



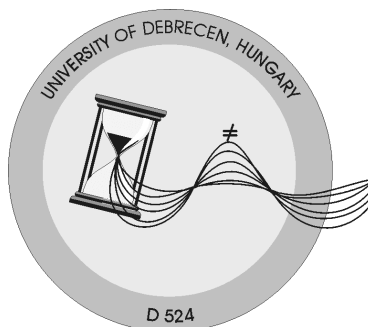
A klór(III) reakciója brómmal és hipobrómossavval: kinetika és mechanizmus

doktori (Ph.D.) értekezés

Tóth Zsuzsanna

Témavezető: Dr. Fábián István

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2003.



A klór(III) reakciója brómmal és hipobrómossavval: kinetika és mechanizmus

doktori (Ph.D.) értekezés

Tóth Zsuzsanna

Témavezető: Dr. Fábián István

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2003.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémiai Doktori Iskola koordinációs kémiai programja keretében készítettem 1999–2003 között és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem TTK doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2003. március 7.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy *Tóth Zsuzsanna* doktorjelölt 1999 – 2003 között a fent megnevezett Doktori Iskola koordinációs kémiai programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2003. március 7.

a témavezető aláírása

A kutatás: látni, amit mindenki látott
és arra gondolni, amit még senki
sem gondolt.

Szent-Györgyi Albert

Köszönetnyilvánítás

A munkámhoz szükséges feltételek biztosításáért köszönetet mondok Dr. Sóvágó Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak. Köszönöm Dr. Fábián István egyetemi docens alapos, kritikus témavezetését, szakmai tanácsait és nem csupán a szakmára korlátozódó iránymutatásait.

Köszönöm a D524-es labor valamennyi munkatársának, Dórának, Elizabethnek, Gábornak, Ildikónak, Juditnak, Kati néninek, Levinek, Mónikának, a két Vikornak, Tibornak, Timinek, Totyának, Török Janinak, Zitának, a két Zsoltnak és Zsuzsinak a laborra jellemző vidám, baráti hangulatot, és hogy társaim voltak az elmúlt években. Köszönöm Dr. Nemes Attila, Dr. Lente Gábor és Csordás Viktor segítségét, hasznos szakmai tanácsait. Köszönettel tartozom a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának, aki a doktori ösztöndíj ideje alatt bármilyen módon segítette boldogulásoamat. Külön köszönöm Erzsike néni és az iroda többi dolgozójának segítségét.

Köszönöm Dr. Gilbert Gordonnak a Miami University-n és Dr. Andreja Bakacnak az Iowa State University-n végzett munkám feltételeinek biztosítását. Külön köszönettel tartozom Tóth Krisztának és Dave-nek barátságukért és támogatásukért.

Köszönöm szüleim, családom, barátaim éveken át nyújtott segítő támogatását és biztatását.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1 A klorition – bróm reakció kinetikája és mechanizmusa	6
2.2 A klorition – hipobrómosav reakció vizsgálata	8
2.3 Br_2^- és Cl_2^- reakciója ClO_2 -dal	9
2.4 A bróm hidrolízise	10
2.5 A tribromidion képződésének egyensúlyi állandója	11
2.6 A hipobrómosav előállítása	12
3. Célkitűzések	13
4. Kísérleti rész	15
4.1 Vegyszerek és oldatok	15
4.2 Műszerek és számítógépes programok	17
4.3 A <i>stopped-flow</i> technika	19
4.4 Villanófény-fotolízis technika	21
4.5 A kinetikai modellezés	22
5. Kísérleti eredmények	25
5.1 Moláris abszorbanciák és egyensúlyi állandók meghatározása	25
5.1.1 A reaktánsok moláris abszorbanciái	25
5.1.2 A bróm hidrolízis állandója	26
5.1.3 A tribromidion képződési egyensúlyának vizsgálata	26
5.2 Bróm reakciója kloritionnal	28
5.2.1 Előkísérletek	28
5.2.2 Rendűségek és a reakciósebesség pH-függésének vizsgálata	31
5.2.3 Bromidion hatása a reakciósebességre	35
5.2.4 Klór-dioxid hatása a reakciósebességre	37

5.2.5 A BrClO_2 köztitermék detektálása	39
5.3 Dibróm-gyökanion reakciója oxiklór-vegyületekkel	40
5.3.1 Dibróm-gyökanion reakciója klór-dioxiddal	40
5.3.2 Dibróm-gyökanion reakciója kloritonnal	43
5.3.3 Diklór-gyökanion reakciója klór-dioxiddal	44
5.4 Hipobrómosav reakciója klór(III)-mal	45
5.4.1 Rendüségek vizsgálata	46
5.4.2 Bromidion hatása a reakciósebességre	47
5.4.3 A javasolt mechanizmus	48
6. Az eredmények értelmezése	53
6.1 A hipobrómosav – klór(III) reakció kinetikai modellje	53
6.1.1 A BrClO_2 részecske képződésének feltételezett mechanizmusa	53
6.1.2 A kinetikai modell	54
6.2 Következtetések a dibróm-gyökanion – klór-dioxid reakcióra	57
6.3 A bróm – klorit ion reakció kinetikai modellje	58
7. Összefoglalás	67
8. Summary	69
8.1 Introduction and objections	69
8.2 Experimental methods	70
8.3 Results	72
8.3.1 Equilibrium constant for the tribromide ion formation	72
8.3.2 Equilibrium constant for the bromine hydrolysis	72
8.3.3 The reaction of bromine with chlorite ion	72
8.3.4 The reaction of dibromine radical anion with chlorine dioxide	74
8.3.5 The reaction of hypobromous acid with chlorine(III)	74
8.4 Conclusions	75
9. Irodalomjegyzék	77

1. Bevezetés

Kémiai tulajdonságaiknak – például redoxi sajátságaiknak, nagy reakciókézségüknek – köszönhetően a halogén- és oxihalogén-vegyületek gyakorlati jelentősége nagy, elterjedten alkalmazzák őket ipari oxidációs eljárásokban, fehéritésre, fertőtlenítésre, ivó- és szennyvíztisztításra, emellett meghatározó szerepük van a különböző légkörkémiail folyamatokban is. Ugyanezen vegyületek kémiai sajátságai elméleti szempontból is érdekesek, reakcióik számos egzotikus kinetikai viselkedést mutató rendszer alapjául szolgálnak. Általában a kérdéses reakciók összetettek, bonyolult mechanizmus szerint játszódnak le, amiben reaktív köztitermékek képződésének meghatározó szerepe van.

Az emberiség számára évszázadok óta problémát jelentenek a vízben jelen lévő patogén mikroorganizmusok okozta járványok. A klór és vegyületeinek ivóvíztisztításban való alkalmazásának központi szerepe van ezen járványok megakadályozásában. Európában és Észak-Amerikában az 1900-as évek elején kezdték el fertőtleníteni az ivóvizet, megelőzve ezzel a tífusz és a kolera járványokat. Számos gazdaságilag elmaradott országban az ivóvíztisztítás napjainkban sem megoldott, kb. 1.5 milliárd ember ma is kezeletlen vizet fogyaszt.

Alapvető fontosságú az ivóvízbázisok védelme az emberi és állati eredetű patogén baktériumokat, vírusokat és különböző kémiai anyagokat tartalmazó szennyeződésektől. A megelőzés a költségeket tekintve is jobb megoldást jelent, mint a szennyezett víz tisztítása. Azonban az egyre jelentősebbé váló antropogén eredetű környezetterhelés a szenny- és ivóvízkezelési eljárások folyamatos fejlesztését teszi szükségessé. E technológiák számos lépése (koaguláció, üleptetés, szűrés) után az utolsó, kiemelkedő szerepű művelet a fertőtlenítés.

Fertőtlenítőszerként különböző vegyszereket használnak, mint például szabad klórt (hipoklórossav és hipoklorit), klóramint, klór-dioxidot, ózont. Valamennyi alkalmazásának vannak előnyei és hátrányai a költség, a hatékonyság, a stabilitás, az alkalmazás egyszerűsége, a képződő melléktermékek természete tekintetében. A

klór az egyik legelterjedtebben alkalmazott fertőtlenítőszer, a fejlődő országokban gyakran ez az egyetlen megfizethető módja az ivóvizek fertőtlenítésének.

Valamennyi fertőtlenítőszer alkalmazása során lejátszódnak mellékreakciók, képződnek melléktermékek. A klór reakcióiban keletkezett melléktermékeket, a klórozott aromás-vegyületeket intenzíven vizsgálták, azokat egészségre ártalmasnak, rákkeltő hatásúnak találták. Ezért klór helyett egyre elterjedtebben alkalmazzák a klór-dioxidot. Ennek előnye a klórral szemben nem csak az, hogy így csökkenthető a halogénezett szénhidrogének mennyisége, hanem az is, hogy mivel vízben sokkal jobban oldódik, illetve biológiailag is hatékonyabb, jóval kisebb mennyiség elegendő belőle. A klór-dioxid előállítása a felhasználás helyszínén történik kloriton-oldathoz történő sav, vagy klór-oldat adagolással. Ez utóbbi reakciót olyan körülmények között valósítják meg, hogy a fő reakciót a hipoklórossav – kloriton reakció legyen, melyben klór-dioxid és kloridion képződik.¹⁻⁴

Nagy bromidion-tartalmú vizek kezelésénél mind a klór, mind a klór hidrolízise során képződő hipoklórossav gyorsan reagál a vizekben jelen lévő bromidionnal, a keletkezett BrCl pedig hipobrómossavvá hidrolizál.⁵ Egy hipobrómossavat és hipoklórossavat tartalmazó elegyben kloriton, bromátion és klorátion is képződhet, illetve a kloriton reagálhat a hipobrómossavval⁶ és a hipoklórossavval.⁷⁻¹³ A bromátion erősen rákkeltő hatású. Megengedett maximális mennyisége az ivóvizekben 0.01 mg/l. A természetes vizek bromidion tartalma 0.01-3 mg/l, ezért nagyon fontos a bromidion bromátionná történő oxidációjának elkerülése. Ahhoz, hogy a bromátion mennyiségét szabályozni tudjuk, ismernünk kell a különböző klór- és brómrészecskéket együttesen tartalmazó oldatokban lejátszódó folyamatokat.¹⁴

A halogének és oxihalogének reakcióinak nagy jelentőségük van a légköri kémiában is, hiszen többek között ezen reakciók felelősek az Antarktisz és az Északi-sark fölötti ózonréteg elvékonyodásáért. Ezen, részben vizes fázisban lejátszódó folyamatok mechanizmusát az utóbbi években intenzíven vizsgálták és megállapították, hogy az ózonréteg sérülését főleg a klór és a bróm okozza, melynek mennyisége jelentősen megnőtt a különféle teljesen halogénezett szénhidrogének, a klór-fluor-szénhidrogének (CFC), vagy más néven freonok – például az aeroszolos spray-k hajtóanyagaként, hűtőfolyadékként, oldószerként és műanyag-habosítóként használt CFCl₃ és CF₂Cl₂ – nagy mennyiségű légkörbe jutása miatt. Ezen vegyületek feljutnak a sztratoszférába, ott a napfény hatására felhasadnak, klór, illetve bróm atomok képződnek, majd ezekből többlépéses reakcióban ClO és BrO részecske, azokból pedig hipoklórossav és hipobrómossav keletkezik. Szintén képződik a HOCl és a HOBr a klór- és bróm-gyökök rekombinációja során termelődő klór és bróm hidrolízisével. A HOCl és a HOBr jelentősége abban áll, hogy ezek a klór és a bróm ún. tároló részecskéi az atmoszférában, melyek az ózonnal nem reagálnak, de egyéb szabad gyökök, illetve a napfény hatására bomlanak, ezzel az ózon bomlási ciklusában újra részt vevő klór- és bróm-gyököket termelnek. A légköri kémia sokat kutatott terület, de a sztratoszférában, az ózon bomlási ciklusában lejátszódó folyamatok mechanizmusa pontosan nem ismert, az további vizsgá-

latokat igényel. Az ózoncsökkenés okai és esetleges klimatikus, biológiai hatásai századunk elejének legfontosabb környezeti kérdéseivé váltak.¹⁵

