

# Szervetlen redoxireakciók mechanizmusa vizes közegben

LENTE Gábor, FÁBIÁN István\*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010, Debrecen, Pf.: 21

## 1. Bevezetés

A Debreceni Egyetem Kémiai Intézetének Környezetkémiai Reakciómechanizmusok Kutatócsoportja már közel két évtizede foglalkozik oldatfázisú szervetlen kémiai redoxireakciók mechanizmuskutatásával. Ezen folyamatok reakciói gyakran meglehetősen egyszerűnek tűnnek, a reakciók mechanizmusa viszont általában összetett, több köztiterméket tartalmaz és a mért kinetikai görbéket gyakran nem lehet a hagyományos, kizárólag pszeudo-elsőrendű körülmények megteremtésén alapuló módszerekkel tanulmányozni és kiértékelni. A vizsgált folyamatok többnyire a tágabban értelmezett környezeti kémia számára jelentősek. Munkánk számottevő részét képezi a víztisztítással kapcsolatos különböző kémiai rendszerek, így az ózon,<sup>1-4</sup> az oxihalogének (kiemelten a klór, klór-dioxid és kloritium)<sup>5-10</sup> valamint a peroxomonoszulfát-ion<sup>11-13</sup> oldatreakcióinak vizsgálata. Ezen kívül jelentős eredményeket értünk el a kén(IV) autooxidációs mechanizmusainak tanulmányozásában,<sup>14-16</sup> amelyek a savas esők légköri keletkezésének leírásánál jelentősek. Az utóbbi években a halogéntartalmú szerves vegyületek oxidációs folyamatainak vizsgálatával bővült kutatási területünk.

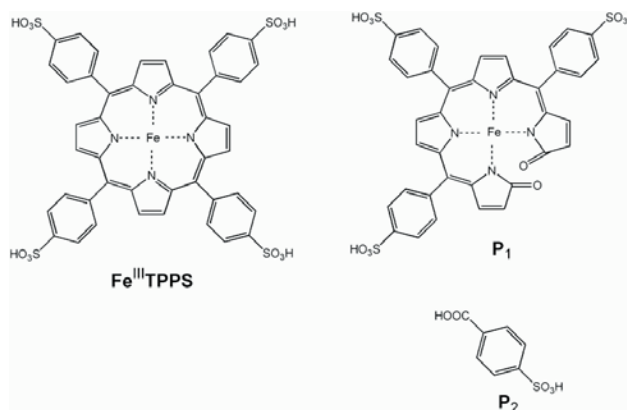
Ebben az összefoglaló cikkben a kutatócsoport által az utóbbi években elért eredmények egy részét kívánjuk bemutatni. A rendezőelv nem elsősorban a kémiai rendszerek hasonlósága lesz, hanem a kinetikai leíráshoz és kiértékeléshez használt módszerek bemutatása. Ennek véleményünk szerint igen nagy jelentősége van napjainkban, mert a tradicionális, nem egy esetben idejét múltnak is nevezhető módszerekhez való ragaszkodás, még pontosabban ezek kizárólagos használata, sokszor elhamarkodott, súlyosabb esetben pedig alapvetően téves következtetésekhez vezetett annak ellenére, hogy a veszélyforrásokra az igényes szakirodalom konkrét példákat is bemutatva egyértelműen felhívja a figyelmet.

## 2. A Fe(TPPS) vízdoldható porfirin oxidációja

A vas(III) mezo-tetra(4-szulfonátofenil) porfin – rövidített képlettel leírva Fe(TPPS) – hidrogén-peroxidot vagy peroxomonoszulfát-iont használó oxidációs eljárások gyakori, vízdoldható katalizátora. Szerkezeti képletét az 1. ábra mutatja be. Csoportunk elsősorban klór-fenolok oxidációjának elősegítésére használta.<sup>17-20</sup>

Habár a Fe(TPPS) alapvető tulajdonságait kinetikai szempontból már régebben is vizsgálták és peroxid típusú oxidálószerrel mellett katalizátorként is használták,<sup>21-25</sup> egyéb reakciók távollétében, kizárólag oxidálószerrel lezajló reakciójának közvetlen leírására a XXI. század első évtizedéig kellett várni.<sup>20</sup> Ezt már csak azért is szokatlan,

mert a többkomponensű rendszerek vizsgálatánál (ebben az esetben oxidálószer-reaktáns-katalizátor) a lehetséges részrendszerek (oxidálószer-reaktáns, oxidálószer-katalizátor, és reaktáns-katalizátor) független vizsgálata teljesen általános tudományos stratégia, amelynek szükségszerűségét kevesen kérdőjelezik meg.



1. Ábra. A Fe<sup>III</sup>TPPS és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> közötti reakció kiindulási anyagának és végtermékeinek kémiai szerkezete. A Royal Society of Chemistry engedélyével átvéve a 20-as hivatkozásból.

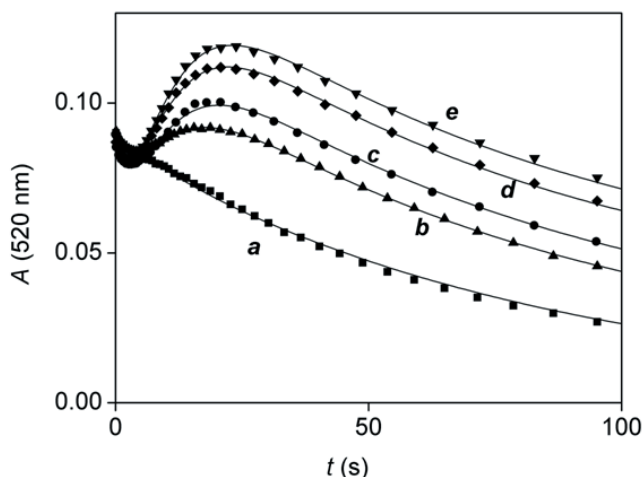
A Fe(TPPS)-t, hidrogén peroxidot és oxidálandó szerves anyagot tartalmazó rendszerekben az utóbbi két komponens általában nem reagál egymással (ezért van szükség katalizátorra) és tipikusan a Fe(TPPS) és az oxidálandó anyag között sincs kölcsönhatás. Így a porfirin és az oxidálószer között lezajló folyamatnak központi szerepe van: ebben keletkezik az aktív köztitermék, s ezen köztitermék sajátosságai, mindenek előtt bomlási reakciói szabják meg a katalízis hatékonyságát.

A Fe(TPPS) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal vagy HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>-val lezajló reakcióját követve nagy oxidálószer-felesleg és állandó pH, vagyis előreláthatóan pszeudo-elsőrendű körülmények között is összetett kinetikai görbéket detektáltunk spektrofotometriás módszerrel (2. ábra).<sup>20</sup> Ilyen görbék esetében rutinszerűen többlépéses folyamatot feltételeznek és az abszorbancia-idő adatok illesztését több exponenciális tagot tartalmazó összetett görbével kísérik meg. Ez ebben az esetben, mint látni fogjuk, nem vezet hibás következtetésre, de magának az eljárásnak van néhány ritkán hangsúlyozott, de igen súlyos buktatója.

Abszorbanciaméréssel detektált exponenciális kinetikai görbék esetében a mért jel és a koncentrációk közötti kapcsolat pontos feltárása nem feltétlenül szükséges, mert a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékében, s így az arra alapozott következtetésekben ez nem játszik szerepet. Ennek megfelelően ezzel a kérdéssel a szakcikkekben gyakran

\*F.I. Tel.: (52) 512-900/22378; fax: (52) 518-660; e-mail: ifabian@science.unideb.hu.

nem is foglalkoznak. Súlyos hiba azonban azt gondolni, hogy ez bármilyen más típusú kinetikai görbe esetében is megtehető. Minden egyéb esetben (már egy nem pseudo-elsőrendű körülmények között tanulmányozott egyszerű másodrendű reakciónál is!) külön erőfeszítéseket kell tenni a mért jel és a sebességi egyenletben szereplő koncentrációk kapcsolatának tisztázására, beleértve a köztitermékek számának és sajátosságainak elemzését is.



