwszorzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia siarczyny;  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . (A) - MnTSPC, (B) - CuTSPC

Przy stosunkowo nieznacznej zmianie stężenia  $\text{SO}_3^{2-}$ , w przypadku reakcji katalizowanej za pomocą CuTSPC, obserwuje się bardzo znaczny wzrost szybkości reakcji (rys.38(B)). Ponieważ ze wzrostem stężenia siarczynu, pH roztworu rośnie (od około 8.8 dla  $[\text{SO}_3^{2-}] = (0.56 \div 1.7) \times 10^{-4} \text{ M}$  do około 9.4 dla  $[\text{SO}_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), to zmianę tę można przypisać zmianie właściwości katalitycznych CuTSPC pod wpływem zmiany pH.

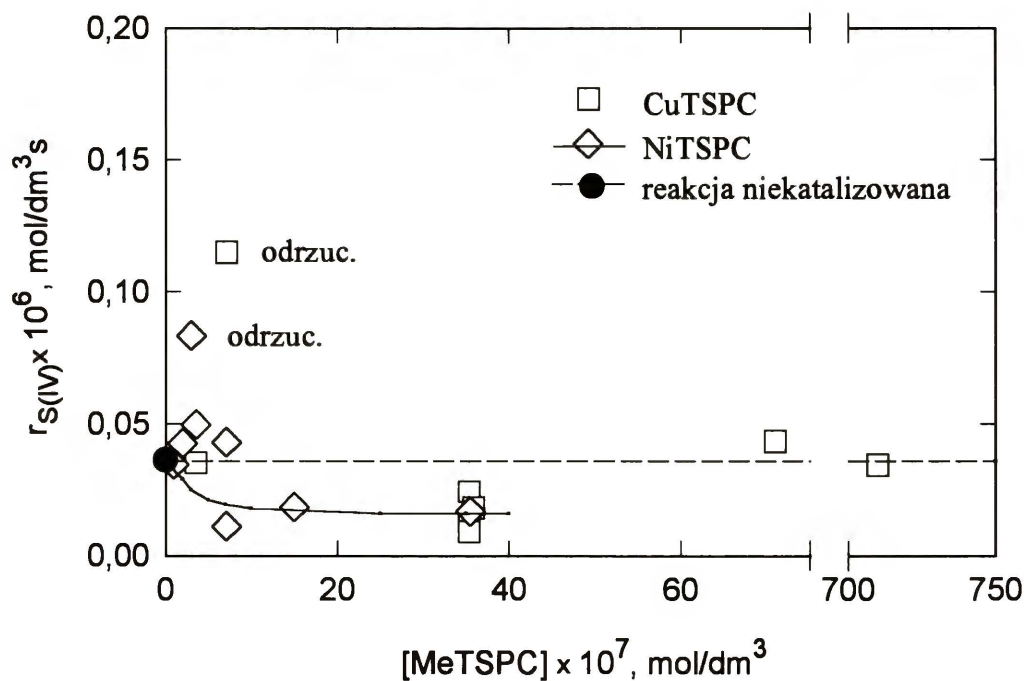
Już z bezpośrednich pomiarów ubytku tlenu w reakcji z siarczynem o tym samym stężeniu wyjściowym, ale w obecności różnych katalizatorów MeTSPC, wynika, że badana reakcja biegnie wobec CuTSPC i NiTSPC znacznie wolniej niż wobec CoTSPC i MnTSPC. W przypadku bardziej aktywnych katalitycznie CoTSPC i MnTSPC stwierdzono, że szybkość autooksydacji S(IV) była wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora (rys.39).



Rys. 39. Zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia MeTSPC dla aktywnych ftalocyjanin.  $[\text{S(IV)}]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Zależność ta obowiązuje dla warunków jak opisane na rys.39. Zachowanie się badanej reakcji przy wyższych stężeniach CoTSPC, z uwagi na znaczące stężenie zanieczyszczeń, omówione jest w rozdziale pt. "INTERPRETACJA WYNIKÓW", § 2.2., rys.61.

Nie daje się natomiast wyznaczyć rząd reakcji względem stężenia CuTSPC i NiTSPC z powodu bardzo niskiej aktywności katalitycznej tych ftalocyjanin. Na rys.40 porównano szybkości autooksydacji S(IV) niekatalizowanej z szybkością tej reakcji w obecności CuTSPC i NiTSPC.



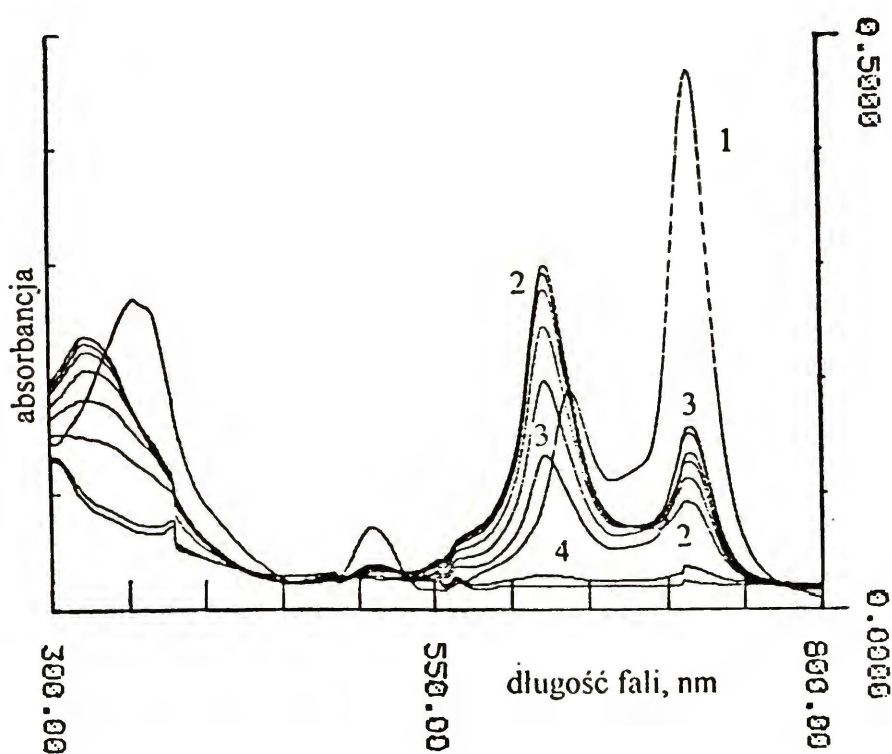
Rys.40. Zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia MeTSPC dla nieaktywnych ftalocyjanin.

Punkty uzyskane dla różnych stężeń CuTSPC oscylują wokół wartości dla reakcji niekatalizowanej. Natomiast punkty uzyskane dla różnych stężeń NiTSPC układają się poniżej wartości uzyskanych dla reakcji niekatalizowanej. Obniżenie to jest zauważalne, podobnie jak w przypadku CoTSPC, zwłaszcza dla stężeń powyżej  $1 \times 10^{-6}$  M. Aczkolwiek, ta ftalocyjanina w badanych warunkach nie wykazuje aktywności katalitycznej, jej zanieczyszczenia inhibują autooksydację S(IV) niekatalizowaną.



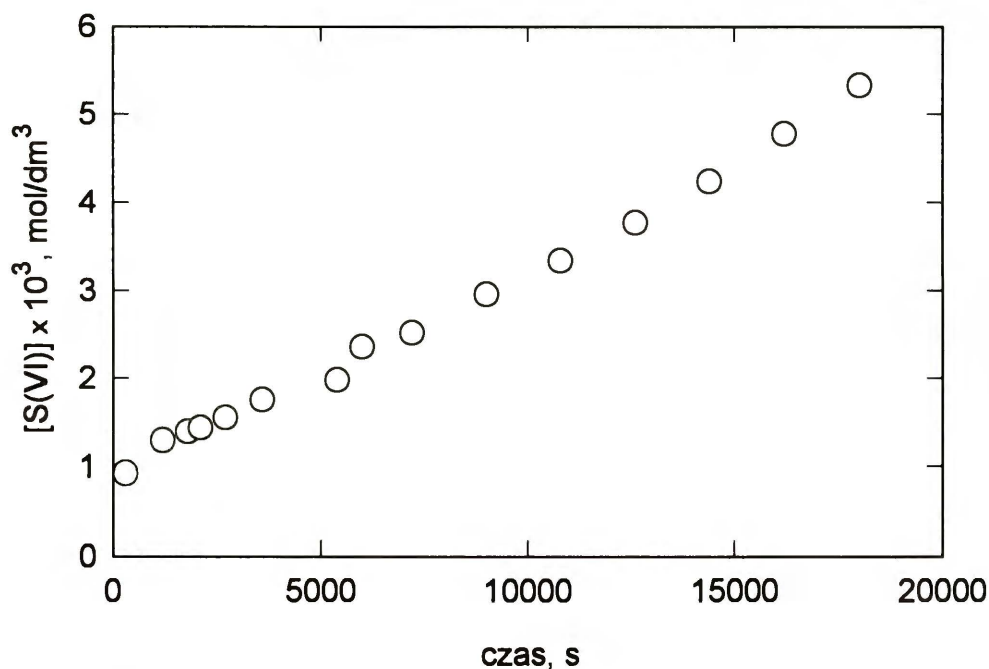
### 2.3. Badania konduktometryczne połączone ze spektrofotometrycznymi

Długo prowadzonemu procesowi autooksydacji S(IV) w obecności ftalocyjanin MeTSPC, których wodne roztwory charakteryzują się silną barwą, towarzyszyło stopniowe odbarwianie się roztworu. Obserwacje te poczyniono zarówno w przypadku nieaktywnych - CuTSPC i NiTSPC, jak i w przypadku aktywnych ftalocyjanin - CoTSPC i MnTSPC, gdy reakcję prowadzono w układzie heterogenicznym - gaz - ciecz (zawiesina) [84 ÷ 86]. Wykonane badania spektrofotometryczne potwierdziły zanik struktury ftalocyjaniny pod wpływem dodanego siarczynu (rys.41).



Rys.41. Zanik struktury MnTSPC w reakcji z siarczynem.  $[S(IV)]_0 = 9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[MnTSPC]_0 = 7.10 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Czas reakcji: 1 - 0 min, 2 - 2 min, 3 - 120 min, 4 - 240 min

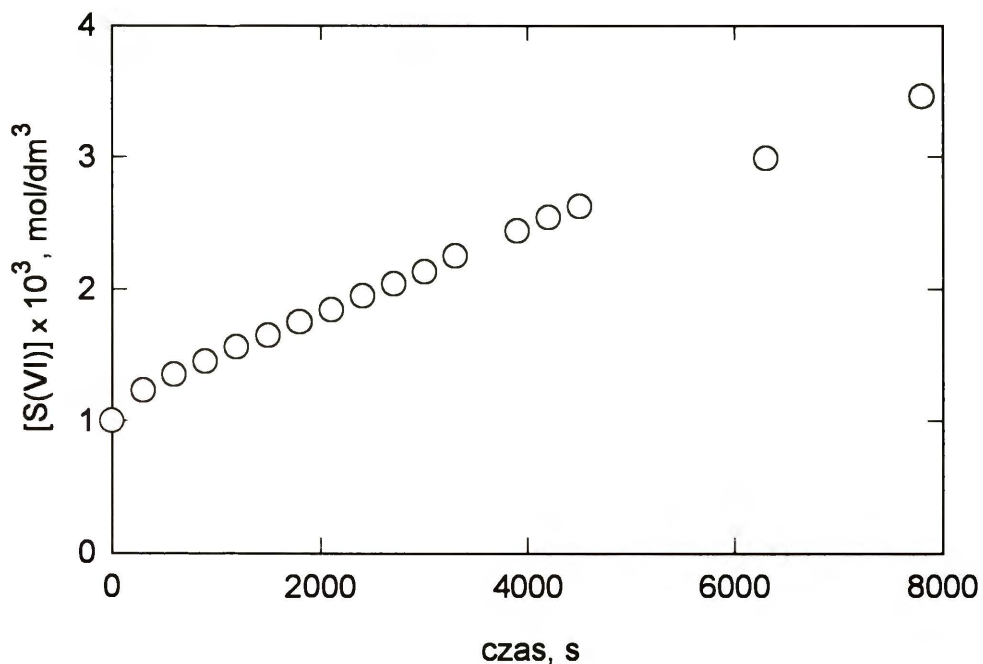
Dokładny opis reaktora do badań w układzie heterogenicznym znajduje się w pracy [84]. Eksperymenty rozpoczynano wstrzykując do wodnego roztworu zawierającego zawiesinę siarczynu wapniowego porcję katalizatora. Za pomocą elektrody konduktometrycznej mierzono przyrost stężenia jonów siarczanowych śledząc w ten sposób postęp reakcji. Stężenie siarczynu wapniowego, dzięki obecności jego zawiesiny przez cały czas trwania doświadczenia, było podczas prowadzenia pomiarów stałe i wynosiło  $5.6 \times 10^{-4}$  M. Autooksydacja S(IV) tylko na początku doświadczenia zachodziła w całej objętości roztworu. Po zużyciu tlenu znajdującego się początkowo w roztworze reakcyjnym, proces autooksydacji ze względu na większą szybkość zużywania tlenu niż jego dyfuzję do roztworu, przebiegał w warstewce przy powierzchni cieczy. Z tego powodu, przy wyznaczaniu szybkości utleniania siarczynu (równiej podwojonej szybkości absorpcji tlenu [84]) korzystając z zależności wynikającej z teorii absorpcji gazu z jednoczesną reakcją chemiczną [87] pominięto początkowy, trwający kilkaset sekund okres.



Rys.42A. Proces autooksydacji w układzie heterogenicznym.

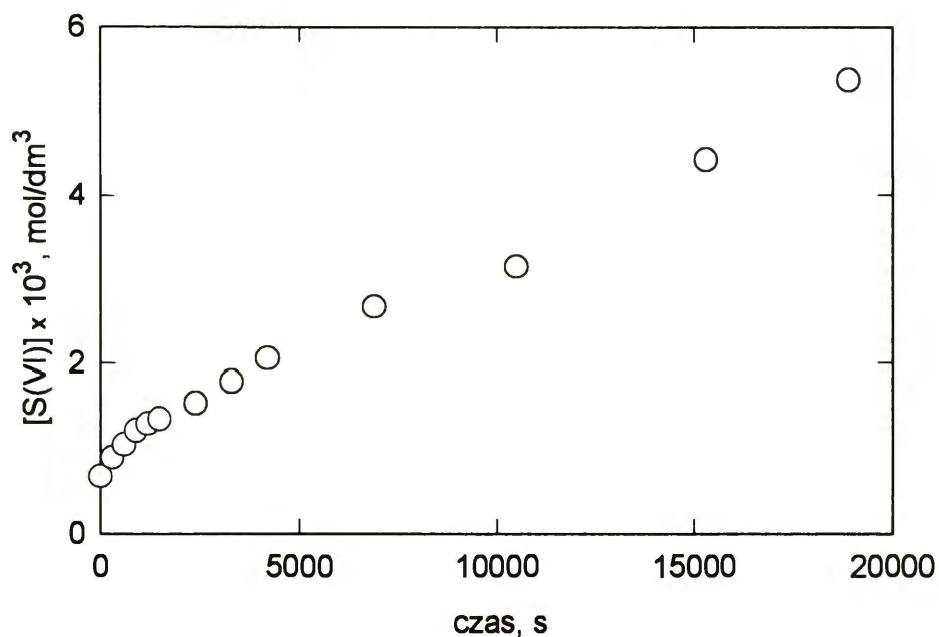
$$[S(IV)]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}, [O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M},$$

$$[CoTSPC]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M} + [CoSO_4] = 0.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$



Rys.42B. Proces autooksydacji S(IV) w układzie heterogenicznym.

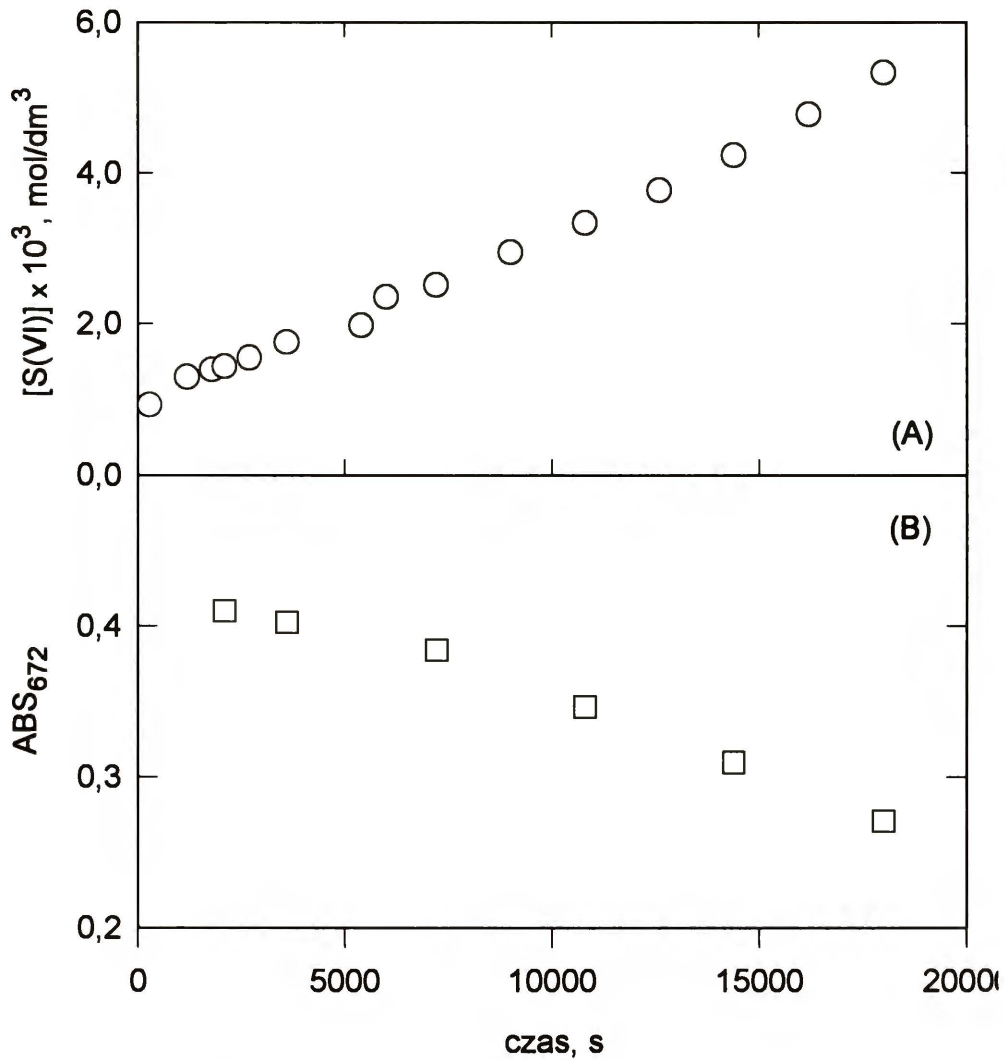
$[S(IV)]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[MnTSPC]_0 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$



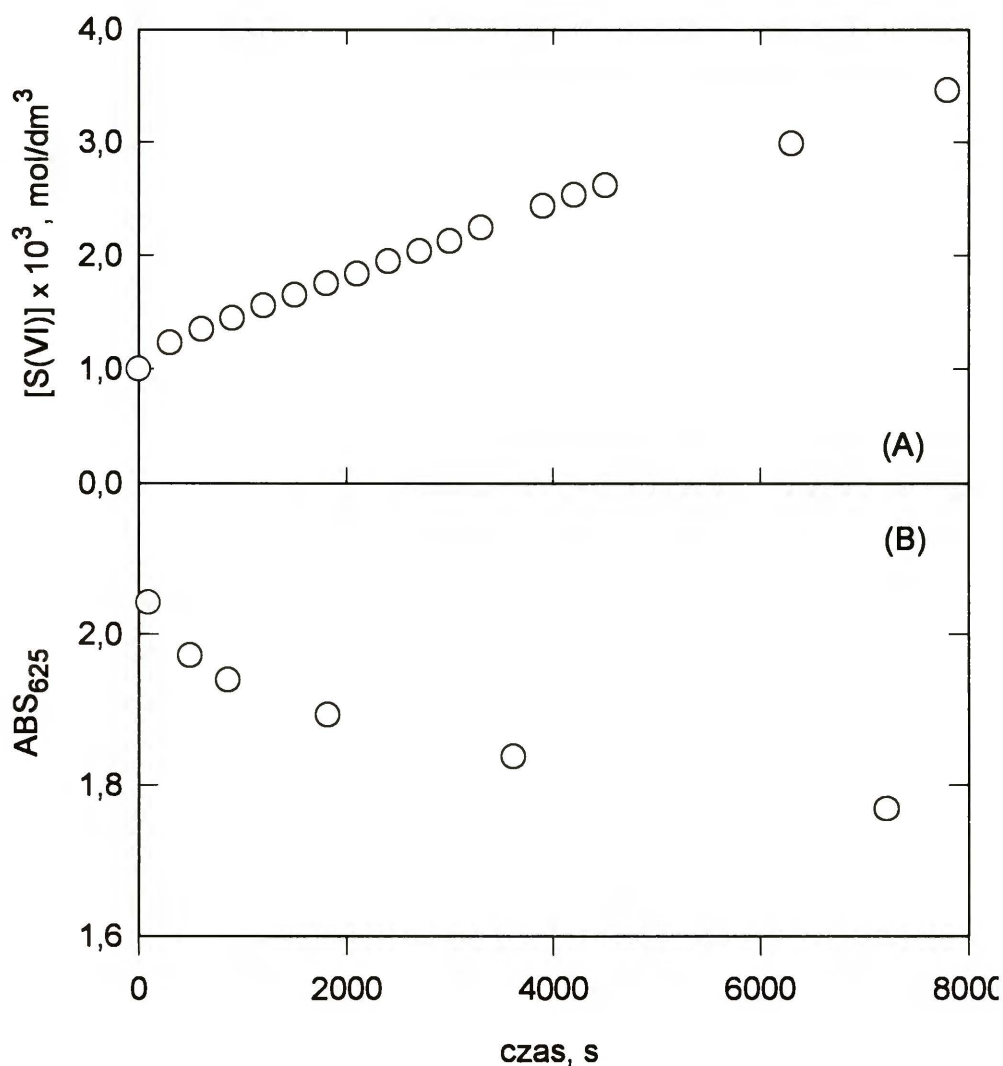
Rys.42C. Proces autooksydacji S(IV) w układzie heterogenicznym.

$[S(IV)]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 $[CuTSPC]_0 = 4.85 \times 10^{-6} \text{ M} + [CuSO_4]_0 = 0.41 \times 10^{-6} \text{ M}$

Szybkość badanego procesu zmieniała się podczas jego trwania (rys.42A ÷ 42C). Równoległe wykonywane analizy spektrofotometryczne pokazały związek między zanikiem widma roztworu CoTSPC oraz MnTSPC i zmianą szybkości procesu (rys.43 i rys.44).



Rys.43. Autooksydacja S(IV) katalizowana za pomocą CoTSPC;  
 $[S(IV)]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 $[CoTSPC]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M} + [CoSO_4] = 0.5 \times 10^{-6} \text{ M}$   
 (A) badania konduktometryczne  
 (B) badania spektrofotometryczne



Rys.44. Autooksydacja S(IV) katalizowana za pomocą MnTSPC;  
 $[S(IV)]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[MnTSPC]_0 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$   
 (A) badania konduktometryczne  
 (B) badania spektrofotometryczne

W odbarwionym roztworze poreakcyjnym stwierdzono analitycznie obecność wolnego jonu metalu, w ilości wprowadzonej sulfoftalocyjaniny. Przy stosowanych stężeniach zabarwienie roztworu pochodzące od jonu metalu było niewidoczne.