Az oxihalogének elengedhetetlen összetevői a kémiai oszcillátoroknak. Az első felfedezett és azóta is talán a legtöbbet vizsgált oszcillációs reakció a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció, melynek egyik fő komponense a bromátion. A klasszikus BZ-reakcióban egy szerves vegyület fémion által katalizált bromozódása és oxidációja történik savas közegben. A szerves vegyület jellegétől függően a BZ-reakciókat három csoportba sorolhatjuk, (1) bróm-hidrolízis-kontrollált (BHC), (2) nem-bromidion-kontrollált és (3) nem-katalizált-bromát oszcillátorok. A BHC oszcillátorokban meghatározó szerepe van a bróm hidrolitikus egyensúlyának, ugyanis a BHC oszcillátorok fő jellemzői (a) az adott körülmények között könnyen bromozható szerves vegyület és a fémion által könnyen oxidálható bromozott szerves vegyület hiánya, (b) nem a szerves vegyület oxidációja, hanem a bróm hidrolízise által kontrollált bromidion koncentráció és (c) a klasszikus BZ-reakciókra jellemző indukciós periódus hiánya.¹⁶

Az első tervezett oszcillátor – ami Epstein és Kustin nevéhez fűződik – a jodát - arzenit - klorit rendszer volt, majd kb. 20 további klorit-tartalmú oszcillátort terveztek. A klorit-alapú oszcillátorok közül a legegyszerűbb a klorit - jodidion rendszer, amit egyszerűsége miatt modellrendszerként használnak a nemlineáris jelenségek tanulmányozásában. A klorit a nemlineáris kémiai viselkedés egyik leggyakoribb forrása, akár oxidáló-, akár redukálószerként van jelen, szokatlan kinetikai viselkedést eredményez. Az oszcillátorok viselkedésének modellezéséhez többlépéses mechanizmusokat állítottak fel, azonban számos elemi lépés, például a kloritnak bróm-vegyületekkel való reakciói tisztázatlanok.¹⁷

A bróm- és klórvegyületek különböző oxidációs állapotú formái között lejátszódó reakciókra vonatkozóan számos irodalmi adat áll rendelkezésre, azonban a reakciók részleteire vonatkozó ismeretek hiányosak. Ezen részletek tisztázása, a reakciók mechanizmusának feltárása gyakorlati és elméleti szempontból is fontos.

2. Irodalmi áttekintés

A különböző oxidációs állapotú klór- és brómvegyületek közötti redoxireakciókat számos kutató tanulmányozta. A legnagyobb érdeklődés a klorition reakciói felé irányul, annak köszönhetően, hogy abban a klór +3-as oxidációs állapotban van, azaz az alkalmazott körülményektől függően oxidáló- és redukálószerként is viselkedhet. Erős oxidálószerekkel, mint például bromáttionnal, brómmal, hipobró-mossavval és hipoklórossavval való reakcióinak a terméke klór-dioxid vagy klorát-ion, míg erélyes redukálószerekkel reagálva kloridionná redukálódik. Ez utóbbi folyamat négy elektron átvitelével jár, ami csak több lépésben, reaktív köztitermé-keken keresztül valósulhat meg.

Savas közegben a $\text{HClO}_2 - \text{BrO}_3^-$ reakció első, egy elektronátadással járó lépé-sében ClO_2 és BrO_2 képződik. A bróm-dioxid képes tovább oxidálni a klór-dioxi-dot, illetve gyorsan reagál klórossavval is, ezen reakciókban klorátion keletkezik.¹⁸

A $\text{ClO}_2^- - \text{HOCl}$ reakció termékei a klór-dioxid és a klorátion, ezek arányát a koncentrációviszonyok és a közeg pH-ja határozza meg.⁷⁻¹³ Valamennyi, ezen reak-cióra felállított mechanizmus feltételezi egy Cl_2O_2 köztitermék képződését a sebes-ségmeghatározó lépésben. Hasonló köztitermék, a BrClO_2 képződését feltételezik a $\text{ClO}_2^- - \text{HOBr}$ és a $\text{ClO}_2^- - \text{Br}_2$ reakciókban is.^{6,19} Mindkét egy elektronátadással járó folyamat terméke klór-dioxid és bromidion. A Br^- -t a ClO_2^- képes oxidálni, bromidion-főlegesen esetén tribromidion és kloridion, klorition-főlegesen esetén klór-dioxid és bróm a reakció termékei. A reakció rendkívül összetett, azt egy 16 lépé-ses mechanizmussal írták le.²⁰ Az ilyen reakciókban, ahol a klorition oxidál, jellemző a magasabb oxidációs állapotú forma, a ClO_2 megjelenése is. A klór-dioxid képződése általában sokkal gyorsabb, mint ahogy az a klorition savkatalizált bomlása alapján várható lenne.²¹⁻²⁴ Ez feltehetően a klór(III) olyan katalitikus folyamatokban történő bomlásának köszönhető, melyet az elektronátviteli folyamat kontrollál.²⁵

Ebben a fejezetben olyan irodalmi eredmények kerülnek részletes bemutatásra, amelyek közvetlenül kapcsolódnak az általunk végzett munkához, azaz a $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciórendszer tanulmányozásához.

2.1 A klorition – bróm reakció kinetikája és mechanizmusa

A $\text{ClO}_2^- - \text{Br}_2$ reakciót korábban Valdes-Aguilera és munkatársai tanulmányozták.¹⁹ Munkájuk legérdekesebb eredménye az, hogy a BrClO_2 köztitermék közvetlen spektrofotometriás detektálásáról számoltak be, azt a ClO_2^- -éhoz hasonló spektrummal jellemezték, illetve a kinetikai görbék nullától eltérő kezdeti abszorbananciáját is ezen részecskének tulajdonították. Más szerzők gáz fázisban és polikristályos állapotban detektáltak X_2O_2 -típusú részecskéket, azok szerkezetét és reaktivitását is tanulmányozták,²⁶⁻³³ azonban ezek létezésére vizes oldatban hosszú ideig nem találtak közvetlen kísérleti bizonyítékot. Valdes-Aguilera és munkatársai eredményének kiemelkedő jelentőséget az adhat, hogy a BrClO_2 részecske közvetlen detektálásával és részletes leírásával kísérletes bizonyíték áll rendelkezésre egy, az oxihalogén-vegyületek reakcióiban meghatározó szerepet játszó köztitermék-típus létezésére. Az ilyen típusú részecskék képződésének bizonyítása, sajátosságai részletes leírása pedig elvezethet azok jelentőségének, az oxihalogén-vegyületek redoxireakcióiban betöltött szerepük mélyebb megértéséhez.

A Valdes-Aguilera és munkatársai által közölt eredmények kinetikai elemzése azonban több problémát is felvet.

A szerzők részletesen tanulmányozták a $\text{Cl(III)} - \text{Br}_2$ reakció sztöchiometriáját. Bromidion-szelektív elektróddal mért adataik alapján megállapították, hogy klorition felesleg mellett a bróm teljes mennyisége bromidionná redukálódik. Spektrofotometriás mérések alapján meghatározták a képződő klór-dioxid mennyiségét, valamint analitikai módszert dolgoztak ki az elreagált klorition és a képződött bromidion molarányának meghatározására. A fenti kísérletek alapján a következő végsztöchiometriát adták meg:



A megadott sztöchiometria összhangban van a reaktánsok sajátosságai alapján feltételezhető reakcióval, azonban felállításánál nem vették figyelembe a klorition savkatalizált bomlását, mely a klorition fogyását, illetve a klór-dioxid mennyiségének növekedését eredményezi. Így a meghatározott molarányok nem tükrözik a valódi sztöchiometriát. Módosíthatta a mérési eredményeket az is, hogy a bróm-fölösleg mellett végzett mérések során a klór-dioxidot forralással üzték ki a rendszerből, majd az el nem reagált brómot CCl_4 -dal vonták ki. A forralás során azonban rendkívül nagy illékonysága miatt feltehetően a bróm is távozott a rendszerből.

A szerzők azt tapasztalták, hogy $[H^+] \geq 0.1$ M esetén a reakció során keletkező bromidion eltűnik a rendszerből, mert valamely komponens oxidálja. Véleményük szerint ez a részecske a klorit-ion.

Tanulmányozták továbbá a reakció kinetikáját klorit-ion felesleg mellett. Az abszorbanca - idő görbéket exponenciális függvényekkel írták le, ami arra utal, hogy a reakció a brómra nézve elsőrendű. A pszeudo-elsőrendű sebességi állandó klorit-ion-koncentrációtól való függése alapján a klorit-ionra nézve is elsőrendűt állapítottak meg. A szerzők a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó koncentráció függése alapján a következő sebességi egyenletet állították fel:

$$\frac{1}{2} \frac{d[ClO_2]}{dt} = \frac{(c_1 + c_2[Br^-])[Br_2][Cl(III)]^2}{d[Cl(III)] + e[Br^-]} \quad (2)$$

Az egyenletben c_1 , c_2 , d és e hidrogénion- és bromidion-koncentrációktól függő, sebességi állandót tartalmazó paraméterek.

A klorit-ion reakciói közismerten összetettek, így az ezen rendszerre közölt viszonylag egyszerű sztöchiometria és kinetika váratlan.

A szerzők vizsgálták hozzáadott bromidion hatását a reakcióra. Azt tapasztalták, hogy a sebesség csökken a bromidion koncentráció növelésével. A bromidion-koncentráció reakciósebességre gyakorolt hatását bemutató ábrájuk nincs összhangban a (2) sebességi egyenlettel. A szerzők lineáris összefüggést határoztak meg a másodrendű sebességi állandó reciproka és a bromidion-koncentráció között, a (2) egyenlet szerint azonban ez az összefüggés sokkal bonyolultabb. A pszeudo-másodrendű sebességi állandó bromidion-koncentráció függése alapján megállapították, hogy mind a bróm, mind pedig a vele egyensúlyban lévő Br_3^- reagál a klorit-ionnal, azonban a brómmal való reakció sokkal gyorsabb. A sebességi állandó – bromidion-koncentráció összefüggésre adott értelmezésük nincs összhangban a kísérleti adatokkal.

A mért abszorbanca – idő görbén nagy kezdeti abszorbanca ugrást tapasztaltak, illetve a NaBr jelenlétében felvett pszeudo-másodrendű sebességi állandó – klorit-ion-koncentráció függvény leírható egy telítési görbével. Mindez egy gyors egyensúly jelenlétére utal a sebességmeghatározó lépés előtt. Hozzáadott NaBr nélkül a gyors lépés irreverzibilisnek tekinthető, melyet a (3) egyenlettel írtak le:



Valdes-Aguilera és munkatársai által a vizsgált reakcióra javasolt mechanizmust a (3)-(5) egyenletek írják le:



A mechanizmus felállításánál figyelembe vették, hogy a klór(III)-mal a brómon kívül a HOBr és a Br_3^- is reagál, de kísérletileg igazolták, hogy kis bromidion-koncentrációknál ezen komponensek reakciója nem fontos.

A sebességi állandó pH-függése alapján a szerzők meghatározták K_a értékét. Ez az érték négyszer nagyobb az általuk használt, irodalomban közölt adatnál, ezért a szerzők arra következtettek, hogy a pH-függés nem a klórossav disszociációjához, hanem a BrClO_2 részecske protonálódásához tartozik:



Új mérések alapján viszont a $\text{p}K_a = 1.72$,³⁴ és ezzel jó egyezésben van a szerzők által meghatározott 1.91-es érték, így az tartozhat a HClO_2 disszociációjához is.

A NaClO_2 oldatok elkészítéséhez 82.3%-os tisztaságú NaClO_2 -ot használtak. Fő szennyezőként kloridion, illetve különféle fémionok lehetnek jelen, melyek katalizálhatják a kloritron bomlását, s ezzel módosítják a reakció kinetikai lefutását.

A klór-dioxid koncentrációját 360 nm-en határozták meg, de nem vették figyelembe az egyéb elnyelő részecskéket, így a brómot, a tribromidiont és a hipobrómossavat.

2.2 A kloritron – hipobrómossav reakció vizsgálata

A ClO_2^- – HOBr reakciót Furman és Margerum tanulmányozták, 5–9-es pH-tartományban, foszfát és karbonát pufferek jelenlétében, kloritron felesleget alkalmazva.⁶ Megállapították, hogy a folyamat valamennyi reaktánsra nézve elsőrendű. A reakció termékei a körülményektől függően klór-dioxid és kloration, a pH és a kloritron koncentrációjának növelésével a ClO_2 mennyisége nő.

