

## Katalitičko razlaganje vodonik-peroksida u prisustvu zeolita A izmenjenog aaminskim kompleksom bakra(II)

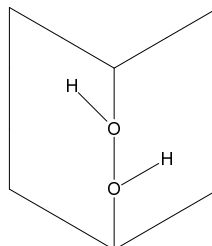
Ispitivano je katalitičko dejstvo zeolita A izmenjenog aaminskim kompleksom bakra na razlaganje vodonik-peroksida kao novog katalizatora za datu reakciju. Jonska izmena zeolita A amonijačnim kompleksom bakra izvedena je na dva načina. U prvom slučaju vršena je direktna jonska izmena zeolita A rastvorom tetraaminskog kompleksa bakra ( $A+[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ), dok je u drugom slučaju najpre izvršena jonska izmena zeolita A jonima bakra, a potom rastvorom amonijaka. Procenat jonske izmene za zeolit  $A+[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  je 88.06%, a za zeolit  $CuA+NH_3$  79.31%. Razlaganje vodonik-peroksida u prisustvu zeolita  $A+[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  praćeno je na pet različitih početnih koncentracija vodonik-peroksida i dobijeno da se u svim slučajevima nakon jednog časa razloži preko 79% vodonik-peroksida. Ispitana je i katalitička efikasnost zeolita  $A+[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  u odnosu na zeolit  $CuA$  (čiji je procenat jonske izmene 100%), pri čemu je utvrđeno da obe reakcije imaju sličan tok, što ukazuje da kompleksiranje jona prelaznog metala amonijakom nije suštinski promenilo kinetičke parametre procesa.

### Uvod

Reakcije i osobine vodonik-peroksida ispituju se preko sto godina, ali zbog njihove složenosti mehanizmi većine reakcija nisu u potpunosti rasvetljeni. Mogućnost da se ponaša i kao oksidaciono i kao redukciono sredstvo otežava detaljnu kinetičku analizu reakcija vodonik-peroksida, ali utiče i na njegovu

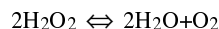
izrazitu reaktivnost usled koje on nalazi široku primenu (Melor 1964; Njegovan 1969).

Molekul vodonik-peroksida nije planaran. Njegova struktura je (Filipović i Lipanović 1987):



Veza između kiseonikovih atoma predstavlja jednu od najslabijih kovalentnih veza, stoga se ona može lako raskinuti (homolitički ili heterolitički).

S obzirom da poseduje jaku oksidacionu i redukcionu moć, vodonik-peroksid je podložan disproporcionisanju:



U reakciji disproporcionisanja koja je jedna od najvažnijih reakcija vodonik-peroksida nastaju voda i kiseonik. Oslobođeni kiseonik može da oksiduje razna organska i neorganska jedinjenja.

Proces disproporcionisanja vodonik-peroksida se zbog velike energije aktivacije ( $E_a > 160$  kJ/mol) na sobnoj temperaturi odvija vrlo sporo, iako je sam molekul vodonik-peroksida termodinamički nestabilan (Gould 1967). Reakcija razlaganja vodonik-peroksida se može ubrzati dodatkom katalizatora. Neki od često korišćenih katalizatora u reakciji razlaganja vodonik-peroksida su: joni halogenih elemenata, jodati, soli gvožđa, soli bakra, hromati, permanganati, vanadati, kompleksi prelaznih metala, bakar-aluminijum oksidi; zatim, koristi se fotohemijsko razlaganje, razlaganje pod dejstvom jonizujućeg zračenja, enzima, minerala, itd. (Baxendale 1952; Ragsdale *et al.* 1998).

Marija Denić (1985), Niš, Sarajevska 105, učenica 4. razreda Gimnazije "Bora Stanković" u Nišu

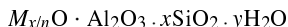
MENTOR:  
mr Vesna Stankov-Jovanović, PMF Niš

U poslednjih nekoliko godina ispitivano je razlaganje vodonik-peroksida u prisustvu smola izmenjenih aminskim kompleksima prelaznih metala (bakra, kobalta i nikla) koji zbog posedovanja nepopunjenih d-orbitala imaju izražena katalitička svojstva.