#### 2.4. Zastosowanie buforu

Utrzymanie stałej wartości pH podczas badania autooksydacji S(IV) możliwe było dzięki użyciu buforu. Zastosowano bufor uniwersalny Brittona-Robinsona [78], który umożliwiał pracę w zakresie pH 4 ÷ 12 oraz zapewniał niezmiennosc składników w całym badanym zakresie. Roztwory o żądanym pH przyrządzano łącząc określone ilości roztworu NaOH oraz roztworu będącego równomolową mieszaniną kwasów

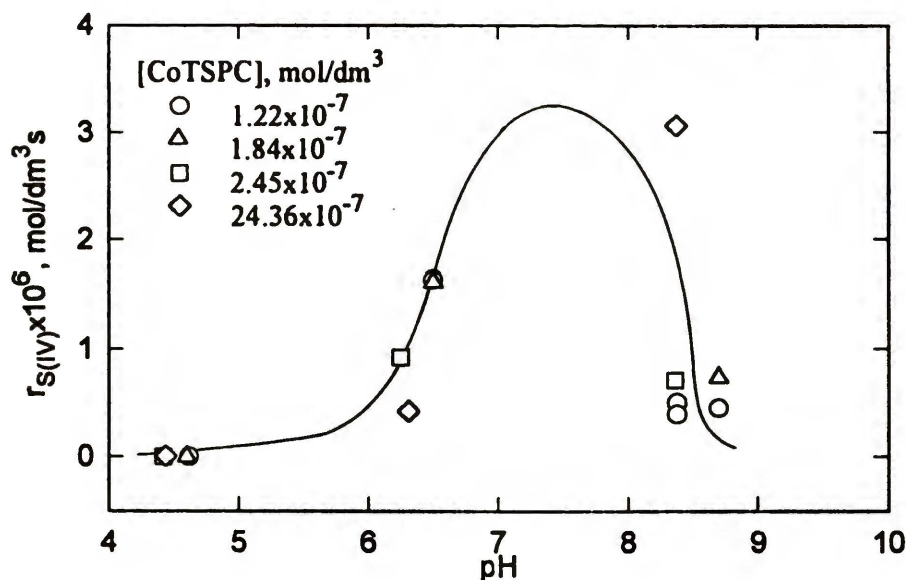
octowego, fosforowego i borowego. Stężenia poszczególnych związków w roztworach reakcyjnych o żądanym pH podane są w Tabeli 5:

Tabela 5. Skład buforu

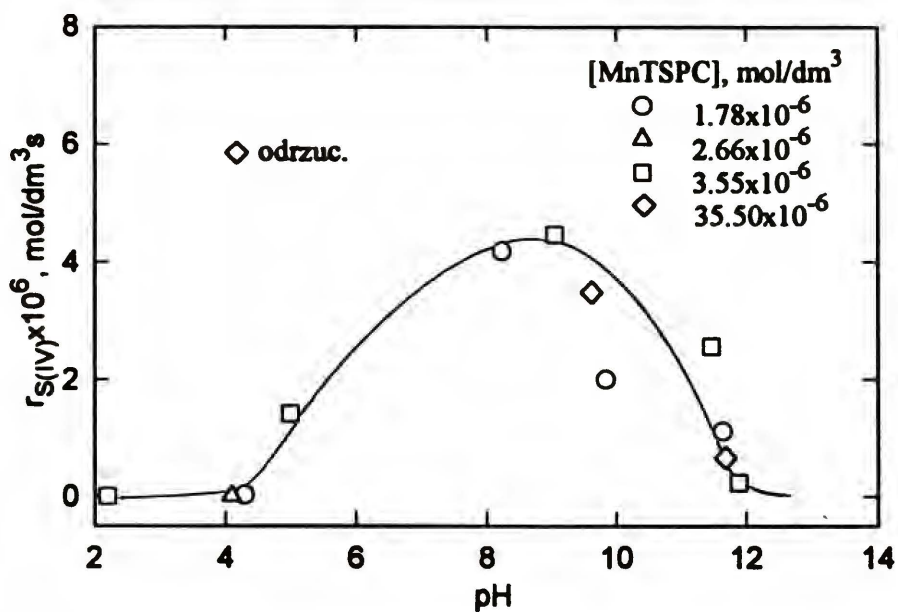
pH	[NaOH], M	[ac]*, M
4.1	0.040	0.032
6.1	0.060	0.028
8.0	0.075	0.024
9.9	0.086	0.022
12.0	0.100	0.020

$$[\text{ac}]^* = [\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

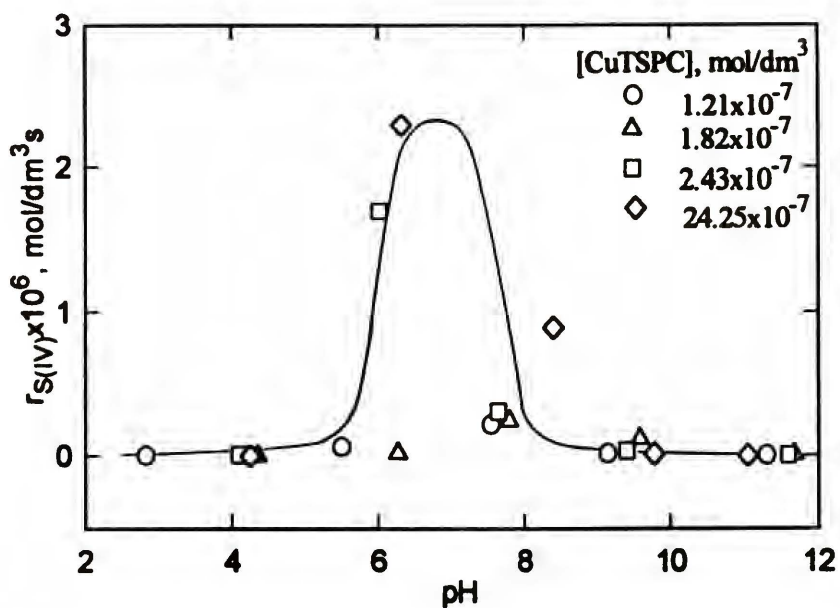
Stwierdzono wpływ buforu na szybkość autooksydacji S(IV) prowadzonej w obecności badanego katalizatora (rys.45A ÷ 45D).



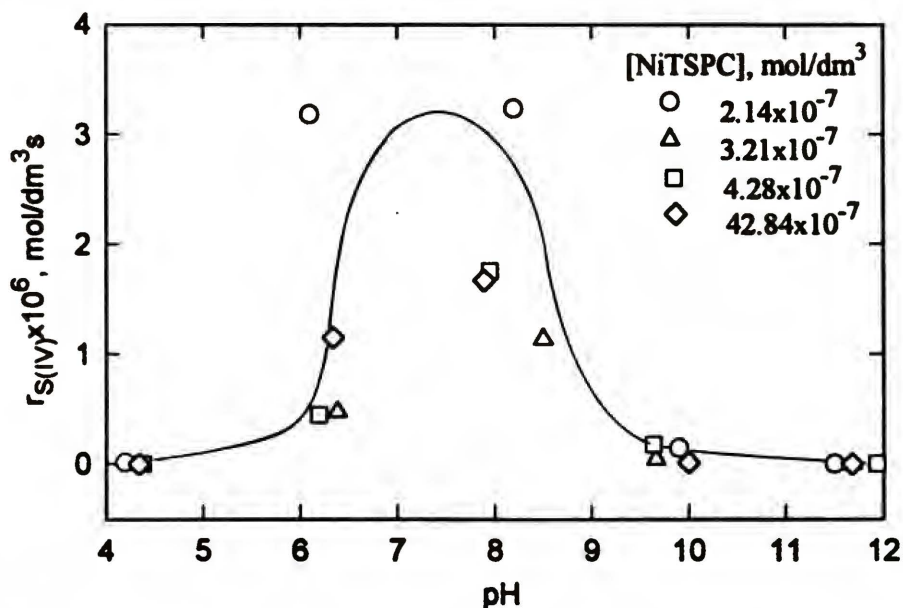
Rys.45A. Wpływ pH na szybkość autooksydacji S(IV) katalizowanej przez CoTSPC w obecności buforu uniwersalnego.  $[\text{S(IV)}]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$



Rys.45B. Wpływ pH na szybkość autooksydacji S(IV) katalizowanej przez MnTSPC w obecności buforu uniwersalnego.  $[S(IV)]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

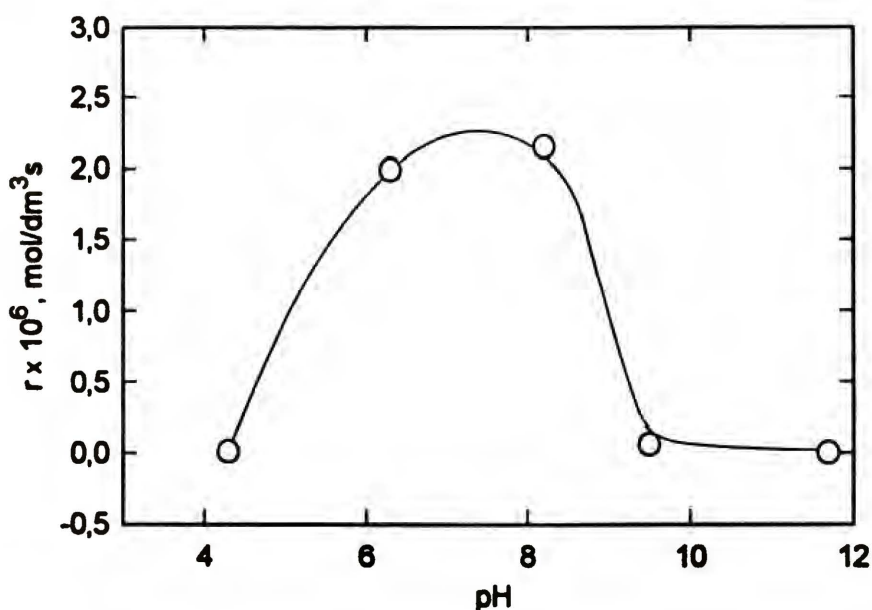


Rys.45C. Wpływ pH na szybkość autooksydacji S(IV) katalizowanej przez CuTSPC w obecności buforu uniwersalnego.  $[S(IV)]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$



Rys.45D. Wpływ pH na szybkość autooksydacji S(IV) katalizowanej przez NiTSPC w obecności buforu uniwersalnego.  $[S(IV)]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Wykonano doświadczenia również w nieobecności MeTSPC (rys.46). Szybkość reakcji w obu przypadkach wyraźnie zależała od kwasowości środowiska reakcji - maksimum występowało przy  $\text{pH} \approx 7 \div 7.5$ , podczas gdy w środowisku silnie alkalicznym ( $\text{pH} > 10$ ) i silnie kwaśnym ( $\text{pH} < 5$ ) reakcja praktycznie nie zachodziła.

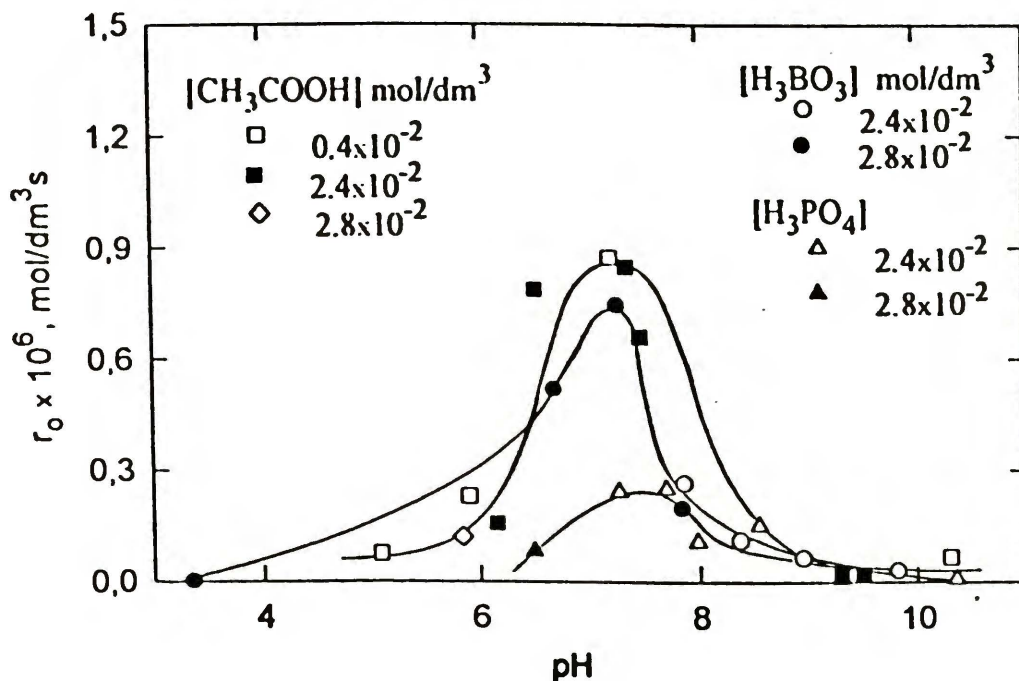


Rys.46. Wpływ pH na szybkość autooksydacji S(IV) w roztworze zawierającym bufor uniwersalny.  $[S(IV)]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Podobną zależność, z maksimum szybkości reakcji w środowisku obojętnym, otrzymano w doświadczeniach prowadzonych w roztworach poszczególnych kwasów - składników buforu (rys.47). pH tych roztworów ustalano dodając określone ilości



roztworu wodorotlenku sodowego. Stężenia kwasu borowego, fosforowego i octowego były jednakowe i wynosiły  $2.4 \times 10^{-2}$  M oraz  $2.8 \times 10^{-2}$  M, dla kwasu octowego przeprowadzono dodatkowo serie doświadczeń przy stężeniu  $0.4 \times 10^{-2}$  M.



Rys.47. Wpływ składników buforu uniwersalnego na szybkość autooksydacji S(IV).

Położenie maksimum szybkości autooksydacji S(IV) nieznacznie różniło się zależnie od użytego kwasu. W doświadczeniach prowadzonych w obecności kwasu octowego, maksimum szybkości występowało przy  $\text{pH} \approx 7.0$ , w obecności kwasu borowego - przy  $\text{pH} \approx 7.3$ , natomiast w doświadczeniach z kwasem fosforowym maksymalną szybkość reakcji obserwowano przy  $\text{pH} \approx 7.5$ . Szybkość reakcji prowadzonej przy niższym stężeniu kwasu octowego była nieznacznie wyższa niż reakcji biegnącej przy wyższym stężeniu kwasu.

Analiza stosowanych odczynników potwierdziła obecność w nich metali przejściowych, jako zanieczyszczeń. W kwasie octowym i borowym wykryto stosując metodę ditizonową miedź [77], w ilości około  $0.015\%_{\text{wag}}$ . Żelazo obecne jest w NaOH ( $\approx 0.0009\%_{\text{wag}}$ ), kwasie borowym ( $\approx 0.0005\%_{\text{wag}}$ ), kwasie octowym ( $\approx 0.00006\%_{\text{wag}}$ ). Szacunkowe całkowite stężenie miedzi w badanych roztworach wynosiło od około  $3.0 \times 10^{-6}$  M (dla  $\text{pH} 12$ ) do około  $4.7 \times 10^{-6}$  M (dla  $\text{pH} 4$ ), natomiast żelaza - od około  $2.2 \times 10^{-7}$  M (dla  $\text{pH} 12$ ) do około  $3.8 \times 10^{-7}$  M (dla  $\text{pH} 4$ ). Takie ilości metali przejściowych wystarczają, aby obserwować ich istotne katalityczne działanie w reakcji autooksydacji S(IV) [88].

## INTERPRETACJA WYNIKÓW

### 1. Mechanizm i kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności tetrasulfoftalocyjanin metali przejściowych

#### 1.1. Wyznaczanie stałej szybkości autooksydacji

Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń, autooksydacja S(IV) prowadzona przy stosowanych w tej pracy stężeniach tlenu i siarczynu w obecności MeTSPC może być opisana równaniem zerowego rzędu względem tlenu i pierwszego rzędu względem S(IV). Za reakcję modelową, na podstawie której przeprowadzono rozważania mechanistyczne procesu, przyjęto autooksydację prowadzoną w obecności CoTSPC. O wyborze katalizatora zdecydowały następujące czynniki:

- ♦ stosunkowo dobrze opisane w literaturze formy, w postaci jakich tetrasulfoftalocyjanina kobaltu może występować w wodnych roztworach;
- ♦ duża aktywność katalityczna CoTSPC, z uwagi na którą można było uznać, że przypadkowe zanieczyszczenia nie miały wpływu na mierzoną szybkość procesu;
- ♦ obszerne informacje literaturowe na temat reakcji autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami kobaltu niezwiązanymi w trwałe kompleksy.

Kinetyka w tym zakresie wyrażona jest równaniem:

$$r_{S(IV)} = k_{obs}[S(IV)][MeTSPC] \quad (120)$$

Na podstawie tego wzoru wyznaczono stałe szybkości  $k_{obs}$  dla MeTSPC:

MeTSPC	pH	$k_{obs}, M^{-1}s^{-1}$
CoTSPC	8.0	$(5.23 \pm 1.44) \times 10^3$
MnTSPC	8.2	$(6.13 \pm 2.46) \times 10^3$
CuTSPC	8.8	$2.90 \pm 1.05$
	9.4	$24.98 \pm 1.26$
NiTSPC		-

Nie wyliczono stałej szybkości dla autooksydacji prowadzonej w obecności NiTSPC, ponieważ doświadczalnie wyznaczona kinetyka wykazuje wówczas odwrotną proporcjonalność szybkości reakcji do stężenia ftalocyjaniny.

## 1.2. Wyprowadzenie równania kinetycznego w oparciu o mechanizm rodnikowy

W literaturze podawane są dwa rodzaje mechanizmu, zgodnie z którym zachodzić może reakcja autooksydacji wobec katalizatora, o budowie typu porfin. Są to: mechanizm z kompleksem potrójnym jako aktywnym produktem pośrednim [21, 31, 33, 66] oraz mechanizm łańcuchowy wolnorodnikowy [24, 89]. Jednakże, mechanizm wolnorodnikowy proponowany był w badaniach różniących się od niniejszych, albo reagentem (merkaptany w pracy [89]), albo sposobem wprowadzenia do roztworu katalizatora (katalizator na nośniku w pracy [24]). Do tej pory, nikt nie stwierdził mechanizmu wolnorodnikowego w autooksydacji S(IV) katalizowanej rozpuszczonymi sulfoftalocyjaninami. Stwierdzono obecność rodników pochodzących od utlenianego związku w reakcji autooksydacji merkaptanów katalizowanej za pomocą tetrasulfoftalocyjaniny kobaltu [89]. Również podczas autooksydacji związków siarki (IV) wobec tego katalizatora naniesionego na żel krzemionkowy zaobserwowano powstawanie rodników siarczynowych  $\text{SO}_3^{*-}$  [24]. W przypadku autooksydacji siarki (IV) w obecności jonów metali przejściowych, większość badaczy stoi na stanowisku, że mechanizm tej reakcji jest wolnorodnikowy [3]. W niniejszej pracy, istotną przesłanką świadczącą o występowaniu rodników w roztworze reakcyjnym jest zaobserwowany zanik barwy oraz rozpad, trwałej w wodzie, barwnej tetrasulfoftalocyjaniny.

Zaproponowano tutaj, przez analogię do przypadku autooksydacji S(IV) wobec nie związanych jonów metali, interpretację wyżej opisanego procesu w oparciu o mechanizm łańcuchowy. Przemiany, którym ulegają oksyaniony siarki, są takie same jak w reakcji katalizowanej jonami metali:

INICJACJA:



gdzie Ini oznacza inicjator reakcji pochodzący od MeTSPC,  
a  $\text{Ini}^{\otimes}$  - związek nieaktywny, pochodzący od inicjatora

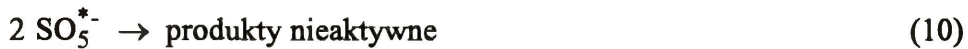
PROPAGACJA:



TWORZENIE PRODUKTU:



TERMINACJA:



W powyższym cyklu pozostawiono tylko jedną reakcję terminacji, zgodnie z którą zużywane są rodniki  $\text{SO}_5^{*-}$ . Przyjęte warunki początkowych wzajemnych stężeń reagentów (stosunkowo wysokie stężenie tlenu względem S(IV)) wymusza bieg reakcji kontrolowanej przez drugi etap propagacji [3], wówczas szybkość terminacji, w której biorą udział rodniki  $\text{SO}_3^{*-}$ , jest pomijalnie mała w porównaniu z terminacją, w której biorą udział rodniki  $\text{SO}_5^{*-}$ .

Zakładając, podobnie jak w przypadku procesu katalizowanego jonami metali przejściowych [3], że szybkość reakcji kontrolowana jest przez drugi etap propagacji, otrzymuje się wyrażenie:

$$r_{\text{S(IV)}} = k_{p2}[\text{SO}_5^{*-}][\text{SO}_3^{2-}] \quad (69A)$$

Przyrównując następnie równania (120) i (69A), uzyskuje się zależność:

$$k_{\text{obs}}[\text{MeTSPC}] = k_{p2}[\text{SO}_5^{*-}] \quad (121)$$

Przyjmując stan quasi - ustalony w drugim etapie doświadczenia (por. rys.36), można skorzystać z równania (54), gdzie

$$r_t = k_t[\text{SO}_5^{*-}]^2. \quad (122)$$

Z równań (121), (54) i (122) wynika, że:

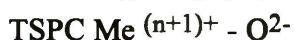
$$r_i = \frac{k_{\text{obs}}^2 k_t}{k_{p2}^2} [\text{MeTSPC}]^2 \quad (123)$$

Drugorzędowa zależność szybkości inicjacji od stężenia MeTSPC wymaga powiązania z mechanizmem przemian badanych katalizatorów.

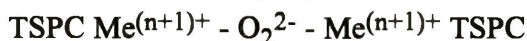
### 1.3. Przemiany katalizatora i ich wpływ na szybkość inicjacji

Jak wiadomo z literatury, przyłączenie tlenu do ftalocyjaniny prowadzić może do powstania różnych form adduktu [56 ÷ 58, 60 ÷ 63, 74, 118]:

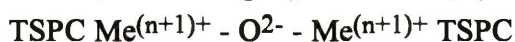
ponadtlenku ftalocyjaniny (superoxide) (I)



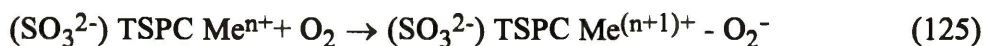
dimeru  $\mu$ -nadtlenkowego ( $\mu$ -peroxo dimer) (II)



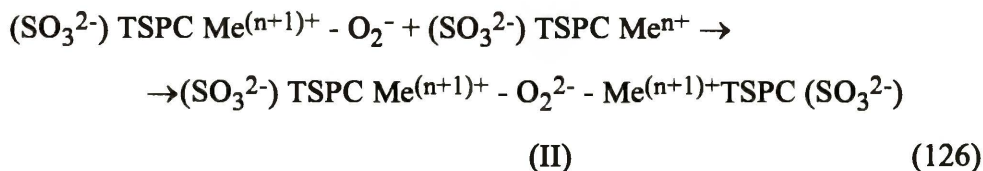
dimeru  $\mu$ -tlenkowego ( $\mu$ -oxo dimer) (III)



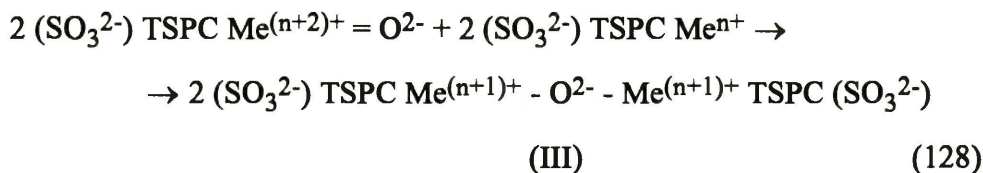
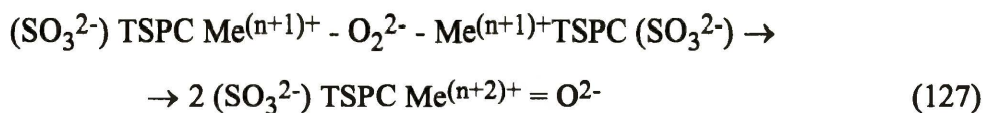
Przyłączenie zasady Lewisa do metalu cząsteczki MeTSPC powoduje przesunięcie elektronów w strukturze i zmianę elektronowego otoczenia metalu centralnego, co ułatwia związanie następnej cząsteczki. Zasadą taką jest np.  $\text{SO}_3^{2-}$ :



(I)



(II)

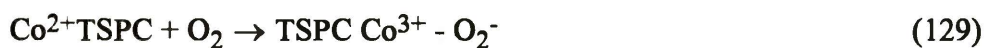


(III)

(W dalszych rozważaniach podstawniki  $\text{SO}_3^{2-}$  oraz stopień utlenienia metalu centralnego w strukturze form MeTSPC będą w zapisie równań pominięte, aby nie powodować niepotrzebnego zaciemnienia obrazu.)