Javasoltak egy mechanizmust, ami szerint az első lépésben a hipobrómossav és a kloritron között egy HOBrOCIO^- összetételű gyenge komplex képződik, ami egy savkatalizált lépésben egy vízmolekula eliminációjával BrClO_2 közttermékké alakul:



A BrClO_2 részecske rendkívül reaktív, gyorsan reagál tovább kloritronnal vagy hidroxidionnal:



A két lépés közötti versengés határozza meg a ClO_2 mennyiségét, de a hipobrómos-sav fogyását nem befolyásolja, mivel ezen reakciók a sebességmeghatározó lépés után játszódnak le.

A BrClO_2 részecske létezésére közvetlen kísérleti bizonyítékot nem találtak, a kísérleti tapasztalatok értelmezéséhez azonban szükséges volt ennek feltételezése.

A HOBrOClO^- részecskére *steady-state* koncentrációt feltételezve a következő sebességi egyenletet írták fel:

$$-\frac{d[\text{HOBr}]_T}{dt} = \frac{k_7[\text{ClO}_2^-][\text{HOBr}](\Sigma(k_{\text{HA}}[\text{HA}]))}{k_{-7} + \Sigma(k_{\text{HA}}[\text{HA}])} \quad (10)$$

ahol k_7 és k_{-7} a HOBrOClO^- komplex képződésének és disszociációjának (7), k_{HA} pedig a BrClO_2 savkatalizált képződésnek (8) a sebességi állandója.

A javasolt mechanizmus szerint az OBr^- forma nem reaktív, így nagyobb pH-kon a HOBr disszociációját figyelembe kell venni. Az egyenletben HA valamilyen sav, H_3O^+ , H_2PO_4^- , HCO_3^- vagy H_2O . A sebességi egyenletből a k_{HA}/k_{-7} számítható az egyes pufferek esetén, de a k_{HA} értékek nem.

A felállított mechanizmus sebességmeghatározó lépése a BrClO_2 közttermék kialakulása a HOBrOClO^- komplexből egy savkatalizált folyamatban (8). A kísérleti tapasztalatok szerint a reakció sebessége nem csak a hidrogénion-koncentrációtól függ, hanem a HA koncentrációjától is, azaz ezen lépésben a proton-átvitel és az O–Br kötés felhasadása egy időben történik.

A szerzők megadják a BrClO_2 köztterméknek a ClO_2^- -nal és OH^- -nal való reakciójának feltételezett mechanizmusát is. Eszerint a BrClO_2 reakciója a klorition-nal egy $\text{Br}(\text{OClO})_2^-$, vagy $(\text{OClOBrOClO})^-$ átmeneti komplexen keresztül történik, ennek disszociációjával képződik a Br^- és a ClO_2 . A OH^- a BrClO_2 klór atomján támad, ez a Br^- disszociációjához és ClO_3^- képződéséhez vezet.

2.3 Br_2^- és Cl_2^- reakciója ClO_2 -dal

A dibróm-gyökanion és a diklór-gyökanion reakcióját klór-dioxiddal korábban Mialocq és munkatársai villanófény-fotolízissel tanulmányozták.³⁵ Munkájuk során azt vizsgálták, hogy a klór-dioxid fotokémiai bomlása során képződik-e oxigén-atom, az milyen reakciókban vesz részt, céljuk volt továbbá a klór-dioxid bomlása során képződő közttermékek azonosítása, keletkezésük és a rendszerből való eltűnésük kinetikai vizsgálata.

Kloridiont, illetve bromidiont adva a klór-dioxidhoz, a 340–360 nm hullámhossztartományban elnyelő közttermékek, diklór-gyökanion és dibróm-gyökanion képződését, majd a rendszerből a klór-dioxiddal való reakciójuk miatti, elsődrendű

kinetika szerinti eltűnését figyelték meg. Meghatározták ezen reakciók sebességi állandóit, melyek a következők: $k(\text{Cl}_2^- + \text{ClO}_2) = (1.0 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k(\text{Br}_2^- + \text{ClO}_2) = (1.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

2.4 A bróm hidrolízise

A bróm hidrolitikus egyensúlyának állandóját (K_h) számos kutató meghatározta, azonban a kapott K_h értékek között jelentős eltérések vannak (1. táblázat).



$$K_h = \frac{[\text{HOBr}][\text{Br}^-][\text{H}^+]}{[\text{Br}_2]} \quad (12)$$

A bróm hidrolízis állandójának meghatározását nehezíti a bróm illékonyága, a hypobrómossav lassú diszproporcionálódása (13) és az, hogy a folyékony bróm közvetlen hígításakor jelentős mennyiségű bromátion képződhet.³⁶



Az első méréseket konduktometriás módszerrel végezték.³⁶⁻³⁸ Liebafsky két órán belül végezte el a méréseit, de azok nagyon érzékenyek a (13) folyamatban történő H^+ termelődésre. Ez azt eredményezheti, hogy a kapott $K_h = 5.8 \times 10^{-9} \text{ M}^2$ (25 °C, $\mu = 0 \text{ M}$) érték túl nagy.³⁶ Eigen és Kustin relaxációs módszert, a hőmérséklet-ugrás módszerét használták az oda- és visszafelé irányuló folyamatok sebességi állandóinak (k_{11} , k_{-11}) meghatározására.³⁹ Perlmutter-Hayman és Weissman indirekt, a 2-propanol oxidációján alapuló módszerrel határozták meg K_h -t.⁴⁰ Pink spektrofotometriás módszerrel, Pusenk és Mischenko KOBr potenciometriás titrálásával végezte a K_h meghatározását.^{41,42} Kshirsagar és Field közvetett úton, a Br_2 és BrO_3^- 1 M H_2SO_4 -ban végrehajtott reakciójában határozták meg a keresett állandót, az 20 °C-on $0.67 \times 10^{-9} \text{ M}^2$.⁴³ Försterling és munkatársai által titrimetriás és spektrofotometriás módszerek kombinációjával nyert K_h állandója $11 \times 10^{-9} \text{ M}^2$ (1 M H_2SO_4 , 22 °C).⁴⁴ Beckwith és munkatársai PAF(Pulsed-accelerated-flow)-módszerrel határozták meg a bróm hidrolízis állandójának hőmérséklet- és ionerősség-függését, illetve a folyamat sebességi állandóit.⁴⁵ Becker és munkatársai szintén PAF-módszerrel, de annak egy továbbfejlesztett változatával végezték a meghatározást.⁴⁶

1. táblázat A bróm hidrolízis állandójának irodalmi értékei

$10^9 \times K_1$ (M ²)	t (°C)	I (M)	ref.
5.2	25.0	0	37
5.8	25.0	0	36
5.8	25.0	0	38
6.9	20	0.10	39
8.8	25.0	0.6	40
9.2	25.0	0	41
12	25.0	~0.01	42
0.67	20	1.29	43
11	22.0	1.29	44
3.5	25.0	0	45
5.3	25.0	0.10	45
6.1	25.0	0.50	45

Az egyes munkákban, különböző hőmérsékleten, különböző ionerősség mellett meghatározott értékek jelentősen eltérnek egymástól. A hidrolízis állandó több mint egy nagyságrenden keresztül történő változását azonban csak részben indokolják az eltérő körülmények, így célszerűnek láttuk azt az általunk alkalmazott körülmények között meghatározni.

Néhányan tanulmányozták ezen reakció hőmérséklet-függését is, a közölt szabadentalpia értékek a következő tartományba esnek: $\Delta H^\circ = 48\text{--}62$ kJ/mol.^{36,42,43,45}

2.5 A tribromidion képződésének egyensúlyi állandója

A tribromidion képződésének (K_{Br_3}) egyensúlyi állandóját számos kutató meghatározta különböző körülmények között.



Kezdetben bróm- és bromidion-oldat elegyét használták a vizsgálatokhoz, melyek során speciális üvegeszközöket és csapzsírt alkalmaztak a bróm-veszteség megakadályozására.^{38,47-50} A különböző hőmérsékleteken (0 - 35 °C) és különböző ionerősség (0.01 - 1.0 M) mellett meghatározott K_{Br_3} értékek 15.3 -19.8 M⁻¹ tartományba esnek.

Wang és munkatársai a bróm nagy illékonyságából származó problémák elkerülésére azt a bromátion és a bromidion reakciójában (15) állították elő közvetlenül a küvetében.⁵



A brómból a fölöslegben jelen lévő bromidionnal képződött a tribromidion (14), aminek néhány perc elteltével megmérték a spektrumát. A 25 °C-on 1.0 M ionerősség esetén kapott állandó $K_{\text{Br}_3} = 16.1 \text{ M}^{-1}$.

2.6 A hipobrómossav előállítása

A tiszta, azaz egyéb bróm részecskéktől mentes HOBr előállítására az irodalomban több módszert is találtunk.

Orlando és Burkholder bróm és higany-oxid reakciójával előállított Br_2O -ot nyeltek el vízben.⁵¹



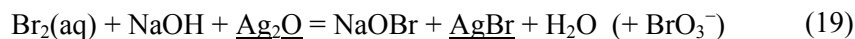
A kapott hipobrómossav-oldat azonban mindig tartalmaz brómot is, mivel a Br_2O kifúvatása során nem kerülhető el a rendkívül illékony bróm jelenléte a gáz fázisban.

A bróm oxidálható ózonnal is, de ez esetben az oxidáció tovább megy, a reakció végterméke a bromátion.⁵²

Gazda és Margerum OCl^- és Br^- ekvivalens mennyiségeinek reakciójával ($\text{pH} \approx 9$) állítottak elő hipobromitont.⁵³ A reakció mellékterméke a kloridion, amiből savanyítás hatására részben BrCl képződik. Mindkét részecske jelenléte befolyásolhatja a hipobrómossav reakcióinak kinetikai tulajdonságait.



Egy másik irodalomban alkalmazott módszer szerint brómot adnak lúgoldathoz, s a bróm hidrolíziséből (11) származó bromidiont ezüst-oxiddal távolítják el az oldatból.⁵⁴ Az így előállított oldatok jelentős mennyiségű bromátiont tartalmaztak, ami feltehetően az Ag_2O -nak a HOBr bomlására gyakorolt katalitikus hatásának tulajdonítható.



A fenti módszerekkel előállított hipobrómossav oldatok bromidion, illetve bromátion tartalma semleges – lúgos pH-tartományban nem zavarja a kinetikai méréseket. Az általunk alkalmazott savas körülmények között azonban ezen anionokból bróm képződhet, ami módosíthatja a vizsgált folyamatok lefutását és végső soron reprodukálhatósági problémát okozhat.

3. Célkitűzések

A halogének és oxihalogének reakcióira vonatkozó irodalmi adatok nem csak hiányosak, hanem ellentmondásokkal is terheltek. A bróm – klorition reakció tanulmányozása során például Valdes-Aguilera és munkatársai által a kísérleti tapasztalatok értelmezésére adott magyarázat több ponton nincs összhangban a tapasztaltakkal. Szintén nehéz megbízható adatot találni a bróm hidrolízis állandójára, arra ugyanis az irodalomban egy nagyságrenden belül változó értékeket találunk.

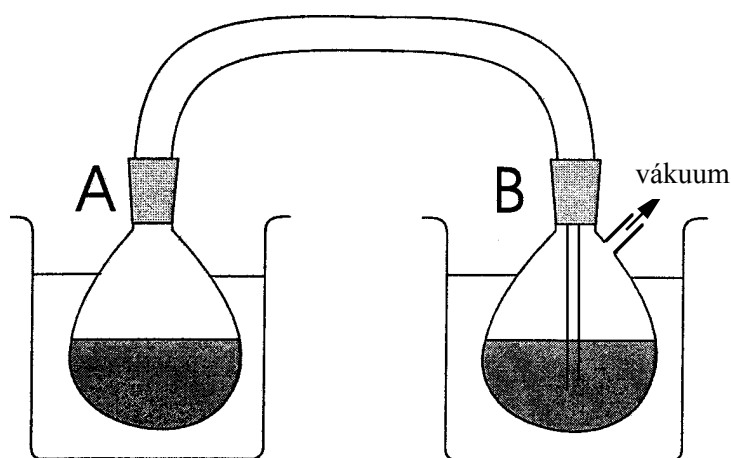
Célunk az irodalmi ellentmondások feltárása, a bróm – klorition reakciórendszer kinetikai vizsgálata, a részletes mechanizmus felderítése, a köztitermékek azonosítása és jellemzése volt. A reakció kulcsfontosságú köztiterméke, a BrClO_2 részecske létezését igazoló kísérleti adatokat azonban nem találtunk, így a vizsgált reakció egyéb köztitermékei, azoknak a rendszerben betöltött szerepe került vizsgálódásaink középpontjába.