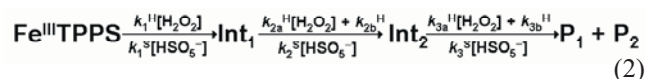
**2. Ábra.** A  $\text{Fe}^{\text{III}}$ TPPS és  $\text{H}_2\text{O}_2$  közötti reakcióban detektált kinetikai görbék.  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}] = 9,5 \mu\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 13,2 \text{ mM}$ ;  $\text{pH} = 3,68$  (a),  $3,05$  (b),  $2,76$  (c),  $2,37$  (d),  $2,16$  (e); fényúthossz:  $1,00 \text{ cm}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,10 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ). A Royal Society of Chemistry engedélyével átvéve a 20-as hivatkozásból.

Ha egy mért, pseudo-elsőrendűnek várt görbére nem illeszkedik jól az exponenciális függvény, akkor a kétexponenciális függvénnyel való sikeres illesztés még nem bizonyítja azt, hogy két egymás utáni folyamat zajlik le (gondoljunk arra, hogy egy szokásos kétexponenciális függvénynek öt szabad paramétere van). Kétexponenciális görbék által leírt folyamatok esetében detektálható köztitermékek kell lennie, és ezt külön bizonyítani kell. Például olyan hullámhossz fellelése, ahol jól azonsítható szélsőérték van a kinetikai görbén, már bizonyító erejű ilyen esetben. A 2. ábrán látható görbék többségének két szélsőértéke van, ez két detektálható köztitermék jelenlétére utal, ennek megfelelően magukat a görbéket csak háromexponenciális függvénnyel lehetett megfelelően illeszteni:

$$A = A_1 e^{-k_{\text{obs}1} t} + A_2 e^{-k_{\text{obs}2} t} + A_3 e^{-k_{\text{obs}3} t} + E \quad (1)$$

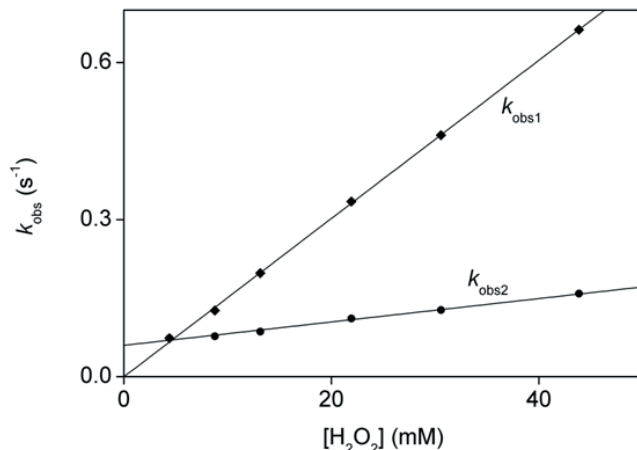
A többexponenciális illesztések másik lényeges tesztje, hogy az illesztett pseudo-elsőrendű sebességi állandók értelmezhető módon függenek-e a nagy feleslegben használt reaktáns(ok) koncentrációjától. A  $\text{Fe}(\text{TPPS}) \text{H}_2\text{O}_2$ -dal vagy  $\text{HSO}_5^-$ -val lezajló reakciójában ezek a függések egyszerű lineárisnak bizonyultak, példaként a 3. ábra  $k_{\text{obs}1}$  és  $k_{\text{obs}2}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ -függését mutatja be.

Mindezek alapján a következő sémát javasoltuk a reakció kinetikai leírására:



A profirinből keletkező  $\text{P}_1$  és  $\text{P}_2$  termékeket ESI-MS tömegspektrometriás módszerrel sikerült azonosítani, míg

a az  $\text{Int}_1$  és  $\text{Int}_2$  köztitermékek szerkezetére a kinetikai egyenletek és a sztöchiometria ismeretében tettünk javaslatot. Ha nincsen olyan hullámhossz, ahol a reakciók minimális számát a szélsőértékek számával lehetne bizonyítani, ugyanezt spektrális adatok mátrixrang-analízisével is meg lehet tenni.<sup>26-27</sup>



**3. Ábra.** A  $\text{Fe}^{\text{III}}$ TPPS és  $\text{H}_2\text{O}_2$  közötti reakcióban mért  $k_{\text{obs}1}$  és  $k_{\text{obs}2}$  pseudo-elsőrendű sebességi állandók függése az oxidálószer koncentrációjától.  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}] = 9,5 \text{ T} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,10 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ). A Royal Society of Chemistry engedélyével átvéve a 20-as hivatkozásból.

A 3. ábrán még egy érdekességre hívjuk fel a figyelmet. A legkisebb oxidálószer-koncentráció esetében  $k_{\text{obs}1}$  és  $k_{\text{obs}2}$  éppen egybeesik. Kinetikai tankönyvekben ritkán, matematikai munkákban azonban rutinszerűen leírják, hogy ilyen esetekben nem a háromexponenciális függvény a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldása, hanem a következő függvény, amelyet itt abszorbcianáltozás leírására alkalmas formában adunk meg

$$A = (A_1 + A_2 t) e^{-k_{\text{obs}1} t} + A_3 e^{-k_{\text{obs}2} t} + E \quad (3)$$

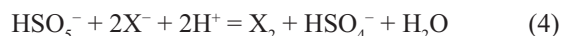
A többexponenciális függvények kinetikai használatánál erről a jelenségről soha nem szabad megfeledkezni.

### 3. A peroxomonszulfát-ion reakciói halogenidionokkal

A peroxomonoszulfát-iont ( $\text{HSO}_5^-$ ) már az előző fejezetben bemutatott oxidációs reakció egyik reaktánsaként is megemlítettük. Káliummal képzett stabil, kettős sója ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$ ) formájában hozzák kereskedelmi forgalomba Oxon márkanéven. Az Oxon szerves kémiai oxidációs alakítások gyakori reaktánsa, de az utóbbi években használata környezetbarát oxidálószerként és fertőtlenítőszerként is egyre szélesebb körűvé válik. Ezért is éreztük fontosnak néhány, korábban még felderítetlen reakciójának vizsgálatát a környezetben gyakran előforduló részecskével, így a halogenidionokkal is.<sup>11</sup>

Az itt bemutatott példa azt a kinetikai alapelvet fogja hangsúlyosan bemutatni, hogy a méréseket minél változatosabb koncentrációviszonyok mellett, illetve a lehető legszélesebb koncentrációtartományokban szükséges elvégezni. A  $\text{HSO}_5^-$  és a halogenidionok (általában  $\text{X}^-$  a továbbiakban, de természetesen a kémiai úton nem oxidálható fluoridion kizárásával) reakciójának vizsgálatokor kézenfekvő gondolat a halogenidionok nagy feleslegben

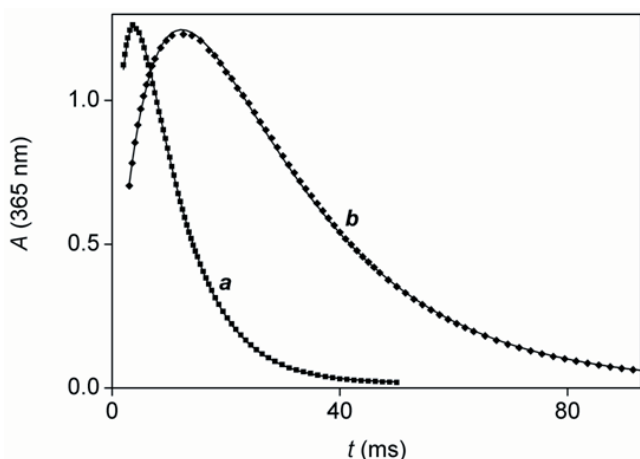
való alkalmazásával létrehozni a pszeudo-elsőrendű körülményeket. Ilyen kísérletek tanúsága szerint a reakció köztitermek keletkezése nélküli másodrendű folyamat:



$$v = k_{\text{app}}[\text{HSO}_5^-][\text{X}^-] \quad (5)$$

A  $k_{\text{app}}$  egyetlen pH-értékre vonatkozó, látszólagos sebességi állandó pH-függésének elemzésével azt is sikerült bizonyítani hogy az oxidálószer  $\text{HSO}_5^-$  formája reaktívabb, mint a kb. 9-es pH fölött keletkező  $\text{SO}_5^{2-}$  forma.<sup>11</sup>

Ha viszont az oxidálószeret használjuk feleslegben, akkor a detektált kinetikai görbék egyértelműen köztitermek keletkezésére utalnak (4. ábra).