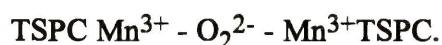
Ftalocyjanina kobaltu i inne kompleksy kobaltu tego typu są najszerzej zbadane [48, 50, 62, 63, 71, 72, 90 ÷ 95] pod tym względem. Pomiary manometryczne [62] oraz e.s.r. (elektronowego rezonansu spinu) [63, 91] wykazały, że w środowisku wodnym zawierającym tlen powstaje dimer  $\mu$ -nadtlenkowy (II), w którym dwa atomy

kobaltu połączone są ze sobą mostkiem tlenowym. Ponadutlenek CoTSPC (I) stabilny jest jedynie w środowisku niewodnym, w niskich temperaturach [62, 63]. W środowisku wodnym stanowi niestabilny produkt pośredni prowadzący do utworzenia dimeru  $\mu$ -nadutlenkowego [62]:



Dotychczasowe badania nie wykazały obecności dimeru  $\mu$ -tlenkowego ftalocyjaniny kobaltu (III) [60 ÷ 63, 64]. Uznano więc, że ta forma adduktu w stosowanych w niniejszej pracy warunkach również nie istnieje. W przypadku CoTSPC liczyć się należy jedynie z dimerem  $\mu$ -nadutlenkowym. O dimerze  $\mu$ -nadutlenkowym CoTSPC jako postaci ftalocyjaniny biorącej udział w reakcjach informował również Zwart et al. [63] badając reakcję pomiędzy CoTSPC, tlenem i amoniakiem oraz Maas et al. [93] badając reakcję utleniania tioli katalizowaną za pomocą CoTSPC.

Podobnie jak dla sulfoftalocyjaniny kobaltu (maksimum absorbancji przy  $\lambda = 672\text{nm}$  dla  $\mu$ -peroxo dimeru, rys.17 i rys.18), daje się wykazać powstawanie dla MnTSPC pod wpływem  $\text{SO}_3^{2-}$  adduktu tlenowego, a następnie jego zanik w wyniku udziału w reakcji autooksydacji S(IV) (maksimum absorbancji przy  $\lambda = 625\text{ nm}$  na rys.21 i rys.22). Można przypuszczać, że również w przypadku MnTSPC powstaje  $\mu$ -peroxo dimer:

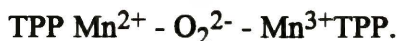


W literaturze nie znaleziono informacji na temat adduktów tlenowych ftalocyjaniny manganu w środowisku wodnym zawierającym siarczyn. Związki ftalocyjaniny manganu badane były w środowisku bezwodnym, zawierającym N,N-dwumetyloacetamid DMA i wówczas addukt tlenowy przedstawiany był przez większość badających w postaci dimeru  $\mu$ -tlenkowego (III) [7, 18, 32]:



Jednakże możliwość występowania bardzo wielu form adduktu tlenowego MnTSPC sprawia, że badacze natrafiają na duże trudności ich identyfikacji. Ta ftalocyjanina manganu może występować w roztworach zawierających tlen także w postaci:  $\text{Mn}^{2+}\text{TSPC}$ ,  $\text{Mn}^{3+}\text{TSPC}$ ,  $\text{TSPC Mn}^{2+}-\text{O}_2$ ,  $\text{TSPC Mn}^{3+} - (\text{OH})^-$  [63, 73, 96, 97]. Istnienie dimerów  $\mu$ -nadutlenkowych związków manganu typu porfin sugerowane

było już dawno [63, 98 ÷ 100]. Metodą elektronowego rezonansu spinu stwierdzono istnienie mieszanego  $\mu$ -peroxo kompleksu tetrafenylporfiryny manganu [101]:



Ten fakt, a także podawana przez Drago [102] informacja dotycząca zwiększania reaktywności tlenu poprzez tworzenie dimerów  $\mu$ -peroxo szeregu kompleksów zawierających metale przejściowe utwierdza w przekonaniu, że dimer  $\mu$ -nadtlenkowy MnTSPC istnieje w badanym roztworze reakcyjnym i że on właśnie jest aktywną postacią katalizatora.

Zmiany absorbancji roztworów CuTSPC i NiTSPC po dodaniu siarczynu były nieznaczne (rys.25 ÷ 27), co wynika z trudności wiązania kolejnych cząsteczek (np. tlenu) do płaskiej struktury NiTSPC i CuTSPC. Wszystkie, zastosowane w niniejszej pracy, jony metali tworzą z tetrasulfoftalocyaniną płaskie struktury o symetrii kwadratowej. Jednak możliwość przyłączenia kolejnego atomu lub cząsteczki do jonu metalu oraz charakter wiązania między nimi zależy od wypełnienia orbitalu elektronowego jonu [98]. Zarówno miedź, jak i nikiel mają w znacznym stopniu zajęte orbitale elektronowe, podczas gdy mangan i kobalt dysponują większą ilością wolnych miejsc, umożliwiających przyłączenie innych atomów lub cząsteczek i tworzenie wiązań. Kobalt i mangan pozostając w kompleksie z tetrasulfoftalocyaniną tworzą w obecności niektórych cząsteczek (np.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$ ) kompleksy oktaedryczne, natomiast nikiel i miedź chętniej pozostają w strukturze płaskiej kwadratowej [21, 50, 98].

Widoczne na rys.26 zmiany absorbancji wodnego roztworu CuTSPC po dodaniu siarczynu, wskazują na powolne ustalanie się równowag między tymi formami w roztworze. Ilość utworzonego aktywnego w reakcji autooksydacji S(IV) dimeru jest jednak bardzo mała - niewykrywalna spektrofotometrycznie za pomocą stosowanej aparatury - stąd praktycznie nie obserwuje się katalitycznego działania tej ftalocyaniny. Istnieją dimery  $\mu$ -nadtlenkowe hemocyjaniny i tyrozyny - kompleksów o budowie typu porfin zawierających miedź [61, 103]

Podobnie, powolnym dochodzeniem do stanu równowagi w układzie, interpretować można minimalne zmiany absorbancji roztworu NiTSPC po dodaniu do niego siarczynu. Na rys.27 widać widmo spektrofotometryczne roztworu NiTSPC z siarczynem mierzone względem roztworu NiTSPC.

Jak wynika z rysunków przedstawiających zmiany widma CoTSPC i MnTSPC (rys.17, 18, 21, 22), po dodaniu siarczynu zanika początkowa forma tetrasulfoftalocyaniny. W przypadku CoTSPC przechodzi ona w całości w nową postać czyli w  $\mu$ -peroxo dimer. Stężenie  $\mu$ -peroxo dimeru równe jest zatem:

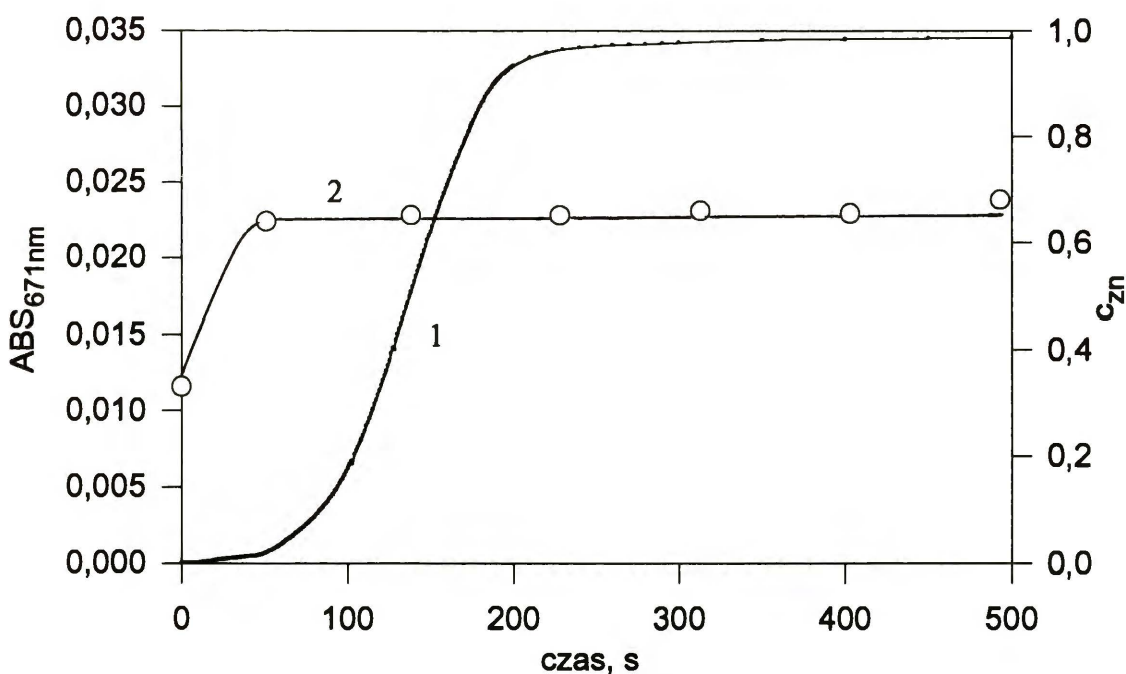
$$[\text{CoTSPC} - \text{O}_2 - \text{CoTSPC}]_k = 1/2 [\text{CoTSPC}]_0,$$

gdzie  $k$  - oznacza końcowe stężenie  $\mu$ -peroxo dimeru.

Fakt, że cała MeTSPC już na początku doświadczenia przekształcona jest w  $\mu$ -peroxo dimer, umożliwił wyznaczenie współczynnika absorpcji  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC i MnTSPC ("INTERPRETACJA WYNIKÓW" §1.5.). Maas et al [93], którzy badali reakcję utleniania tioli w obecności CoTSPC, również stwierdzili całkowitą przemianę sulfofталocyjaniny w  $\mu$ -peroxo dimer.

Przeprowadzone w tej pracy badania pozwoliły stwierdzić, że ta właśnie forma ftalocyjaniny jest istotna w tworzeniu inicjatora reakcji autooksydacji S(IV).

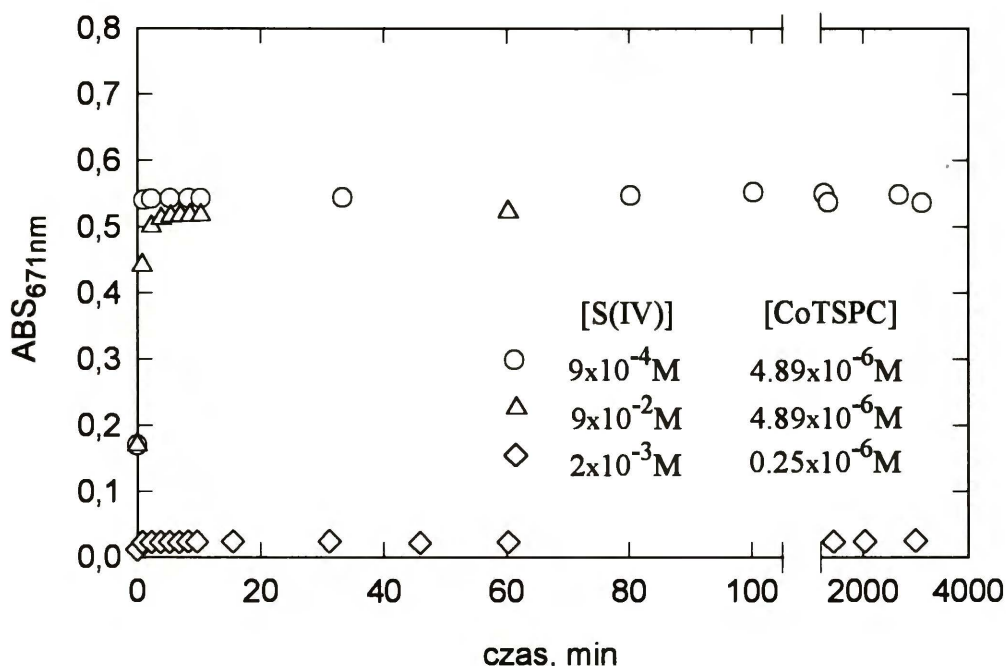
Dimer  $\mu$ -nadtlenkowy MeTSPC powstaje podczas trwającego kilkanaście - kilkadziesiąt sekund okresu indukcji. Następnie, przez cały czas trwania procesu, stężenie  $\mu$ -peroxo dimeru nie ulega zmianie, jak to stwierdzono w badaniach spektrofotometrycznych (rys.48, krzywa 2). Można więc stwierdzić, że zerorzędowy względem tlenu etap autooksydacji S(IV), przebiega przy stałym stężeniu  $\mu$ -peroxo dimeru (rys.48, krzywa 1).



Rys.48. Zerorzędowy etap autooksydacji S(IV) (krzywa 1,  $[\text{S(IV)}]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 1.99 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{CoTSPC}]_0 = 1.84 \times 10^{-7} \text{ M}$ ) przebiega przy stałym stężeniu  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC (krzywa 2,  $[\text{S(IV)}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{CoTSPC}]_0 = 2.50 \times 10^{-7} \text{ M}$ ).

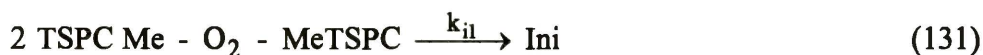


W dłużej prowadzonych eksperymentach, badane widmo spektrofotometryczne  $\mu$ -peroxo dimeru ulegało stopniowemu zanikowi (rys.53.). Rozpad struktury tego dimeru jest, jednakże, na tyle wolny, że można go zaniedbać podczas drugiego etapu badanej reakcji (rys.49). W procesie można zatem zaniedbać także reakcję rozpadu dimeru i przyjąć, że stężenie aktywnej formy katalizatora jest w układzie homogenicznym stałe.



Rys.49. Trwałość  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC.

Postać równania (123) wskazuje, że inicjacja łańcuchowej reakcji utleniania S(IV) w obecności MeTSPC jest etapem złożonym. W tej pracy wysunięto przypuszczenie, że etap ten przebiega następująco:



przy czym szybkość inicjacji jest kontrolowana przez reakcję (131), w której tworzy się właściwy inicjator. Inicjatorem tym jest tetramer. Zatem:

$$r_i = k_{i1} [\text{TSPC Me} - \text{O}_2 - \text{MeTSPC}]^2 \quad (132)$$

Stężenie inicjatora - tetrameru, analogicznie jak inicjatora w autooksydacji katalizowanej jonami metali przejściowych, prawdopodobnie porównywalne jest ze stężeniem rodników [3]. Dlatego jego obecność w roztworze reakcyjnym jest trudna do bezpośredniego potwierdzenia. Niemniej, o istnieniu tetramerów ftalocyanin

informuje szereg badaczy [32, 104 ÷ 106], a wykonywane w niniejszej pracy badania kinetyczne prowadzą do tej właśnie postaci inicjatora.

Ogólnie można napisać, że stężenie  $\mu$  - peroxo dimeru ftalocyjaniny (gdy jest to wyłączna forma adduktu) równa jest:

$$[\text{TSPC Me} - \text{O}_2 - \text{MeTSPC}] = \frac{[\text{MeTSPC}] - [\text{MeTSPC}]_n}{2} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{[\text{MeTSPC}]_n}{[\text{MeTSPC}]} \right) [\text{MeTSPC}] \quad (133)$$

gdzie:  $[\text{MeTSPC}]_n$  - stężenie nieprzereagowanej ftalocyjaniny.

Stężenie  $\mu$  - peroxo dimeru ftalocyjaniny może być proporcjonalne do stężenia wprowadzonej ftalocyjaniny pod warunkiem, że ułamek  $\frac{[\text{MeTSPC}]_n}{[\text{MeTSPC}]}$  zachowuje

stałą wartość. Ponieważ wartość tego ułamka określona jest przez równowagę w układzie, która w istotny sposób zależy od pH, niezbędnym warunkiem jest utrzymanie stałego pH. Wówczas:

$$[\text{TSPC Me} - \text{O}_2 - \text{MeTSPC}] = A [\text{MeTSPC}] \quad (134)$$

przy czym:

$$A = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{[\text{MeTSPC}]_n}{[\text{MeTSPC}]} \right) \quad (135)$$

Jest oczywiste, że wartość  $A$  zależy od rodzaju metalu wbudowanego do cząsteczki. W przypadku CoTSPC i MnTSPC, gdy cała wprowadzona ftalocyjanina przechodzi w postać dimeru ( $[\text{MeTSPC}]_n = 0$ ),  $A = 0.5$ . Dla pozostałych ftalocyjanin -  $A < 0.5$ . Dla CuTSPC wartość  $A$  w sposób ewidentny zależy od pH, o czym świadczy rys.38B. W przypadku tej tetrasulfoftalocyjaniny, wartość  $A$  zbliża się do 0 przy pH około 8.6, natomiast rośnie przy wzroście pH do około 9.4. W przypadku NiTSPC wartość  $A$  była równa 0, gdyż praktycznie cała wprowadzona ilość NiTSPC pozostaje w niezmienionej postaci ( $[\text{NiTSPC}]_n = [\text{NiTSPC}]$ ).

Stąd:

$$r_i = k_{i1} A^2 [\text{MeTSPC}]^2 \quad (136)$$

Z porównania zależności (123) i (136) otrzymuje się wyrażenie ujawniające związek  $k_{\text{obs}}$  z sugerowanym mechanizmem badanej reakcji:

$$k_{\text{obs}} = A k_{p2} \sqrt{\left(\frac{k_{i1}}{k_t}\right)} \quad (137)$$

#### 1.4. Wyznaczanie stałej szybkości tworzenia inicjatora.

Ponieważ wartości stałych  $k_{p2}$  i  $k_t$  są znane z literatury ( $k_{p2} = 1.3 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dla pH 7.5 ÷ 10.5 [96],  $k_t = 1.4 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [107]), a wartość stałej  $k_{\text{obs}}$  została wyznaczona na podstawie uzyskanych w tej pracy wyników doświadczalnych (rozdział "INTERPRETACJA WYNIKÓW" § 1.1.), równanie (137) umożliwia wyliczenie wartości stałej  $k_{i1} A^2$  i ewentualnie, stałej  $k_{i1}$ .

Znaleziona stała szybkości reakcji tworzenia inicjatora  $k_{i1}$  w przypadku CoTSPC wynosi:

$$k_{i1}^{\text{Co}} = 90.98 \pm 43.41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

natomiast w przypadku MnTSPC,

$$k_{i1}^{\text{Mn}} = (1.27 \pm 1.01) \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Znajomość szybkości autooksydacji S(IV) katalizowanej za pomocą CuTSPC, biegnącej przy dwóch różnych wartościach pH - 8.8 i 9.4, pozwoliło ocenić stosunek ilości  $\mu$ -peroxo dimeru w roztworze w obu tych przypadkach. Stosunek ten wyznaczono stosując wzór (137) i zakładając, że stała szybkości reakcji tworzenia inicjatora  $k_{i1}$  nie zależy od pH:

$$\frac{k_{\text{obs, pH9.4}}}{k_{\text{obs, pH8.8}}} = \frac{A_{\text{pH9.4}}}{A_{\text{pH8.8}}} = 8.6,$$

gdzie  $k_{\text{obs, pH9.4}}$  i  $k_{\text{obs, pH8.8}}$  - oznacza stałą  $k_{\text{obs}}$  dla reakcji autooksydacji S(IV) biegnącej, odpowiednio, przy pH 9.4 i 8.8, natomiast

$A_{\text{pH9.4}}$  i  $A_{\text{pH8.8}}$  - oznacza współczynnik A w roztworze CuTSPC o pH 9.4 i 8.8, odpowiednio.

Jak widać, stosunkowo nieznaczny wzrost pH roztworu CuTSPC wywołuje ponad 8-krotne zwiększenie ilości aktywnego dimeru.

Wyznaczenie wartości stałych tworzenia tetramerów ftalocyjanin poszerza wiedzę na temat przemian, jakim ulegają sulfonowane ftalocyjaniny metali w wodnym roztworze siarczynu.

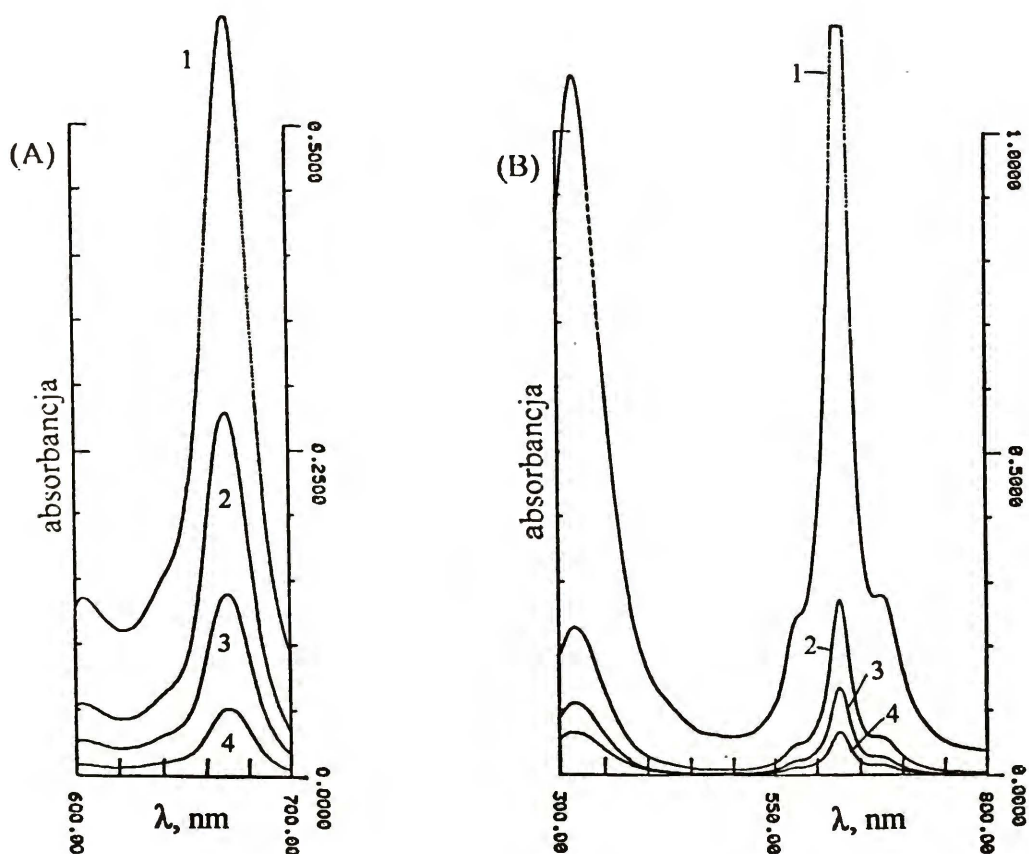
#### 1.5. Próba wyznaczenia współczynnika absorbancji $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC i MnTSPC.