Munkánk célja az volt, hogy a kloritionnak brómmal és hipobrómossavval való reakcióira kísérleti adatokkal alátámasztott kinetikai modellt alkossunk, s ezáltal a gyakorlati alkalmazásokhoz, valamint az elméleti szempontból érdekes különleges kinetikai jelenségek értelmezéséhez megfelelő elméleti háttérrel biztosítsunk.

4. Kísérleti rész

4.1 Vegyszerek és oldatok

A kísérletek során alkalmazott bróm-oldatot egy, az irodalomban már leírt módszerrel készítettük.⁵⁵ A kísérleti elrendezést az 1. ábra mutatja be.



1. ábra. A bróm-oldat készítéséhez használt berendezés elvi rajza

Az analitikai tisztaságú elemi brómot (*Ferak*) vízben oldottuk, s ezt helyeztük az ún. forraló edénybe (A), melyet összeköttöttünk egy gyűjtő edénnyel (B). Ez utóbbiba a bróm hidrolízisének visszaszorítására ~0.1 M-os perklórsavat tettünk. Mindkettőt lefagyasztottuk szénsavhó–aceton hűtőkeverékkel, majd ezt eltávolítva az A edényben lévő bróm-oldatot légfürdővel melegítettük, a perklórsavat tartalmazó B edényt jeges vízzel hűtöttük. Ekkor a bróm átdestillált a perklórsavba és

tiszta bróm-oldatot kaptunk. Az oldat koncentrációját jodometriás módszerrel határoztuk meg, melynek alapját a (20) egyenlet adja:



A nátrium-kloritot puriss. p.a. minőségű, ~80%-os tisztaságú nátrium-klorit (*Fluka*) átkristályosításával nyertük.³⁴ Az átkristályosítandó anyagból ~50 °C-on telített vizes oldatot készítettünk, amihez kb. kétszeres térfogatnyi hideg a.l.t., abs. etanolt (*Spektrum 3D*) adtunk. Az oldatot sós-jeges fürdőbe helyeztük, melyben fél óráig állni hagytuk. Ezután a kikristályosodott nátrium-kloritot leszűrtük, hideg etanollal mostuk, néhány napig vákuum-exszikkátorban foszfor-pentoxid (*Acidum*) fölött szárítottuk. A termék nátrium-klorit tartalmát nátrium-tioszulfát (*Reanal*) törzsoldattal jodometriásan határoztuk meg, mely 99.17 %-os tisztaságúnak adódott.

A tiszta, azaz egyéb bróm-vegyületektől mentes HOBr előállítására az irodalomban több módszert is találtunk, azonban azokkal nem tudtunk a számunkra szükséges minőségű oldatot készíteni. Az egyik irodalomban alkalmazott módszer, lúgos bróm-oldat Ag₂O csapadékkal történő kevertetése esetén az Ag₂O-nak a HOBr bomlására gyakorolt katalitikus hatása bromátion képződését eredményezte.⁵⁴ A módszert módosította úgy, hogy Ag₂O helyett AgClO₄-ot alkalmaztunk főlegesen, szintén nem vezetett eredményre, ugyanis az ezüstion fölöslege lúgos oldatban ezüst-oxid formában válik le. Ezért pontosan ismert koncentrációjú bróm-oldatot adtunk NaOH oldathoz. Ilyen körülmények között a bróm hipobromitionná és bromidionná hidrolizál. A bromidiont ekvivalens mennyiségű AgClO₄ hozzáadásával választottuk le pH = 7.5 - 7.8 oldatból, mivel a kapott AgBr csapadék morfológiája, így szűrhetősége ilyen körülmények között volt a legmegfelelőbb. Emellett, a közel semleges pH-jú oldatból ezüst-oxid nem vált ki és a hipobrómosav katalitikus bomlása sem játszódott le. Az AgBr-ot kiszűrve bromidion mentes hipobrómosav oldathoz jutottunk. Az oldat kis mennyiségeihez savat, illetve lúgot adva meggyőződünk a bromid- és Ag⁺-mentességről (bróm, illetve ezüst-oxid keletkezése ennek ellenkezőjét igazolja). A kapott oldatok koncentrációját mind jodometriásan, mind fotometriásan meghatároztuk. Amennyiben a két módszerrel kapott koncentrációk ~1%-on belül azonosak voltak, a HOBr oldatot bromátion- és bromidion-mentesnek fogadtuk el. Az oldat stabilitását vizsgálva néhány óra alatt nem változott a HOBr koncentrációja, egy nap múlva azonban jelentős abszorban-cia-csökkenést tapasztaltunk. Ezért a HOBr törzsoldatokat minden mérés előtt frissen készítettük.

A hipobrómosav-oldat lúgosításával nyert NaOBr-oldat Br⁻ és BrO₃⁻ tartalmának meghatározását ionkromatográfiás módszerrel is megkíséreltük. A bromidion mennyiségének meghatározására *Dionex 100DX* készüléket, *Dionex AS9-HC* analitikai oszlopot, eluensként pedig 0.7 g/dm³ koncentrációjú nátrium-karbonát oldatot használtunk, a detektálás vezetőképesség mérés alapján történt. A bromidion így meghatározott koncentrációja közel kétszerese volt a fotometriásan meghatáro-

zott hipobromition-koncentrációnak, ugyanakkor a hipobromitionnak megfelelő csúcs nem jelent meg a kromatogramon. Mindez arra utal, hogy a hipobromition a kromatográfiás oszlopon bromidionná redukálódott. A bromátion koncentrációjának meghatározására *Dionex Dx-100* post column ionkromatográfot, eluensként borát-puffert használtunk. A bromátionhoz a *Dionex AS9-SC* analitikai oszlopon történő elválasztása után kloropromazin-hidrokloridot adtunk, melyet a bromátion oxidál.⁵⁶ Az oxidált forma mennyiségét spektrofotometriásan detektáltuk 530 nm-en. A kapott kromatogramok azonban reprodukálhatatlanok voltak, aminek az okát nem tudtuk megállapítani.

A klór-dioxid törzsoldatokat a (21) reakcióegyenlet alapján, 3%-os NaClO_2 (*Fisher*) és 4%-os $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (*Fisher*) oldatok 1 : 2.5 arányú elegyítésével nyert ClO_2 gáznak argon-árammal jéggel hűtött, $\sim 10^{-4}$ M HClO_4 oldatba történő buborékoltatásával állítottuk elő.⁵⁷



A ClO_2 törzsoldatokat a felhasználásig 10 °C-on, sötétben tároltuk, azok koncentrációját spektrofotometriásan határoztuk meg.

A kísérletek során a.l.t. minőségű perklórsavat (*Carlo Erba*) és nátrium-hidroxidot (*Merck*) használtunk. A reakcióelegyek pH-ját a kiindulási oldatok összetétele alapján, a pH-függő egyensúlyi lépések egyensúlyi állandóinak figyelembe vételével számítottuk a $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ összefüggés segítségével.

Az ionerősség állításához használt nátrium-perklorátot vagy perklórsavból és a.l.t. minőségű kristályvízmentes nátrium-karbonátból (*Reanal*) állítottuk elő,⁵⁸ vagy a.l.t. minőségű NaClO_4 -ot használtunk, átkristályosítás nélkül. Minden egyéb, a fenti felsorolásban nem szereplő reagens analitikai minőségű volt, azokat további tisztítás nélkül alkalmaztuk.

Az oldatok készítéséhez kétszeresen ionmentesített és MILLI-Q (*Millipore*) tisztítóberendezéssel ultraszűrt vizet használtunk.

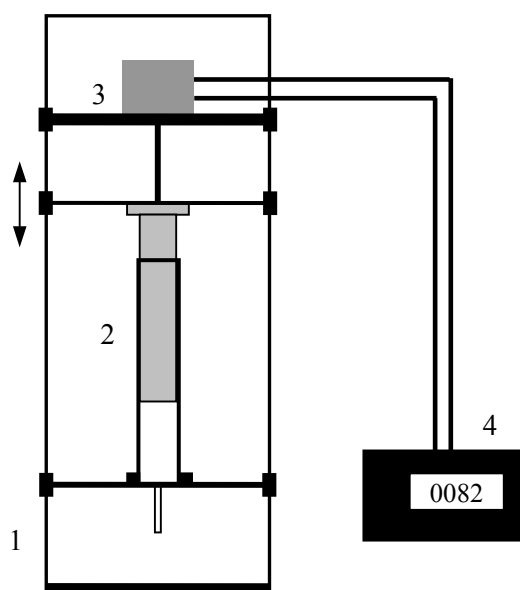
4.2 Műszerek és számítógépes programok

A pH-metriás és a jodometriás titrálásokhoz egy *TiNet 2.1* programmal vezérelt *Metrohm 721 NET Titrino* titrátort használtunk, melyhez *Metrohm 6.0202.000* kombinált üvegelektrodot vagy *Metrohm 6.0420.100* kombinált Pt-elektrodot csatlakoztattunk. Az üvegelektrod kalibrációját a IUPAC ajánlásai szerint végeztük két pufferrel.⁵⁹

Az oldatok készítéséhez *RAININ edp-plus* elektronikus pipettákat használtunk, az elektronikus pipettákat rendszeresen kalibráltuk.

Munkánk során a bróm-oldat tárolására és adagolására egy speciális bürettát használtunk, mely a Gordon és munkatársai által korábban leírt, ún. "zsugorodó

palack" ("shrinking bottle") továbbfejlesztett változata.⁶⁰ Ezen eszköz elvi rajzát a 2. ábra mutatja be. A készülék főbb egységei az elektronikus vezérlésű mechanika, illetve egy 50 vagy 100 ml-es üvegfecskendő. A fecskendő feltölthető az oldattal úgy, hogy fölötte ne legyen szabad légtér, így benne az oldat párolgás nélkül, napi ~1%-os koncentrációváltozással eltartható. Az eszköz a léptetőmotor segítségével kalibrálás után lehetővé teszi pontos térfogatok bemérését (± 0.5 %-os hibával).



2. ábra. A "zsugorodó palack" elvi vázlata: (1) keret; (2) 50 vagy 100 ml-es üvegfecskendő; (3) léptetőmotor; (4) elektronikus vezérlő

A spektrofotometriás vizsgálatokhoz HP-8453 diódasoros, Unicam Helios Alpha/UV1 és Shimadzu UV-3101 spektrofotométereket, az eredmények közvetlen kiértékeléséhez a Hewlett-Packard, a Unicam és a Shimadzu cégek által a készülékekkel forgalmazott programokat használtuk.

A gyorskinetikai méréseket Applied Photophysics SX-17MV szekvenciális stopped-flow készülékkel (részletesen lásd 4.3 fejezet), Applied Photophysics villanófény-fotolízis készülékkel (Nd:YAG lézer) (részletesen lásd 4.4 fejezet), illetve a HP-8453 spektrofotométerhez kapcsolt Applied Photophysics RX-2000 gyorskeverővel végeztük. Az optikai úthossz minden esetben 1 cm volt. Minden mérést 25 ± 0.1 °C-on végeztünk. A stopped-flow készülékkel egyhullámhosszas detektálásnál felvett abszorbanca – idő görbék közvetlen feldolgozásához az Applied Photophysics cég SX-18MV kinetikai programcsomagját és a Micromath Scientist 2.01 szoftvereket használtuk.⁶¹ A villanófény-fotolízis mérésekből származó kineti-

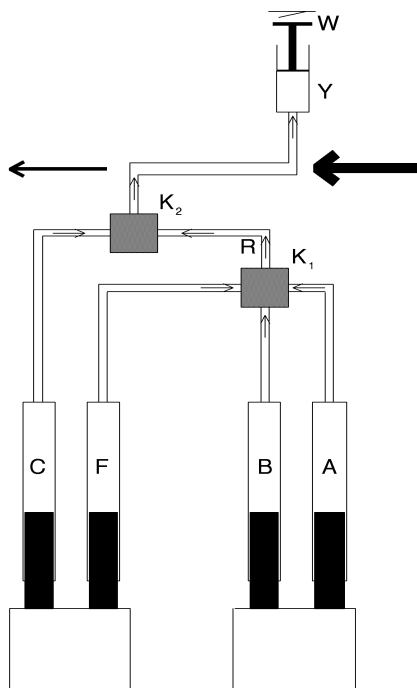
kai görbék értékelését az *Applied Photophysics* cég *SX-18MV* kinetikai programcsomagjával és a KaleidaGraph⁶² szoftverekkel végeztük.