Kada je u pitanju mehanizam razlaganja reaktanta na smoli, reakcija se odvija i na površini i u unutrašnjosti čestica katalizatora. Pri reakciji na smoli odigrava se homogena kataliza u *pore liquid*-u koja poseduje elemente i homogene i heterogene katalize (Glasner 1952).

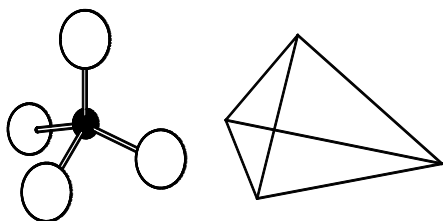
Zeoliti su hidratizani kristalni alumo-silikati trodimenzionalnih poroznih struktura koji poslednjih godina nalaze sve širu primenu. Zeoliti su kao i smole jonoizmenjivači velike unutrašnje površine, s tim što su kod smole joni vezani za mrežu polimera, a kod zeolita za alumosilikatnu mrežu.

Zeoliti se mogu prikazati formulom (Jacobs 1977):



gde je  $M$  katjon koji kompenzuje negativno naelektrisanje zeolitske mreže,  $n$  njegovo naelektrisanje.

Osnovne izgrađivačke jedinice zeolita su  $[SiO_4]^{4-}$  i  $[AlO_4]^{5-}$  tetraedri koji se povezuju preko kiseonikovih atoma obrazujući trodimenzionalnu negativno naelektrisanu mrežu (slika 1). Negativno naelektrisanje mreže kompenzuje se odgovarajućim katjonima (alkalnim ili zemnoalkalnim metalima, prelaznim metalima ili jonskim grupama, npr.  $NH_4^+$ , kao i protonima).



Slika 1.  $SiO_4^{4-}$ , odnosno  $AlO_4^{5-}$  tetraedri

Figure 1.  $SiO_4^{4-}$  and  $AlO_4^{5-}$  tetrahedrons, respectively

Kubooktaedar koji nastaje povezivanjem 24 tetraedra  $TO_4$  ( $TO_4 = [SO_4]^{4-}$  ili  $[AlO_4]^{5-}$ ), poznat je pod imenom sodalitska jedinica (Breck 1975). Sodalitske jedinice se mogu povezivati na različite

načine i njihovim ponavljanjem u prostoru dobijaju se pravilne trodimenzionalne strukture.

Pored porozne strukture, jonoizmenjivačkih osobina i velikog broja aktivnih centara, zeolite odlikuje i velika stabilnost koja omogućava učestvovanje u reakcijama na visokim temperaturama. Zatim, zeoliti poseduju definisane otvore pora molekulskih dimenzija što omogućava selektivnost u odnosu na reaktante i proizvode reakcije. Na zeolitima se mogu vršiti i naknadne modifikacije koje se ogledaju u promeni odnosa Si/Al, a time se utiče na broj i jačinu aktivnih centara, kao i na stabilnost zeolita. Sve ove navedene osobine čine zeolite izuzetno pogodnim katalizatorima.

U ovom radu ispitivano je katalitičko dejstvo zeolita A izmenjenog aminskim kompleksom bakra na razlaganje vodonik-peroksida kao novog katalizatora za datu reakciju.

Zeolit A pripada LTA tipu zeolita koji nastaje spajanjem sodalitskih jedinica preko dvostrukog četvoročlanog prstena. U tako formiranoj strukturi postoje dva tipa kaveza: veliki ili  $\alpha$  kavez i mali sodalitski ili  $\beta$  kavez. Veliki ili  $\alpha$  kavez u ovoj strukturi nastao je spajanjem osam sodalitskih jedinica preko dvostrukih četvoročlanih prstenova. Tako formirani kavez je poliedar čiji otvor čini osmočlani prsten koji ima prečnik 4.2 Å (Dondur 1999).

Zeolit A se odlikuje niskim odnosom Si/Al, relativno malom stabilnošću mreže, malom stabilnošću u kiselinama, velikom stabilnošću u bazama, kao i visokom koncentracijom kiselih grupa srednje jačine.