**4. Ábra.** Kinetikai görbék a  $\text{HSO}_5^-$  és  $\text{I}^-$  reakciójában. Négyzetek és rombuszok: mért pontok (csak a teljes adatkészlet kb. 10%-át mutatja az ábra az áttekinthetőség megőrzése céljából). Vonalak: a 7-es egyenletre legjobban illeszkedő görbék.  $[\text{HSO}_5^-]_0 = 64$  mM (a), 18 mM (b);  $[\text{I}^-]_0 = 1,0$  mM; pH = 0,40; fényúthossz: 1,00 cm;  $T = 25,0$  °C; közeg: 0,40 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 11-es hivatkozásból.

Az észleléseket ebben az esetben folyamatok csatolódása magyarázza meg. Ha egyszerre van jelen halogén és halogenidion, akkor a tanulmányozott redoxireakciónál lényegesen gyorsabban trihalogenidionok keletkeznek,<sup>6,9,28-29</sup> amelyek moláris abszorpciós együtthatója igen nagy, ezért a megfelelő hullámhosszokon az abszorbancia-idő görbékét a következő folyamat határozza meg:



Nagy halogenidion-felesleg esetében azért nem észlelhető kinetikai hatás, mert a nagy és állandó halogenidion-koncentráció miatt az elemi halogén és a trihalogenidion koncentrációjának aránya állandó.

A 6-os reakció csatolódása miatt a detektált kinetikai görbe matematikai leírása oxidálószer-felesleg esetében bonyolultabb lesz. A kinetikai differenciálegyenlet ugyan megoldható analitikusan ebben az esetben is, de a megoldás már nem adható meg explicit formában, csak a következő implicit képlet használható.<sup>11</sup>

$$\frac{2 + K_6[\text{X}^-]_0}{2} \ln \frac{[\text{X}^-]}{[\text{X}^-]_0} + K_6 \frac{[\text{X}^-]_0 - [\text{X}^-]}{2 + 3K_6[\text{X}^-]}$$

$$- \frac{2 + 3K_6[\text{X}^-]_0}{6} \ln \frac{2 + 3K_6[\text{X}^-]}{2 + 3K_6[\text{X}^-]_0} = \quad (7)$$

$$= -2k_{\text{app}}[\text{HSO}_5^-]t$$

Ebben a képletben  $K_6$  a 6-os reakció egyensúlyi állandója. A jodidion esetében a 4. ábra mutatja be a kísérleti adatok legjobb illeszkedését a 7-es egyenletre. A bromidion esetében  $K_6$  értéke viszonylag kicsi, és így a 7-es egyenletet egyszerűsíteni lehet, s az így kapott képlet már alkalmas a koncentrációk időfüggésének explicit megadására.<sup>11</sup> Az explicit képlet lényegében kétexponenciális függvény mind a koncentrációkra, mind a mért abszorbanciára vonatkoztatva.

A kloridion esetében  $K_6$  értéke már annyira kicsi, hogy maga az egyensúly a szokásos koncentrációviszonyok között elhanyagolható. Azonban ebben az esetben egy másik egyensúly játszik lényeges szerepet.<sup>29</sup>



Ebben az esetben a koncentráció időfüggésének kifejezésére a 7-es egyenletnél követett eljárásához nagyon hasonló levezetés végén újra egy implicit kifejezést lehet megadni a kloridion koncentrációjának változására.<sup>11</sup>

$$(1 + [\text{H}^+][\text{Cl}^-]_0 / K_8) \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]_0} -$$

$$\frac{1 + 2[\text{H}^+][\text{Cl}^-]_0 / K_8}{2} \ln \frac{1 + 2[\text{H}^+][\text{Cl}^-] / K_8}{1 + 2[\text{H}^+][\text{Cl}^-]_0 / K_8} + \quad (9)$$

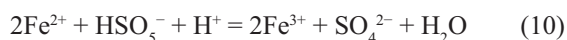
$$+ [\text{H}^+] \frac{[\text{Cl}^-]_0 - [\text{Cl}^-]}{K_8 + 2[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} = -k_{\text{app}}[\text{HSO}_5^-]t$$

A 9-es képlet alkalmasnak bizonyult a kinetikai tapasztalatok értelmezésére. Ellentétben a jodid- és bromidionnal, ahol az elemi halogén a közvetlen végterméke a folyamatnak, a kloridion esetében az oxidáció hipoklórossav képződését eredményezi. Bromid- és jodidion esetében oxidálószer-felesleg használatakor hosszabb időskálán (órák alatt) halogenátion képződése is kimutatható.<sup>11</sup>

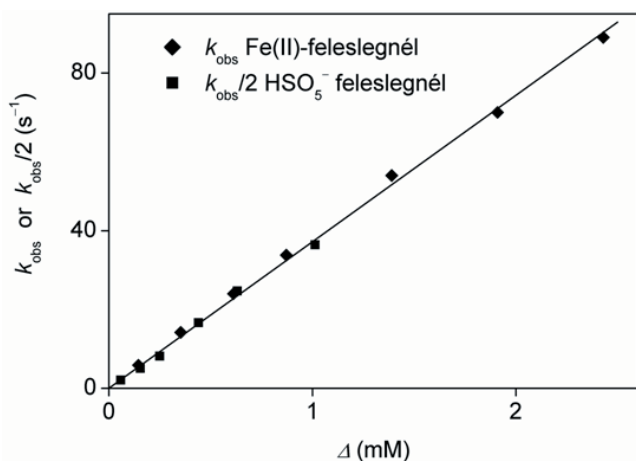
#### 4. A peroxomonoszulfát-ion reakciója vas(II)-ionnal

A  $\text{HSO}_5^-$  a vas(II)-iont meglehetősen gyors reakcióban vas(III)-ionná oxidálja vizes közegben. Egy korábbi irodalmi munka erre a reakcióra másodrendű sebességi állandót adott

meg a kinetikai tanulmányok részleteinek közlése nélkül.<sup>30</sup> Ezért saját kísérleteinkben meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a reakció valójában kétlépéses.<sup>11</sup> A sztöchiometriát igen alaposan megvizsgálva a várakozásnak megfelelő eredményeket kaptunk:



Összetett reakciók mechanizmusának elemzésekor két stratégiát is érdemes általában alkalmazni. Az első a kezdeti reakciósebességek használata, a második a görbék végső szakaszának kiértékelése exponenciális illesztéssel. Ebben az esetben a második stratégia szerint kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók koncentrációfüggését mutatja be az 5. ábra.



5. Ábra. A kinetikai görbék utolsó szakaszára illesztett pszeudo-elsőrendű sebességi állandók koncentrációfüggése a  $\text{HSO}_5^-$  és  $\text{Fe(II)}$  reakciójában.  $\text{pH} = 0,80$ ;  $T = 25,0$  °C; közeg:  $0,10$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 11-es hivatkozásból.

Ilyen esetekben nem feltétlenül szükséges egyik vagy másik reaktánst nagy feleslegben használni, mert az illesztés időskálájának helyes megválasztásával mindig elérhető, hogy a detektált görbének csak olyan részletével foglalkozunk, amelyben a feleslegben lévő reaktáns koncentrációja gyakorlatilag változatlan. Az így illesztett sebességi állandók a hagyományos pszeudo-elsőrendű kiértékeléssel analóg módon használhatók, azonban a feleslegben lévő komponens egyszerű koncentrációja helyett annak végállapotban mért koncentrációját kell behelyettesíteni, melynek értéke  $\Delta = [\text{Fe(II)}]_0 - \frac{1}{2}[\text{HSO}_5^-]_0$  vas(II)-felesleg és  $\Delta = [\text{HSO}_5^-]_0 - 2[\text{Fe(II)}]_0$  oxidálószer-felesleg esetében. Nem szabad elfelejteni azt a kinetikai tankönyvekben is időnként leírt jelenséget, hogy a pszeudo-elsőrendű sebességi állandók és a valódi másodrendű sebességi állandók között kapcsolatot teremtő képletekben a detektált részecskétől függően sztöchiometriai együtthatók jelenhetnek meg. Ezért kellett az 5. ábrán a  $\text{HSO}_5^-$ -feleslegnél mért pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat kettővel osztani. Az ábra azt mutatja, hogy a folyamat mindkét reaktására nézve elsőrendű – legalábbis nagyobb reakcióidőknél végzett mérések alapján.