A kinetikai modellezéshez a *ZITA 4.0* kinetikai programcsomagot használtuk (a kinetikai modellezést részletesen lásd a 4.5 fejezetben).⁶³

4.3 A stopped-flow technika

A dolgozatban bemutatott kinetikai kísérleti munka nagy részét *stopped-flow* (megállított áramlású) módszerrel végeztük, ezért célszerű áttekinteni ennek alapvető jellemzőit.

A *stopped-flow* technika lényege két oldat igen gyors, jól reprodukálható összekeverése. Az általunk használt berendezés áramlási sémáját a 3. ábra mutatja be.



3. ábra. Az *Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális *stopped-flow* készülék áramlási sémája. K₁: első keverő; K₂: második keverő; R: reakciósó; MC: mérőcella; Y: megállító fecskendő; W: mikrokapcsoló; A,B,C,F: fecskendők.

Egyszerű *stopped-flow* üzemmódban a két összekeverendő oldatot a C és F jelű fecskendők tartalmazzák. Ezeket pneumatikusan, egy kb. 7 – 8 bar nyomású gázzal

meghajtott dugattyú segítségével egyszerre mozgatjuk. (Az A és B jelű fecskendők nem vesznek részt a folyamatban.) Ez a megoldás biztosítja, hogy pontosan azonos térfogatokat keverjünk össze. A keverő (K_2) után az elegy egy mérőcellába kerül. Elvileg bármilyen szelektív detektálási módszer használható, amelynek válaszüzeje kellően gyors, de a gyakorlatban szinte kizárólag optikai módszereket alkalmaznak. A mérőcellából az elegy a megállító fecskendőbe (Y) jut, amely összegyűjti az elhasznált reakcióelegyet. Alkalmasan megválasztott reagensmennyiség átáramlása után a W mikrokapcsoló, amelyet a megállító fecskendő dugattyúja hoz működésbe, leállítja az áramlást és elindítja a detektálást.

A módszer továbbfejlesztése a négy-komponensű (szekvenciális) *stopped-flow* technika. Ez lehetővé teszi, hogy két oldat összekeverésével egy rövid élettartamú köztiterméket állítsunk elő, majd meghatározott idő elteltével ennek a reakcióját vizsgáljuk valamilyen harmadik reagenssel. Először az A és B jelű fecskendők tartalmát keverjük össze (K_1) a hagyományos *stopped-flow* elv szerint. Azonban a keverék nem az átfolyócellába, hanem egy ismert térfogatú közbenső reakciócsőbe (R) kerül. Ezután egy újabb *stopped-flow* szakasszal ezen cső tartalmát keverjük össze a C fecskendőben lévő reagenssel. (Az F fecskendőben lévő oldat a reakcióban nem vesz részt, szerepe csupán a már előállított A + B elegy mérőcellába juttatása és keverése a C oldattal.)

A kísérleteknél használt *Applied Photophysics DX-17MV stopped-flow* készülék esetén a detektálás spektrofotometriával vagy spektrofluorimetriával történhet. Mindkét esetben a detektor egy fotoelektron-sokszorozó (amely lényegében egy egysugaras fotométer része) vagy egy *Applied Photophysics PDA 1 Photo Diode Array* diódasoros detektor. A fényforrás egy xenonlámpa, amelynek fényét egy rácson monokromátor bontja fel. Abszorpcióméréseknél 1 cm és 2 mm fényutak között lehet választani a cellában. A készüléket egy RISC OS 3 operációs rendszerre épülő számítógép vezérli, manuálisan csak a részzélességeket és az összekeverendő oldattérfogatot kell állítani.

Hullámhossz-függő spektrális effektusokat a készülékkel két módon lehet vizsgálni. Az egyik lehetőség, hogy megtartva az egyhullámhosszas detektálásra képes monokromátor – fotoelektron-sokszorozó elrendezést, ugyanazt a mérést egymás után több hullámhosszon is elvégezzük. Így a külön-külön felvett kinetikai görbék-ből a spektrum tetszőleges időpontra megszerkeszthető. A másik lehetőség a diódasoros detektor alkalmazása. A diódasoros detektor ugyan sok esetben egyszerűbben és kényelmesebben használható, de hátránya a kisebb érzékenység, és hogy a fotoelektron-sokszorozónál nagyobb fényintenzitást igényel. Ez viszont több esetben, így a klór-dioxiddal és való munka során is nem kívánt fotokémiai folyamatokat indukálhat.⁶⁴

A készülék holtidejét (a keverési pont és az átfolyóküvetta közötti távolság megtételéhez szükséges idő, t_d) és időeltolását (az abszorbancia detektálásának kezdete és a reakció tényleges kezdeti időpillanata közötti idő, t_s) az irodalomban leírt aszkorbinsav – DCIP (2,6-diklór-indofenol) reakció segítségével határoztuk meg.^{65,66} A t_d értékére 0.89 ± 0.02 ms-ot, a t_s értékére 0.85 ± 0.04 ms-ot kaptunk.⁶⁷

Mindezek mellett figyelembe kell vennünk azt is, hogy a kinetikai görbék első, kb. 1 ms-os szakasza torzult. A torzulás oka ma még vitatott,⁶⁸ de valószínűleg azzal kapcsolatos, hogy az áramlás hirtelen leállásakor a cellán átvonuló 8 atm-s nyomásfront fizikailag perturbálhatja a reakcióelegyet.

Stopped-flow módszerrel vizsgáltuk a kloritonnak brómmal és hipobrómossavval való reakcióit. A kinetikai méréseket az egyes komponensek megfelelő koncentrációjú oldatainak 1:1 arányban történő keverésével indítottuk. A klorition reakció előtti savkatalizált bomlásának elkerülése érdekében a reakcióelegy pH-ját biztosító perklórsavat mindig a bróm, illetve a hipobrómossav oldatokhoz adtuk. A bróm – klorition reakció esetén a bromidion reakciósebességre gyakorolt hatásának vizsgálata során a bróm-oldat, a hipobrómossav – klorition reakció esetén a klorit-oldat tartalmazta a bromidiont.

A kinetikai mérések során egy méréssorozaton belül 3 párhuzamos mérést végeztünk, és azokat átlagoltuk. Minden sorozatot a munkafecskendők újratöltése nélkül mértünk, így sikerült biztosítanunk, hogy egy sorozaton belül a komponensek koncentrációja azonos legyen, azaz az összetartozó kinetikai görbék felvételére azonos koncentrációnál került sor. A kinetikai görbék ± 0.003 AU-n belül reprodukálhatók voltak.

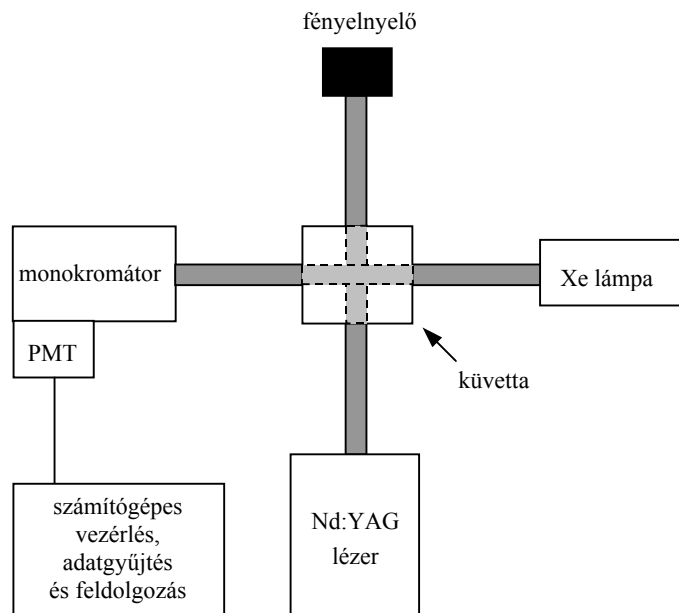
4.4 Villanófény-fotolízis technika

A 10-100 μ s alatt lejátszódó gyökreakciók tanulmányozása esetén az áramlásos módszerek, mint például a *stopped-flow* technika alkalmazhatóságának fő korlátja a keverés lassúsága, illetve a 4.3 fejezetben említett holtidő. Ezen hátrányokat küszöböli ki a villanófény-fotolízis technika, melynek alapelve az, hogy előre összekeverjük a prekursorokat és a reaktánsokat, melyek egymással nem reagálnak, majd a gyökök a fényimpulzus hatására keletkeznek, azok koncentrációja az idő függvényében nyomon követhető. Ha a fotolízisre használt fénysugár egyenletes intenzitáseloszlású, a reagáló komponensek homogén koncentrációeloszlását nyerjük, azok keverésére tehát nincs szükség. A tanulmányozható reakciók időskáláját a fényimpulzus időtartama és az alkalmazott detektor válaszideje határozza meg.

A dolgozatban bemutatott villanófény-fotolízis mérések során a gyökök generálására Nd:YAG lézert használtunk,⁶⁹ melynek jellemzői a rövid impulzusidő (15 ns), a nagy ismétlési frekvencia, a keskeny és pontosan definiált hullámhossztartomány (355 nm) és a jól definiált térbeli profil (0.5 cm-es szélesség). Mivel az impulzus hatására bekövetkező koncentrációváltozás elhanyagolható mértékű a reaktánsok kiindulási koncentrációjához viszonyítva, a párhuzamos mérések ugyanazon reakcióelegy megvilágításával elvégezhetők.

A reaktánsokat és a prekursorokat egy négyoldalú, zárható kvarc küvettában kevertük össze, melyet a termosztálható mintatartóba helyeztünk. A reakciókat

spektrofotometriásan (Xe lámpa) követtük, a lézer fény irányára merőleges irányú detektálással (fotoelektron-sokszorozó). Az optikai úthossz 0.5 cm volt.



4. ábra. A villanófény-fotolízis berendezés elvi rajza

4.5 A kinetikai modellezés

Munkánk során a kísérletesen nyert kinetikai görbék felhasználásával, kinetikai modellszámításokat végezve állítottunk fel az egyes reakciórendszereket leíró mechanizmusokat, így fontos a számítások alapjainak ismertetése.

A kísérleti kinetikai görbék 400-800 idő – abszorbancia adatpárt tartalmaztak. A számítások meggyorsítása érdekében az adatpárok számát egy harmadrendű simító (*spline*) algoritmus segítségével ~100-150 pontra csökkentettük.⁷⁰ Az idő-alapokat korrigáltuk a készülék időeltolásával, és kihagytuk a görbék kezdeti torzult szakaszát (lásd 4.3 fejezet). Minden további számítást ezekkel az átalakított görbékkel végeztünk.

A számítások során a kinetikai modellt egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer (ODE) írta le. A modell reakciólépésein kívül bemenő érték volt az egyes részecskék kiindulási koncentrációja, moláris abszorbananciája, a reakciók sebességi állandói, illetve a megfelelő mért kinetikai görbék. Valamennyi reakciólépést eleminek tekintettünk. Az ODE-t a *ZITA 4.0* programcsomag segítségével, a *GEAR*

algoritmus alkalmazásával integráltuk.⁷¹ Egyszerre több reakciókörülményre először kiszámoltuk valamennyi részecske koncentráció – idő profilját, majd ezek alapján, a moláris abszorbanciák figyelembe vételével az abszorbancia – idő görbéket. Az így kapott számolt görbéket az ugyanazon kísérleti körülményhez tartozó mért görbékkel összevetve kaphattuk meg a modellt jellemző relatív standard deviációt (STD).

