



A hidrogénnek oxigénnel alkotott vegyületei

A földi élet megjelenésének, fejlődésének és fennmaradásának anyagi feltételei mindenek előtt a hidrogén és oxigén atomok, melyek egymáshoz és a szén illetve a nitrogén atomokhoz kapcsolódva biztosítják a nagyobb molekulájú, életfunkciókra képes anyagok keletkezését, a működésükhöz szükséges anyagi közeget és energia szükségletet.

A következőkben a hidrogén és oxigén atomok összekapcsolódásából kialakuló kémiai anyagokról beszéljünk. Az említett kétféle elem atomjainak egyszerű belső felépítése csak kétféle kémiai anyag képződését teszi lehetővé természetes körülmények között. Ezek a dihidrogén-oxid (vegyi képlete: H_2O , gyakorlati magyar neve víz) és a dihidrogén-dioxid, (H_2O_2 , több gyakorlati neve van: hidrogén-peroxid, oxigénes víz, perhidrol).

A víz a Földön a legelterjedtebb, az ember által legrégebb ismert kémiai anyag folyékony, szilárd és gőz állapotában is előfordul. Ósidóktól az emberi gondolatvilág alkotó része volt. Már i.e. 2000 évvel írásos adatok maradtak fenn mezopotámiai teremtésmitológiákban, miszerint a mennyországnak és a földnek is az anyja a víz istene, Enki. A zsidó és keresztény szentírások ó és új testamentumában is jelentős szerepe van a víznek. A klasszikus görög filozófia megteremtője, Thales a vizet a természet egyetlen alapvéneke tekintette, míg Arisztotelesz a föld, tűz, levegő mellett a negyedik őselemnek.

A természettudósok csak a XVIII. sz. második felében végzett kísérleteik alapján ismerték fel, hogy a víz a hidrogén és oxigén vegyülete. Azt, hogy ennek a két elemnek van még egy közös vegyülete, a hidrogénperoxid (oxigénes víz), csak a következő században igazolták. Először Thenard állította elő (1818) bárium-peroxidból kénsavoldattal megsavanyítva és csökkentett nyomáson elpárologtatva a vízfelesleget. Schöne Oroszországban élő kémikus igazolta, hogy a hidrogénperoxid az atmoszférában is előfordul kis mennyiségben (a Moszkva környékén lehulló csapadékban vizsgálta mennyiségét, az időjárási körülményektől függően 0,04-1,0mg/L koncentrációt talált). Még azt is megállapították munkatársaival, hogy a sark felől érkező szelek által hozott eső kevesebbet tartalmaz mint a nyugati és délnyugati szelek által hozott csapadék. Az élő növényi és állati szervezetekben is a kimutatathatóság határához közeli mennyiségben megtalálták. A biokémiai oxidációs folyamatok során keletkezik hidrogénperoxid, de felszaporodni nem tud a szervezetekben a jelenlevő kataláz enzimnek köszönhetően, ami a leghatásosabb katalizátora a bomlásának.

Mit tudunk erről a két anyagról?

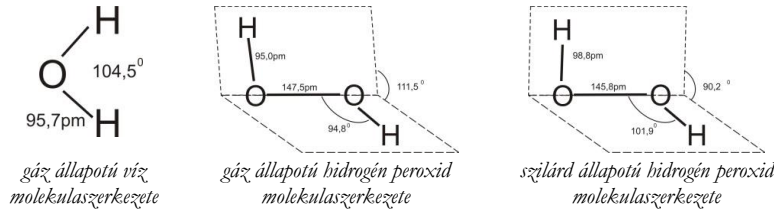
1. Szerkezetük

A dihidrogén-oxid és a dihidrogéndioxid molekulák szerkezete és az abból következő tulajdonságok:

A H_2O -ban csak $H-O$ kötések vannak, míg a H_2O_2 ban a két $H-O$ kötés között $-O-O-$ (peroxid) kötés is van. Ezek térbeli elhelyezkedését és erősségét a kapcsolódó

atomok elektronegativitása (a hidrogéné 2,1, az oxigéné 3,5 a Pauling-féle skálán) és az oxigén-atomok vegyértékhéjának a kötésben részt nem vevő elektronpárjai is befolyásolják.

A két molekula térszerkezete különböző. Míg a víz három atomja egy síkban van, az oxigénes víz hidrogénatomjai egymással szöget bezáró két síkban, amelyek metszésvonalában van a két egymáshoz egyes-kötéssel kapcsolódó oxigén atom az alábbi ábrák szerint:



A hidrogénatomok sajátos helyzete a hidrogén peroxidban az oxigénatomokon levő nemkötő elektronpárok közti elektrosztatikus taszításnak a következménye. Ez okozza a két oxigénatom egyszeres kötés körüli szabad forgásának gátolását is.