Ugyanezt a következtetést tudtuk levonni a kezdeti sebességek elemzéséből is.<sup>11</sup> Ennek fényében igen váratlan volt az, hogy maguk a görbék összetettnek tűntek, kellően

nagy (kb. 20-szoros) vas(II)-felesleg használata esetén kétexponenciális görbével lehetett leírni őket. Ennek a látszólagos ellentmondásnak a feloldása abban a szintén ismert, de gyakran elfeledett kinetikai tényben található meg, hogy a kétexponenciális kinetikai görbék a sebességi állandókra nézve szimmetrikusak, vagyis semmi nem garantálja azt, hogy a gyorsabb időállandóhoz tartozó folyamat az első a reakciósorban. Ebben a konkrét esetben a 10-es folyamatban keletkező szulfátion elkerülhetetlen zavaró hatása okozta a különleges jelenségeket. A reakcióban ugyanis a  $\text{Fe(III)}$  hexakvaionja keletkezik először, de aztán a jelen lévő szulfátionnal szulfátokomplexet képez:



A 11-es reakciót korábban már mind egyensúlyi, mind kinetikai szempontból meglehetősen alaposan jellemezték.<sup>31-32</sup> A látszólagos ellentmondást a 10-es és 11-es reakciók közötti csatolás és ezek időskálájának érdekes viszonya okozta.

## 5. A ditionácion oxidációja

A kén(IV) autooxidációjának vizsgálata során a lehetséges termékek és köztermékek szisztematikus elemzésével jutottunk el a kén egyetlen stabil +5-ös oxidációs állapotát jelentő ditionácion ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ) reakcióinak tanulmányozásához.<sup>33</sup> Kimutattuk, hogy az ion redoxiszempontból a leginertebb szeretlen anyagok egyike. Oxidációjához magasabb hőmérséklet (> 60 °C) szükséges. A XX. század elejéről származó, de manapság is gyakran idézett adatokat<sup>34</sup> megcáfolva kimutattuk, hogy a kétszeresen negatív ion nem protonálódik kimutatható mértékben még 3,0 M koncentrációjú erős savban sem.<sup>33</sup> A magas hőmérsékleten végbemenő reakciók sebessége a legkülönbözőbb oxidálószerrel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) is nagyon hasonló. A reakció minden esetben nulladrendű az oxidálószerre nézve. A kísérleti tények egy rendkívül egyszerű, kétlépéses mechanizmussal értelmezhetők, amelyben az első és sebesség-meghatározó lépés a  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  diszproporciója, s az oxidálószernek ennek egyik termékével, a  $\text{S(IV)}$ -gyel lépnek gyors reakcióba:



Állandó pH-n a 12-es folyamat elsőrendű, melynek sebessége (a nagy ditionácion-felesleg miatt) gyakorlatilag állandó az oxidálószer teljes elfogyásához szükséges reakcióidő alatt. Az oxidálószerre vonatkozó nulladrendű koncentrációfüggés és az oxidálószer elnyelési sajátságainak kihasználásával ebben a folyamatban sok érdekes, első ránézésre váratlan lefutású kinetikai görbe detektálható.<sup>33</sup> Erre mutat példát a 6. ábra, ahol perjodáciont használtunk oxidálószerként, s a reakció követését több különböző hullámhosszon végeztük.

A  $c$  görbe hullámhossza (465 nm) az elemi jódra szelektív. Megmutatható, hogy ezen a hullámhosszon nagy ditionácion-felesleg mellett a kinetikai görbe három elkülöníthető szakaszból áll. Az első lineáris növekedés, a második lineáris csökkenés, a harmadik pedig azonosan nulla. Az első töréspont a  $t_{\text{br}1} = 7[\text{IO}_4^-]/(2k_2[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+])$ , a második a  $t_{\text{br}2} = 8t_{\text{br}1}/7$  időpontban jelenik meg:

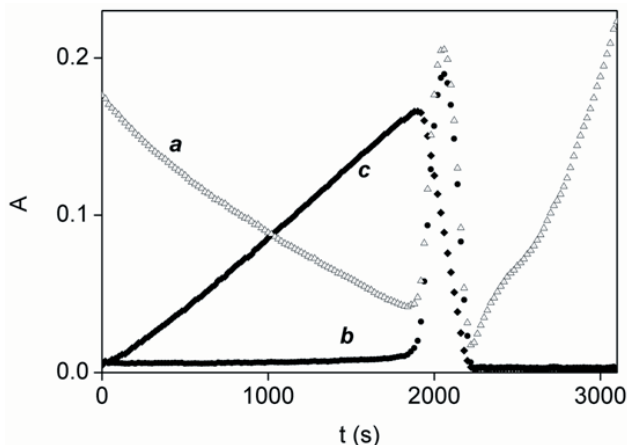
$$A_{465} = \begin{cases} \varepsilon_1 vt / 7 & \text{ha } 0 \leq t \leq t_{br1} \\ \varepsilon_1 [\text{IO}_4^-]_0 / 2 - \varepsilon_1 vt & \text{ha } t_{br1} \leq t \leq t_{br2} \\ 0 & \text{ha } t_{br2} \leq t \end{cases} \quad (14)$$

ahol  $v = k_{12}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]$

A 6. ábrán *b*-vel jelölt görbén a hullámhossz (350 nm) a  $\text{I}_3^-$ -ra szelektív. Ezen a hullámhosszon az első töréspont előtt és a második után nulla az abszorbancia míg a kettő között egy "lefelé" álló parabola írja le kinetikai görbét:

$$A_{350} = \begin{cases} 0 & \text{ha } 0 \leq t \leq t_{br1} \\ \varepsilon_{\text{I}_3^-} 2K_6 v^2 (t - t_{br1})(t_{br2} - t) & \text{ha } t_{br1} \leq t \leq t_{br2} \\ 0 & \text{ha } t_{br2} \leq t \end{cases} \quad (15)$$

A 6. ábrán *a*-val jelölt görbén a hullámhossz (275 nm) nem szelektív egyik részecskére sem: a perjodátióknak, a jódnak, a trijodidionnak és a kén(IV)nek is van elnyelése. Ezért a görbe igen összetett. Ez a rendszer a hullámhossz-megválasztás szelektivitási lehetőségeiből és a nulladrendű folyamat egyszerű matematikai leírásából fakadóan különösen alkalmas kinetikai jelenségek (pl. közttermékek megjelenése, folyamatok relatív időskálája) szemléletes bemutatására. A 2008. évi, Budapesten szervezett Nemzetközi Kémiai Diákolimpia egyik versenyfeladata ezeken a kutatási eredményeken alapult.<sup>35</sup>

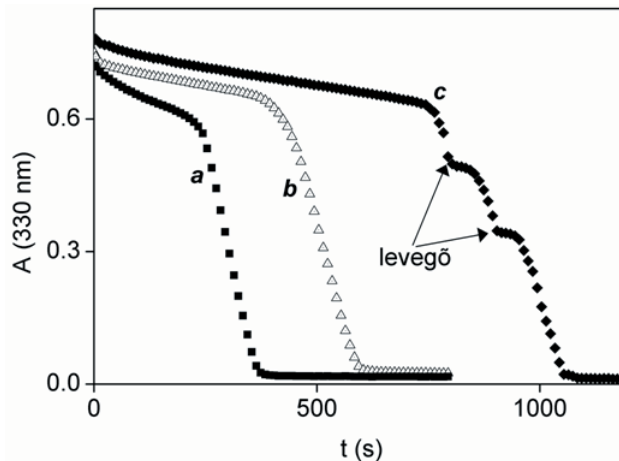


**6. Ábra.** A  $\text{IO}_4^-$  és  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  reakciójában detektált kinetikai görbék.  $[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = 0,0519 \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,728 \text{ M}$ ;  $[\text{IO}_4^-] = 0,61 \text{ mM}$ ;  $[\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ;  $\lambda = 275 \text{ nm}$  (a),  $350 \text{ nm}$  (b)  $465 \text{ nm}$  (c);  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; fényúthossz:  $0,874 \text{ cm}$ ;  $I = 0,88 \text{ M}$  ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ). Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 33-as hivatkozásból.