## Metod

Ispitivanje je podeljeno u dve faze:

1. Jonska izmena zeolita
2. Praćenje razlaganja vodonik-peroksida

Kao polazni uzorak u postupku jonske izmene korišćen je Na-oblik zeolita A (sintetisan u Institutu za opštu i fizičku hemiju u Beogradu). Jonska izmena zeolita A amonijačnim kompleksom bakra izvedena je na dva načina. U prvom slučaju vršena je direktna jonska izmena zeolita A rastvorom tetraaminskog kompleksa bakra ( $A+[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ), dok je u drugom slučaju najpre izvršena jonska izmena zeolita A jonima  $Cu^{2+}$ , a potom rastvorom amonijaka ( $CuA+NH_3$ ). U procesu jonske izmene korišćen je rastvor  $CuSO_4$  koncentracije  $0.0569 \text{ mol/dm}^3$  i rastvor

amonijaka koncentracije  $0.5761 \text{ mol/dm}^3$ . Jonska izmena se u oba slučaja odvijala tokom 6 h uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici brzinom od 600 obrtaja/min. Po završetku jonske izmene zeoliti su isprani destilovanom vodom i sušeni u eksikatoru.

Procenat jonske izmene pri direktnoj jonskoj izmeni zeolita A tetraaminskim kompleksom bakra određen je spektrofotometrijski (metodom kalibracione prave), i to na osnovu razlike koncentracije tetraaminskog kompleksa bakra u rastvoru pre i nakon jonske izmene. U drugom slučaju najpre je određen procenat jonske izmene jonima bakra standardnom kompleksometrijskom metodom pomoću EDTA (Pecev i Perović 1997) i to na osnovu razlike koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona u rastvoru pre i nakon jonske izmene. Nakon toga je određen procenat izmene zeolita CuA amonijakom, i to spektrofotometrijski.

Eksperiment je izvođen na temperaturi od  $28^\circ\text{C}$  sa pet rastvora vodonik-peroksida početnih koncentracija: 0.2559, 0.3432, 0.4331, 0.5040 i  $0.6210 \text{ mol/dm}^3$ .

Izmenjeni zeolit (1.00 g) je prelivan sa  $100.00 \text{ cm}^3$  vodenog rastvora vodonik-peroksida određene koncentracije. Reakcija se odvijala uz mešanje na magnetnoj mešalici. Nakon određenih vremenskih intervala uziman je alikvot od  $1.00 \text{ cm}^3$  koji je razblaživan destilovanom vodom u normalnom sudu od  $25 \text{ cm}^3$ . Koncentracija vodonik-peroksida u dobijenom rastvoru određivana je standardnom permanganometrijskom metodom (Pecev i Perović 1997). Korišćen je  $0.00192 \text{ mol/dm}^3$  rastvor kalijum permanganata koji je standardizovan standardnim rastvorom natrijum oksalata. Razlaganje vodonik-peroksida u prisustvu izmenjenog zeolita praćeno je u toku 2 časa.

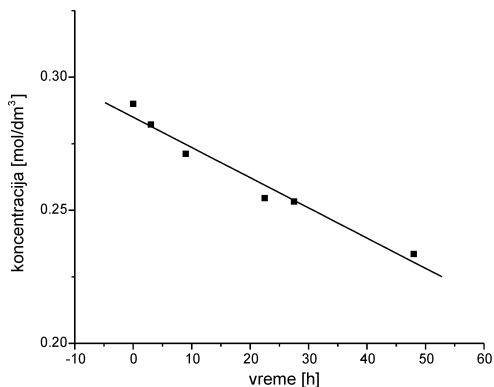
Tokom eksperimenta korišćene su sledeće hemikalije:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (p. a.)
- natrijumski oblik zeolita A (p. a.)
- 30% rastvor vodonik-peroksida
- standardni rastvor kalijum permanganata koncentracije  $0.00192 \text{ mol/dm}^3$
- natrijum oksalat (p. a.)
- granule cinka
- koncentrovana hlorovodonična kiselina
- koncentrovana sumporna kiselina
- standardni rastvor EDTA koncentracije  $0.0103 \text{ mol/dm}^3$
- koncentrovani amonijačni rastvor
- amonijum hlorid (p. a.)
- mureksid (p. a.)