Jak wykazano wyżej, dodanie siarczynu do roztworu CoTSPC lub MnTSPC powoduje całkowite przereagowanie obecnych monomerów i dimerów tych

ftalocyjanin do  $\mu$ -peroxo dimeru (rys.17, 18, 21). Można zatem przyjąć, że w tych przypadkach stężenie  $\mu$ -peroxo dimeru równe jest połowie stężenia wprowadzonej ftalocyjaniny:

$$[\text{MeTSPC} - \text{O}_2 - \text{MeTSPC}] = \frac{1}{2} [\text{MeTSPC}]_0 \quad (138)$$

Przykładowe widma  $\mu$ -peroxo dimerów CoTSPC i MnTSPC pokazane są na rys.50. Obserwacje tych widm po dłuższych czasach (rzędu dni) wskazują na częściowy zanik dimeru. Korzystając z widm spektrofotometrycznych uzyskanych po krótkich czasach prowadzenia obserwacji (rys.17, 18, 21, 22) i powyższego równania można było wyznaczyć współczynnik absorpcji,  $\epsilon_\lambda$ ,  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC i MnTSPC dla długości fali charakterystycznej dla tego związku.



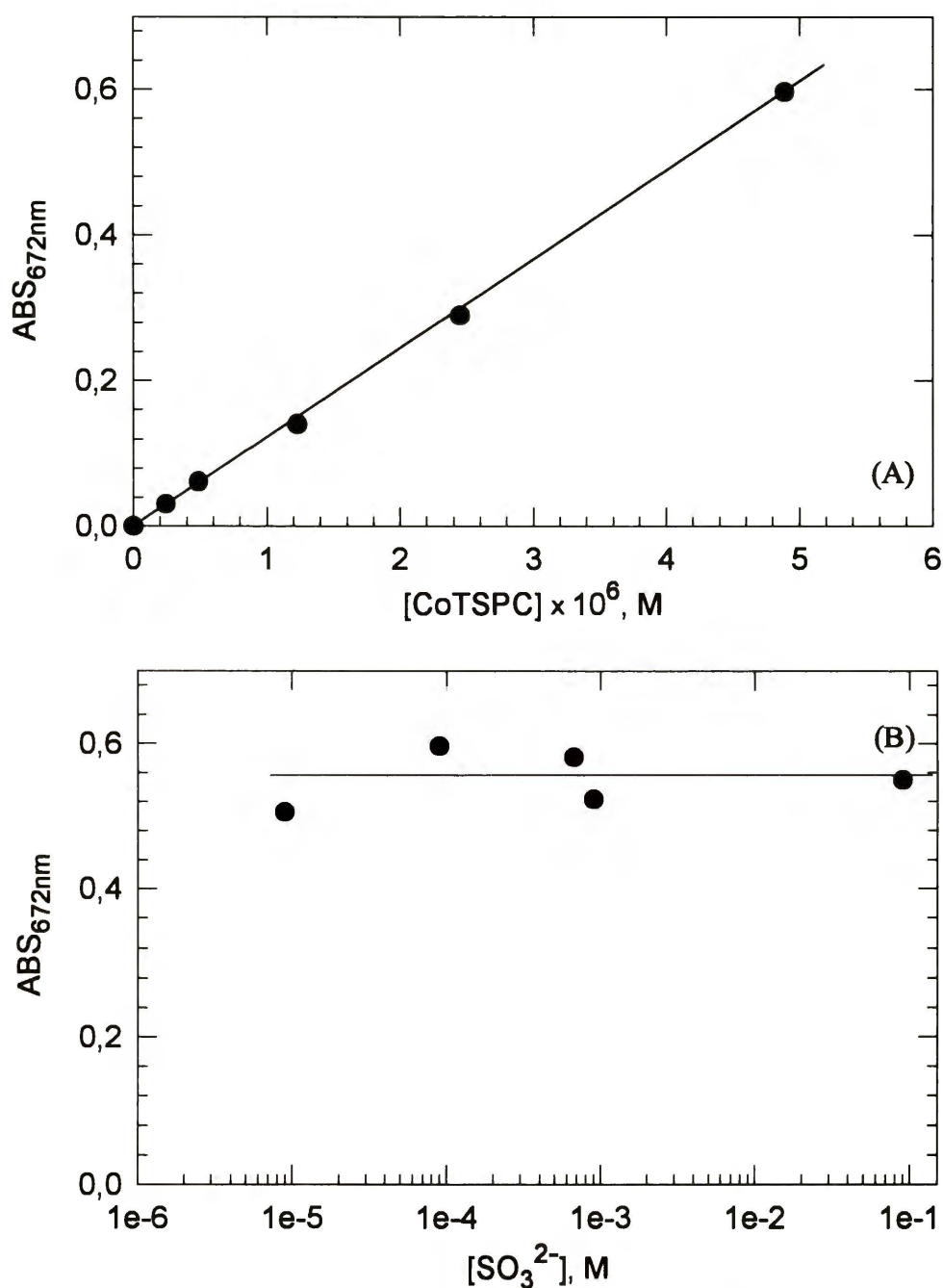
Rys.50. Widma spektrofotometryczne  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC (A) i MnTSPC (B).

Początkowe stężenia reagentów i czas pomiaru:  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

(A):  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{CoTSPC}]_0$ : 1 -  $4.89 \times 10^{-6} \text{ M}$  (1 godz),  
2 -  $2.45 \times 10^{-6} \text{ M}$  (24 godz), 3 -  $1.23 \times 10^{-6} \text{ M}$  (23 godz), 4 -  $0.49 \times 10^{-6} \text{ M}$  (21 godz);

(B):  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.09 \text{ M}$ ;  $[\text{MnTSPC}]_0$ : 1 -  $7.10 \times 10^{-5} \text{ M}$  (94 godz),  
2 -  $1.42 \times 10^{-5} \text{ M}$  (269 godz), 3 -  $0.71 \times 10^{-5} \text{ M}$  (287 godz), 4 -  $0.36 \times 10^{-5} \text{ M}$  (283 godz).

Maksymalne osiągnięte wartości absorbancji roztworu CoTSPC dla długości fali  $\lambda = 672 \text{ nm}$  (charakterystycznej dla  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC) w zależności od stężenia CoTSPC i w zależności od stężenia siarczynu podane są na rys.51.



Rys.51. Absorbancja  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC. (A)  $[\text{SO}_3^{2-}] = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  
(B)  $[\text{CoTSPC}] = 4.89 \times 10^{-6} \text{ M}$

Współczynnik absorbancji wyznaczano ze wzoru [78]:

$$A = \epsilon c l, \quad (139)$$

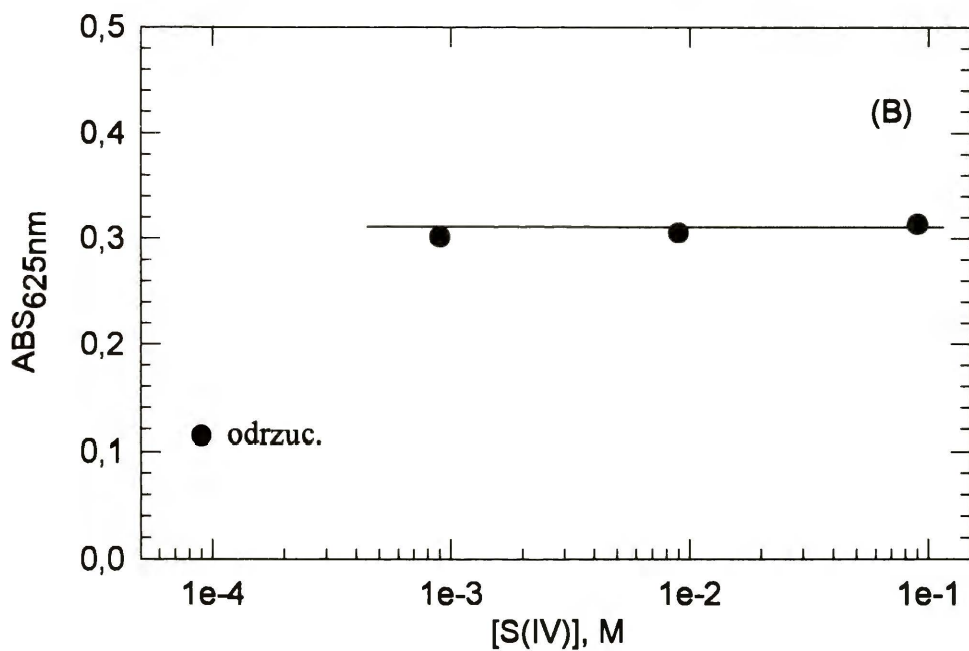
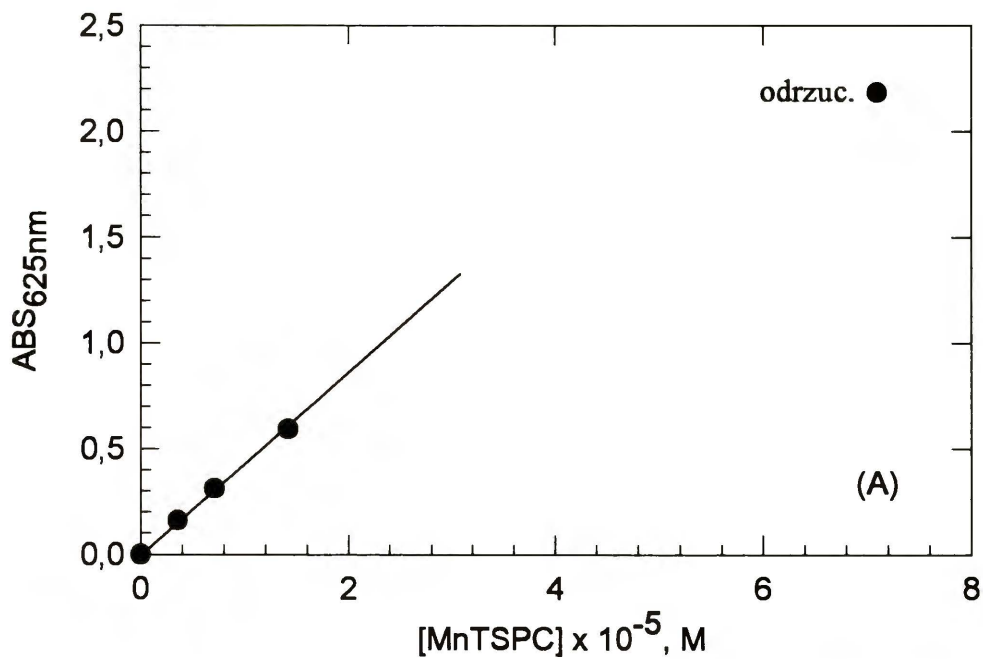
gdzie  $c$  - stężenie  $\mu$ -peroxo dimeru

l - grubość kuwety, w tych badaniach l = 1 cm

Wyznaczony współczynnik absorpcji  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC wynosi:

$$\varepsilon_{672} = (2.34 \pm 0.15) \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Wartości absorpcji roztworu MnTSPC dla długości fali  $\lambda = 625 \text{ nm}$  ( $\mu$ -peroxo dimer MnTSPC) w zależności od stężenia MnTSPC oraz siarczynu podane są na rys.52. Współczynnik absorpcji wyznaczono z wartości absorpcji zmierzonej dla niższych stężeń MnTSPC, do  $1.42 \times 10^{-5} \text{ M}$  (rys.52(A)), gdzie nie obserwuje się innych form niż  $\mu$ -peroxo dimer. W roztworze o stężeniu wyższym, około  $7.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  tworzą się nowe formy związku (wyraźne maksimum przy  $\lambda = 675 \text{ nm}$ , rys.50(B), więc stężenie  $\mu$ -peroxo dimeru jest mniejsze niż  $1/2 [\text{MnTSPC}]$ ). Natomiast w roztworach zawierających stosunkowo niewielkie stężenie siarczynu względem MnTSPC ( $[\text{S(IV)}]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$ , rys.52(B)), nie następuje całkowite przereagowanie monomerów i dimerów MnTSPC do  $\mu$ -peroxo dimeru (por. rys.24).



Rys.52. Absorbancja  $\mu$ -peroxo dimeru MnTSPC. (A)  $[\text{SO}_3^{2-}] = 0.09 \text{ M}$ , (B)  $[\text{MnTSPC}] = 7.10 \times 10^{-6} \text{ M}$

Wyznaczony współczynnik absorbancji  $\mu$ -peroxo dimeru MnTSPC wynosi:

$$\epsilon_{625} = (8.78 \pm 0.39) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

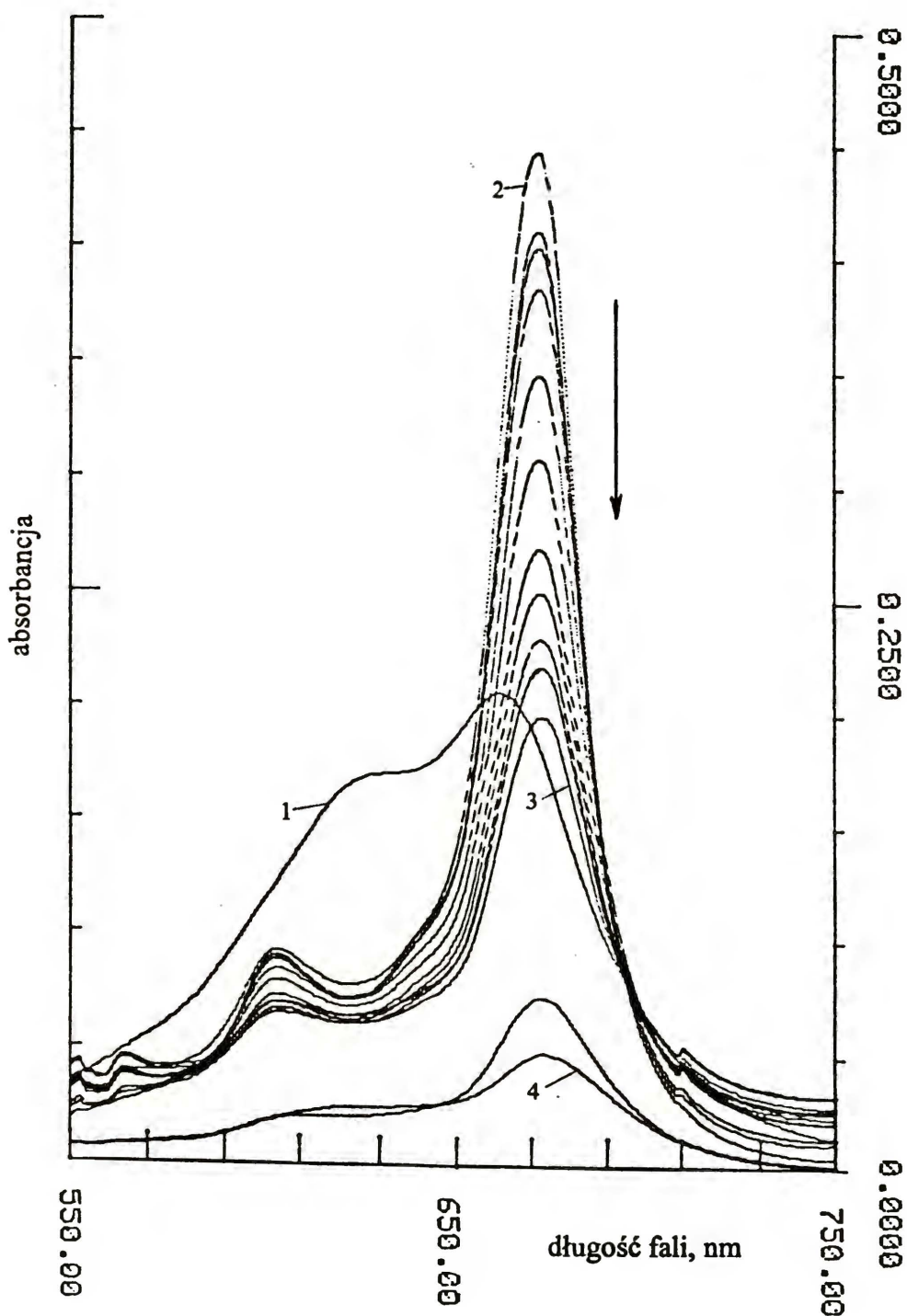
## 2. Mechanizm i kinetyka inhibicji procesu

### 2.1. Inhibicja związana z obecnością katalizatora - organicznego chelatu metalu

W literaturze podkreślana jest stabilność cząsteczki ftalocyjaniny w różnych temperaturach i środowiskach.

Zanik widma spektrofotometrycznego MeTSPC obserwowany w długotrwałych doświadczeniach, w których przebiegała reakcja autooksydacji S(IV) do S(VI) (rys.53) wskazuje, że cząsteczki te w tych warunkach nie były stabilne. Jednocześnie z zanikiem tego widma obserwowane spowolnienie reakcji autooksydacji S(IV) (rys.60), wyraźnie wskazuje na inhibujące działanie MeTSPC w wyniku zużywania rodników stanowiących produkty pośrednie w autooksydacji S(IV).

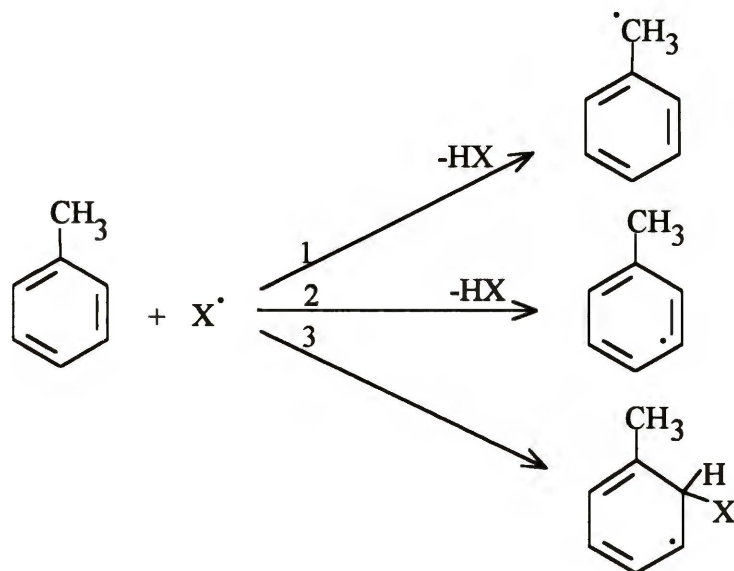




Rys.53. Zanik widma spektrofotometrycznego podczas reakcji autooksydacji S(IV) katalizowanej przez CoTSPC biegnącej w reaktorze heterogenicznym.  $[\text{CoTSPC}]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 7.7÷7.5. Czas pomiaru: 1 - 0 min, 2 - 5 min, 3 - 9 godz., 4 - 24 godz. Strzałka pokazuje kierunek zmian absorbancji.

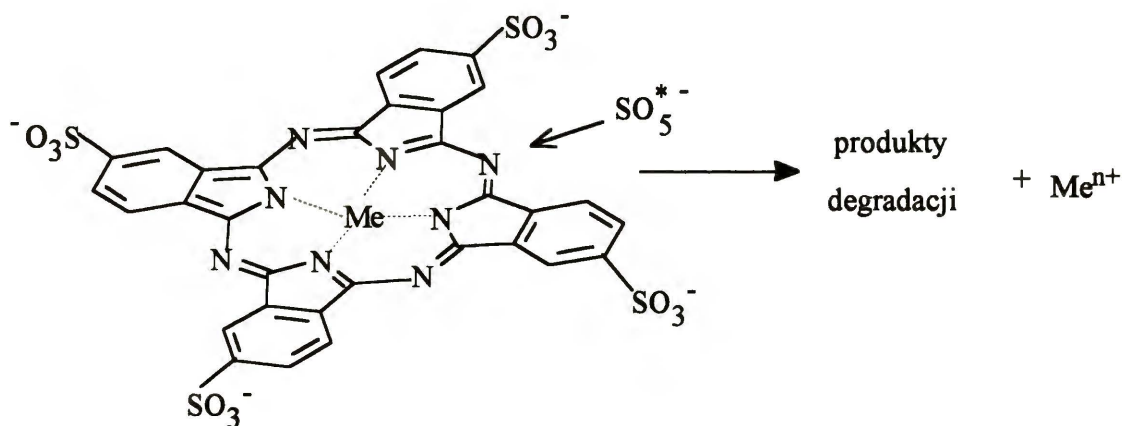
Atak rodnika na związek organiczny może następować w różny sposób prowadząc do trzech różnych rodzajów produktów. Można to prześledzić na przykładzie związku aromatycznego [108] (rys.54):

- rodnik może oderwać wodór atakując podstawnik
- rodnik może oderwać wodór atakując pierścień aromatyczny
- rodnik może przyłączyć się do pierścienia niszcząc wiązanie podwójne.



Rys.54. Atak rodnika na strukturę aromatyczną.

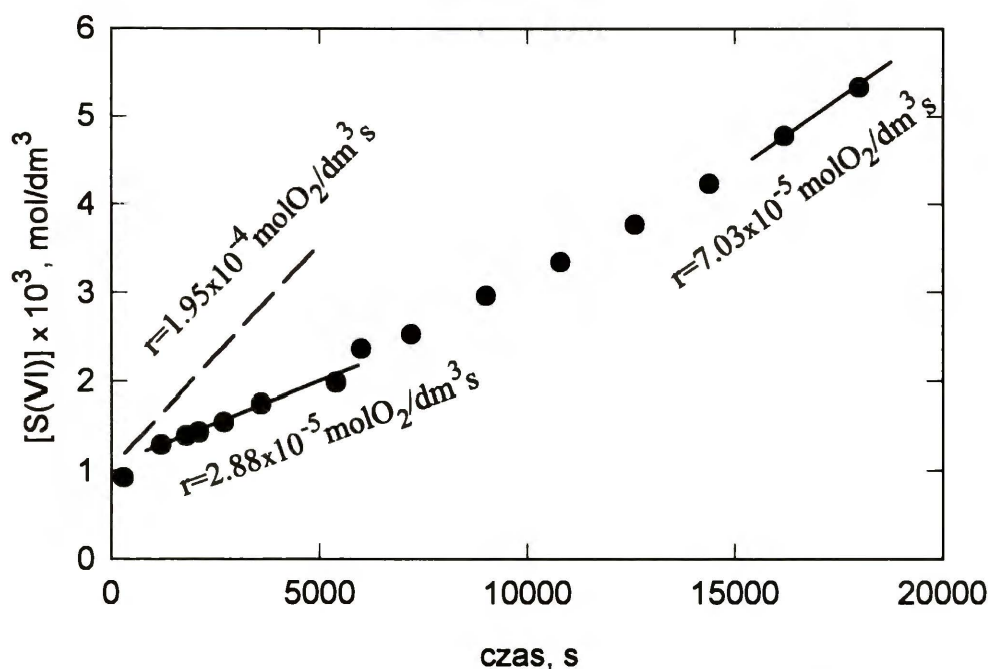
Towarzyszące zanikowi widma blednięcia roztworu świadczy o rozerwaniu wiązań chromoforowych łączących mostkami azotowymi pierścienie pirolowe. Możliwość przyłączenia kationów wodorowych do tych atomów [46] sugeruje, że miejsce jest reaktywne i ulega atakowi aktywnych indywiduów. Ukazano to schematycznie na rys.55.



Rys.55. Atak rodnika nadtlenosiarczanowego na strukturę sulfonowanej ftalocyjaniny metalu.