A gázállapotú molekulák szerkezetétől kis mértékben eltér a szilárdállapotban levő anyag molekuláinak szerkezete (ezt neutrondiffrakciós módszerrel állapították meg alacsony -163°C hőmérsékleten), ami a molekulák közt kialakuló hidrogénkötéseknek tulajdonítható.

A víz szilárd állapotban (jég) különböző kristályformát vehet fel a fagyási körülményektől függően. Legalább kilenc szerkezetileg eltérő kristályformája ismert a jégnek: hexagonális, kocka és a köztük megvalósulható szerkezeti formák, míg -160°C alatt üvegszerű jég képződik. A jég sűrűsége kisebb, mint a vele egyensúlyban levő folyadékfázis, a vízé. A hexagonális jégkristályban minden oxigénatomot négy, másik oxigénatom vesz körül tetraédres elrendezésben, a H-O-H kötésszög 105° . Ezt az elrendezést a molekula körül kialakuló hidrogénkötések biztosítják. Olvadáskor a hidrogénkötések egy része elkezd felszakadni, s így lehetővé válik a molekuláknak különböző irányból a jobb közeledése, a szorosabb illeszkedése, minek következtében közel 4°C hőmérsékleten maximálissá válik a víz sűrűsége, utána csökken, mivel a hőmérséklet növekedésével a molekulák hőmozgásának hatása az egymástól való távolodásuknak kedvez.

A hidrogén és oxigén atom közti kémiai kötés poláros. A poláros H-O kötések térbeli elhelyezkedésének következtében a H_2O és a H_2O_2 molekulák erősen polárosak. Dipólus-momentumuk közelálló, magas érték. Molekuláik között az elektrosztatikus, dipólus – dipólus kölcsönhatás mellett hidrogén-híd kötések is kialakulhatnak (a vízben nagyobb valószínűséggel, mint az oxigénes vízben), ezért a halmaztulajdonságaik (Op., Fp.) sokkal magasabb értékűek, mind a hasonló, vagy akár magasabb moláris tömegű, hidrogén-kötésre nem képes hidrideké (pl. CH_4 , SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl).

Fizikai tulajdonságaik

Az alább tárgyalt tulajdonságok a molekulaképletekkel leírt anyagok esetén a természetben előforduló izotópok keverékét tartalmazó anyagfélésekre jellemzők, ezeknek van kiemelt gyakorlati jelentősége.

Molekulaképlet	M g/mol	Op	Fp	Dielektr.áll.
H ₂ O	18	0°C	100°C	78,4
H ₂ O ₂	34	0,4°C	≈150°C	70,7-121

A H₂O₂ dielektromos állandója vízzel való hígítással nő, maximuma a 35%-os vizes oldatnak van. A sűrűsége és viszkozitása a víznél nagyobb.

Meg kell említenünk, hogy ismertek a ²H (deuteriumot), a radioaktív ³H (tríciumot), a 18 és 17-es tömegszámú oxigénizotópokat tartalmazó megfelelő vegyületek is, melyeknek tulajdonságait részben már megismerték, leközlötték a kutatók. Ezek a tulajdonságok kismértékben eltérnek a ¹H₂¹⁶O és az ¹H₂¹⁶O₂ tulajdonságaitól a moláros tömegbeli eltérések következtében (pl. a ²H₂¹⁶O op.-ja 3,81°C, fp.-ja 101,4°C, maximális sűrűsége folyékony állapotban 11,2°C). Gyakorlati jelentőségük, kivéve a ²H₂O-t, a többinek csak bizonyos tudományos anyagszerkezeti, geológiai, hidrológiai kutatásokban van nyomjelző anyagként használva.

A víz számos anyag (ionos és kovalens vegyületeknek is) jó oldószere. Számos esetben az oldódás során kémiai átalakulás is történik: elektrolit oldat képződés vagy hidrolízis: HCl + H₂O → H₃O⁺ + Cl⁻, vagy P₄O₁₀(s) + nH₂O → 4H₃PO₄(aq).

A H₂O₂ vízzel és alkohollal minden arányban elegyedik, éterrel gyengébben mint a víz, benzolban egyáltalán nem oldódik.

Kémiai tulajdonságai

Mind a két vegyület kémiája nagyon változatos. A nemkötő - elektronpárokra a kötésben levő elektronokkal való elektrosztatikus kölcsönhatása lazítást, kötésgyengítést eredményez. A kétféle molekulában a poláros kötések hasadása protoncserével (sav-bázis), vagy elektroncserével járó (redox) kémiai átalakulásokat eredményezhet.