## Rezultati i diskusija

Procenat jonske izmene za zeolit A+ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  je 88.06%, dok je za zeolit CuA+ $\text{NH}_3$  79.31%. Nakon jonske izmene zeolit je u oba slučaja promenio boju iz bele u plavu. U toku reakcije razlaganja vodonik-peroksida primećeno je da izmenjeni zeoliti menjaju boju iz plave u maslinasto zelenu koja vremenom prelazi u braon, da bi na kraju reakcije boja zeolita bila zelena. Pored promene boje zeolita primećeno je i izdvajanje mehurića u toku reakcije, što je dokaz da se vodonik-peroksid razlaže uz izdvajanje molekuskog kiseonika.

Vodonik-peroksid se sporo razlaže na sobnoj temperaturi. Njegovo razlaganje je praćeno u toku 48 h i za to vreme razložilo se 19.5% vodonik-peroksida (Denić 2004) (slika 2).



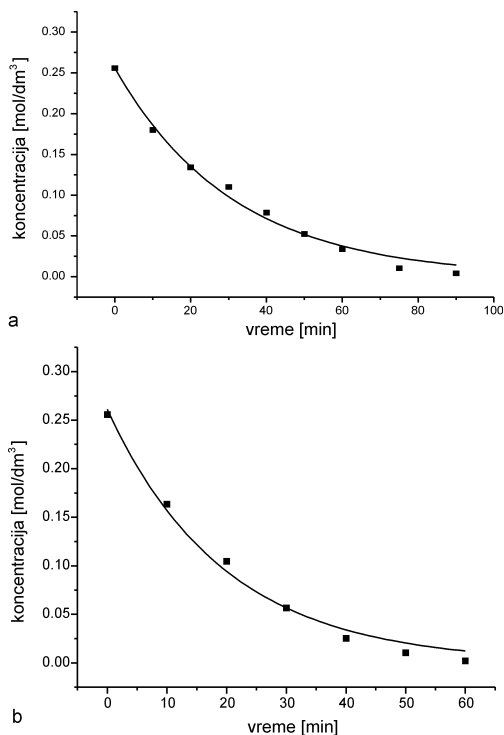
Slika 2.

Kinetička kriva razlaganja vodonik-peroksida početne koncentracije  $0.2900 \text{ mol/dm}^3$

Figure 2.

Kinetic curve of hydrogen peroxide decomposition at initial concentration  $0.2900 \text{ mol/dm}^3$

Na početku je ispitano katalitičko dejstvo oba izmenjena zeolita na reakciju razlaganja vodonik-peroksida. Na slici 3 se vidi da oba izmenjena zeolita katalizuju razlaganje vodonik-peroksida i da je zeolit A+ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  efikasniji katalizator jer se u njegovom prisustvu u vremenskom intervalu od 60 min razloži ista količinu vodonik-peroksida koja se u prisustvu zeolita CuA+ $\text{NH}_3$  razloži za 90 min. Shodno tome u nastavku je praćeno razlaganje vodonik-peroksida samo u prisustvu A+ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Rezultati su prikazani na slici 4.



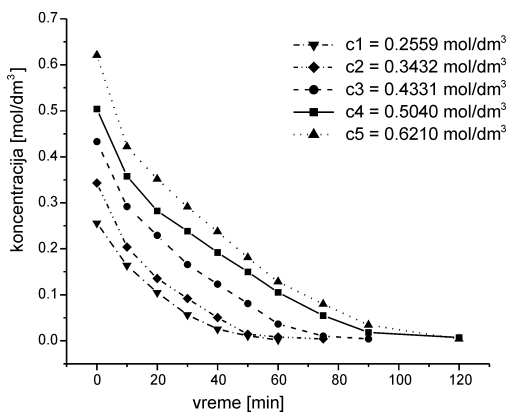
Slika 3.  
Kinetička kriva razlaganja  $\text{H}_2\text{O}_2$  u prisustvu:  
a) zeolita  $\text{CuA}+\text{NH}_3$  ( $c_0 = 0.2559 \text{ mol/dm}^3$ )  
b) zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $c_0 = 0.2559 \text{ mol/dm}^3$ )

Figure 3.  
Kinetic curve of hydrogen peroxide decomposition in the presence of:  
a) zeolite  $\text{CuA}+\text{NH}_3$  ( $c_0 = 0.2559 \text{ mol/dm}^3$ )  
b) zeolite  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $c_0 = 0.2559 \text{ mol/dm}^3$ )

Sa slike 4 se može videti da se značajna količina vodonik-peroksida razloži tokom prvog sata, što je prikazano u tabeli 1.