Alapvetően három típusú számítást végeztünk: szimulációt, érzékenység-analízist és illesztést.

- A szimuláció kinetikai görbék számolását jelenti a felállított modellel, a kiindulási koncentrációk, az irodalomból ismert, vagy általunk meghatározott moláris abszorbanciák, illetve egyensúlyi és sebességi állandók adott, rögzített értékei mellett. A szimulációt egy-egy reakció sebességi állandójának (k) különböző értékei esetén elvégezve megkereshető a mért és a számított kinetikai görbék átlagos eltérésének minimuma.
- Az érzékenység-analízis a modellben feltételezett reakciólépések szükségességének eldöntésére szolgál. Amennyiben egy lépés sebességi állandójának több nagyságrenddel történő változtatása nem befolyásolja a mért és a számolt görbék illeszkedésének jóságát, az adott folyamat nincs hatással a vizsgált reakciórendszer kinetikai sajátosságaira, az a modellből kihagyható.
- Az illesztés során egyidejűleg keressük meg több kiválasztott paraméter azon értékeit, amelyekkel a mért és a számolt görbék illeszkedése a legjobb, azaz a kísérleti pontok STD-ja minimális.

A modellszámításokhoz szükséges egy kiindulási paraméter készlet. Azon állandók kiindulási értékeit, melyek az irodalomból nem ismertek, becsléssel határoztuk meg. A gyökreakciókra és a protonálódási folyamatokra diffúzió kontrollt feltételeztünk. Egyéb reakciók esetén a kezdeti sebességek módszerét használtuk a sebességi állandók becslésére.

5. Kísérleti eredmények

5.1 Moláris abszorbanációk és egyensúlyi állandók meghatározása

5.1.1 A reaktánsok moláris abszorbanációi

A kinetikai számítások pontossága nagymértékben függ a spektrális jelenségek helyes értelmezésétől és a használt moláris abszorbanációk pontosságától, így azokat saját körülményeinkre meghatároztuk.

A klorition-, a klór-dioxid-, és a hipobromition-oldatok moláris abszorbanációit ismert – beméréssel készített, vagy jodometriásan meghatározott – koncentrációjú oldatok spektrumai alapján határoztuk meg.

A bróm, a tribromidion és a (4.1 fejezetben leírtak szerint előállított) hipobromosav oldatok moláris abszorbanációinak meghatározásához a fenti komponenseket változó arányban együtt tartalmazó oldatok spektrumait PSEQUAD programmal értékeltük.⁷²

Néhány, a reakciórendszereinkben jelen lévő komponens 370 nm-re, azaz a kinetikai méréseink hullámhosszára vonatkozó, általunk meghatározott moláris abszorbanációit tartalmazza a 2. táblázat.

2. táblázat. A vizsgált reakciórendszerekben jelen lévő részecskék moláris abszorbanciái 370 nm-en

	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Br ₂	146.2 ± 2.1
HOBr	11.8 ± 1.3
Br ₃ ⁻	476 ± 79
ClO ₂ ⁻	0.72 ± 0.04
ClO ₂	962 ± 48

5.1.2 A bróm hidrolízis állandója

A bróm hidrolízis állandóját spektrofotometriásan határoztuk meg. A brómot NaBr és HOBr oldatok elegyítésével állítottuk elő egy zárható küvettában, olyan oldat-térfogatokat használva, hogy a küvettában szabad légtér ne maradjon. A bróm hidrolitikus egyensúlyát (11) a hipobrómossav-, a bromidion- és a hidrogénion-koncentrációinak csökkentésével töltük el a hipobrómossav képződésének irányába.



A nagyobb pH-k beállítására Na-acetát – ecetsav puffert használtunk. A különböző összetételű reakcióelegyek spektrumait a PSEQUAD programmal értékeltük. A kapott hidrolízis állandó $(7.17 \pm 0.04) \times 10^{-9} \text{ M}^2$.

5.1.3 A tribromidion képződési egyensúlyának vizsgálata

A tribromidion képződési egyensúlyának vizsgálatára két módszert alkalmaztunk. Az I. módszer esetén növekvő koncentrációjú bromidion-oldatokhoz azonos koncentrációjú bróm-oldatokat adtunk. A tribromidion elnyelése 260-270 nm-en nagy, így a túl nagy tribromidion-koncentráció elkerülése végett kis koncentrációjú bróm-oldattal dolgoztunk. Ezen koncentráció meghatározásának nehézségei, illetve a bróm nagy illékonysága miatt a módszer pontossága kérdéses. Ezért vált szükségessé a II. módszer alkalmazása, ahol a brómot bromátióból *in situ* állítottuk elő a (15) reakció alapján:



A NaBrO₃-oldatok koncentrációját úgy választottuk meg, hogy a képződő bróm mennyisége spektrofotometriás detektálásra alkalmas legyen. A nátrium-bromát oldatokhoz növekvő koncentrációjú bromidion-oldatokat adtunk. A legkisebb bromidion-koncentráció esetén a reakció 45 °C-on közel 2 óra alatt játszódott le, ezért

a spektrumok felvétele előtt a reakcióelegyeket 3 órán át $\sim 50^\circ\text{C}$ -on termosztáltuk, majd 25°C -on elvégeztük a spektrofotometriás méréseket.

Nagy hidrogénion-koncentrációk mellett végezve a méréseket a bróm hidrolízise visszaszorul. Mivel a tribromidion elnyelési maximumánál (266 nm) a bróm elnyelése elhanyagolható a tribromidionéhoz képest, a mért abszorbanciák bromidion-koncentrációtól való függését a (22) egyenletből levezetett (23) összefüggés írja le. A (23) egyenlet linearizálásával az $1/A - 1/[\text{Br}^-]$ összefüggést megadó (24) egyenlethez jutunk.

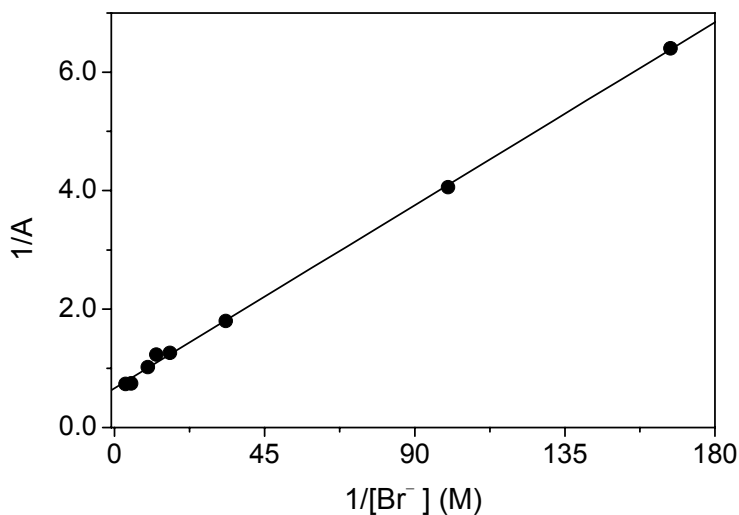
$$K = \frac{[\text{Br}_3^-]}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-]} \quad (22)$$

$$A = \varepsilon [\text{Br}_2]_0 \frac{K[\text{Br}^-]}{1 + K[\text{Br}^-]} \quad (23)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{\varepsilon [\text{Br}_2]_0 K[\text{Br}^-]} + \frac{1}{\varepsilon [\text{Br}_2]_0} \quad (24)$$

ahol ε a tribromidion moláris abszorbanciája.

A II. módszer esetén az $1/A - 1/[\text{Br}^-]$ összefüggést mutatja be az 5. ábra 266 nm-en.



5. ábra. A tribromidion stabilitási állandójának meghatározása. (●) kísérleti pontok (—) illesztett egyenes. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1.67 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 3.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-1} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.00$, $I = 1.0 \text{ M}$, $\lambda = 266 \text{ nm}$, $l = 1.0 \text{ cm}$.

Az egyenes paramétereiből az egyensúlyi állandó és a moláris abszorbancia számítható.

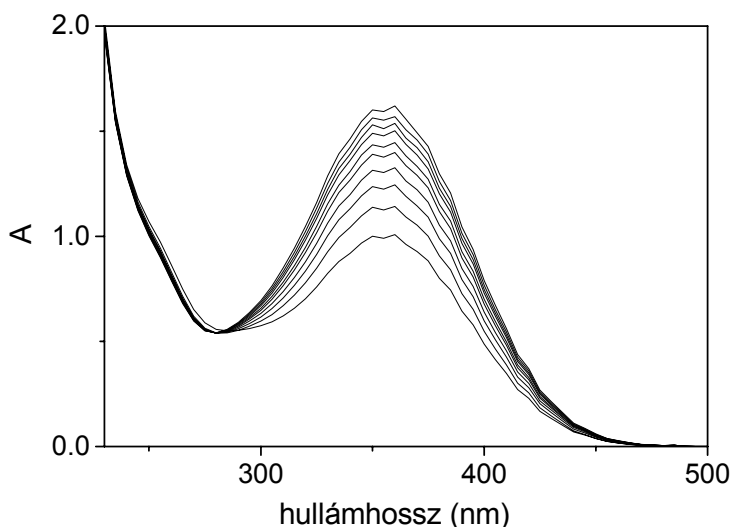
A mérési eredmények végső kiértékeléséhez a PSEQUAD számítógépes programot használtuk, a kapott állandók: $K = 19.3 \pm 1.2 \text{ M}^{-1}$, $\epsilon_{250} = 16109 \pm 645 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{266} = 30058 \pm 1237 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{280} = 22048 \pm 911 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

A moláris abszorbancia értékek a két módszer esetén jelentősen eltérnek, ami az I. módszer esetén a bróm koncentrációjának bizonytalanságából adódik. A két különböző módszer alapján meghatározott egyensúlyi állandók értékei azonban jól egyeznek egymással, illetve az irodalmi adatokkal (2.5 fejezet). További munkánkban a II. módszerrel kapott eredményeket használtuk.

5.2 Bróm reakciója kloritonnal

5.2.1 Előkísérletek

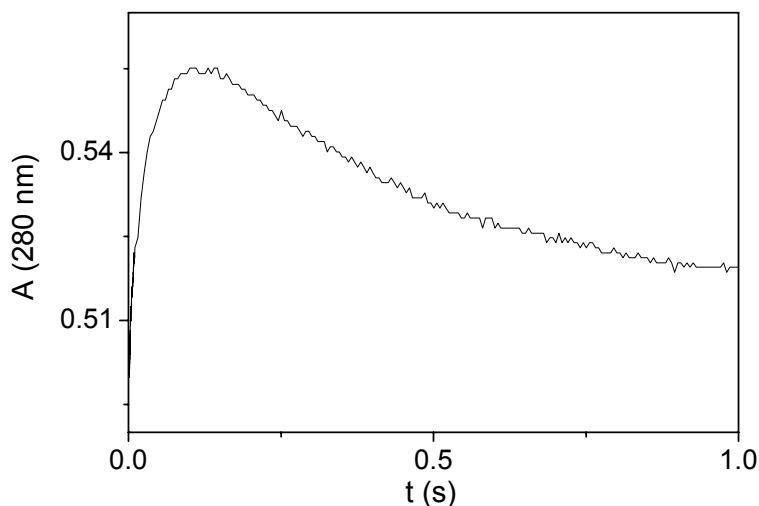
Az előkísérletek során viszonylag széles hullámhossztartományban, több pH-n vizsgáltuk a bróm – kloriton reakciót. Kísérleteinket különböző koncentráció viszonyok mellett végezve, bróm és kloriton felesleg esetén is klór-dioxid képződést tapasztaltunk. A ClO_2 jelenlétére utal a spektrumokon 360 nm-nél jelentkező intenzív elnyelési maximum, illetve ezt támasztja alá a spektrum finomszerkezete is (6. ábra).



6. ábra. Spektrális változás a bróm – kloriton reakciórendszerben. $[ClO_2^-]_0 = 0.01 \text{ M}$, $[Br_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $pH = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$. A spektrumok felvételének ideje (a 360 nm-nél növekvő abszorbancia sorrendjében): 0.34, 2.34, 65.9, 237, 457, 599, 786, 901, 1033, 1185 s.