A víz esetén a saját molekulák közti kölcsönhatás következtében a

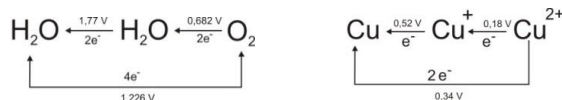
2H₂O ↔ H₃O⁺ + OH⁻ egyensúlyra vezető reakció valósul meg, míg a hidrogénperoxid vizes oldatában a következő reakció: H₂O₂ + H₂O ↔ H₃O⁺ + OOH⁻. Tehát mind a kétfajta molekula savként és bázisként is viselkedhet (a Brönsted-Lowry sav-bázis elmélet szerint azok a vegyületek savak, amelyek protonátadására, bázisok, amelyek protonfelvételtre képesek), vagyis sav-bázis amfoterek.

A H₂O₂ a víznél kicsit erősebb sav (25°C-on az ionszorozata 2,4·10⁻¹², míg a vízé 1,4·10⁻¹⁴), viszont sokkal gyengébb bázis, mivel a H₂O₂ + H₃O⁺ ↔ H₃O₂⁺ + H₂O egyensúly baloldalra van eltolva. Ez az oka, hogy vizes oldatban a H₃O₂⁺ - sóit nem is lehet előállítani.

Mind a két anyag képes redox reakciókra. A víz oxidálószerre lehet azoknak az anyagoknak, amelyek redukációs potenciálja negatívabb mint a H₂/H₂O redoxpár értéke, ami pH függő. A reakció során elemi hidrogén fejlődik. Ezért az alkáli fémek szobahőmérsékleten hevesen reagálnak az alábbi reakcióegyenlet szerint: M + H₂O → MOH + 1/2H₂. A magnézium csökkentett reakciósebességgel reagál, melegítéssel gyorsítható. A nagyobb redukációs potenciálú, gyengébb redukáló szerek csak gőz állapotú vízzel, magasabb hőmérsékleten reagálnak. Pl. a vasat vagy szenet csak gáz állapotban, magas hőmérsékleten képes oxidálni a víz, miközben hidrogénné redukálódik: C + H₂O → CO + H₂.

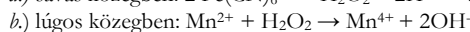
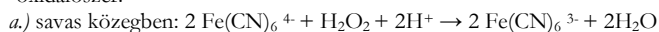
Azokat az anyagokat, amelyek redoxpotenciálja az O₂/H₂O redoxpár értékénél pozitívabb, a víz redukálja oxigén keletkezése közben. Pl.: 2F₂ + 2H₂O → 4HF + O₂.

A hidrogénperoxid is rendelkezik oxidáló és redukáló tulajdonságokkal. Az oxidációs potenciálja 0,54V-al pozitívabb, a redukációs potenciálja 0,54V-al negatívabb mint az O₂/H₂O potenciál. Ezzel magyarázható, hogy a hidrogénperoxid nem stabil anyag, bomlása diszproporcionálódás: 2H₂O₂ → 2H₂O + O₂ (hasonlóan a 2Cu⁺ → Cu²⁺ + Cu reakcióhoz).

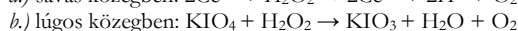
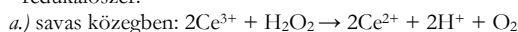


A hidrogénperoxid redox tulajdonságainak jelentős alkalmazása van az analitikai kémiában, mivel oxidálószerként és redukálószerként is viselkedhet savas és lúgos közegben is. A következő példák is ilyen reakciók:

oxidálószer:



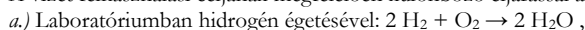
redukálószer:



Amikor a H_2O_2 redukálószerként reagál, mindig elemi oxigén is képződik. Ezeket a reakciókat gyakran kíséri kemilumineszcencia jelenség (piros fény kibocsátás formájában) aminek magyarázata, hogy a reakció során olyan dioxi- gen instabil molekula képződik, amelynek két elektronja azonos spinnel egy lazító π -pályán van (ennek neve szingulett oxigén O^2). A különböző tömegszámú izotópokat tartalmazó víz és a hidrogénperoxid kémiai viselkedése között csak reakciósebességi különbségek vannak.

Hogyan lehet előállítani ezeket az anyagokat?

A vizet felhasználási céljának megfelelően különböző eljárással állítják elő:



b.) Az emberi szükségletek kielégítésére, az ipar számára szükséges vizet a természetes vizekből nyerik (tengerek, folyók, tavak, fűrt kutakból) különböző tisztítási műveletek során: desztilláció, ioncserélő oszlopokon való áramoltatással.

Az oxigénes víz (dihidrogén-dioxid) a természetben nem képződik jelentős mennyiségben, nem tudott felhalmozódni, ezért elő kell állítani.