Tabela 1. Procenat razlaganja vodonik peroksida posle 1 sata

Početna koncentracija $\text{H}_2\text{O}_2$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	Procenat razlaganja [%]
0.2559	99.18
0.3432	97.64
0.4331	91.60
0.5040	79.15
0.6210	79.32



Slika 4.  
Kinetičke krive razlaganja  $\text{H}_2\text{O}_2$  u prisustvu zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  pri različitim početnim koncentracijama

Figure 4.  
Kinetic curves of hydrogen peroxide decomposition in the presence of zeolite  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  at different initial concentrations

U prisustvu zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  proces razlaganja vodonik-peroksida je ispitan za različite početne koncentracije reaktanata, što omogućava određivanje reda reakcije metodom početnih brzina. Iz nagiba prave:

$$-\ln v_0 = f(-\ln c)$$

određen je red reakcije, a iz odsečka konstanta brzine. Pri tom je korišćen izraz za brzinu reakcije:

$$v = -dc/dt = k \cdot m \cdot c^n$$

gde je  $v$  – brzina reakcije,  $k$  – konstanta brzine,  $m$  – masa katalizatora,  $c$  – koncentracija vodonik-peroksida i  $n$  – red reakcije. Ovaj izraz su predložili Dejvis i Tomas (Davies i Thomas 1952). Oni su kao katalizator koristili smolu, ali s obzirom na njenu sličnost sa zeolitom ista formula je i ovde primenjena.

Red reakcije određen na ovaj način je 1.2 a konstanta brzine  $k = 4.25 \cdot 10^4 (\text{mol/dm}^3)^{1-n} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Razlomljena vrednost za red reakcije je pokazatelj složenog mehanizma reakcije, što se moglo pretpostaviti iz izgleda kinetičkih krivih.

Kinetičke krive razlaganja vodonik peroksida u prisustvu zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  su približno eksponencijalne. Eksponencijalni oblik kinetičke krive karakterističan je za reakcije prvog reda, ovo

omogućava izračunavanje konstanti brzina reakcije iz nagiba prave  $-\ln c = f(t)$  uz pretpostavku da je red reakcije jednak jedinici.

Uzimajući da se radi o reakciji približno prvog reda, izračunate su konstante brzine iz nagiba pravih ( $-\ln c = f(t)$ ) i podaci su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Konstante brzina i faktori regresije za reakciju razlaganja  $\text{H}_2\text{O}_2$  na zeolitu  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

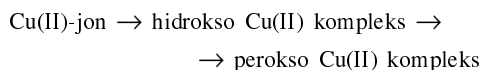
Poč. konc. [mol/dm <sup>3</sup> ]	<i>n</i>	Konstanta brzine 10 <sup>4</sup> [s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]	Faktor regresije
0.2559	1	11	0.97
0.3432	1	10	0.99
0.4331	1	8.3	0.99
0.5040	1	6.1	0.98
0.6210	1	6.0	0.96

Na osnovu brojnih vrednosti faktora regresije koji su bliski jedinici bila je opravdana pretpostavka da je reakcija razlaganja vodonik-peroksida približno prvog reda, s obzirom na složenost procesa. Takođe se može zaključiti da vrednosti za konstantu brzine zavise od početne koncentracije reaktanta i to je takođe pokazatelj složenog mehanizma reakcije. Konstanta brzine određena na ovakav način nije sasvim tačna, već predstavlja približnu vrednost, ali se uspešno može primeniti za poređenje efikasnosti nekih katalizatora.