A ditionátiónt hasonló körülmények között  $\text{Ce(IV)}$ -gyel oxidálva újabb érdekes jelenségre bukkantunk.<sup>33</sup> Noha ebben a folyamatban közttermék nem mutatható ki, a kinetikai görbék mégis határozott töréspontot mutattak (7. ábra). Az ábrán használt detektálási hullámhossz a  $\text{Ce(IV)}$ -re szelektív. Tehát a kezdeti lassú  $\text{Ce(IV)}$  fogyást a töréspontban egy nagyságrenddel gyorsabb fogyás váltotta fel. A gyors fogyást mutató szakaszban a kísérleti tapasztalatok teljes összhangban voltak a 12-13-as egyenletekben javasolt kinetikai modellel.

A jelenség magyarázata az, hogy a kísérlet oldott oxigén jelenlétében történt. Az első, lassú  $\text{Ce(IV)}$ -fogyást mutató szakaszban az  $\text{O}_2$  a sztöchiometriai oxidálószer. Ezt a 7. ábrán *c*-vel jelölt kísérlet látványosan bizonyította, mert

a gyorsan csökkenő szakaszban levegő hozzáadásával a rendszer hirtelen visszavihető volt a lassú csökkenés szakaszába. A töréspont az oxigén elfogyásának pillantában lép fel, mivel oxigénre nézve ez a reakció nulladrendű. A későbbiekben más rendszerben is gyakori megfigyelés volt a töréspont megjelenése az oldott oxigén elfogyásakor. A jelenség felhívta a figyelmet arra, hogy a kén(IV) autooxidációját a  $\text{Ce(III)}$ ion katalizálja. Ezt a jelenséget a későbbiekben függetlenül is vizsgáltuk.

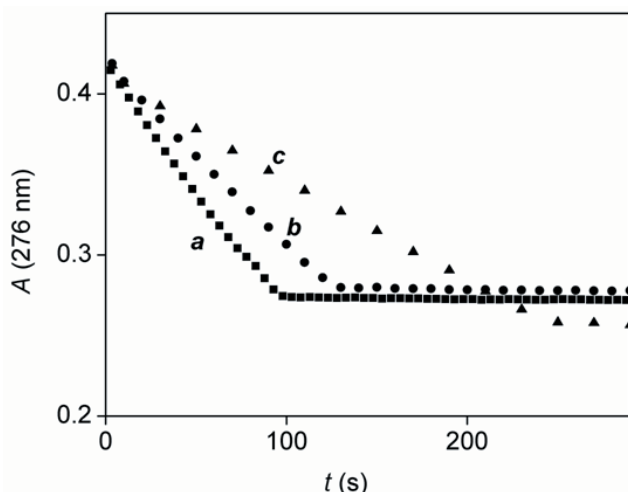


**7. Ábra** A  $\text{Ce(IV)}$  és  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  reakciójában detektált kinetikai görbék reakció közbeni levegő-hozzáadással (*c*) és nélkül (*a, b*).  $[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = 0,0646 \text{ M}$  (*a, b*),  $0,0861 \text{ M}$  (*c*);  $[\text{H}^+] = 0,312 \text{ M}$  (*a, b*),  $0,208 \text{ M}$  (*c*);  $[\text{Ce(IV)}] = 0,50 \text{ mM}$  (*a, b*),  $0,45 \text{ mM}$  (*c*);  $[\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$  (*a, c*),  $0,1 \text{ mM}$  (*b*);  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; fényúthossz:  $0,874 \text{ cm}$  (*a, b*),  $1,000 \text{ cm}$  (*c*);  $I = 0,51 \text{ M}$  (*a, c*)  $0,47 \text{ M}$  (*b*) ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ). Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 33-as hivatkozásból.

## 6. Cérium(III)-függő fotoreakció a kén(IV) autooxidációjában

Az előző rész végén említett folyamat, vagyis a kén(IV) és az oxigén  $\text{Ce(III)}$ ion által katalizált reakciójához kísérleteink szerint a fény iniciáló hatása is nélkülözhetetlen.<sup>36</sup> A folyamat tanulmányozásához egy újonnan kifejlesztett fotokémiai technikát használtunk diódasoros spektrofotométer segítségével.<sup>37-38</sup> Erről a módszerről közelmúltban összefoglaló közleményt is publikáltunk.<sup>39</sup> Az eljárás lényege, hogy a diódasoros spektrofotométerben használt intenzív fénynyaláb egyszerre hajtja és detektálja a fotokémiai reakciót. Ilyen technikával felvett kinetikai görbéket mutat be a 8. ábra. Egyúttal a folyamat fotokémiai jellegét is bizonyítjuk: a három itt látható görbét ugyanis pontosan azonos koncentrációviszonyok mellett detektáltuk, az egyetlen különbség a megvilágításban volt. Az *a* görbe esetében folyamatosan fény ment át a mintán, a *b* görbénél 5 s-os megvilágítási szakaszokat 5 s-os sötét periódusok szakították meg, a *c* görbénél a sötét időszakok hosszát 15 s-ra növeltük. A kinetikai tapasztalatok látványos eltérése egyértelmű bizonyíték arra, hogy a fénynek nagy szerepe van a reakcióban.

A használt technika előnye, hogy igen jól szabályozott körülmények között részletes, kvantitatív kinetikai méréseket tesz lehetővé. A 8. ábrán bemutatott görbék nulladrendűek, vagyis töréspontban véget érő egyenesek.

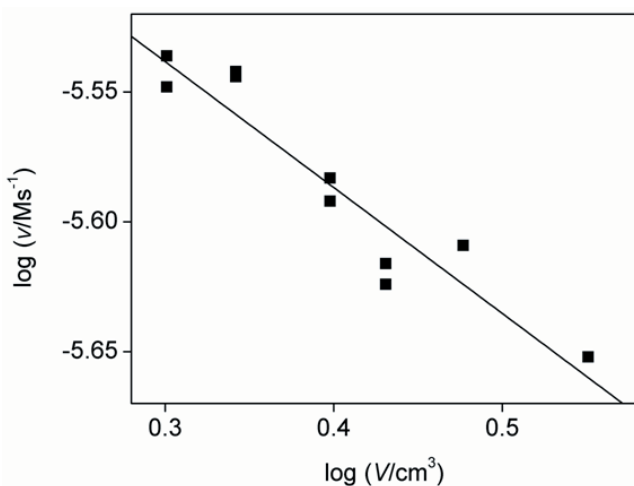


8. Ábra. Kinetikai görbék a S(IV) Ce(III) által katalizált fotokémiai autooxidációjában.  $[Ce^{3+}] = 0,50$  mM;  $[S(IV)] = 1,00$  mM;  $[O_2] = 0,19$  mM (a, b),  $0,22$  mM (c);  $[H_2SO_4] = 0,10$  M; fényúthossz:  $1,000$  cm;  $V = 3,00$  cm<sup>3</sup>;  $T = 25,0$  °C;  $t_1 = 5$  s;  $t_d = 0$  s (a),  $5$  s (b),  $15$  s (c). Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 36-os hivatkozásból.

Ebből következően a meghatározó reaktánsra, tehát  $O_2$ -re nézve a reakció nulladrendű. A módszer segítségével a a folyamat teljes sebességi egyenlet meghatározható volt a 9. és 10. ábrában bemutatott módon:

$$v = k_{16}[Ce(III)]N_V^{0.5} \quad (16)$$

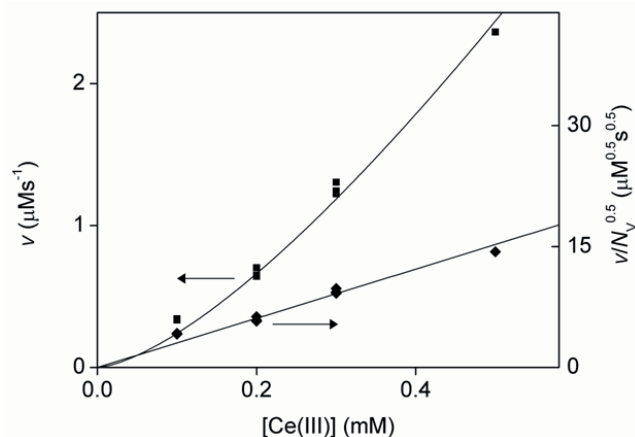
A. 16. képletben  $N_V$  az időegység alatt egységnyi térfogatban elnyelt fotonok számát jelenti. A 9. ábra az elnyelt fényintenzitástól való függés tanulmányozását mutatja be. Ennek az itt alkalmazott módszere a teljes oldattérfogat változtatása volt. Az oldaton áthaladó fényintenzitás ugyanis állandó, így a térfogat változtatásával az egységnyi térfogatra eső fényintenzitás, tehát a „fotonkoncentráció” megváltoztatható.