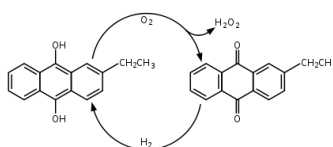
Kezdetben bárium-peroxidnak híg kénsavval való reakciója során állították elő, majd ipari méretekben közepesen tömény kénsav elektrolízisével gyártották. Az elektrolitban a kénsav disszociációja során képződő hidrogén-szulfát-ionok a katódon redukálódnak és peroxo-dikénsavvá ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) egyesülnek, ami a vizes oldatban 80-100 °C hőmérsékleten-kénsavra és hidrogén-peroxidra hidrolizál: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

Ez az eljárás nagyon költséges, az így nyert hidrogén-peroxid nagyon drága. A növekvő ipari igények kielégítésére új eljárásokat kellett kidolgozni.

Napjainkban ipari méretekben a hidrogén-peroxidot a Riedl-Pfleiderer eljárással gyártják antrahidrokinonnak oxigénnel való reakciójával. A technológiai folyamat első lépésében oxigén addíciójánál az antrahidrokinonra, és ez a labilis köztes termék híg sav hatására hidrogén-peroxidra és antrakinonra bomlik. A hidrogén peroxidot extrakcióval elválasztják, desztillációval tisztítják és töményítik, az antrakinont pedig hidrogénnel, katalizátor jelenlétében visszaalakítják a kiindulási antrahidrokinonná, ami a technológiai folyamat során ezért nem fogy, s összegezve lényegében hidrogénből és oxigénből nyerhető közvetlenül a hidrogén-peroxid. A folyamat során a hidrogén-peroxid és az antrakinon elválasztását szerves-oldószeres extrakcióval végzik. Mivel antrahidrokinon vízben viszonylag jól oldódó, ezért nyersanyagként egy hidrofób, alkil-

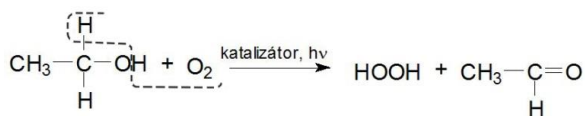
csoporthal ellátott származékát, leggyakrabban a 2-etil-antrahidrokinont használják, amely szinte veszteség nélkül elválasztható a hidrogén-peroxidtól.

Érdekességként meg kell említenünk, hogy 1993-ban a J.Am.Chem.Soc. kémiai szaklapban Cerkovnik és B.Plesnicar kutatók leközölték ennek a reakciónak egy érdekes változatát, amelyben a hidrokinon oxidálására oxigén helyett ózont (O₃) használtak -78°C hőmérsékleten.



Reakciótermékként egy új anyagot, a H₂O₃⁻ molekulaképletű, alacsony hőmérsékleten -40°C-ig stabil, e felett szingulett oxigénképződés közben bomló terméket kaptak. Bizonyos szerves oldószerekben egész 20°C-ig stabil volt.

Japán kutatók ez év (2014) tavaszán leközölték egy új módszert a hidrogén-peroxid ipari szintézisére, mely sokkal gazdaságosabb lehet. A fotokémiai eljárás alapelve, hogy hidrogénforrással szolgáló alkoholból oxigénnel szénnitrid katalizátor (ezt cianamid polimerből nyerik) jelenlétében aldehid és hidrogénperoxid keletkezik:



Felhasználásuk

A tiszta víz az élet nélkülözhetetlen feltétele, jelentős szerepe van a táplálkozásban (ivóvízként, ételek készítésekor). Nagy mennyiségben oldószerként (háztartásban, iparban bányászatban, gyógyászatban, stb.), ipari vízként (hűtővíz a hő- és atomerőművekben, áramtermelésre), a mezőgazdaságban öntözésre, fontos vegyipari nyersanyagként (savak, műtrágyák stb. előállításához) használják.

Az oxigénes vizet kezdetben az egészségügyben fertőtlenítőszerként, az iparban szintelenítő (fehérítő) szerként használták. Ma is legnagyobb részét textiliparban, cellulóz pép, bőr, különböző rostok fehérítésére használják, de jelentős mennyiséget a vegyiparban is.

1994-ben már a világ összes H₂O₂ termelése 1,9t volt, amiből jelentős mennyiséget a mosószerekben kevert Na-perborát és Na-perkarbonát előállítására, polimerizációs reakciókban használnak. Számos szerves szintézisnél és műanyagiparban is mind nagyobb mennyiségben alkalmazzák. Jelentős a szennyvizek oxigénháztartásának helyreállítására használt hidrogén-peroxid mennyiség is (pl. az A.E.Á.-ban 1994-ben erre a célra 360000t-át fogyasztottak.)

Forrásanyag:

Szabó Z.: *Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából*, Tankönyvk. Bp. 1959

Veszprémi T.: *Általános kémia*, Akad.k., Bp., 2008

N.N.Greenwood, A.Earnshaw: *Az elemek kémiája*, Bp. Ntk. 1990.

M.E.