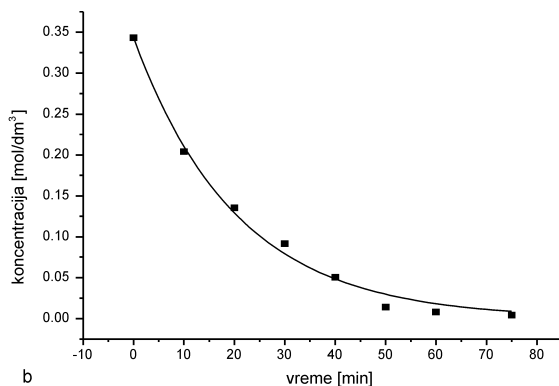
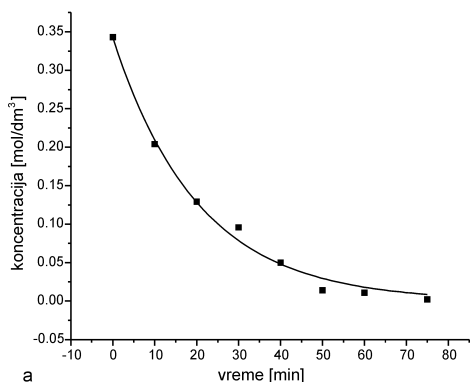
Na kraju je ispitana katalitička efikasnost zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  u odnosu na zeolit CuA čiji je procenat jonske izmene 100% (Denić 2004).

Sa slike 5a i slike 5b se može uočiti da se u vremenskom intervalu od 75 min i u prisustvu zeolita CuA, a i u prisustvu zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  razloži gotovo sav vodonik-peroksid, što ukazuje na to da ova dva zeolita imaju istu katalitičku efikasnost u reakciji razlaganja vodonik-peroksida. Gledano sa druge strane, znači da prisustvo amonijaka kao kompleksirajućeg agensa ne utiče presudno na tok i efikasnost katalize.

Priloženi rezultati su potvrda da u prisustvu jonski izmenjenog zeolita reakcija razlaganja vodonik-peroksida biva znatno ubzana, kao i da kompleksiranje jona prelaznog metala amonijakom nije suštinski promenilo kinetičke parametre procesa. Iz literature (El-Sheikh *et al.* 1988; Hayakawa i Nakamura 1974) je poznato da u toku katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida jonima bakra dolazi do obrazovanja kompleksnog jedinjenja braon boje. Pretpostavljeni mehanizam je sledeći:



Ustanovljeno je da je braon jedinjenje perokso kompleks i da predstavlja aktivnu vrstu u procesu razlaganja vodonik-peroksida. On sadrži  $\text{O}^{2-}$  radikal koji je koordinativno vezan za  $\text{Cu}^{2+}$ -jon i koji je



Slika 5. Kinetička kriva razlaganja  $\text{H}_2\text{O}_2$  u prisustvu zeolita CuA (a) i zeolita  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (b) pri početnoj koncentraciji  $c_0 = 0.3432 \text{ mol/dm}^3$

Figure 5. Kinetic curve of hydrogen peroxide decomposition in the presence of zeolite CuA (a) and zeolite  $\text{A}+[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (b) at initial concentration  $c_0 = 0.3432 \text{ mol/dm}^3$

usled koordinacije stabilizovan. Kompletna struktura ovog kompleksa nije određena. Pretpostavljeni mehanizam katalitičkog razlaganja vodonik peroksida na zeolitu CuA je verovatno sličan prethodno objašnjenom mehanizmu s obzirom da se u toku rada najpre pojavljuje braon boja koja potiče od perokso-kompleksa bakra, koji je jonski izmenjen na zeolitu A. Zeolit izmenjen tetraaminskim kompleksom bakra(II) se veoma slično ponaša, s tim da u mehanizmu verovatno postoji i sledeći stupanj:



## Zaključak

Jonska izmena zeolita A je izvršena na dva načina. Jonskom izmenom zeolita A tetraaminskim kompleksom bakra dobijen je zeolit A+[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, dok je prilikom dobijanja zeolita CuA+NH<sub>3</sub> prvo izvršena jonska izmena zeolita A jonima Cu<sup>2+</sup>, a zatim rastvorom amonijaka. Procenat jonske izmene za zeolit A+[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> iznosi 88.06%, dok je za zeolit CuA+NH<sub>3</sub> 79.31%. Na ovaj način dobijena su dva potencijalna katalizatora za reakciju razlaganja vodonik-peroksida.