Ezen hullámhossztartományban a klór-dioxid a fő elnyelő részecske ($\lambda_{\max} = 360$ nm, $\varepsilon = 1037 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), míg a 300 nm alatti tartományban a klór-dioxid mellett a kloritinnak, a klórossavnak, a brómnak és a tribromidionnak is van elnyelése. A tribromidion megjelenésére a bróm redukciójával képződő bromidion ad lehetőséget. A tribromidionnak 266 nm-nél igen jelentős elnyelése van (lásd 5.1.3 fejezet), ami azt eredményezi, hogy a tribromidion spektrális változásokhoz való hozzájárulása akkor is nagy, ha annak koncentrációja csak kis mértékben változik.

A 6. ábrán egy bromidion távollétében felvett spektrumsorozat látható, amely felvételénél 20 percig követtük a reakciót. A klór-dioxid 360 nm-es sávjának növekedésével egy időben egy kicsi, de ellentétes irányú abszorbancia változás látható a 260-290 nm-es hullámhossztartományban. Azonban ez utóbbi tartományban rövidebb időskálán (*stopped-flow*) méréseket végezve, a reakció elején abszorbancia növekedést tapasztaltunk (7. ábra).



7. ábra. Az abszorbancia változása 280 nm-en a bróm – kloritinnal reakciórendszerben.

$[\text{ClO}_2^-]_0 = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

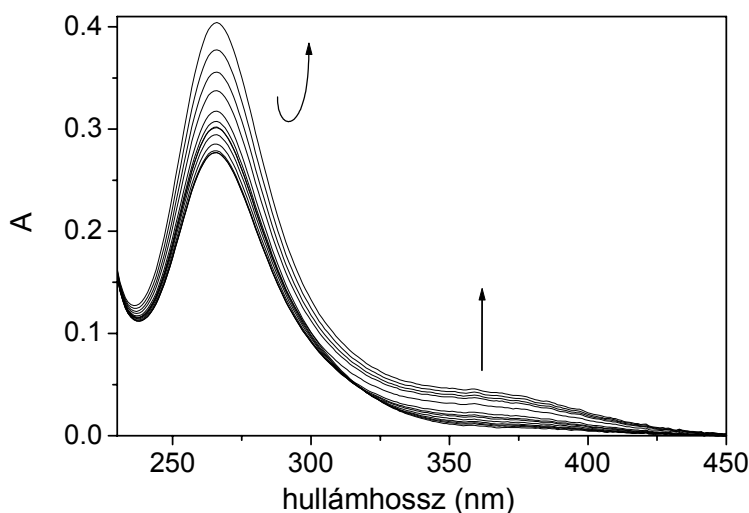
A fenti megfigyelések a következőkkel értelmezhetők: A kloritinnak brómmal történő oxidációja során klór-dioxid és bromidion képződik.



A képződött bromidion a $\text{Br}_2\text{--Br}_3^-$ egyensúlyt a tribromidion képződés irányába tolja el. A Br_3^- 266 nm-nél jellemző intenzív elnyelési sávja miatt a bróm ~1%-ának tribromidionná történő alakulása a tapasztalt abszorbancia növekedést eredményezi. A bróm $\text{ClO}_2^- - \text{Br}_2$ reakcióban történő fogyásával azonban csökken a tribromidion mennyisége, ami az abszorbancia csökkenésével jár a 260 - 290 nm

hullámhossztartományban. Hosszabb (az ábrán fel nem tüntetett) reakcióidőknél az abszorbancia kis mértékű növekedése figyelhető meg az UV-tartományban, ami feltehetően a képződött bromidion és a kloritron-fölöslegének lassúbb reakciójában történő $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ képződéshez rendelhető.²⁰

Hozzáadott bromidion jelenlétében felvett kinetikai görbék további bizonyítékot szolgáltatnak arra, hogy a vizsgált folyamat két, kinetikailag jól elkülönülő részre bontható. Ezen esetben a $[\text{Br}_2]/[\text{Br}_3^-]$ arány állandónak tekinthető a reakció során. Az első fázisban gyors abszorbancia változást tapasztalunk a bróm fogyásának és a klór-dioxid képződésének megfelelően. Hosszabb reakcióidőknél az abszorbancia lineáris növekedése figyelhető meg, feltehetően a $\text{Br}^- - \text{ClO}_2^-$ reakcióban történő $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ képződés és a kloritron ezen folyamathoz kinetikailag csatolt savkatalizált bomlása miatt (8. ábra).



8. ábra. Spektrális változás a bróm – kloritron reakciórendszerben hozzáadott bromidion jelenlétében. $[\text{ClO}_2^-]_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 0.05 \text{ M}$ pH = 1.50, $I = 1.0 \text{ M}$. A spektrumok felvételének ideje: 0.14, 0.44, 0.74, 1.24, 2.34, 4.04, 5.34, 8.04, 18.44, 21.14, 27.94, 32.14, 36.94, 42.44 s.

Előkísérleteink során vizsgálatokat végeztünk a rendszer sztöchiometriájára vonatkozóan. Mivel a bróm nem csak fogy, hanem hosszabb reakcióidőknél képződik is, illetve mivel a klór-dioxid a kloritron oxidációja és savkatalizált bomlása során is képződik, végsztöchiometria a teljes folyamatra nem adható meg. A reaktánsok és a képződött termékek arányát az alkalmazott kísérleti körülmények és az egyes reakciók egymáshoz viszonyított kinetikai súlya határozza meg. Tekintve, hogy munkánk célja a bróm és kloritron közötti reakció kinetikai sajátosságainak feltárása volt, a végsztöchiometria részletes vizsgálatával a későbbiek során nem foglalkoz-

tunk. A reakció első fázisában azonban a spektrális változások megfelelnek az (1) egyenletben megadott sztöchiometriának.

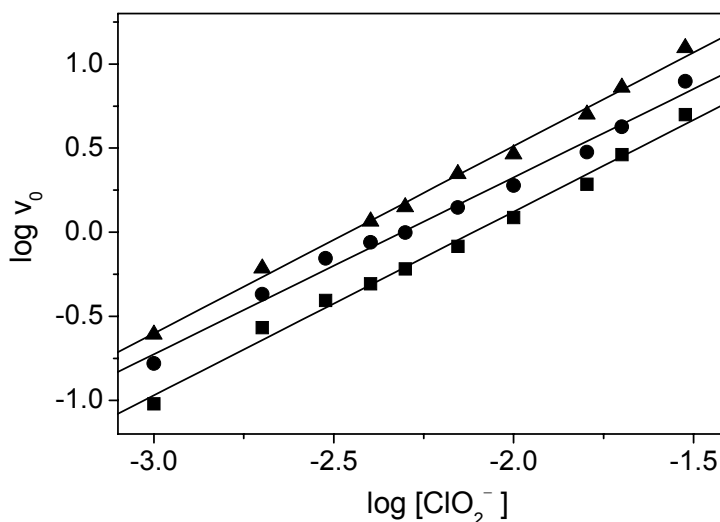
5.2.2 Rendűségek és a reakciósebesség pH-függésének vizsgálata

5.2.2.1 Rendűségek bromidion távollétében

A tribromidion intenzív UV-elnyelési sávja miatt csak a 340-390 nm-es hullámhossztartományban kapott kinetikai görbéket használtuk a rendszer értelmezéséhez.

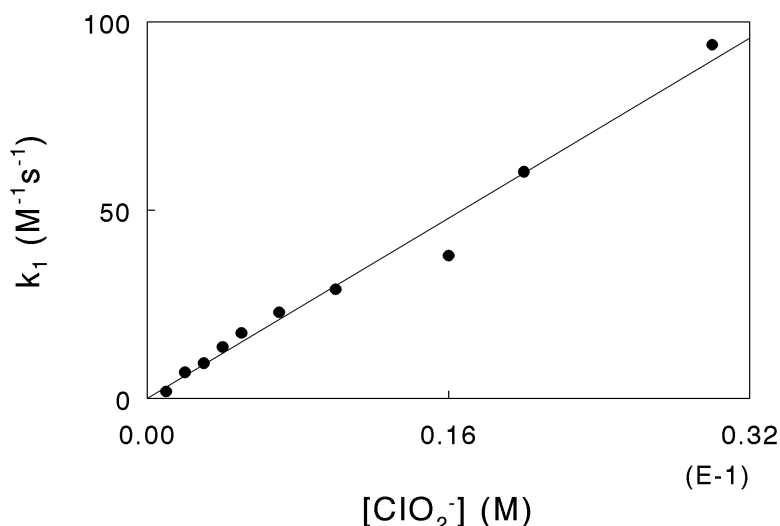
A kinetikai görbék nagy kloriton-fölösleg esetén sem voltak leírhatók egyszerű kinetikai összefüggésekkel, ezért a kezdeti sebességek módszerét alkalmaztuk a reakciósebesség kloriton-, bróm-, bromidion- és hidrogénion-koncentrációktól való függésének meghatározására. Ez a módszer nem alkalmas egy ilyen összetett rendszer részleteinek feltárásához, de segítségével leírhatók a reakció alapvető kinetikai sajátosságai. Két exponenciális függvény kombinációjával, vagy alkalmasan megválasztott polinom függvénnyel illesztettük a mért kinetikai görbéket. Bár ezen összefüggések nem a rendszerre felállított modell alapján kerültek levezetésre, jól alkalmazhatók a kezdeti sebességek becslésére. Az egyes kinetikai görbékre általában az illesztett abszorbanca – idő görbe $t = 0$ időpontban vett, idő szerinti első deriváltjaként számolt kezdeti sebesség értéket használtuk.

Kloriton esetén a kezdeti sebességek módszerével meghatározott rendűség különböző hullámhosszakon egynek adódott (9. ábra).



9. ábra. A kloriton rendűsége különböző hullámhosszakon. (■) $\lambda = 390$ nm, $n = 1.09$ (●) $\lambda = 370$ nm, $n = 1.05$ (▲) $\lambda = 340$ nm, $n = 1.11$. $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ M, pH = 1.50, $I = 1.0$ M.

Az állandó bróm-, és változó klorition-koncentrációk esetén mért görbéknek két exponenciális függvény kombinációjával történő illesztése során a reakció kezdeti szakaszára kapott sebességi állandók a klorition-koncentráció függvényében lineárisan változnak (10. ábra). Ez is alátámasztja azt, hogy a reakció iniciáló lépése kloritionra nézve elsőrendű.



10. ábra. A klorition rendősége 390 nm-en. (•) kísérleti pontok, (—) illesztett egyenes, $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

Az illesztést hasonló módon elvégeztük az állandó klorition-, és változó bróm-koncentrációk esetén mért görbékre is. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy kísérleti korlátok miatt a bróm koncentrációját csak egy szűk tartományban tudtuk változtatni. Azt tapasztaltuk, hogy a klorition feleslege mellett a kezdeti szakaszra kapott sebességi állandók $\pm 10\%$ -on belül megegyeznek (3. táblázat), ami arra utal, hogy az iniciáló lépés brómmra nézve is elsőrendű.

3. táblázat. A bróm – klorition reakció kezdeti szakaszára jellemző pszeudo-elsőrendű sebességi állandó függése a bróm-koncentrációtól. $[\text{ClO}_2^-] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$.