9. Ábra. Reakciósebesség a mintatérfogat függvényében a S(IV) Ce(III) által katalizált fotokémiai autooxidációjában.  $[Ce^{3+}] = 0,50$  mM;  $[S(IV)] = 1,00$  mM;  $[H_2SO_4] = 0,10$  M;  $T = 25,0$  °C. Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 36-os hivatkozásból.

A logaritmusos ábrázolásban bemutatott illesztett egyenes meredeksége  $-1/2$ , tehát a reakciósebesség az elnyelt fény intenzitásának négyzetgyökével arányos. A 10. ábra a

Ce(III)koncentrációtól való függést mutatja be. Az elnyelt fény intenzitása is függ a Ce(III) koncentrációjától, ezért a 10. ábra jobb oldali skáláján úgy mutattuk be az adatokat, hogy erre az elnyelésre már korrigáltuk őket. Az 1. táblázatban a reakció kinetikájának értelmezésére javasolt mechanizmus található meg.



10. Ábra. Reakciósebesség a Ce(III)koncentráció függvényében a S(IV) Ce(III)-által katalizált fotokémiai autooxidációjában.  $[S(IV)] = 1,00$  mM;  $[H_2SO_4] = 0,10$  M;  $V = 3,00$  cm<sup>3</sup>;  $T = 25,0$  °C. Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 36-os hivatkozásból.

1. Táblázat. A S(IV) Ce(III) által katalizált fotokémiai autooxidációjának értelmezésére javasolt mechanizmus. Az International Union of Pure and Applied Chemistry engedélyével átvéve a 39-es hivatkozásból.

Reakció	Típus <sup>a</sup>
$H_2O \cdot SO_2 = HSO_3^- + H^+$	E
$Ce^{3+} + H^+ + h\nu \rightarrow Ce^{4+} + 0,5 H_2$	F
$Ce^{4+} + H_2O \cdot SO_2 \rightarrow SO_3^{\cdot-} + Ce^{3+} + 2H^+$	L
$SO_3^{\cdot-} + O_2 \rightarrow SO_5^{\cdot-}$	L
$SO_5^{\cdot-} + H_2O \cdot SO_2 \rightarrow SO_4^{\cdot-} + HSO_4^- + H^+$	L
$SO_4^{\cdot-} + Ce^{3+} + H^+ \rightarrow Ce^{4+} + HSO_4^-$	L
$SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$	L

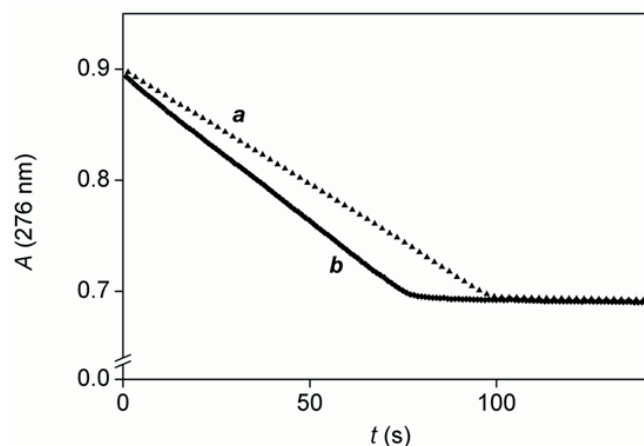
<sup>a</sup> E: gyors egyensúly F: primer fotokémiai folyamat L: termikus elemi lépés

A folyamat láncreakció, ami a négyzetgyökös fényintenzitás-függésből már önmagában is következik. A primer fotokémiai folyamat a Ce(III) elnyelése révén Ce(IV)-et generál, ami láncvivő szerepét játssza a folyamatban. A további láncvivők a  $SO_3^{\cdot-}$ , a  $SO_4^{\cdot-}$  és a  $SO_5^{\cdot-}$ ; míg a láncclezáró lépés a szulfátiongyök rekombinációja. Kísérleteink szerint az átlagos lánchossz elérheti az 1000-et, s a mechanizmusból levezett sebességi egyenlet jó egyezésben van a kísérletileg meghatározottal. A rendszer kitűnő példája annak, hogy láncmechanizmusok esetében összetett, soklépéses mechanizmus is igen egyszerű, nulladrendű kinetikai görbékhez vezethet.

## 7. Fotoreakció a kén(IV) autooxidációjában jodidion részvételével

A Ce(III)ionnal tapasztalt fotoiniciált folyamatra emlékeztető, de jóval összetettebb kinetikát tapasztalunk a kén(IV) autooxidációjában jodidion jelenlétében.<sup>40</sup> Példaként

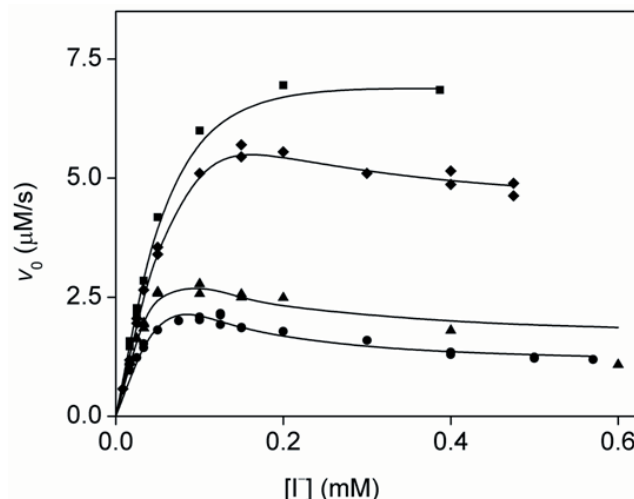
két kinetika görbét mutat be a 11. ábra. A töréspont itt is, mint a korábbi esetekben, az oxigén elfogyásának pillanatát jelöli ki. A 11. ábrán összehasonlított két kísérlet közül az egyiknél szűrőt használtunk, ez egy kloroformmal töltött 1,00 mm úthosszú kuvetta volt. Ennek elnyelése olyan, hogy itt a jodidion elnyelési hullámhosszain már nem érte fény a mintát. Az ábrán látható módon a reakció mégis lezajlik, következésképp ebben az esetben – eltérően a Ce(III)-től – a kén(IV) által elnyelt fény is iniciálja a fotoreakciót. További kvantitatív analízis azt is egyértelművé tette, hogy a jodidion is fotoaktív részecske.



**11. Ábra.** Kinetikai görbék a S(IV) I<sup>-</sup>-katalizált fotokémiai autooxidációjában. *a*: kloroformos szűrő használatával, *b*: szűrő nélkül. [I<sup>-</sup>] = 0,050 mM; [S(IV)] = 2,0 mM; [O<sub>2</sub>] = 0,20 mM; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,575 M; V = 3,00 cm<sup>3</sup>; T = 25,0 °C. Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 40-es hivatkozásból.

A folyamat kísérleti sebességi egyenlete igen összetettnek bizonyult, zárt függvényalakban való megadását nem is kíséreltük meg. A 11. ábrán bemutatott görbék részletes elemzése szerint maguk a görbék nem nulladrendűek, a reakciósebesség valamelyest csökken az idő előrehaladtával. A kezdeti reakciósebesség jodidion-koncentrációtól való függését mutatja be a 12. ábra. Ezeken alapulva összetett mechanizmust javasoltunk, amely a 2. táblázatban látható. Ez minden szempontból értelmezi a kísérleti eredményeket, a kezdeti sebesség koncentráció- és fényintenzitás-függésére igen összetett, de zárt és explicit függvényalakot ad.<sup>40</sup> A kezdeti sebességeken alapuló kiértékelés ebben az esetben azért is szerencsés, mert noha a primer kinetikai görbék nem nulladrendűek, a sebesség egyetlen kísérlet alatt alig csökken (ld. 11. ábra), és így nagy biztonsággal meghatározható.