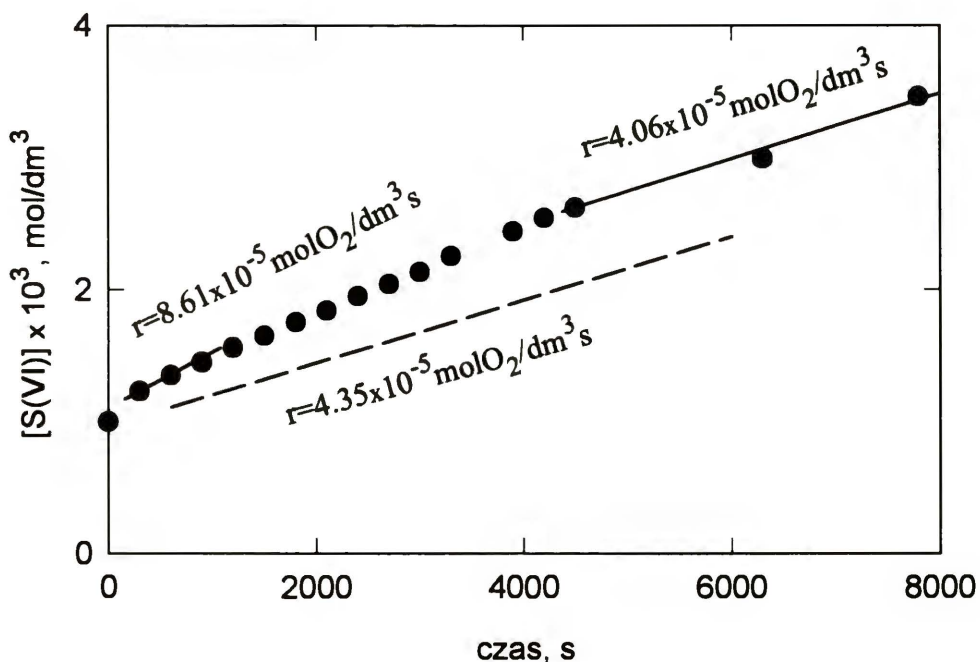
W przypadku ataku rodnika  $\text{SO}_5^{*-}$  na tetrasulfoftalocyaninę metalu, powodującego rozerwanie wiązań chromoforowych dochodzić musi do jego przyłączenia do azotu w grupie azometynowej cząsteczki. Nowy układ atomów może spowodować, wskutek przesunięcia ładunków, osłabienie i dalsze niszczenie wiązań. W efekcie uszkodzona struktura prawdopodobnie ulega rozszczepieniu na cztery jednakowe fragmenty zawierające grupy pirolowe z benzenowymi [109] przy jednoczesnym uwolnieniu jonu centralnego. Takim działaniem rodników oksygenowych na chlorofile wyjaśniano degradację związków naturalnych w zanieczyszczonym dwutlenkiem siarki środowisku [110].

Jak wynika z rezultatów przedstawionych na rys.56 ÷ 58, szybkość procesu badanego w reaktorze heterogenicznym zmieniała się podczas jego trwania. W przypadku CoTSPC (rys.56), na początku była ona znacznie niższa niż na końcu doświadczenia.

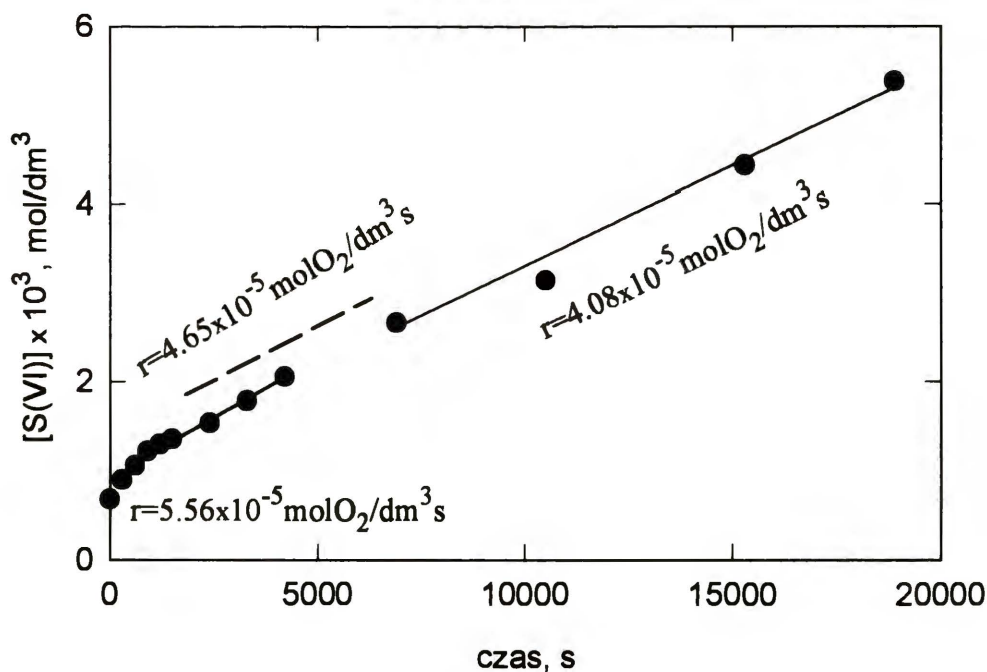


Rys.56. Zmiana kinetyki autooksydacji S(IV) katalizowanej przez ● CoTSPC ( $[\text{CoTSPC}]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) oraz — — CoSO<sub>4</sub> ( $[\text{CoSO}_4]_0 = 0.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ), w czasie;  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 7.7 ÷ 7.5.

W przypadku MnTSPC (rys.57) i CuTSPC (rys.58), szybkość autooksydacji S(IV) malała w miarę postępu reakcji.

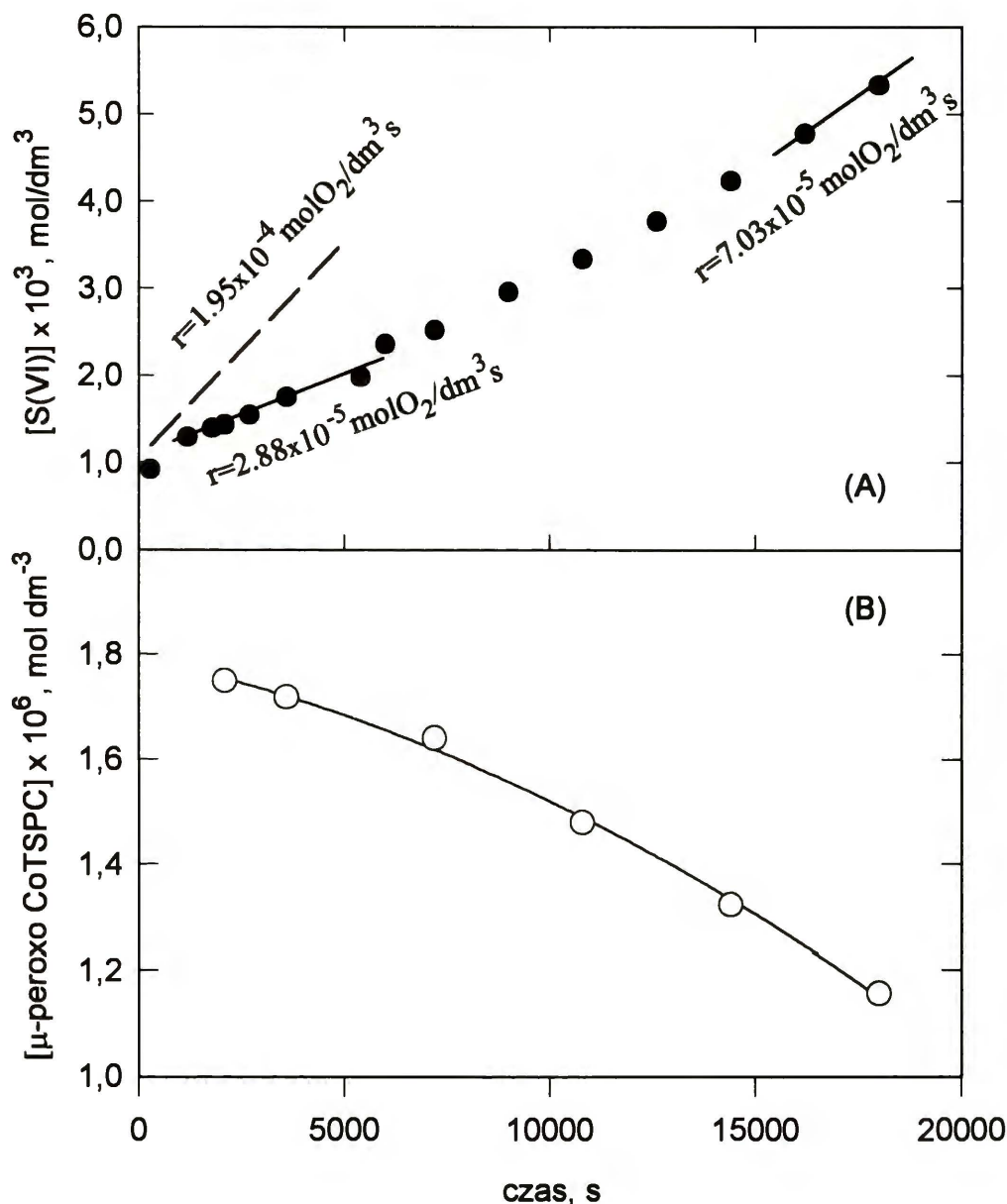


Rys.57. Zmiana kinetyki autooksydacji S(IV) katalizowanej przez ● MnTSPC ( $[\text{MnTSPC}]_0 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) oraz — MnSO<sub>4</sub> ( $[\text{MnSO}_4]_0 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) w czasie;  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 7.7÷7.5.



Rys.58. Zmiana kinetyki autooksydacji S(IV) katalizowanej przez ● CuTSPC ( $[\text{CuTSPC}]_0 = 4.85 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) oraz — CuSO<sub>4</sub> ( $[\text{CuSO}_4]_0 = 3.30 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) w czasie;  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , pH 7.7÷7.5.

Równoległe wykonywane analizy spektrofotometryczne, jak na rys.53, pokazały związek między zanikiem widma  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC oraz MnTSPC i zmianą szybkości procesu autooksydacji S(IV) (rys.59 oraz rys.60).



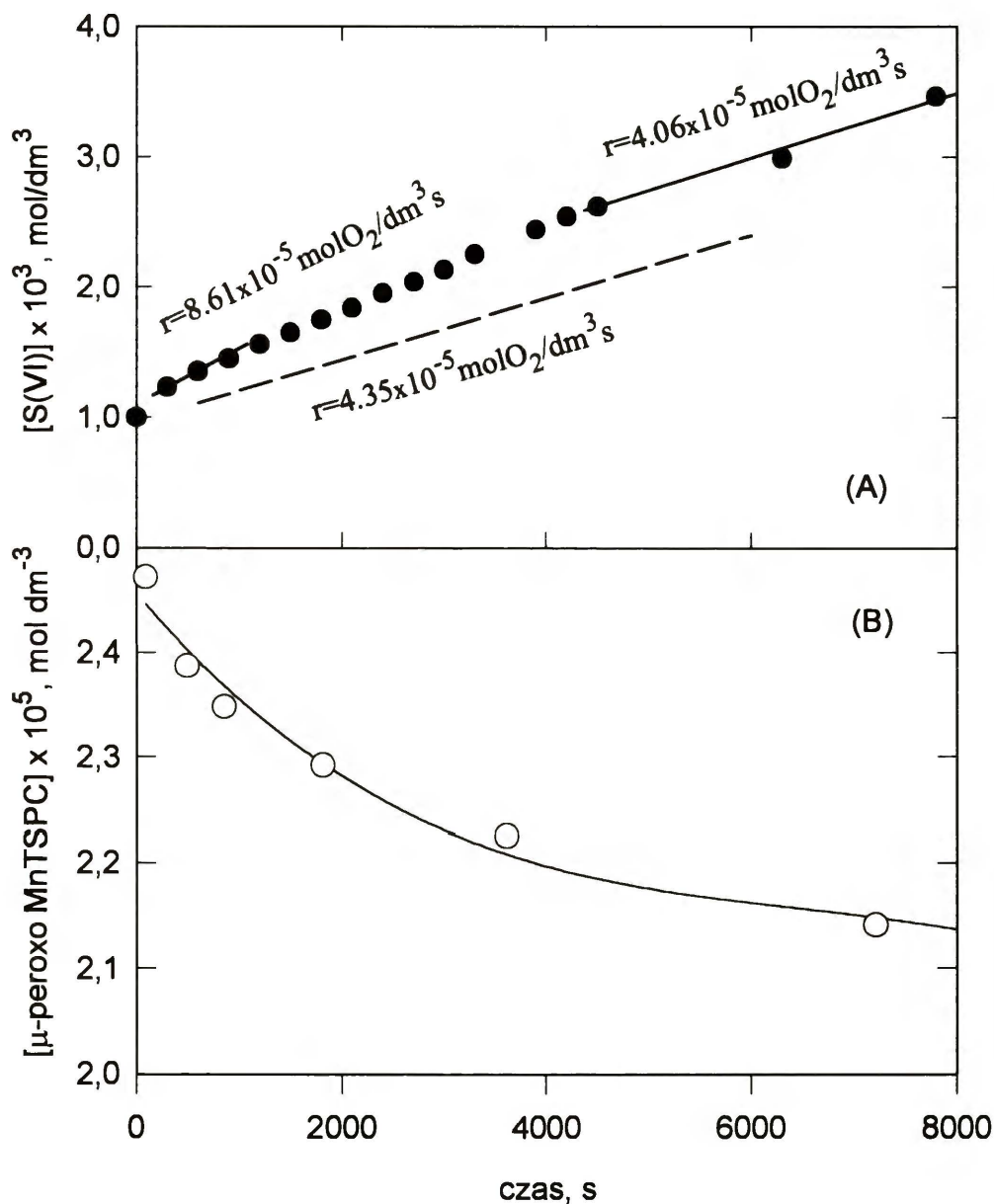
Rys.59. Krzywe kinetyczne dla reakcji:

(A) autooksydacji S(IV): —  $[\text{CoSO}_4]_0 = 6.65 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $[\text{CoTSPC}]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,

(B) rozpadu  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC pod wpływem rodnika oksysiatkowego:  $[\text{CoTSPC}]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

Malejące stężenie prekursora inicjatora, t.j.  $\mu$ -peroxo dimeru, podczas trwania procesu wynikało ze stopniowego rozpadu struktury ftalocyjaniny. Wraz z rozpadem cząsteczki tetrasulfoftalocyjaniny wzrastała zawartość uwolnionego jonu metalu w

roztworze. Na tej zasadzie, katalizator reakcji prowadzonej w układzie heterogenicznym ulegał zmianie - początkowo był nim metal chelatowany, po dłuższym czasie - metal nie związany. Jest to zgodne z obserwowaną w czasie zmianą szybkości procesu, dążącą do osiągnięcia szybkości zmierzonej dla jonu metalu jako katalizatora o stężeniu równym stężeniu wprowadzonej ftalocyjaniny.



Rys.60. Krzywe kinetyczne dla reakcji:

(A) autooksydacji S(IV): —  $[\text{MnSO}_4]_0 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $[\text{MnTSPC}]_0 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,

(B) rozpadu  $\mu$ -peroxo dimeru CoTSPC pod wpływem rodnika oksygenowego:  $[\text{MnTSPC}]_0 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{S(IV)}]_0 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

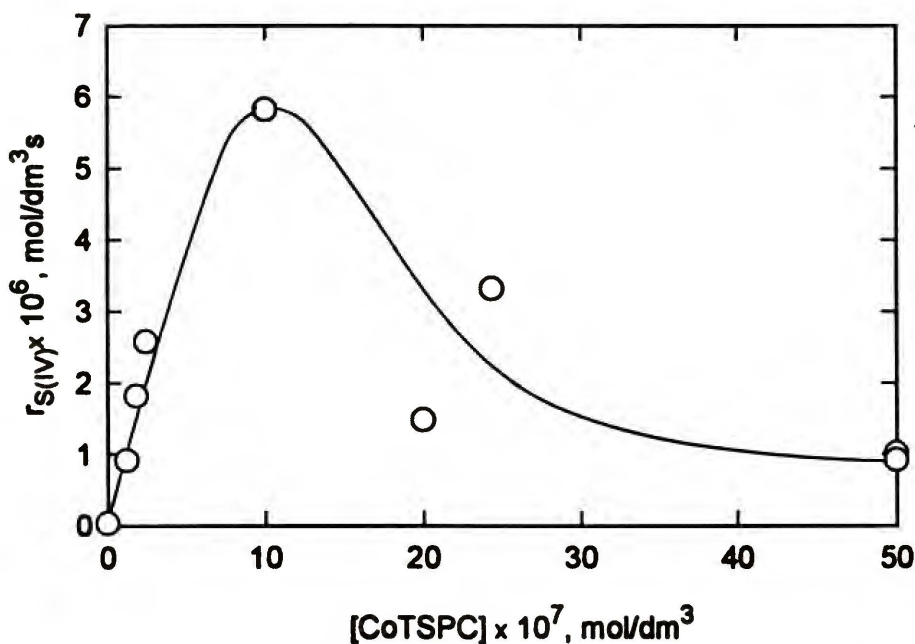
Na obserwowany efekt inhibicji składają się, z jednej strony - zmniejszenie stężenia rodników oksygenowych, a z drugiej strony - zmniejszanie się stężenia stosowanego katalizatora - tetrasulfoftalocyaniny metalu. W rzeczywistości taka "inhibicja" nie musi prowadzić do spowolnienia procesu, gdyż wiąże się z oswobodzeniem jonu centralnego, który może wykazywać się wyższą reaktywnością. Taki właśnie wynik otrzymano dla kobaltu i jego kompleksu (rys.56).

Problem inhibicji autooksydacji S(IV) katalizowanej przez MeTSPC, jako w istotny sposób wpływającej na badany proces, zasługuje na szersze potraktowanie w przyszłych badaniach.

Ta część badań wykonana została we współpracy z grupą polskich realizatorów projektu EUREKI - EUROTRAC [86].

## 2.2. Inhibicja związana z obecnością zanieczyszczeń organicznych

Obserwowana dla niższych stężeń CoTSPC pierwszorzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia katalizatora przestawała obowiązywać, gdy zawartość ftalocyaniny przekraczała  $1 \times 10^{-6}$  M (rys.61). Wówczas, ze wzrostem stężenia wprowadzonego katalizatora, następuje istotne spowalnianie reakcji (rys.61). Fakt ten wynika ze stosowania niedokładnie oczyszczonych ftalocyanin. Obecność związków organicznych (kwasu 4-sulfoftalowego, mocznika i nitrobenzenu) pochodzących z kolejnych etapów syntezy ftalocyanin, powoduje inhibicję badanego procesu. Te związki organiczne znane są jako wychwytywacze rodników, które powodują inhibitowanie autooksydacji S(IV) [3]. Ze wzrostem stężenia ftalocyaniny rośnie proporcjonalnie również ilość wprowadzanych z nią zanieczyszczeń. Ich inhibitujące działanie w badanym procesie zaczyna ujawniać się dopiero przy osiągnięciu przez nie pewnego stężenia. Stąd wynika obserwowany przy stężeniach CoTSPC przekraczających około  $1 \times 10^{-6}$  M spadek szybkości procesu.



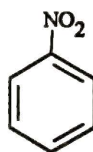
Rys.61. Zależność szybkości procesu autooksydacji S(IV) od stężenia katalizatora - CoTSPC.  $[S(IV)]_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Analizy MeTSPC wykazały istnienie zanieczyszczeń nieorganicznych w związkach (Aneks A.2.). Ponadto, w preparatach mogą być obecne substancje organiczne, które były substratami w syntezie MeTSPC (patrz A.6. [1]):

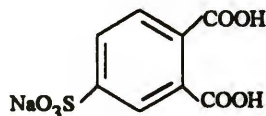
mocznik



nitrobenzen



kwasy 4-sulfoftalowy



Wszystkie spośród tych związków działać mogą jako wychwytywacze rodników. Analogicznie do reakcji rodnika wodorotlenkowego  $\text{OH}^*$  z aminami [111] zachodzić może, na przykład reakcja rodnika nadtlenosiarczanowego z mocznikiem polegająca na oderwaniu przez rodnik wodoru:





Jak wiadomo, dezaktywacja określonego rodnika może również zachodzić pod wpływem związków aromatycznych (rys.54)

Powyższe reakcje mogą tłumaczyć wpływ zanieczyszczeń CoTSPC, powodujący spadek szybkości autooksydacji S(IV) ze znacznym wzrostem stężenia tego katalizatora.

### 3. Działanie buforu

Występowanie maksimum szybkości reakcji autooksydacji S(IV) przy pewnej wartości pH, obserwowane w doświadczeniach prowadzonych w obecności buforu uniwersalnego Brittona - Robinsona, związane jest ze zmianą aktywności katalitycznie aktywnych zanieczyszczeń. W procesie regeneracji inicjatora autooksydacji S(IV) bierze udział zhydrolizowana forma metalu  $Me(OH)^{(n-1)+}$  [15]. Stężenie tej formy w roztworze jonów metalu zależy od pH. Maksymalna szybkość reakcji autooksydacji S(IV) obserwowana jest przy pH, przy którym stężenie  $Me(OH)^{(n-1)+}$  jest najwyższe [15, 19]. Wartość pH, w którym stężenia  $Cu(OH)^+$  oraz  $Fe(OH)^+$  jest maksymalne, wyznaczono uwzględniając wszystkie zhydrolizowane formy jonu metalu występujące w zakresie pH 6 ÷ 10.

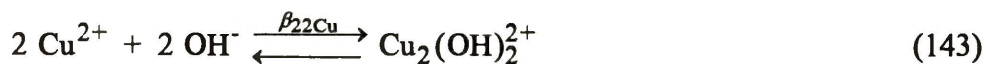
Miedź obecna jest w postaci [112]:  $Cu^{2+}$ ,  $Cu(OH)^+$ ,  $Cu(OH)_2$  oraz  $Cu_2(OH)_2^{2+}$ . Stężenia tych form powiązane są ze sobą stałymi równowagi. Stałe równowagi dla temperatury 25°C i siły jonowej równej 0 są następujące:



$$K_{1Cu} = \frac{[Cu(OH)^+]}{[Cu^{2+}][OH^-]} = 2.51 \times 10^6 \quad [113]$$



$$\beta_{2Cu} = \frac{[Cu(OH)_2]}{[Cu^{2+}][OH^-]^2} = 2.0 \times 10^{13} \quad [113]$$



$$\beta_{22Cu} = \frac{[Cu_2(OH)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2[OH^-]^2} = 1.58 \times 10^{17} \quad [113]$$

Całkowite stężenie miedzi  $C_{Cu}$  wyrażone w postaci  $Cu(OH)^+$  przy użyciu stałych równowagi dane jest równaniem:

$$\begin{aligned}
C_{\text{Cu}} &= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{OH})^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2] + [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] = \\
&= [\text{Cu}(\text{OH})^+] \left( \frac{1}{K_{1\text{Cu}}[\text{OH}^-]} + 1 + \frac{\beta_{2\text{Cu}}}{K_{1\text{Cu}}} [\text{OH}^-] \right) + [\text{Cu}(\text{OH})^+]^2 \frac{\beta_{22\text{Cu}}}{K_{1\text{Cu}}^2}
\end{aligned}
\tag{144}$$

Wyznaczając pochodną  $\frac{d[\text{Cu}(\text{OH})^+]}{d[\text{OH}^-]}$  i przyrównując ją do 0 otrzymuje się

wartość pH, przy której stężenie  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  jest maksymalne. Wartość ta wynosi 7.35.