Zeoliti izmenjeni aaminskim kompleksom bakra pokazali su se kao efikasni katalizatori za reakciju razlaganja vodonik-peroksida. Zeolit A+[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> je efikasniji katalizator od zeolita CuA+NH<sub>3</sub>, jer u vremenskom intervalu od 60 min razloži istu količinu vodonik-peroksida koju zeolit CuA+NH<sub>3</sub> razloži u toku 90 min.

Razlaganje vodonik-peroksida u prisustvu zeolita A+[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> praćeno je na pet različitih početnih koncentracija vodonik-peroksida i utvrđeno je da se pri svakoj početnoj koncentraciji vodonik-peroksida nakon 1 časa razloži preko 79% vodonik-peroksida. Ovo svojstvo bi se moglo iskoristiti u teorijske i praktične svrhe, ali je za to potrebno sprovesti detaljnija istraživanja.

U toku reakcije je primećena i promena boje katalizatora, što ukazuje na nastanak intermedijera i hemijske promene u sistemu, a samim tim i na složeni mehanizam reakcije razlaganja vodonik-peroksida. To je utvrđeno prilikom pokušaja da se izvede makar približna kinetička jednačina datog procesa. Priloženi rezultati su potvrda da u prisustvu jonski izmenjenog zeolita reakcija razlaganja vodonik-peroksida biva znatno ubzana, kao i da kom-

pleksiranje jona prelaznog metala amonijakom nije suštinski promenilo kinetičke parametre procesa.

**Zahvalnost.** Zahvaljujem se mr Vesni Stankov-Jovanović, asistentu PMF-a u Nišu na korisnim savetima i svestranoj pomoći pruženoj pri izradi ovog rada. Takođe želim da se zahvalim Biljani Arsić na podršci i pomoći u toku realizacije ovog rada.

## Literatura

Barrer R. M. 1978. *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. New York: Academic Press

Baxendale J. H. 1952. U *Advances in Catalysis IV* (priredili W. G. Franceburg, V. T. Komarewsky and A. K. Riedel). New York: Academic Press

Breck D. W. 1975. *Zeolite molecular sieves*. New York: John Wiley and sons

Davies C. W., Thomas G. G. 1952. *J. Chem. Soc.*, 1607

Denić M. 2004. Katalitičko razlaganje vodonik-peroksida u prisustvu zeolita A izmenjenog jonima bakra (II). *Petičke sveske*, 56: 137.

Dondur V. 1992. *Hemijska kinetika*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju

Dondur V. 1999. *Zeoliti*. *Hemijska čitanka* (priredio Živorad Čeković). Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, str. 442-455.

El-Sheikh M. Y., Ashmway F. M., Salem I. A., Zaki A. B. 1988. *Z. Phys. Chemie*, **296** (1): 126.

Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska hemija II*. Zagreb: Naučna knjiga

Glasner A. 1952. *J. Chem. Soc.*, 904

Gleston S. 1970. *Udžbenik fizičke hemije*. Beograd: Naučna knjiga

Gould E. S. 1967. *Neorganske reakcije i struktura*. Beograd: Naučna knjiga

Hayakawa K., Nakamura S. 1974. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **47**: 1162.

Jacobs P. A. 1977. *Carboniogenic Activity of Zeolites*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company

Melior. 1964. *Moderna neorganska hemija*. Beograd: Naučna knjiga

Mooi J., Seelwood P. W. 1958. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**: 786.

Njegovan V. N. 1969. *Osnovi hemije*. Beograd: Naučna knjiga

Ragsdale R. O., Vanderhoof J. C., Zipp A. P. 1998. Small Scale Kinetic Study of the Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. *J. Chem. Edu.*, **75**: 215.