A 2. táblázatban bemutatott mechanizmus már meglehetősen sok lépést tartalmaz. Ezért természetes dolog feltenni a kérdést, hogy a kinetikai értelmezéshez valóban szükséges-e az összes részreakció figyelembe vétele. Ennek bizonyítására irányuló modellszámításokat minden ilyen nagy méretű mechanizmus esetében indokolt lenne végezni, bár a szakirodalomban sajnálatosan kevesen követik ezt a gyakorlatot. Az itt bemutatott példában egyértelműen bizonyítható, hogy bármely részlépés elhagyása vagy értelmezhetetlen mechanizmushoz vezet (amely például az egyik reaktív köztitermék lehetetlenül nagy mértékű felhalmozódását írná le), vagy jelentősen mást jósol a kezdeti sebességek 12. ábrán bemutatott változására, mint a kísérletileg mért adatok.



**12. Ábra.** A kezdeti reakciósebesség I<sup>-</sup>-koncentrációfüggése a S(IV) I<sup>-</sup>-katalizált fotokémiai autooxidációjában. A vonalak a 2. táblázatban mutatott mechanizmusra való legjobb illeszkedést mutatják. [S(IV)] = 3,00 mM (négyzet), 2,00 mM (rombusz), 1,00 mM (háromszög), 0,70 mM (kör); [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,575 M; V = 3,00 cm<sup>3</sup>; T = 25,0 °C. Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 40-es hivatkozásból.

**2. Táblázat.** A S(IV) I<sup>-</sup>-katalizált fotokémiai autooxidációjának értelmezésére javasolt mechanizmus. Az International Union of Pure and Applied Chemistry engedélyével átvéve a 39-es hivatkozásból.

Reakció	Típus <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> = HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	E
H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> + hν → *H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub>	F
I <sup>-</sup> + hν + H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → I <sup>·</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	F
*H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> + I <sup>·</sup> + O <sub>2</sub> → I + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	S
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	L
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	L
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	L
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + I <sup>·</sup> → I + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	L
I <sup>·</sup> + H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + I <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	L
I <sup>·</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + I <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	L
I <sup>·</sup> + I <sup>-</sup> = I <sub>2</sub> <sup>-</sup>	R
I <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2I <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	L
I <sub>2</sub> <sup>-</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2I <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	L
I <sub>2</sub> <sup>-</sup> + I <sub>2</sub> <sup>-</sup> → I <sup>-</sup> + I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	L
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + I <sub>2</sub> <sup>-</sup> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + I <sub>2</sub>	L
I <sub>2</sub> + I <sup>-</sup> = I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	E
I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O·SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2I <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup>	S

<sup>a</sup> E: gyors egyensúly F: primer fotokémiai folyamat L: termikus elemi lépés S: gyors elemi reakciók sorozata R: megfordítható elemi reakció

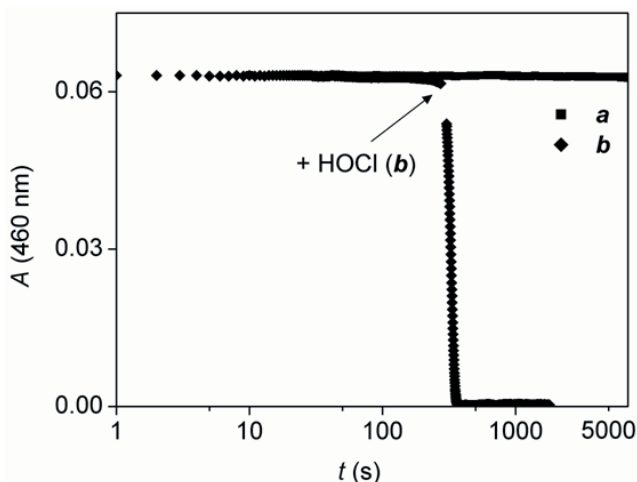
A láncmechanizmusoknál megszokott módon a sebességi állandóknak csak igen csekély hányada határozható meg az adatokból, vagyis a ténylegesen felhasznált paraméterek száma lényegesen kisebb, mint a reakciók száma.

## 8. A klorátion-jód reakció

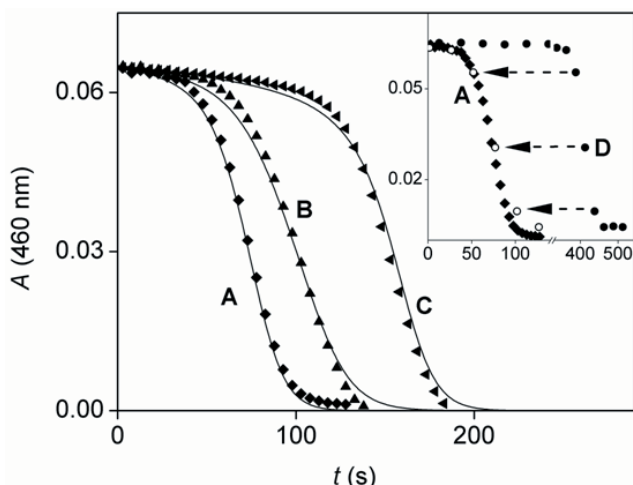
A klorátion és jód közötti autokatalitikus redoxireakcióról először Oliveira és Faria számolt be, akik kísérleteiket

diódasoros spektrofotométerben végezték, de az analízáló fény fotoreakciót iniciáló hatásának lehetőségét nem vették figyelembe.<sup>41</sup> A tapasztalatok értelmezésére igen összetett mechanizmust javasoltak. A kísérletek megismérlésekor kutatócsoportunkban pásztázó spektrofotométerben semmiféle változást nem tapasztaltunk (13. ábra), kis mennyiségű HOCl hozzáadására viszont lezajlott a reakció.<sup>42</sup>

Ezzel szemben diódasoros készülékben az irodalomban bemutatotthoz hasonló kinetikai görbéket tapasztaltunk. Ebből egyértelműen következik, hogy a reakciót a fotométer analízáló fénye váltja ki, s ezt a korábban javasolt mechanizmus,<sup>41</sup> amelyben egy kulcsfontosságú sebességi állandó értéke amúgy is ellentmondott a közvetlen kísérleti adatoknak, nem értelmezi.



13. Ábra. A  $\text{ClO}_3^-$  és  $\text{I}_2$  reakciójában pásztázó spektrofotométer használatával felvett kinetikai görbék reakció közbeni HOCl-hozzáadással (9  $\mu\text{M}$ , b) és nélküle (a).  $[\text{ClO}_3^-] = 25,1 \text{ mM}$ ;  $[\text{I}_2] = 88 \mu\text{M}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,948 \text{ M}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Az American Chemical Society engedélyével átvéve a 42-es hivatkozásból.



14. Ábra. A  $\text{ClO}_3^-$  és  $\text{I}_2$  fotokémiai reakciójában mért (pontok) és illesztett (vonalak) kinetikai görbék. Betétábra: különböző lámpákkal végzett kísérletek összevetése.  $[\text{I}_2] = 88 \mu\text{M}$ ;  $[\text{ClO}_3^-] = 25,1 \text{ mM}$  (A, C, D), 16,7 mM (B),  $[\text{H}^+] = 0,948 \text{ M}$  (A, B, D), 0,356 M (C); folyamatos megvilágítás (A, B, C), folyamatos megvilágítás deutériumlámpa nélkül (D),  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Az International Union of Pure and Applied Chemistry engedélyével átvéve a 39-es hivatkozásból.

Más módszerekkel is igazoltuk a fény szerepét a reakcióban. A 14. ábra D kísérletében csak a látható fényt kibocsátó halogénlámpát kapcsoltuk be. Ennek hatására az indukciós periódus hossza mintegy ötszörösére növekedett, a görbe lefutása viszont alapján véve változatlan maradt. Ebből két fontos következtetést is le lehet vonni. Egyrészt a reakciót az elemi jód fényelnyelése iniciálja, hiszen a halogénlámpa fényét semelyik másik részecske nem nyeli el. Másrészt a fény szerepe csupán az autokatalitikus részecske csekély mennyiségének kezdeti előállítására korlátozódik. Mindezek alapján nem elemi lépésekből álló vázmechanizmust javasoltunk a kísérleti tapasztalatok értelmezésére, amely a 3. táblázatban látható. A 14. ábrán folytonos vonallal megrajzolt görbék segítségével lehet megítélni, hogy a javasolt mechanizmus jó értelmezését adja a kísérleti adatoknak.