Analogicznie wyznaczono położenie maksimum  $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ , uwzględniając następujące jony:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oraz  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  [112]. Ich stężenie można wyrazić wykorzystując stałe równowagi (dla temperatury 25°C i siły jonowej 0):



$$K_{1\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]} = 3.24 \times 10^4 \quad [113]$$



$$\beta_{2\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = 1.48 \times 10^9 \quad [113]$$



$$\beta_{3\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3} = 7.08 \times 10^7 \quad [113]$$

Całkowite stężenie wprowadzonego żelaza jest sumą poszczególnych form:

$$\begin{aligned}
C_{\text{Fe}} &= [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] = \\
&= [\text{Fe}(\text{OH})^+] \left( \frac{1}{K_{1\text{Fe}}[\text{OH}^-]} + 1 + \frac{\beta_{2\text{Fe}}}{K_{1\text{Fe}}} [\text{OH}^-] + \frac{\beta_{3\text{Fe}}}{K_{1\text{Fe}}} [\text{OH}^-]^2 \right)
\end{aligned}
\tag{148}$$

Stężenie maksymalne  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  występuje przy pH 9.4. W miarę zmniejszania kwasowości roztworu powyżej pH około 9.8 zaczyna wytrącać się  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{so}}^{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7.94 \times 10^{-16}$  [113]). Obecność jonów żelaza i ich katalizujący wpływ na autooksydację S(IV) można zaniedbać już przy pH około 10.7, gdy 99% żelaza ulega wytrąceniu. W środowisku silnie alkalicznym jako katalizator występuje więc tylko miedź.

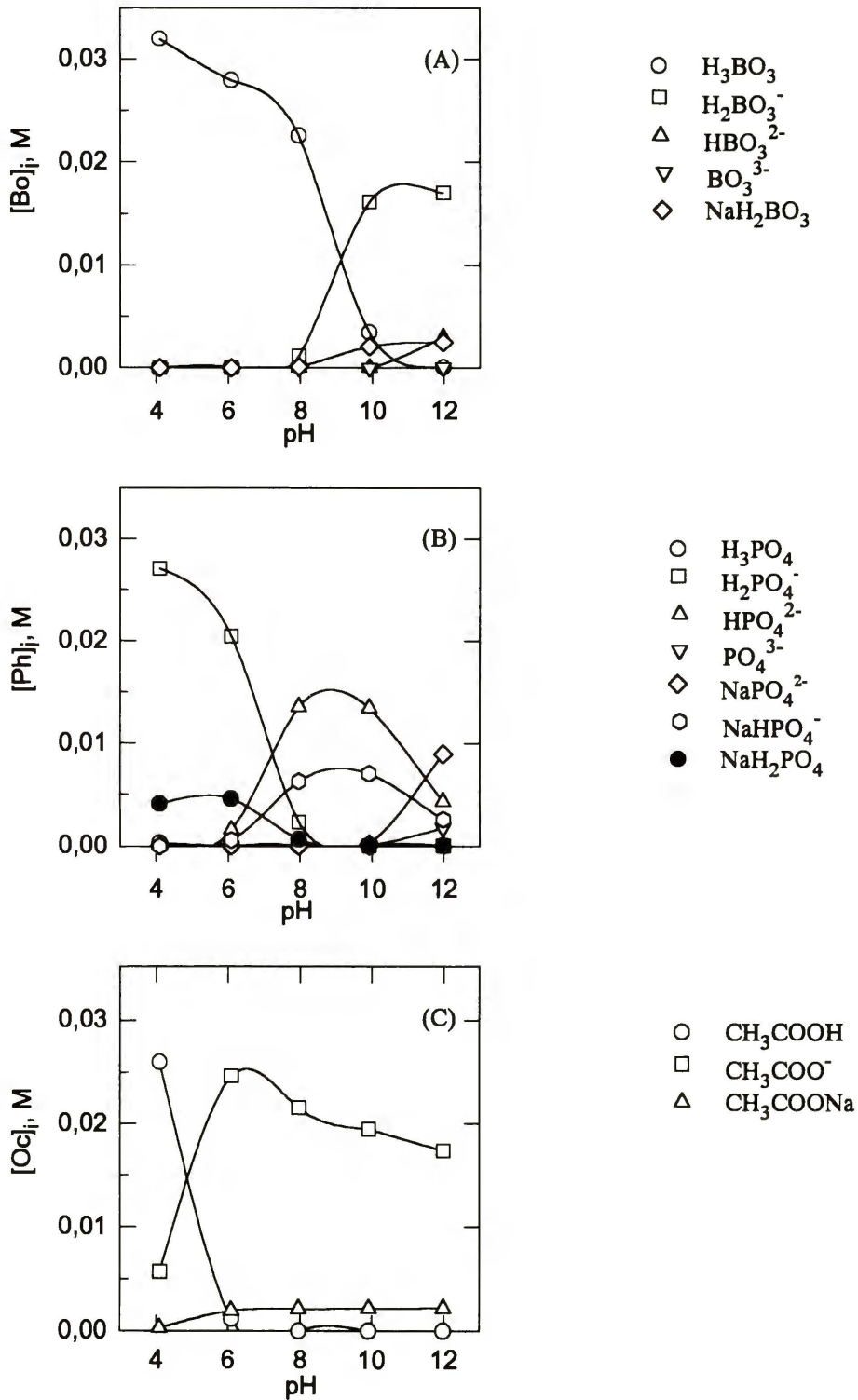
Przesunięcie maksimum szybkości reakcji w stosunku do wyznaczonego maksimum stężenia  $\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}$  spowodowane jest inhibitującym działaniem indywiduów obecnych w roztworach reakcyjnych. Wyznaczenie rozkładu stężeń poszczególnych form każdego z kwasów w pełnym zakresie pH (rys.62) w temperaturze 25°C i przy sile jonowej równej 0 (Aneks A.5.), umożliwiło znalezienie inhibitorów reakcji autooksydacji S(IV).

Inhibicja może być spowodowana dwoma procesami:

- ◆ - kompleksowaniem jonu metalu
- ◆ - wiązaniem aktywnego rodnika

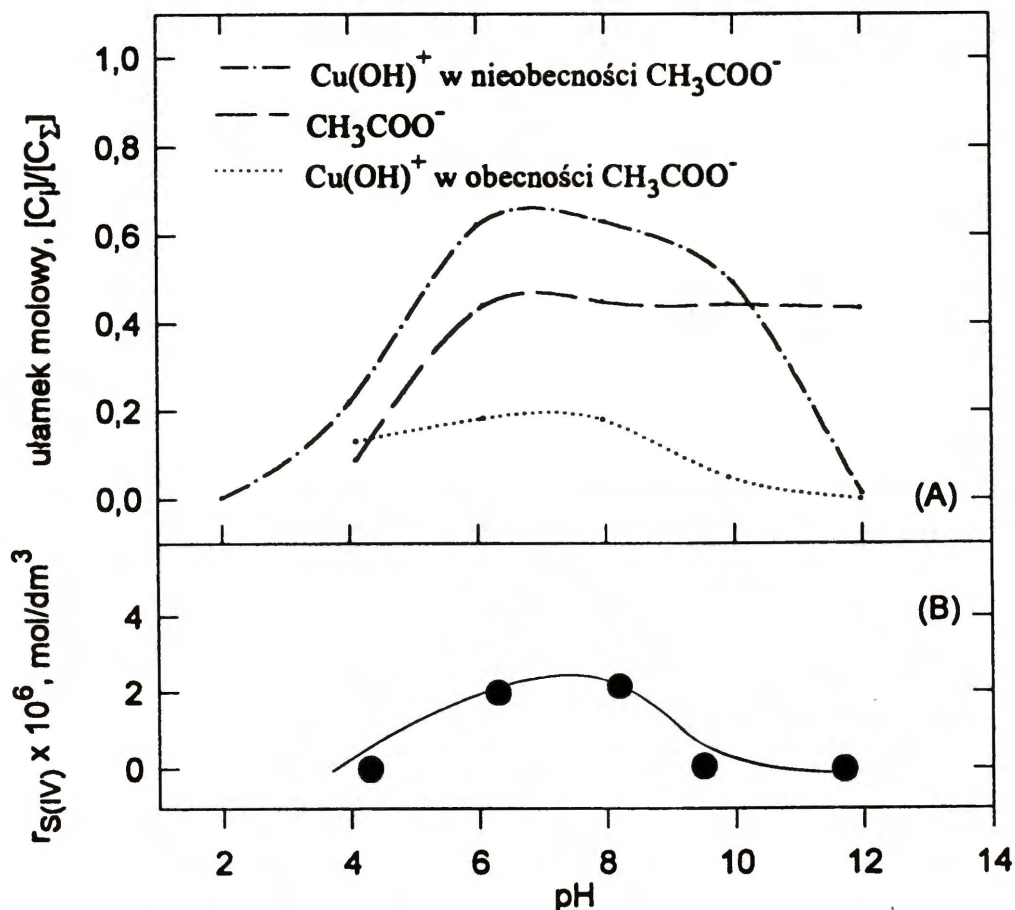
przez związek będący inhibitorem.

Związanie jonu metalu przez inhibitor powoduje zmniejszenie stężenia katalizatora i w związku z tym zmniejszenie szybkości autooksydacji. Inhibitorem musi być jon stanowiący istotny udział wśród możliwych form występujących w roztworze. Z rys.62 wywnioskować można, że jonem inhibitującym w kwasie octowym jest  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , w kwasie borowym -  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ , zaś w kwasie fosforowym -  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



Rys.62. Rozkład stężeń form kwasów - składników buforu stosowanego w badaniach w zależności od pH roztworu: (A) - kwas borowy, (B) - kwas fosforowy, (C) - kwas octowy

Rys.63 pokazuje przesunięcie położenia maksimum stężenia  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  w kierunku bardziej alkalicznym w obecności jonu  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Zależność ilości  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  pozostającego w roztworze (nie związanego z  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) w funkcji pH (rys.63(A)) jest podobna do uzyskanej doświadczalnie zależności szybkości autooksydacji S(IV) w funkcji pH (rys.63(B)). Wykresy te potwierdzają słuszność przyjętej koncepcji dotyczącej działania zanieczyszczeń pochodzących z odczynników buforu na przebieg reakcji.



Rys.63. Zależność od pH:

- (A) ułamków molowych  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  w nieobecności anionu octanowego,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  oraz wolnego  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  w obecności anionu octanowego;  
 (B) szybkości reakcji autooksydacji S(IV) w buforze uniwersalnym.

Reakcja przeprowadzona w kwasie borowym przebiega najszybciej przy  $\text{pH} \approx 7.3$ , czyli w pobliżu maksymalnego stężenia  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ . Przesunięcie położenia maksimum nie występuje, gdyż inhibitujący reakcję jon  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  pojawia się w bardziej alkalicznym środowisku - dopiero przy  $\text{pH} \approx 8 \div 9$ , gdy stężenie aktywnego jonu  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  jest mniejsze, a ponadto zdolność jonu  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  do kompleksowania metali jest niewielka [113, 114].

Oba procesy inhibitujące reakcję - kompleksowanie jonu metalu i wiązanie rodnika można wyjaśnić w oparciu o łańcuchowy, wolnorodnikowy mechanizm reakcji autooksydacji. Reakcje inhibicji można zapisać w postaci równań:

#### INHIBICJA



gdzie  $\text{inh}_2$  oznacza pochodzący z buforu anion, który konkuruje z anionem siarczynowym

W rzeczywistości, ze względu na dużą ilość składników buforu, układ reakcyjny jest bardziej skomplikowany. Odczynniki zawierają śladowe ilości różnych metali katalizujących reakcję autooksydacji. Każdy z odczynników działa też jako inhibitor. Uwzględnienie wszystkich czynników równocześnie byłoby sprawą złożoną, wykraczającą poza temat pracy. Trudno jest zatem dokładnie określić teoretycznie pH, przy którym osiągnięta była maksymalna szybkość reakcji prowadzonej w środowisku buforu. Niemniej, pokazane mechanizmy inhibicji autooksydacji wystarczająco dobrze tłumaczą zaobserwowaną doświadczalnie zależność szybkości reakcji od pH środowiska reakcji w obecności buforu. Te rezultaty wskazują, że niezbędna jest daleko idąca ostrożność przy stosowaniu odczynników chemicznych w badaniach katalitycznych, ponieważ nawet w przypadku odczynników cz.d.a. obecne w nich śladowe ilości metali przejściowych mogą zakłócać eksperyment.

## PORÓWNANIE WYNIKÓW Z DANYMI LITERATUROWYMI

Autooksydacja S(IV) katalizowana przez sulfonowane ftalocyjaniny metali przejściowych badana była przez Boyce'a et al [21]. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy różniły się od przedstawionych w publikacji [21].

W obu pracach zaobserwowano inną kinetykę procesu. W tej - szybkość autooksydacji S(IV) wyrażona była równaniem:

$$r_{S(IV)} = k_{obs} [S(IV)][MeTSPC] \quad (120)$$

Równanie powyższe obowiązywało dla całego zakresu stężeń reagentów:  $[S(IV)]_0 = (0.17 \div 3.4) \times 10^{-3}$  M i  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4}$  M oraz pH 6.30 ÷ 9.50. W pomiarach stężenie siarczynu było w nadmiarze w stosunku do stężenia tlenu:  $[S(IV)] \gg [O_2]$ .

Boyce et al zbadał reakcję autooksydacji S(IV) dla stężeń reagentów:  $[S(IV)]_0 = 5.0 \times 10^{-5} \div 5.0 \times 10^{-3}$  M i  $[O_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \div 1.2 \times 10^{-3}$  M oraz w zakresie pH 4 ÷ 13. W zależności od wzajemnych stężeń tlenu i siarczynu znaleziono inną kinetykę.

Gdy  $[S(IV)] \ll [O_2]$ , szybkość procesu dana była równaniem następującym:

$$r_{S(IV)} = k_{obs1} [S(IV)][MeTSPC] \quad (151)$$

natomiast, gdy  $[S(IV)] \gg [O_2]$ , szybkość procesu dana była:

$$r_{S(IV)} = k_{obs2} [S(IV)][MeTSPC][O_2] \quad (152)$$

Ponieważ w pracy [21] podano wartości liczbowe szybkości i stałych szybkości autooksydacji S(IV) dla warunków, w których obowiązywała kinetyka przedstawiona za pomocą równania (151), nie było możliwe porównanie tych wartości z otrzymanymi w niniejszej pracy.

Uzyskano również inną kolejność aktywności katalitycznej MeTSPC w zależności od wbudowanego jonu metalu. Zgodnie z przeprowadzonymi tutaj badaniami najbardziej aktywna jest ftalocyjanina manganu. Aktywność katalityczna maleje następująco:



Natomiast według [21] aktywność CoTSPC jest największa, a dalej maleje w kolejności:



Rozbieżność wyników wyjaśnić można nieco odmiennymi warunkami eksperymentalnymi. W cytowanej pracy stosowano stężone bufony. Skład buforu zmieniał się w zależności od zamierzonego pH. Zawierał zarówno składniki organiczne (TRIS, TES), jak i nieorganiczne (fosforany, borany węglany, NaOH). Jak wyjaśniono w niniejszej rozprawie, obecność tych związków w bardzo istotnym stopniu wpływa na proces autooksydacji.

Stwierdzona wyższa aktywność katalityczna MnTSPC niż CoTSPC - przeciwnie niż w pracy [21], jest prawdopodobnie związana z większą czystością MnTSPC stosowanej w eksperymentach, aniżeli pochodzącej z innego źródła - CoTSPC.

Ponadto, z rezerwą należy odnieść się do pomiarów spektrofotometrycznych anionu siarczynowego przy długości fali 212 nm, jako sposobu pomiaru szybkości autooksydacji S(IV), na jakich opierał się Boyce. Według Berglunda maksimum absorpcji dla  $\text{SO}_3^{2-}$  występuje przy długości fali około 190 nm ( $\epsilon \approx 11200$ ) i nakłada się z maksimum dla  $\text{HSO}_3^-$  ( $\epsilon \approx 377$ ) [115]. Zmierzona w [21] absorpcja jest prawdopodobnie sumą absorpcji obu postaci S(IV), nie oddaje jednak rzeczywistego stężenia S(IV) ze względu na różne współczynniki absorpcji.

Dyskusyjne jest ponadto przyjęcie przez Boyce'a mechanizmu procesu, jako mechanizmu z potrójnym kompleksem aktywnym. Boyce opierał się na pracach dotyczących utleniania hydrazyny [31] i hydroksyloaminy [66], w których aktywną formą ftalocyjaniny jest ponadtlenek ftalocyjaniny:  $\text{TSPC Me}^{(n+1)+} - \text{O}_2^-$ . Jak wykazano w niniejszej pracy, w sytuacji, gdy zachodzi utlenianie siarczynu, aktywną formą katalizatora jest  $\mu$ -peroxo dimer.

W niniejszej pracy wykazano, że autooksydacja S(IV) katalizowana schelatowanymi jonami metali przejściowych biegnie zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym, analogicznie, jak proces katalizowany jonami metali przejściowych. Badania Honga [24] potwierdziły występowanie rodników siarczynowych w układzie zawierającym tetrasulfoftalocyjaninę kobaltu osadzoną na nośniku. Istotną przesłanką w tej pracy potwierdzającą przyjęty mechanizm łańcuchowy jest zanik struktury ftalocyjaniny występujący w obecności siarczynu. Odpowiedzialne za to są rodniki, które atakując pierścień katalizatora powodują jego rozpad. W wyniku tej reakcji obserwuje się odbarwienie roztworu reakcyjnego i zmianę szybkości reakcji związaną z zanikiem  $\mu$ -peroxo dimeru MeTSPC i uwolnieniem metalu.



## DYSKUJA BŁĘDÓW

Uzyskane rezultaty badań obarczone są błędem wynikającym z szeregu czynników:

1. przygotowania roztworów reakcyjnych
2. wykonywania pomiarów
3. zastosowania danego sprzętu pomiarowego
4. wyznaczenia wartości liczbowych poszukiwanych wielkości.

1. Spośród roztworów reakcyjnych największym błędem obarczony jest roztwór ftalocyjaniny metalu. Cztery związki syntezowane w laboratoriach PW i UW nie zostały dokładnie oczyszczone. Analiza ich składu pozwoliła wyliczyć ilość czystej ftalocyjaniny w otrzymanych proszkach. Porównanie widm spektrofotometrycznych stosowanych tutaj związków z literaturowymi (patrz rys.11, 12, 14) nie dało jednoznacznej odpowiedzi na temat stężenia użytej MeTSPC. Jedynie literaturowy współczynnik ekstynkcji CoTSPC ( $\epsilon_{630} = 4.42 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [116]) miał wartość zbliżoną do zmierzonej w tej pracy ( $\epsilon_{630} = 3.15 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Znacznie niższy  $\epsilon$  niż zmierzony tutaj podano dla MnTSPC ( $\epsilon_{635} = 2.70 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  i  $\epsilon_{635} = 0.28 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  w [117]). Przyjęto, że stężenie MeTSPC jest takie, jakie wynika z wykonanych analiz. Należy jednak zdawać sobie sprawę z możliwości błędu w jego oszacowaniu.

Błąd wynikający z przygotowania roztworów reakcyjnych pochodził z: odważania związku (dokładność ważenia  $\pm 0.0001 \text{ g}$ ), rozpuszczania go w wodzie (dokładność kolby miarowej  $> 99.8\%$ ) i rozcieńczania (pipety automatyczne z dokładnością do  $0.002 \text{ ml}$ ). Uznano, że ten błąd jest pomijalny.

2. Przy wykonywaniu pomiarów punktami niepewnymi były dozowanie roztworu siarczynu oraz mieszanie. Siarczyn podawano pipetą o dokładności  $0.02 \text{ ml}$ , co stanowiło około  $1.5\%$  dodawanego roztworu. Roztwór dozowany był ręcznie, więc szybkość, z jaką wypływał nie była stała. Jeśli szybkość ta była zbyt duża, siarczyn nie zostawał równomiernie rozprowadzony w całej objętości (zbyt wolne mieszanie) i jego część zużywała się tuż pod elektrodą pomiarową zawyżając rzeczywistą szybkość dla danych stężeń.

Mieszanie zapewniało zastosowanie mieszadła magnetycznego. Ze względu na ręczne ustawianie reaktora na mieszadle możliwe było niewłaściwe "wypośrodkowanie" reaktora, co wiązało się z zaburzeniami mieszania. Naturalnie, punkty w istotny sposób odbiegające od spodziewanych nie były brane pod uwagę.

3. Dokładność pomiarów wykonywanych na spektrofotometrze Beckman zależała od przygotowania badanych roztworów. Prawidłowość wskazań przyrządu była sprawdzana na wzorcu ( $0.04 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_2\text{CrO}_4$  w  $0.05 \text{ M KOH}$ ).

Roztwory badane przygotowywano bezpośrednio w kuwecie pomiarowej o pojemności 3.2 ml, odmierzając ilość dodawanych związków pipetą miarową z dokładnością do 0.0005 ml, co stanowiło około 0.5% roztworu.

Wśród aparatury pomiarowej elektroda tlenowa powodowała najistotniejsze niedokładności, związane z opóźnieniem wskazań zmiany impulsu pochodzącego z roztworu oraz z istnieniem charakterystyki elektrody. Oba problemy opisane zostały w rozdziale "BADANIA WŁASNE" § 2.2.2.2. i § 2.2.2.3.". Aby uniknąć związanych z elektrodą błędów pomijano w rozważaniach reakcje, których szybkość porównywalna była z charakterystyką elektrody.

4. Na wielkość błędu popełnianego przy wyznaczaniu szybkości reakcji rzutował wybór zakresu, w którym proces był zerorzędowy względem tlenu oraz dokładność, z jaką wykonywano obliczenia. Poprawność wyboru zakresu oddaje współczynnik regresji  $R^2$ , podający odchylenie od prostoliniowości danego odcinka. Współczynnik ten (podany w Tabelach 1 ÷ 4 w rozdziale: "BADANIA WŁASNE" § 2.2.3.") przeważnie przekraczał 0.99, co daje obraz dużej poprawności wybrania właściwego obszaru.

Użycie wielkości obarczonych pewnym błędem w przekształceniach matematycznych podczas obliczania szybkości procesu z danych eksperymentalnych, a następnie stałych szybkości również może powodować wystąpienie błędu. Metodą różniczki zupełnej, dającą najpełniejsze oszacowanie błędu:

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \quad \text{dla funkcji } f(x, y) \quad (153)$$

przeprowadzono analizę błędu niektórych wielkości.

Z powyższej analizy wynika, że największy błąd pochodzi z przygotowania roztworów ftalocyjanin. Brak możliwości zakupu niektórych tetrasulfoftalocyjanin o wysokim stopniu czystości zmusił do skorzystania z wyrobów niedostatecznie oczyszczonych. Drugie źródło istotnego błędu związane jest z nierównomiernym mieszaniem roztworu reakcyjnego.

## WNIOSKI

Uzyskane wyniki dotyczące kinetyki autooksydacji S(IV) katalizowanej przez kompleksy jonów metali przejściowych z sulfonowanymi ftalocyjaninami można podsumować w sposób następujący:

♦ Szybkość autooksydacji S(IV) w rozcieńczonych roztworach (stężenie tlenu nieprzekraczające  $2.5 \times 10^{-4}$  M i siarczynu nieprzekraczające  $1.7 \times 10^{-4}$  M) jest niezależna od stężenia tlenu, natomiast zależy liniowo od stężenia siarczynu oraz ftalocyjaniny. W tych warunkach kinetyka procesu opisana jest równaniem:

$$r_{S(IV)} = k_{obs} [S(IV)][MeTSPC]$$

♦ Stężenie jonów wodorowych wywiera wpływ na szybkość tego procesu. W badaniach tego wpływu zwrócono uwagę na możliwość dodatkowego działania roztworu buforowego. Z analizy składu buforu wynika, że śladowe jego zanieczyszczenia (takie jak metale i substancje inhibitujące) występują na poziomach stężeń istotnych katalitycznie i w związku z tym mogą zmieniać kinetykę procesu. W tym świetle wydaje się, że wyniki Boyce'a [21] uzyskane przy stosowaniu szeregu buforów są obciążone błędami indywidualnymi dla poszczególnych roztworów buforowych.