The Chemical Society. 1977. *Progress of The Sixth International Congress on Catalysis*. London: Burlington House

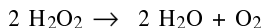
Pecev T., Perović J. 1997. *Titrimetrijske metode analize*. Niš: PMF

---

*Marija Denić*

## The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide in Presence of Zeolite A Exchanged with the Ammonia Complex of Copper (II)

Hydrogen peroxide is both an oxidative and a reductive agent and because of these characteristics it is widely used. One of the most important reactions of hydrogen peroxide is the disproportion where water and molecular oxygen, which oxidizes various organic and inorganic compounds, are made.



The disproportion of hydrogen peroxide occurs very slowly at room temperature because of the great activation energy ( $E_a > 160 \text{ kJ/mol}$ ), but adding a catalyst could accelerate it. Some of the most frequently used catalysts in the reaction of hydrogen peroxide decomposition are ions of halogens, iodates, salts of iron, salts of copper, chromates, permanganates, vanadates, complexes of transition metals, and copper-aluminum oxides. Photochemical decomposition, decomposition with ionized irradiation, with enzymes, minerals, etc. are also used.

During the last few years, zeolites, crystalline hydrous aluminosilicates of porous three-dimensional structures, have become one of the most prospective catalysts.

In this work the catalytic effect of zeolites A exchanged with the ammonia complex of copper (II) on the decomposition of hydrogen peroxide as the

new catalyst for this reaction was surveyed. The first part of the process was the ion exchange of zeolite A with the ammonia complex of copper (II). The ion exchange of zeolite A with the ammonia complex of copper (II) was done in two different ways: direct ion exchange of zeolite A with the solution of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $\text{A} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), and ion exchange of zeolite A with  $\text{Cu}^{2+}$  ions and then with the solution of ammonia ( $\text{CuA} + \text{NH}_3$ ). The percentages of ion exchange for zeolite  $\text{A} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  and zeolite  $\text{CuA} + \text{NH}_3$  are 88.06% and 79.31%, respectively. The colors of zeolites in both cases turned from white to blue after the ion exchange.

Hydrogen peroxide decomposes slowly at room temperature. The decomposition of hydrogen peroxide was observed for 48 hours. During that period 19.5% of hydrogen peroxide decomposed (Denić 2004).

First, the catalytic affect of exchanged zeolite on the decomposition of hydrogen peroxide was investigated. Both exchanged zeolites catalyze the decomposition of hydrogen peroxide, but zeolite  $\text{A} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  is more effective than  $\text{CuA} + \text{NH}_3$  because it decomposed the same quantity of hydrogen peroxide for 60 min as the later for 90 min. Therefore, we decided to observe the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of zeolite  $\text{A} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . It was decided to use five different initial concentrations of hydrogen peroxide in order to observe its decomposition in the presence of the chosen modified catalyst. It was noticed that the quantity of hydrogen peroxide decreases more than 79% during 1 hour for all initial concentrations.

In the last stage, the catalytic effects of zeolite  $\text{A} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  and  $\text{CuA}$  were compared (Denić 2004). The decompositions of hydrogen peroxide in the presence of  $\text{CuA}$  and  $\text{A} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  show a similar trend, so it can be deduced that these two zeolites have the same catalytic efficiency on the mentioned reaction.

During the reaction, a change of color was noticed, which is the sign of the appearance of the intermediate, the chemical change in the system and the complicated mechanism of the decomposition of hydrogen peroxide. This was confirmed during our attempt to find at least a round rate equation for this process. The order of the reaction calculated by the method of initial rates is 1.2 and rate constant:

$$k = 4.25 \cdot 10^4 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{1-n} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}.$$

No integer value of the order of the reaction is an indices of the complicated mechanism of the reaction, which was supposed based on the kinetic curves. The rate constant was calculated by using the inclination of the straight line  $-\ln c = f(t)$ , assuming that it is a first-order reaction. The fact that different values of rate constant were obtained using different initial concentrations of hydrogen peroxide indicates the depend-

ence of the rate constant on the initial concentrations of the reactants, and also the complicated mechanism of the reaction.

The obtained results show the accelerated decomposition of hydrogen peroxide in the presence of the ion exchanged zeolite and confirm the hypothesis that the appearance of transition metal complex intrinsically does not change the kinetic parameters of the process. 