3. Táblázat. A  $\text{ClO}_3^-$  és  $\text{I}_2$  közötti fotokémiai reakció értelmezésére javasolt mechanizmus. Az International Union of Pure and Applied Chemistry engedélyével átvéve a 39-es hivatkozásból.

Reakció	Típus <sup>a</sup>
$\text{I}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{IO}_3 + \text{H}_2\text{OI}^+ + \text{Cl}^-$	F
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	E
$\text{H}_2\text{OI}^+ + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{HOCl} + \text{H}^+$	S*
$\text{H}_2\text{OI}^+ + 2\text{HOCl} \rightarrow \text{IO}_3 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$	S*
$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{OI}^+ + 2\text{Cl}^-$	S*

<sup>a</sup> E: gyors egyensúly F: primer fotokémiai folyamat S\*: elemi reakciók sorozata, amelyben az első a sebességmeghatározó

Itt már nem volt lehetőség a mechanizmusból levezetett, explicit kinetikai görbék vagy sebességek használatára. A kiértékelést így a 3. táblázatban bemutatott mechanizmushoz rendelhető differenciálegyenlet-rendszer numerikus integrálásával végeztük el. Ez ma lényegében minden kinetikus számára elérhető, de jelentős szaktudást igénylő módszer, amelynek veszélyeit példázza, hogy a reakcióról szóló első cikk<sup>41</sup> hibás, a fotokémiai jelleget fel sem ismerő mechanizmusjavaslatával is jó illeszkedést értek el pusztán a figyelembe vett reakciólépések számának növelésével.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak a K68668 és K77936 nyilvántartási számú pályázatokban nyújtott anyagi segítségért. A cikk elkészültét segítette a Nemzeti Fejlesztési Ügynökség által kiírt Társadalmi Megújulás Operatív Program CHEMIKUT projektje (TÁMOP-4.2.2-08/1-2008-0012), a TEVA Magyarország Zrt. és a Debreceni Egyetem TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 projektje, amely az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

### Hivatkozások

1. Nemes, A.; Fábián, I.; van Eldik, R. *J. Phys. Chem A* **2000**, *104*, 7995-8000.
2. Nemes, A.; Fábián, I.; Gordon, G. *Ozone Sci. Eng.* **2000**, *22*, 287-304.

3. Nemes, A.; Fábrián, I. *Magy. Kém. Foly.* **2001**, *107*, 299-312.
4. Fábrián, I. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1559-1570.
5. Fábrián, I.; Szűcs, D.; Gordon, G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8045-8049.
6. Tóth, Zs.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4608-4614.
7. Csordás, V.; Bubnis, B.; Fábrián, I.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1833-1836.
8. Fábrián, I. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216/217*, 449-472.
9. Tóth, Zs.; Fábrián, I.; Bakac, A. *Inorg. React. Mech.* **2001**, *3*, 147-152.
10. Tóth, Zs.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4019-4025.
11. Lente, G.; Kalmár, J.; Baranyai, Zs.; Kun, A.; Kék, I.; Bajusz, D.; Takács, M.; Veres, L.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1763-1773.
12. Bellér, G.; Lente, G.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3968-3970.
13. Bellér, G.; Bárti, G.; Lente, G.; Fábrián, I. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 2586-2597.
14. Brandt, C.; Fábrián, I.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 687-701.
15. Lente, G.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4204-4209.
16. Lente, G.; Fábrián, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 778-784.
17. Lente, G.; Espenson, J. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 449-455.
18. Lente, G.; Espenson, J. H. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 847-852.
19. Lente, G.; Espenson, J. H. *Green Chem.* **2005**, *7*, 28-34.
20. Lente, G.; Fábrián, I. *Dalton Trans.* **2007**, 4268-4275.
21. El-Awady, A. A.; Wilkins, P. C.; Wilkins, R. G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2053-2057.
22. Traylor, T. G.; Xu, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6201-6202.
23. Labat, G.; Séris, J. L.; Meunier, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1471-1473.
24. Lepentsiotis, V.; van Eldik, R.; Prinsloo, F. F.; Pienaar, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2759-2767.
25. Nam, W.; Lim, M. H.; Lee, H. J.; Kim, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6641-6647.
26. Peintler, G.; Nagypál, I.; Jancsó, A.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8013-8020.
27. Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3899-3904.
28. Lengyel, I.; Epstein, I.; Kustin, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5880-5882.
29. Lengyel, I.; Li, J.; Kustin, K.; Epstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3708-3719.
30. Gilbert, B. C.; Stell, J. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1281-1288.
31. Lente, G.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1306-1314.
32. Kormányos, B.; Peintler, G.; Nagy, A.; Nagypál, I. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40*, 114-124.
33. Lente, G.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4019-4025.
34. Jellinek, K. *Z. Phys. Chem.* **1911**, *76*, 257-354.
35. <http://www.icho.hu/> (utolsó elérés: 2011. január 24.)
36. Kerezsi, I.; Lente, G.; Fábrián, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4785-4793.
37. Lente, G.; Espenson, J. H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *163*, 249-258.
38. Kerezsi, I.; Lente, G.; Fábrián, I. *Dalton Trans.* **2006**, 955-960.
39. Fábrián, I.; Lente, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1957-1973.
40. Kerezsi, I.; Lente, G.; Fábrián, I. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4230-4238.
41. Oliveira, A. P.; Faria, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18022-18023.
42. Galajda, M.; Lente, G.; Fábrián, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7738-7739.

## Mechanisms of Inorganic Reactions in Aqueous Solution

This paper describes some of the recent results obtained by the Environmental Chemical Reaction Mechanisms Research Group (Institute of Chemistry, University of Debrecen) on a variety of redox reactions of environmental relevance. The main objective is to provide a survey of experimental and evaluation techniques in these studies. It is argued that the exclusive use of the traditional kinetic approach, i.e. the use of pseudo first-order conditions may lead to biased or completely erroneous conclusions. Ample evidence is served that even complex kinetic systems can be explored on the basis of carefully designed experiments and by using advanced evaluation methods.

The somewhat complex kinetic traces in the reactions of Fe(TPPS) – a well-known catalyst of advanced oxidation procedures – with  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{HSO}_5^-$  (Fig. 2) were interpreted in terms of the formation of two reactive intermediates. These results are crucial in the interpretation of the catalytic cycles in the corresponding oxidation reactions. Unexpected kinetic observations in various reactions of oxone ( $\text{HSO}_5^-$ ) are consistent with relatively simple kinetic models. However, fast equilibria coupled to the studied redox reactions often complicate kinetic traces especially if major absorbing species are involved in them.

Reactions of the dithionate ion ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ) with a large variety of oxidizing agents shared the common feature of being zeroth-order with respect to the oxidant and were understood in terms of a unified mechanism, in which the acid disproportionation of dithionate ion is followed by fast oxidation of the sulfur(IV) species formed. Based on the recognized zeroth-order character of the processes,

a number of kinetic curves with highly counterintuitive shapes could be designed, which involve straight lines, parabolas and any combination of these. In the Ce(IV) system, dissolved oxygen was confirmed as a stoichiometric oxidant in the first part of the reaction, which gave rise to a characteristic break point in the observed kinetic traces indicating the time at which all oxygen was completely used up. The oxygen-related break-point phenomenon was also confirmed in a number of different systems by later research.

The photoinduced redox reactions in the Ce(IV) – S(IV) –  $\text{O}_2$  and  $\Gamma^-$  – S(IV) –  $\text{O}_2$  systems have been interpreted in terms of separate chain reactions with a few common steps, in which the role of light is to initiate but not to maintain the chains. Conditions were suitable for fully understanding the mechanism based on reaction rates alone, which was a complicated function of reactant concentrations in the case of the iodide ion catalyzed reaction. In the cerium ion catalyzed system, the rates only depend on cerium concentration and light intensity, giving a rare example where a reaction is zeroth-order with respect to all of its reactants.

The  $\text{ClO}_3^-$  –  $\text{I}_2$  system featured an unexpected induction period in the kinetic curves and required comprehensive data analysis. It was shown that an earlier mechanistic proposal was completely wrong for this reaction as it failed to consider the possibility of photochemical reactions caused by the analyzing light beam of the spectrophotometer used. These studies also demonstrate that diode array spectrophotometers can be used as photoreactors in photosensitive systems.