♦ Spośród zbadanych ftalocyjanin metali, CoTSPC i MnTSPC były aktywne katalitycznie, natomiast CuTSPC i NiTSPC praktycznie nie wykazywały aktywności katalitycznej.

♦ Przy dłuższych czasach prowadzenia doświadczeń zaobserwowano zmiany szybkości procesu w wyniku powolnego rozkładu katalizatora.

Zaproponowano łańcuchowy wolnorodnikowy mechanizm autooksydacji S(IV) oraz mechanizm przemian katalizatora wyjaśniający otrzymane wyniki badań kinetycznych:

♦ Stwierdzono, że udział ftalocyjaniny w badanym procesie jest wieloraki. Częsteczką ftalocyjaniny MeTSPC jest:

- katalizatorem - inicjuje powstawanie rodników
- inhibitorem - wychwytuje rodniki, ulegając rozpadowi
- katalizatorem "wtórnym" - uwalnia aktywny katalitycznie jon metalu.

♦ Etapem kontrolującym proces autooksydacji S(IV) jest drugi etap propagacji.

♦ Na tej podstawie wyprowadzono dalsze zależności mechanistyczne, a zwłaszcza wskazano postać inicjatora - tetrameru ftalocyjaniny i etapy poprzedzające jego powstawanie.

◆ Wykazano, że aktywną katalitycznie formą MeTSPC jest  $\mu$ -peroxo dimer ftalocyjaniny. W przypadku aktywnych katalitycznie CoTSPC i MnTSPC stwierdzono analitycznie obecność tej formy. Stosowana technika nie ujawniła obecności  $\mu$ -peroxo dimeru w przypadku CuTSPC i NiTSPC, które praktycznie nie wykazywały aktywności katalitycznej.

◆ Kompleksowanie jonu metalu przejściowego za pomocą ftalocyjaniny zmienia aktywność katalityczną tego jonu. Efekt ten zależy od metalu - kobalt jest bardziej aktywny w postaci niezwiązanej, natomiast mangan - gdy jest wbudowany do cząsteczki ftalocyjaniny.

Przeprowadzone badania wskazują, że:

◆ Obecność S(IV) w przyrodzie można prowadzić do degradacji naturalnych związków typu porfin w wyniku nieselektywnego działania rodników oksygenowych.

## SPIS LITERATUREY:

1. L.N.Overrein; *Wat.Sci.Tech.*, (1983), 15(12), 1-7
2. H.L.J.Bäckström; *Z.Physic.Chem. (B)*, (1934), 25, 99-121
3. W.Pasiuk-Bronikowska, J.Ziajka, T.Bronikowski, "Autoxidation of Sulphur Compounds", PWN - Polish Scientific Publishers, Warszawa, Ellis Horwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore 1992
4. T.Chen, Ch.Barron, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 11(4), (1972), 466-470
5. P.Brimblecombe, D.J.Spedding; *Atmos.Envir.*, 8, (1974), 937-945
6. N.M.Emanuel, D.G.Knorre; "Chemical Kinetics. Homogeneous Reactions", John Wiley & Sons, Jerusalem 1974
7. G.Bub; *Oxidation Commun.*, 1(3), (1980), 217-232
8. T.V.Larson, N.R.Horike, H.Harrison; *Atmos.Envir.*, 12, (1978), 1597-1611
9. W.Jaeschke; "Untersuchungen zur Chemie des Schwefels in der Atmosphäre", ZUF-Verlag, Frankfurt 1990
10. E.Hayon, A.Treinin, J.Wilf; *J.Am.Chem.Soc.*, 94, (1972), 47-57
11. P.Warneck; *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 96(3), (1992), 454-460
12. N.Coichev, R.van Eldik; *Inorg.Chem.*, 30, (1991), 2375
13. R.van Eldik, N.Coichev, K.Bal Reddy, A.Gerhard; *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.*, 96(3), (1992), 478-481
14. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski; *Chem.Eng.Sci.*, 36, (1981), 215-219
15. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski; *Chem.Eng.Sci.*, 44(6), (1989), 1361-1368
16. J.Ziajka, F.Beer, P.Warneck; plakat na 6th European Symposium "Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants" Varese, W<sup>3</sup>ochy, 1993 (EUROTRAC - HALLIP)
17. C.F.Wells, M.A.Salam; *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, (1969), 1083-1089
18. S.Beilke, D.Lamb, J.Müller; *Atmos.Envir.*, 9, (1975), 1083-1090
19. F.Camacho Rubio, E.Molina Grima, F.Valdes Sanz, J.M.Andujar Peral; *An.Quim.*, 80, (1984), 295-301
20. W.Pasiuk-Bronikowska, A.Sokołowski; 9th Int.Congress of Chem. Engng, Chem. Equipment Design and Automation, CHISA 1987, Praga
21. S.D.Boyce, M.R.Hoffmann, P.A.Hong, L.M.Moberly; *Environ.Sci.& Technol.*, 17(10), (1983), 602-611
22. S.Fuzzi; *Atmos.Envir.*, 12, (1978), 1439-1442
23. T.Ibusuki, H.M.Barnes; *Atmos.Envir.*, 18(1), (1984), 145-151
24. A.P.Hong, S.D.Boyce, M.R.Hoffmann; *Environ. Sci.&Technol.*, 23, (1989), 533-540

25. M.Hronec, J.Ilavský; *Petrochemia*, 23(2-3), (1983), 89-97
26. W.W.Wołodko, A.A.Rewina; *Konet.Katal.*, 32(6), (1991), 1362-1370
27. D.E.Linn Jr., M.J.Dragan, D.E.Miller; *Inorg.Chem.*, 29, (1990), 4356-4358
28. J.Freiberg; *Atmos.Envir.*, 9, (1975), 661-672
29. W.A.Gołodow, Ju.I.Panov, Ł.W.Kasznikowa; *Trudy Inst.Organ.Katal. i Elektrochimii, Akad.Nauk Kazachsk.SSR*; 22, (1980), 130-144
30. Ja.A.Dorfman, Ł.W.Kasznikowa; *Žurn.Prikl.Chim.*, 53(1), (1980), 23-26
31. D.M.Wagnerová, E.Schwertnerová, J.Vepřek-Šiška; *Coll.Czech. Chem. Commun.*; 38, (1973), 756-764
32. J.Gadooni, U.Onken; *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 90, (1986), 154-158
33. M.R.Hoffmann, B.C.Lim; *Environ.Sci.&Technol.*, 13(11), (1979), 1406-1414
34. H.Przywarska-Boniecka, L.Trynda, E.Antonini; *Eur.J.Biochem.*, 52, (1975), 567-573
35. K.Schwetlick "Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji", PWN Warszawa 1980
36. D.R.Coughanowr, F.E.Krause; *I&EC Fundam.*, 4(1), (1965), 61-66
37. J.Berglund, S.Fronaeus, L.I.Elding; *Inorg.Chem.*, 32(21), (1993), 4527-4538
38. J.Kraft, R.van Eldik; *Atmos.Envir.*, 23(12), (1989), 2709-2713
39. J.Kraft, R.van Eldik; *Inorg.Chem.*, 28, (1989), 2306-2312
40. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski; *EUROTRAC Workshop, Leuven 1992*
41. C.H.Barron, H.A.O'Hern; *Chem.Eng.Sci.*, 21, (1966), 397
42. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski, M.Ulejczyk; praca przedstawiona na Symposium '96 EUROTRAC "Transport and Chemical Transformations of Pollutants in the Troposphere", 25-29.03.1996, Garmisch-Partenkirchen; w druku
43. B.D.Berezin; *Izw.Wyzsz.Uczeb.Zawied.SSSr, Chim.Chim.Techn.*, (5), (1963), 841-846
44. B.J.Stiepanow "Podstawy chemii i technologii barwników organicznych", WNT Warszawa, 1980
45. B.D.Berezin; *Izw.Wyzsz.Uczeb.Zawied.SSSr, Chim.Chim.Techn.*, (1), (1964), 111-117
46. F.H.Moser, A.L.Thomas; "The Phthalocyanines", CRC Press Inc., Boca Raton, Florida USA 1983
47. R.J.Blagrove, L.C.Gruen; *Aust.J.Chem.* 25, (1972), 2553-2558
48. K.Bernauer, S.Fallab; *Helv.Chim.Acta*, 44, (1961), 1287-1292
49. T.Drapała "Chemia organiczna", PWN Warszawa - Poznań, 1979
50. T.Młodnicka; *J.Molec.Catal.*, 36, (1986), 205-242

51. C.F.Bell; "Principles and Applications of metal Chelation", Clarendon Press, Oxford 1977
52. D.K.Lavalle "The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins", VCH Publishers Inc., 1987
53. I.Rosenthal, C.Murali Krishna, P.Riesz, E.Ben-Hur; Radiation Research 107, (1986), 136-142
54. A.Ostrowska-Metelska; "Sposób na raka", "Życie Warszawy (Dodatek cotygodniowy)" 23/24.09.1995, str.1-3
55. K.Kasuga, M.Tsutsui; Coord.Chem.Rev., 32, (1980), 67-95
56. M.B.Hall w A.E.Martell, D.T.Sawyer "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", Plenum Press, Nowy Jork 1988
57. T.M.Loehr, ibid.
58. M.M.Taqui Khan, A.E.Martell "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", vol.1., Academic Press, Nowy Jork 1974
59. A.E.Martell i D.T.Sawyer "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", Plenum Press, Nowy Jork 1988
60. R.G.Wilkins w "Advances in Chemistry Series 100. Bioinorganic Chemistry"; ed. R.F.Gould; American Chemical Society Publications, Waszyngton, 1971, str. 111
61. R.D.Jones, D.A.Summerville i F.Basolo; Chem.Revs., 79(2), (1979), 139-179
62. D.M.Wagnerová, E.Schvertnerová i J.Vepřek-Šiška; Coll.Czech.Chem. Commun., 39, (1974), 1980-1988
63. J.Zwart i J.H.M.C. Van Wolput; J.Mol.Catal., 5, (1979), 51-64
64. A.B.P.Lever, J.P.Wilshire i S.K.Quan; Inorg.Chem., 20, (1981), 761-768
65. R.J.P.Williams; Chimica Oggi, 8(6), (1990), 41-49
66. D.M.Wagnerová, E.Schvertnerová i J.Vepřek-Šiška; Coll.Czech.Chem. Commun., 39, (1974), 3036-3047
67. A.R.Miksztal, J.S.Valentine; Inorg.Chem., 23, (1984), 3548-3552
68. K.Shin, H.M.Goff; J.Chem.Soc.Chem.Comm., (1990), 461-462
69. H.Kropf; Justus Liebig's Ann.der Chemie, 637, (1960), 73-118
70. G.Bartosz "Druga twarz tlenu", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995, str. 66
71. L.C.Gruen, R.J.Blagrove, Aust.J.Chem., 26, (1973), 319-323
72. Y.Yang, J.R.Ward, R.P.Seiders; Inorg.Chem., 24, (1985), 1765-1769
73. D.J.Cookson, T.D.Smith, J.F.Boas, J.R.Pilbrow; JCS Dalton, (1976), 1791-1796
74. W.H.Shipman, J.R.Lai, Anal.Chem., 28(7), (1956), 1151-1152
75. Z.Marczenko, Chemia Analit., 6, (1961), 477-488

76. Z.Marczenko, K.Kasiura, *Chemia Analit.*, 6, (1961), 353-364
77. Z.Marczenko "Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków" WNT Warszawa (1968)
78. "Poradnik fizykochemiczny", WNT Warszawa, 1974
79. V.Linek, V.Vacek, J.Sinkule, P.Benes, "Measurement of Oxygen by Membrane-Covered Probes", Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1988
80. Y.H.Lee, G.T.Tsao w "Advances in Biochemical Engineering, 13", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, (1979), str. 35
81. V.Linek, *Biotechn.Bioeng.*, 19, (1977), 983-1008
82. A.A.Benedek, W.J.Heideger, *Water Research*, 4, (1970), 627-640
83. S.Aiba, M.Ohashi, S.Huang; *I&EC Fundam.*, 7(3), (1968), 497-502
84. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski, M.Ulejczyk; *Environ.Sci.Technol.*, 26(10), (1992), 1976-1981
85. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski, M.Ulejczyk; w "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere", Garmisch - Partenkirchen, Niemcy, 1994 (ed.: P.M.Borrell, P.Borrell, T.Cvitas, W.Seiler) SPB Academic Publishing, The Hague, (1994), 1030-1034
86. W.Pasiuk-Bronikowska, I.Flis-Kabulska, T.Bronikowski, M.Ulejczyk; w "Tropospheric Oxidation Mechanisms", ed.K.H.Becker, ECSC-EC-EAEC, Bruksela, Luksemburg, (1995), 409-414
87. G.Astarita "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier, Amsterdam, (1967)
88. M.R.Hoffmann; *Environ.Sci.Technol.*, 14(9), (1980), 1061-1066
89. P.K.Leung, M.R.Hoffmann; *Environ.Sci.Technol.*, 22(3), (1988), 275-282
90. Z.A.Schelly, D.J.Harvard, P.Hemmes, E.M.Eyring; *J.Phys.Chem.*, 74(16), (1970), 3040-3042
91. L.D.Rollmann, S.J.Chan; *Inorg.Chem.*, 10(9), (1971), 1978-1982
92. J.H.Schutten, J.Zwart; *J.Mol.Catal.*; 5, (1979), 109-123
93. T.A.M.M.Maas, M.Kuijter i J.Zwart; *JCS Chem.Comm*, (1976), 86-88
94. J.H.Schutten, T.P.M.Beelen; *J.Mol.Catal.*, 10, (1981), 85-92
95. D.T.Sawyer w "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", ed. A.E.Martell i D.T.Sawyer; Plenum Press, Nowy Jork (1988)
96. A.B.P.Lever, J.P.Wilshire, S.K.Quan; *JACS*, 101:13, (1979), 3668-3669
97. G.Ferraudi, J.Granifo; *J.Phys.Chem.*, 89, (1985), 1206-1210
98. J.Haber i T.Młodnicka; *J.Mol.Catal.*, 74, (1992), 131-141
99. J.A.Elvidge, A.B.P.Lever; *Proceed.Chem.Soc.*, (1959), 195
100. K.Sauer; *Accounts of Chem.Res.*, 13(8), (1980), 249-256
101. G.C.Dismukes, J.E.Sheats, J.A.Smegal; *JACS*, 109, (1987), 7202-7203



102. "Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation", ed.L.J.Simandi, Elsevier Science Publ. B.V., Amsterdam, (1991), str. 83
103. M.J.Baldwin, D.E.Root, J.E.Pate, K.Fujisawa, N.Kitajima, E.I.Solomon; JACS., 114, (1992), 10421-10431
104. H.Siegel, P.Waldmeier, B.Prijs; Inorg.Nucl.Chem.Lett., 7, (1971), 161
105. E.W.Abel, J.M.Pratt, R.Whelan; J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1976), 509
106. U.Ahrens, H.Kuhn; Z.Phys.Chem., Neue Folge 37, (1963), 1-63
107. R.Sander, J.Lelieveld, P.J.Crutzen w "Chemical Mechanisms Describing Tropospheric Processes" ed. J.Peeters, 23-25.09.1992, Leuven
108. F.Markert w "Chemical Mechanisms Describing Tropospheric Processes", ed.E.Guyot, Bruksela, (1992), 101-106
109. J.Młochowski; "Chemia związków heterocyklicznych", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994, str.323
110. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski, I.Flis-Kabulska, M.Ulejczyk; Przem.Chem., 69(8), (1990), 379-381
111. W.G.Filby, H.Güsten; Atmos.Enviro. 12, (1978), 1563-1565
112. Ch.F.Baes jr. i R.E.Mesmer; "The Hydrolysis of Cations", John Wiley&Sons, Nowy Jork, (1976)
113. "Stability Constants of Metal-ion Complexes. Inorganic Ligands", IUPAC Chemical Data Series, Pergamon Press, Oxford, (1982)
114. "Stability Constants. Special Publication No.17", London Chemical Society, (1964)
115. J.Berglund; "Homogenkatalytisk Oxidation av Svavedioxid i Vattenlösning" 1989
116. Y.Yang, J.R.Ward, R.P.Seiders; Inorg.Chem., 24, (1985), 1765-1769
117. D.J.Cookson, T.D.Smith, J.F.Boas, J.R.Pilbrow; JCSDalton, (1976), 1791-1796
118. H.Przywarska-Boniecka; Roczn.Chemii, Ann.Soc.Chim.Polonorum; 39, (1965), 1377-1382

## ANEKS

### A.1. Odczynniki

Następujące odczynniki chemiczne użyte były do doświadczalnego badania procesu autooksydacji  $\text{SO}_3^{2-}$  :

- woda redestylowana
- wodny roztwór  $\text{SO}_3^{2-}$  - przygotowany przez nasycanie wody redestylowanej gazowym dwutlenkiem siarki wyprodukowanym przez Zakłady Azotowe w Puławach
- $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , cz.d.a., POCh Gliwice
- sulfonowana ftalocyjanina kobaltu - CoTSPC
- sulfonowana ftalocyjanina manganu - MnTSPC
- sulfonowana ftalocyjanina miedzi - CuTSPC
- sulfonowana ftalocyjanina niklu - NiTSPC

W/w odczynniki były zsyntezowane według przepisu podanego przez Webera i Busch [1].

- sulfonowana ftalocyjanina miedzi - CuTSPC, Aldrich
- sulfonowana ftalocyjanina niklu - NiTSPC, Aldrich

Bufor uniwersalny wg Brittona i Robinsona [2] sporządzono z:

- NaOH cz.d.a., POCh, Gliwice
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  cz.d.a., POCh, Gliwice
- $\text{CH}_3\text{COOH}$ , POCh, Gliwice
- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , POCh, Gliwice

Analizy chemiczne użytych tetrasulfoftalocyjanin wykonano używając:

- $\text{CH}_2\text{O}$  cz.d.a., POCh Gliwice
- $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  cz.d.a., POCH Gliwice
- $\text{NiCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  cz.
- $\text{NiSO}_4\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  cz.d.a., PPH POCh Gliwice
- nitrozo-R-sól cz.d.a., Politechnika Śląska
- $\text{HNO}_3$  cz.d.a., POCh Gliwice
- $\text{CoSO}_4\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  cz.d.a.
- ditizon cz.d.a., POCh Gliwice
- $\text{CCl}_4$  cz.d.a., PPH POCh Gliwice
- $\text{NH}_4\text{OH}$  cz.d.a., Lubelskie PPH Odczynniki Chemiczne, Lublin
- HCl cz.d.a., Zakłady Azotowe, Tarnów
- $\text{CuSO}_4\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  cz.d.a., PPH POCh, Gliwice
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  cz.d.a., POCh, Gliwice

Do doświadczeń pomocniczych stosowano odczynniki:

- $\text{MnSO}_4$  cz.d.a. POCh, Gliwice
- hydrochinon cz., MPChem., Gliwice
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  cz.d.a., Zakłady Przemysłu Nieorganicznego "Polchem", Toruń

Analizę  $\text{SO}_3^{2-}$  wykonywano przy użyciu:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  cz.d.a., POCh, Gliwice
- $\text{I}_2$  cz., POCh, Gliwice
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  cz.d.a., POCh, Gliwice

Elektrolit w elektrodzie tlenowej przygotowany był z:

- $\text{KCl}$  cz.d.a., POCh Gliwice
- $\text{KHCO}_3$  cz.d.a., Fabr.Odcz.Chem. Gliwice

### A.3. Wyznaczanie wartości $l_i$ , $D_i$ oraz $k_i$ dla warstewek wokół elektrody tlenowej.

#### A.3.1. Warstewka elektrolitu.

##### (i.) Grubość warstewki elektrolitu, $l_E$

Przyjęto, że grubość warstewki elektrolitu jest równa  $5.0 \times 10^{-5}$  m. Z powodu występowania śladów obróbki mechanicznej na powierzchni zespołu elektrod, przyjęta wartość jest o rząd wielkości większa niż podawane w literaturze [3].

##### (ii.) Współczynnik dyfuzji tlenu w warstewce elektrolitu, $D_E$ [4]

Do wyznaczenia wartości  $D_E$  niezbędna jest znajomość siły jonowej elektrolitu,  $I$ . W elektrodzie stosowano elektrolit o składzie  $0.8\text{M KCl} + 3 \times 10^{-3}\text{ M KHCO}_3$ . Siłę jonową tego roztworu wyznaczono, zakładając całkowitą dysocjację obu związków, ze wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{A3.1})$$

gdzie  $c_i$  - stężenie jonu  $i$

$z_i$  - wartościowość jonu  $i$

Stężenia jonów wynosiły:

$$[\text{K}^+] = 0.803 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.8 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Zatem siła jonowa równa była  $I = 0.809 \text{ M}$ .

Dla takiej wartości siły jonowej wyznaczono współczynnik dyfuzji tlenu w  $0.8\text{M KCl}$  w temp.  $22^\circ\text{C}$  korzystając z rys.3 w [4] oraz z rys.3 i Tabeli 1 w [5]:

$$D_E^{22} = 1.40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Wpływ temperatury na współczynnik dyfuzji z powodu małej różnicy temperatur pominięto.

##### iii. Współczynnik przepuszczalności warstewki elektrolitu dla tlenu, $k_E$

Współczynnik przepuszczalności warstewki dla tlenu dany jest równaniem:

$$k_E = m_E D_E \quad (\text{A3.2})$$

gdzie  $m_E$  - stała Henry'ego dla tlenu w elektrolicie.

Stała Henry'ego dla tlenu w  $0.8 \text{ M NaCl}$  w temp.  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $0.969 \times 10^{-5} \text{ M Pa}^{-1}$  [6]. Natomiast wyznaczony z równania (A3.2) współczynnik przepuszczalności wynosi:

$$k_E = 1.357 \times 10^{-14} \text{ mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

### A.3.2. Membrana.

(i.) Grubość membrany,  $l_M$

Grubość membrany zmierzono śrubą mikrometryczną. Jej wartość wynosi  $l_M = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ .

(ii.) Współczynnik dyfuzji tlenu w membranie,  $D_M$

Współczynnik dyfuzji tlenu w membranie teflonowej PTFE (poly tetrafluoroethylene) w temperaturze 25°C wynosi [3]:

$$D_M' = 2.54 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Współczynnik dyfuzji tlenu w membranie teflonowej FEP (poly(fluorinated - ethylene - propylene)) w temperaturze 25°C wynosi  $1.73 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [3]. Zatem:

$$D_M'' = 1.73 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

(iii.) Współczynnik przepuszczalności membrany dla tlenu,  $k_M$

Współczynnik przepuszczalności membrany PTFE dla tlenu w temperaturze 25°C wynosi [3]:

$$k_M' = 2.69 \times 10^{-15} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

Współczynnik przepuszczalności membrany FEP dla tlenu w temperaturze 25°C wynosi [3]

$$k_M'' = 1.52 \times 10^{-15} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

### A.3.3. Warstewka roztworu.

(i.) Grubość warstewki dyfuzyjnej roztworu,  $l_L$

Wyznaczanie grubości warstewki dyfuzyjnej roztworu przeprowadzono metodą elektrochemiczną, wykorzystując reakcję utleniania hydrochinonu do chinonu przebiegającą na elektrodzie platynowej [24]. Natężenie powstającego prądu,  $i_d$  jest proporcjonalne do stężenia wytworzonego chinonu (podczas reakcji następuje wymiana dwóch elektronów). Ponieważ reakcja zachodzi natychmiastowo, ilość reagującego hydrochinonu zależy od dostarczania go do elektrody, czyli od transportu przez warstewkę dyfuzyjną, a zatem od grubości warstewki:

$$i_d = \frac{n F D_h c_h}{l_L} \quad (\text{A3.3})$$

## A.2. Skład tetrasulfoftalocyjanin metali

Analizy wykonane metodami opisanymi w rozdziale "Analizy sulfonowanych ftalocyjanin metali" pozwoliły oznaczyć większość zanieczyszczeń obecnych w posiadanych związkach syntezowanych w laboratoriach miejscowych. Skład MeTSPC podaje Tabela A.2.1.

Tabela A.2.1. Skład stosowanych MeTSPC.

MeTSPC	CoTSPC	CuTSPC#)	CuTSPC Aldrich	MnTSPC	NiTSPC#)	NiTSPC Aldrich
naważka, g	0.09825 g	0.09871 g		0.09785 g	0.09823 g	
Na <sup>+</sup> , M	1.970x10 <sup>-4</sup>	2.510x10 <sup>-4</sup>	wg producenta około 15% zanieczyszczeń	3.420x10 <sup>-4</sup>	1.503x10 <sup>-4</sup>	brak danych
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , M	0.599x10 <sup>-4</sup>	0.763x10 <sup>-4</sup>		0.448x10 <sup>-4</sup>	0.538x10 <sup>-4</sup>	
K <sup>+</sup> , M	7.060x10 <sup>-4</sup>	8.974x10 <sup>-4</sup>		-	6.959x10 <sup>-4</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , M	3.751x10 <sup>-4</sup>	3.160x10 <sup>-4</sup>		-	1.757x10 <sup>-4</sup>	
Cl <sup>-</sup> , M	<1.50x10 <sup>-4</sup>	-		-	-	
S <sub>sumar</sub> , M	3.740x10 <sup>-4</sup>	4.911x10 <sup>-4</sup>		2.865x10 <sup>-4</sup>	4.131x10 <sup>-4</sup>	
Me <sub>sumar</sub> , M	5.381x10 <sup>-6</sup>	5.262x10 <sup>-6</sup>		7.098x10 <sup>-5</sup>	9.424x10 <sup>-6</sup>	
Me <sub>wolny</sub> , M	4.892x10 <sup>-7</sup> *)	4.130x10 <sup>-7</sup> *)		-	8.567x10 <sup>-7</sup> *)	
Me <sub>MeTSPC</sub> , M	4.892x10 <sup>-6</sup> *)	4.849x10 <sup>-6</sup>		7.098x10 <sup>-5</sup>	8.567x10 <sup>-6</sup> *)	
[MeTSPC] ≈ Me <sub>MeTSPC</sub>	4.892x10 <sup>-6</sup>	4.849x10 <sup>-6</sup>		7.098x10 <sup>-5</sup>	8.567x10 <sup>-6</sup>	
związki org. % wag.	19 %	17 %		24 %	36 %	

#) stosowane jedynie w doświadczeniach z buforem

\*) wartości oszacowane; przyjęto, że podczas syntezy MeTSPC pozostało około 10% niezwiązanego metalu.

gdzie  $n$  - liczba elektronów wymienianych podczas reakcji,  $n=2$

$F$  - stała Faradaya,  $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$

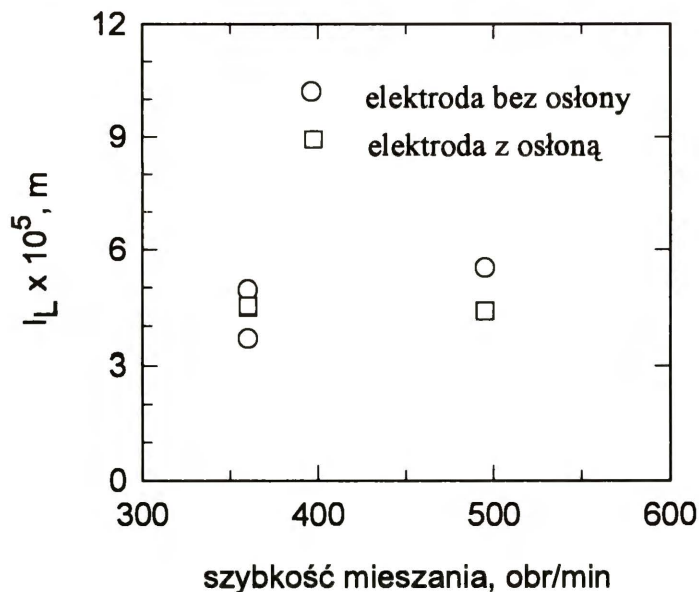
$D_h$  - współczynnik dyfuzji dla hydrochinonu,  $(0.77 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} [7])$

$c_h$  - stężenie hydrochinonu,  $\text{mol m}^{-3}$

$l_L$  - grubość warstewki dyfuzyjnej,  $\text{m}$

W celu zachowania geometrii układu pomiarowego doświadczenia przeprowadzono w reaktorze służącym do badań autooksydacji S(IV) umieszczając elektrodę platynową w miejscu elektrody tlenowej.

Do roztworu o takim składzie jak podczas badania autooksydacji S(IV) dodawano znane ilości hydrochinonu i mierzono prąd powstały wskutek reakcji zachodzącej na elektrodzie. Prąd dyfuzyjny równy jest różnicy między wartościami prądu przepływającego po i przed dodaniem hydrochinonu. Znajomość prądu dyfuzyjnego umożliwia wyznaczenie ze wzoru (A3.3) grubości warstewki dyfuzyjnej roztworu. Rys.A.3.1. przedstawia wyznaczone grubości warstewki dyfuzyjnej w zależności od obrotów mieszadła oraz od składu roztworu.



Rys.A.3.1. Rozkład grubości warstewki dyfuzyjnej roztworu w zależności od obrotów mieszadła.

Grubość warstewki dyfuzyjnej roztworu wyznaczona jest z pewnym błędem, wynikającym z zastosowania współczynnika dyfuzji dla hydrochinonu w wodzie, a nie w roztworze podstawowym. Błąd ten jest, jednakże, niewielki. Roztwór podstawowy zawiera stosunkowo niewielki dodatek buforu i katalizatora, co nie powinno w wyraźnym stopniu zmieniać współczynnika dyfuzji. Do tego samego wniosku

proceeds comparison of the influence of solution composition on the value of the diffusion coefficient of the component dissolved for a series of other compounds [7].

Further calculations were performed for the thickness of the diffusion layer of the solution equal:

$$l_L = 4.5 \times 10^{-5} \text{ m.}$$

(ii.) Diffusion coefficient of oxygen in the diffusion layer of the solution,  $D_L$   
 Diffusion coefficient of oxygen in water at 25°C is [5]:

$$D_L = 2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

(iii.) Diffusion coefficient of permeability of the diffusion layer of the solution for oxygen,  $k_L$

The value of  $k_L$  was determined, analogically as the value of  $k_E$  (see equation (A.3.2)), using Henry's constant for oxygen in water [6]:

$$m_L = 1.247 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}.$$

Diffusion coefficient of permeability of the solution layer for oxygen is:

$$k_L = 2.62 \times 10^{-14} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}.$$

Values of determined parameters  $l_i$ ,  $D_i$  and  $k_i$  are listed in Table A.3.1.

Table A.3.1. Values of  $l_i$ ,  $D_i$  and  $k_i$

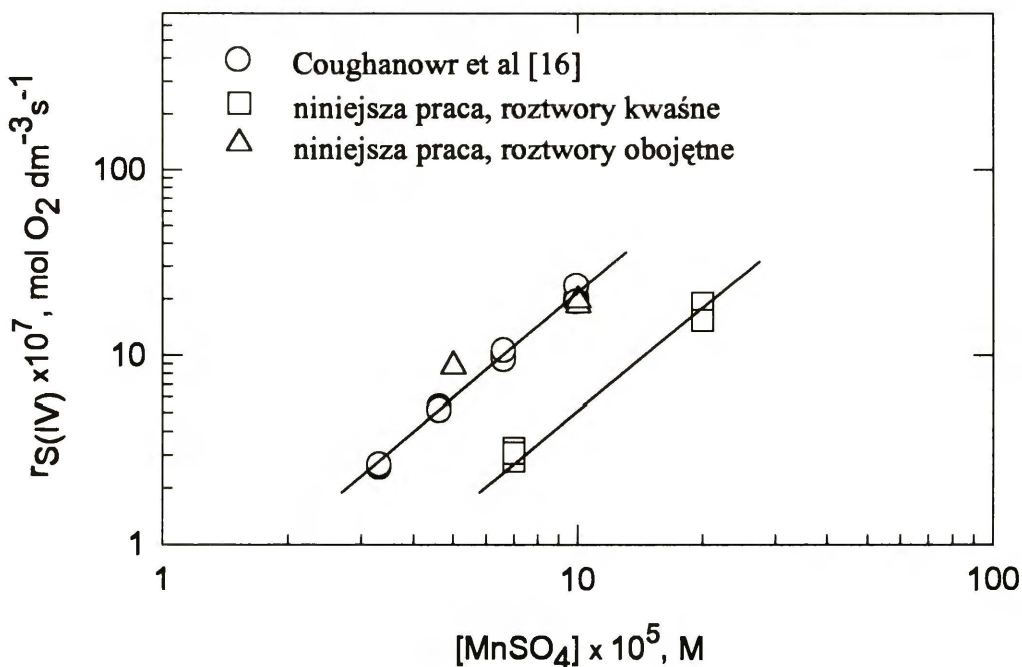
	warstewka elektrolitu	membrana	warstewka roztworu
$l_i, \text{ m}$	$5.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$
$D_i, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.40 \times 10^{-9}$	$0.0254 \times 10^{-9}$ (PTFE)	$2.10 \times 10^{-9}$
$k_i, \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	$1.357 \times 10^{-14}$	$0.0173 \times 10^{-9}$ (FEP) $2.69 \times 10^{-15}$ (PTFE) $1.52 \times 10^{-15}$ (FEP)	$2.619 \times 10^{-14}$



#### A.4. Badanie kinetyki autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu.

W celu sprawdzenia przydatności elektrody tlenowej do badań kinetycznych wykorzystano ją do oznaczenia kinetyki znanej i opisanej w literaturze [8 ÷ 18] reakcji autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu. Wyniki porównano z wynikami uzyskanymi przez Coughanowra et al [18] (rys.A.4.1). Coughanowr mierzył postęp reakcji miareczkując nieprzereagowany siarczyn.

Wyznaczone, przy wykorzystaniu elektrody tlenowej, szybkości reakcji prowadzonej w roztworach obojętnych jedynie nieznacznie odbiegają od wartości podanych przez Coughanowra (rys.A.4.1.). Szybkości reakcji prowadzonych w roztworach kwaśnych są niższe (odczyn roztworów stosowanych przez Coughanowra nie był przez tego autora mierzony). We wszystkich przypadkach występowała dobra zgodność co do rzędowości reakcji względem katalizatora (rzędowość ta jest równa tangensowi kąta nachylenia prostych na rys.A.4.1.).



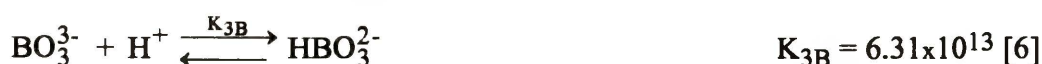
Rys.A.4.1. Autooksydacja S(IV) katalizowana przez MnSO<sub>4</sub>: [S(IV)]<sub>0</sub> = 1.7×10<sup>-3</sup> M, [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2.5×10<sup>-4</sup> M

Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowana elektroda tlenowa jest wystarczająco dobrym przyrządem pomiarowym do badania reakcji autooksydacji S(IV). Należy jednak wykazać ostrożność przy badaniu reakcji szybkich, tzn. takich, w których odpowiedź elektrody zniekształca rzeczywiste wartości stężenia tlenu.

#### A.5. Wyznaczanie rozkładu stężeń składników buforu w zależności od pH roztworu.

Poszukując wyjaśnienia występowania zaobserwowanego maksimum szybkości reakcji autooksydacji S(IV) prowadzonej w obecności buforu (rys.45 i rys.46) wyznaczono rozkład poszczególnych indywiduów występujących w roztworze buforu. Bufor składa się z kwasu borowego, octowego i fosforowego oraz wodorotlenku sodu rozpuszczonych w wodzie. Przy rozpatrywaniu tego rozkładu pominięto występowanie spolimeryzowanych form fosforanów i boranów, gdyż przy stężeniu poniżej 0.1 M występują praktycznie wyłącznie ich monomery [19, 20].

W roztworze kwasu borowego uwzględniono jony:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{HBO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  oraz sól  $\text{NaH}_2\text{BO}_3$ . Obliczenia wykonano dla temperatury 25°C i siły jonowej równej 0. Stałe równowagi w tych warunkach zestawione są poniżej:



Stężenia poszczególnych form pochodzących od kwasu borowego dane są wzorami:

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = K_{1B}[\text{H}_2\text{BO}_3^-][\text{H}^+] \quad (\text{A5.1a})$$

$$[\text{HBO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{K_{2B}[\text{H}^+]} \quad (\text{A5.1b})$$

$$[\text{BO}_3^{3-}] = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{K_{2B}K_{3B}[\text{H}^+]^2} \quad (\text{A5.1c})$$

$$[\text{NaH}_2\text{BO}_3] = K_{4B}[\text{Na}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-] \quad (\text{A5.1d})$$

Sumaryczne stężenie wprowadzonego kwasu borowego  $\sum [\text{B}_i]$  wyrażone w postaci sumy poszczególnych form dane jest wzorem:

$$\sum[B_i] = [H_2BO_3] \left( K_{1B}[H^+] + 1 + \frac{1}{K_{2B}[H^+]} + \frac{1}{K_{2B}K_{3B}[H^+]^2} + K_{4B}[Na^+] \right) \quad (A5.2)$$

Podobnie wyznacza się stężenie jonów i soli pochodzących z kwasu fosforowego. Należy uwzględnić wówczas:  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NaHPO_4^-$ ,  $NaPO_4^{2-}$ .



Wyznaczone przy użyciu tych stałych stężenia są następujące:

$$[H_3PO_4] = K_{1P} K_{2P} K_{3P} [H^+]^3 [PO_4^{3-}] \quad (A5.3a)$$

$$[H_2PO_4^-] = K_{2P} K_{3P} [H^+]^2 [PO_4^{3-}] \quad (A5.3b)$$

$$[HPO_4^{2-}] = K_{3P} [H^+] [PO_4^{3-}] \quad (A5.3c)$$

$$[NaPO_4^{2-}] = K_{4P} [Na^+] [PO_4^{3-}] \quad (A5.3d)$$

$$[NaHPO_4^-] = K_{3P} K_{5P} [H^+] [Na^+] [PO_4^{3-}] \quad (A5.3e)$$

$$[NaH_2PO_4] = K_{2P} K_{3P} K_{6P} [H^+]^2 [Na^+] [PO_4^{3-}] \quad (A5.3f)$$

Całkowite stężenie wprowadzonego kwasu fosforowego równe jest sumie jego poszczególnych form:

$$\sum [P_i] = [PO_4^{3-}] (K_{1P} K_{2P} K_{3P} [H^+]^3 [PO_4^{3-}] + K_{2P} K_{3P} [H^+]^2 [PO_4^{3-}] + K_{3P} [H^+] [PO_4^{3-}] + ) \\ ( + 1 + K_{4P} [Na^+] [PO_4^{3-}] + K_{3P} K_{5P} [H^+] [Na^+] [PO_4^{3-}] + K_{2P} K_{3P} K_{6P} [H^+]^2 [Na^+] [PO_4^{3-}] ) \quad (A5.4)$$

Analogicznie wyrażono całkowite stężenie kwasu octowego, przy uwzględnieniu  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $CH_3COONa$ :



Poszczególne stężenia form kwasu wyrażone są równaniami:

$$[CH_3COOH] = K_{1O} [H^+] [CH_3COO^-] \quad (A5.5a)$$

$$[CH_3COONa] = K_{2O} [Na^+] [CH_3COO^-] \quad (A5.5b)$$

natomiast stężenie całkowite kwasu wynosi:

$$\sum [O_i] = [CH_3COO^-] (K_{1O} [H^+] + 1 + K_{2O} [Na^+]) \quad (A5.6)$$

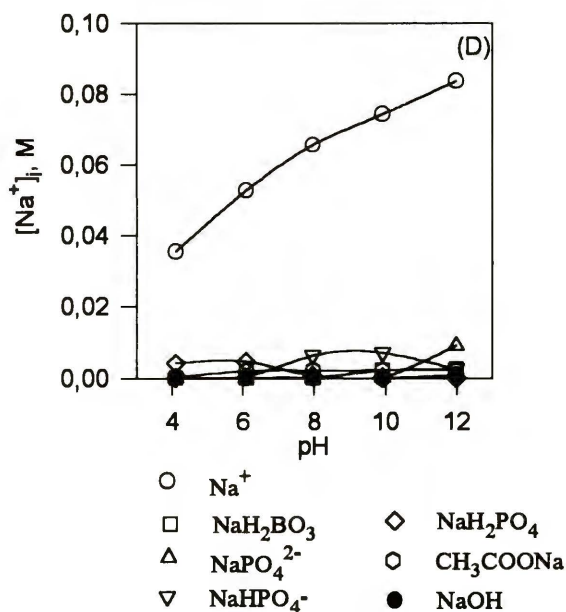
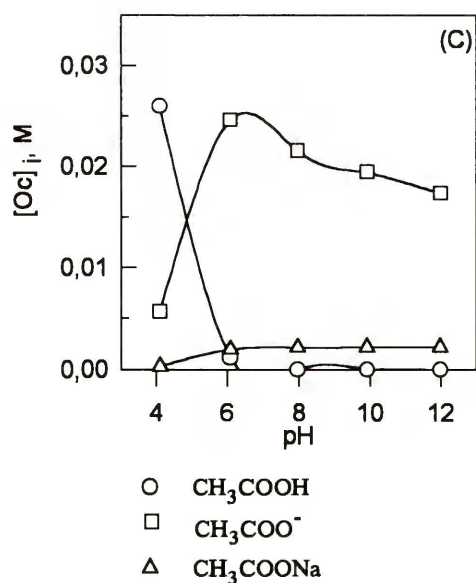
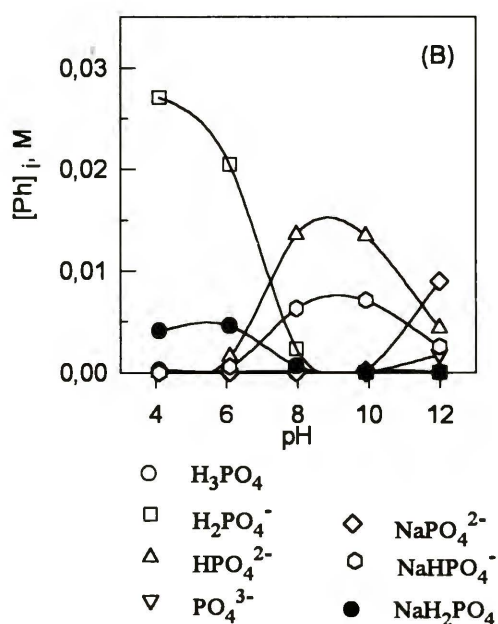
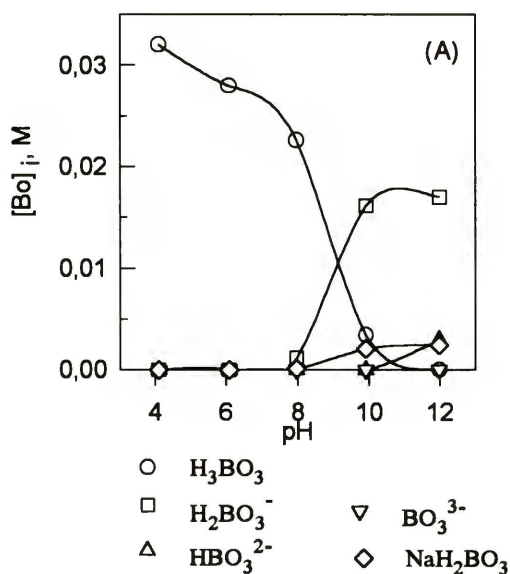
Bilans masy sodu uwzględnił niezwiązany jon sodu oraz jony skompleksowane:

$$\sum [Na] = [Na^+] (1 + K_{4B} [H_2BO_3^-] + K_{4P} [PO_4^{3-}] + K_{3P} K_{5P} [H^+] [PO_4^{3-}] + ) \\ + K_{2P} K_{3P} K_{6P} [H^+]^2 [PO_4^{3-}] + K_{2O} [CH_3COO^-] + K_{Na} [OH^-] \quad (A5.7)$$

gdzie  $K_{Na} = 0.20 [21]$  jest stałą równowagi reakcji:



Rozwiązanie układu czterech równań (A5.2), (A5.4), (A5.6) i (A5.7) pozwoliło ustalić wpływ pH na rozkład indywidualów buforu. Wynik naniesiony jest na wykres rys.A.5.1.



Rys.A.5.1. Rozkład stężeń form kwasów - składników buforu: (A) pochodne  $H_3BO_3$ , (B) pochodne  $H_3PO_4$ , (C) pochodne  $CH_3COOH$ , (D) pochodne  $NaOH$

Udział tych form przedyskutowano w aspekcie kompleksowania jonów metali przejściowych stanowiących zanieczyszczenia składników buforu (rozdział "INTERPRETACJA WYNIKÓW" §3.)

## A.6. Spis literatury

1. J.H.Weber, D.H.Busch; *Inorg.Chem.*, 48, (1965), 460-471
2. "Poradnik fizykochemiczny", WNT Warszawa, 1974
3. V.Linek, V.Vacek, J.Sinkule, P.Beneš, "Measurement of Oxygen by Membrane-Covered Probes", Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1988
4. L.Ju, E.Livio, C.Ho, *Biotechn.Bioeng.Symp.*, 15, (1985), 347-361
5. L.Ju, C.Ho., *Biotechn.Bioeng.*, 27, (1985), 1495-1499
6. "Poradnik fizykochemiczny", WNT Warszawa, 1974
7. T.Hobler, "Dyfuzyjny ruch masy i absorbery", WNT Warszawa, 1976
8. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski, *Chem.Eng.Sci.*, 36, (1981), 215-219
9. W.Pasiuk-Bronikowska, T.Bronikowski, *Chem.Eng.Sci.*, 44, (1989), 1361-1368
10. J.G.Crump, R.C.Flagan, J.H.Seinfeld, *Atmos.Envir.*, 17, (1983), 1277-1289
11. T.Ibusuki, H.M.Barnes, *Atmos.Envir.*, 18, (1984), 145-151
12. J.Kaplan, D.M.Himmelblau, C.Kanaoka, *Atmos.Envir.*, 15, (1981), 763-773
13. W.Pasiuk-Bronikowska, A.Sokołowski, *Chem.Eng.Sci.*, 38, (1983) 121-125
14. C.H.Barron, H.A.O'Hern, *Chem.Eng.Sci.*, 21, (1966), 397-404
15. T.Chen, C.H.Barron, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 11, (1972), 466-470
16. S.Bengtsson, I.Bjerle, *Chem.Eng.Sci.*, 30, (1975), 1429-1435
17. R.C.Hoather, C.F.Goodeve, *Trans.Farad.Soc.*, 30, (1934), 1149-1156
18. D.R.Coughanowr, F.E.Krause, *I&EC Fundam.*, 4(1), (1965), 61-66
19. Roy M.Adams "Boron, Metallo-boron Compounds and Boranes", John Wiley & Sons, Nowy Jork, (1964)
20. O.T.Quimby; *Chem.Revs.*, 40, (1947), 140-179
21. "Stability Constants of Metal-ion Complexes", IUPAC, (1964)
22. R.M.Smith i A.E.Martell; "Critical Stability Constants", Vol.6, Plenum, Nowy Jork, (1989)
23. R.M.Smith i A.E.Martell; "Critical Stability Constants", Vol.3, Plenum, Nowy Jork, (1977)
24. kontakty personalne z prof.doc.dr.hab. Januszem Flisem i doc.dr.hab. Tadeuszem Zakroczymskim (Zakład Elektrochemii i Korozji IChF PAN)

B 322/57



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.322/1996**



0000000277372