$10^4 \times [\text{Br}_2] \text{ (M)}$	$k_1 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
3.06	18.4
3.52	16.9
3.98	16.9
4.45	19.4
5.38	17.9

$$k_{\text{átlag}} = 17.9$$

$$k_{\text{átlag}}/[\text{ClO}_2^-] = 2380 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

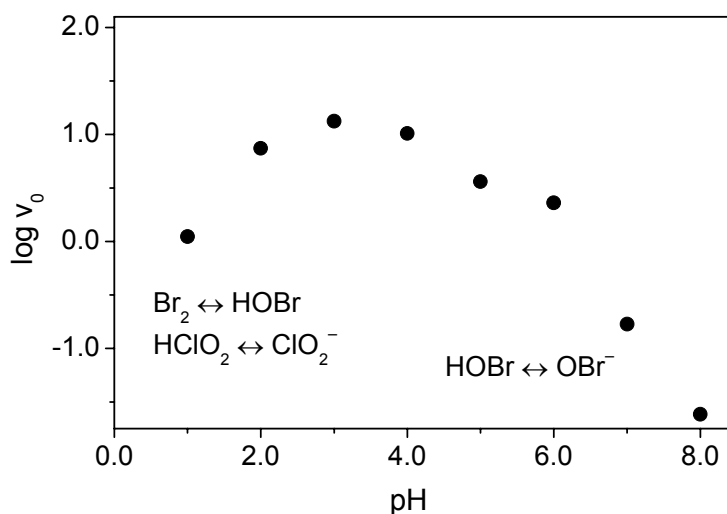
Megállapítható tehát, hogy a reakció kezdeti szakasza brómra és kloritronra nézve egyaránt elsőrendű, azaz a kezdeti sebesség a következő sebességi egyenlettel adható meg:

$$-\left(\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}\right)_i = -\left(\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt}\right)_i = k_i [\text{Br}_2]_{\text{tot}} [\text{ClO}_2^-]_{\text{tot}} \quad (25)$$

A bróm hidrolízise és a klór(III) protolitikus egyensúlya miatt ez a sebességi egyenlet magába foglalja a $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{ClO}_2^-/\text{HClO}_2$ párhuzamosan zajló gyors egyensúlyi lépéseknek tekinthető reakciók hatását is. $\text{pH} = 1.50$ esetén a k_i sebességi állandó becült értéke $\sim 2700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

5.2.2.2 pH-függés vizsgálata

A kezdeti sebesség pH-függését az 1.00 – 8.00 pH-tartományban tanulmányozva azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti sebességnek $\text{pH} \approx 3$ -nál maximuma van (11. ábra).



11. ábra. A kezdeti sebesség pH-függése. $[\text{Br}_2]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $I = 1.0 \text{ M}$.

A kezdeti sebesség pH-függése a HClO_2 és a ClO_2^- és/vagy a Br_2 és a HOBr reakcióképessége közötti eltérésre utal. A jelenség értelmezéséhez a következő gyors előegyensúlyokat kell figyelembe vennünk:



Enyhén savas–semleges pH-tartományban eredményeink jó egyezésben vannak a Furman és Margerum által tapasztaltakkal.⁶ Ilyen körülmények között a Cl(III) klorit ion formájában van jelen, míg a bróm hidrolizál, majd a képződött HOBr deprotonálódik. A pH növelésével a (26) folyamat eltolódik a redoxifolyamatban inert hipobromit ion képződése felé, ami a vizsgált reakció sebességének csökkenését eredményezi.

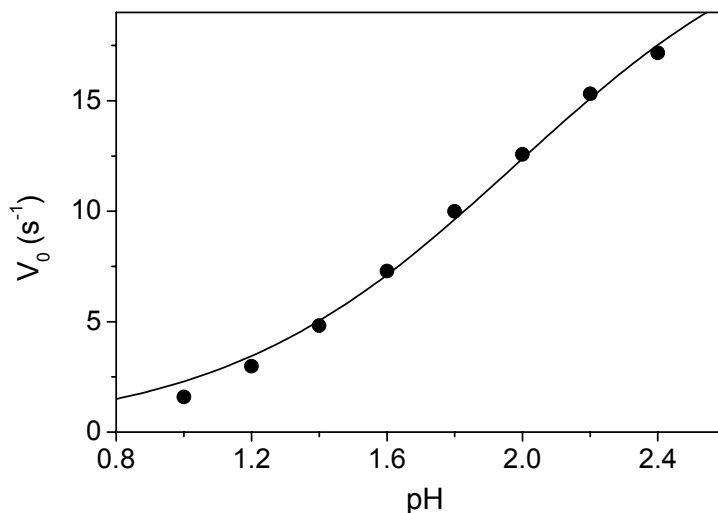
Savas körülmények között ($\text{pH} < 3$) a reakciósebesség nő a pH növelésével. Ez azzal magyarázható, hogy hidrogénion-koncentráció csökkenésével a bróm hidrolízise (11) eltolódik a HOBr képződés irányába, s a bróm mellett a képződött HOBr is képes oxidálni a Cl(III)-mat. Továbbá, a pH növelésével a klórossav deprotonálódik, s a klorit ion gyorsabban reagál a brómmal.

Állandó és nagy bromidion-koncentrációt alkalmazva, savas pH-tartományban a bróm hidrolízise visszaszorul. A $\text{Br}_2 - \text{Br}_3^-$ egyensúly eltolódik a tribromidion képződés irányába, de ez a folyamat nem pH-függő. Ilyen körülmények között a sebesség pH-függését a klórossav disszociációs egyensúlya értelmezi.

Ha feltételezzük, hogy a vizsgált redoxifolyamatban a Cl(III)-nak csak a klorit ion formája reaktív, illetve hogy $v_{i,\text{lim}}$ a kezdeti sebességnek az a határértéke, amit a pH növelésével akkor ér el a rendszer, amikor a klórossav teljes deprotonálódott, akkor a kezdeti sebesség függése a hidrogénion-koncentrációtól a (27) egyenlettel adható meg.

$$v_i = v_{i,\text{lim}} \frac{1}{1 + K_p [\text{H}^+]} \quad (27)$$

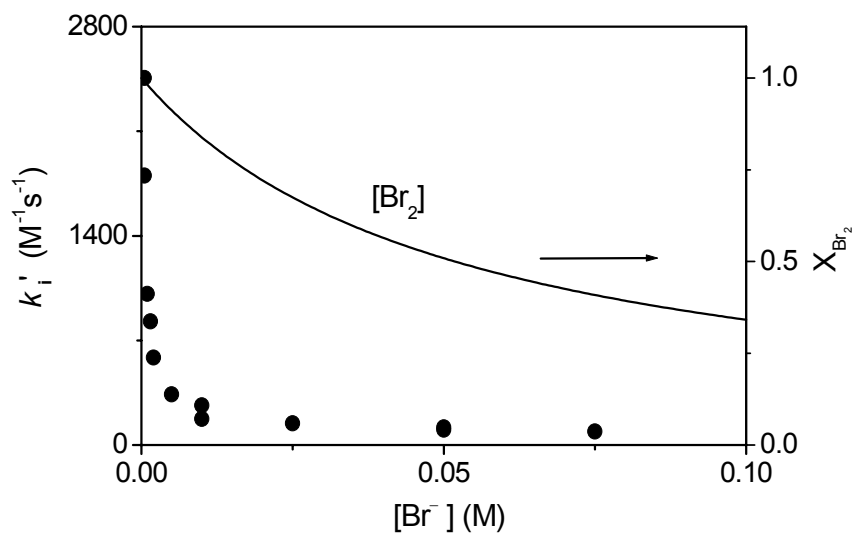
ahol v_i a kezdeti sebesség, K_p a klorit ion protonálódási állandója. $v_{i,\text{lim}}$ értéke a $\text{ClO}_2^- - \text{Br}_2$ reakciónak és a bróm hidrolízisének nagyobb pH-kon történő átfedése miatt még bromidion-főlétség esetén sem határozható meg kísérletesen. A mérési pontokat a (27) egyenlettel a nem-lineáris legkisebb négyzetek elve alapján működő programmal illesztve (12. ábra) a klórossav pK -ja számolható, melynek értéke 1.80 ± 0.04 , ami jó egyezésben van a független mérésekből származó 1.72-es értékkel.³⁴ Ez alapján megállapítható, hogy állandó bromidion-koncentráció mellett a kezdeti sebesség csupán a klorit ion protonálódási egyensúlyának eltolódása miatt változik a vizsgált pH-tartományban.



12. ábra. A kezdeti sebesség pH-függése. (•) kísérleti pontok, (—) illesztett görbe, $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 0.05 \text{ M}$, $I = 1.0 \text{ M}$.

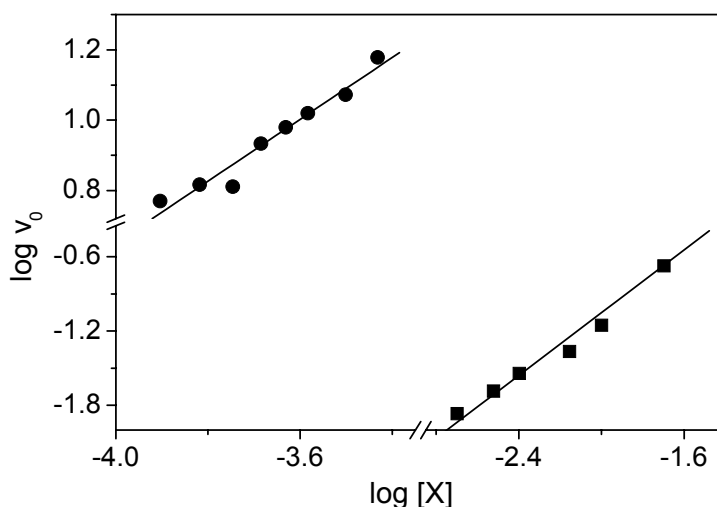
5.2.3 Bromidion hatása a reakciósebességre

Megfigyeltük, hogy bromidiont adva a rendszerhez, illetve annak koncentrációját növelve, a sebességi állandó csökken (13. ábra). A bromidion jelenléte és mennyisége befolyásolja a bróm és a klorit ion rendűségét is (14. ábra).



13. ábra. A sebességi állandó és a bróm-móltörtjének (X_{Br_2}) változása a bromidion-koncentráció függvényében. $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

Amint az a 13. ábrán látható, nagy bromidion-koncentrációk esetén a pszeudomásodrendű sebességi állandó csökkenése jól korrelál a szabad bróm-koncentrációval. Ez a brómnak inaktív tribromidionná történő alakulásával értelmezhető. Kis bromidion-koncentrációknál azonban a sebességi állandó sokkal nagyobb mértékben csökken, mint a szabad bróm koncentrációja, ami arra utal, hogy a bromidion nem csak a $\text{Br}_2 - \text{Br}_3^-$ egyensúlyt kontrollálja, hanem egyéb, a redoxifolyamatban feltehetően jelentős reaktív köztitermékek, mint például a HOBr , Br_2^- vagy Br koncentrációját is.



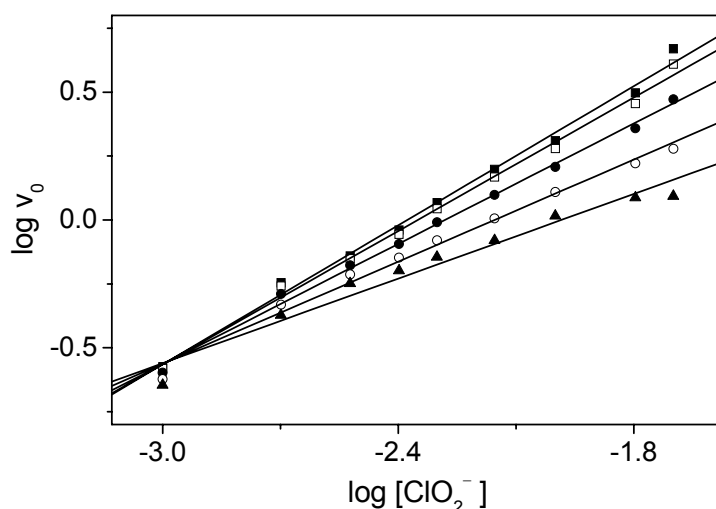
14. ábra. A bróm és a klorit ion rendűsége 370 nm-en $[\text{Br}^-]_0 = 0.10 \text{ M}$ mellett. (■) $\text{X} = \text{ClO}_2^-$, $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $n = 1.27$ (●) $\text{X} = \text{Br}_2$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $n = 0.88$.

5.2.3.1 A kezdeti sebességek módszerének alkalmazhatósága

A kísérletek során használt bróm-oldatokat bromidion-mentes formában állítottuk elő, azonban nem zárható ki a bromidion rendkívül kis, éppen ezért bizonytalan mennyiségben való jelenléte. Mindez a becsült kezdeti sebesség értékeinek bizonytalanságát eredményezi. A reakció előrehaladtával azonban jól definiált mennyiségű bromidion képződik, csökken a $[\text{Br}^-]_0$ bizonytalansága, azaz a hosszabb reakcióidőknél nyert sebesség adatok megbízhatóbbak.

Az irodalomban elterjedten alkalmazott eljárás az, hogy kezdeti sebességként nem a $t = 0$ -hoz, hanem valamely kis konverziónál vett, azonos időponthoz tartozó sebességeket tekintik. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakció esetén ez a módszer a következők miatt csak korlátozottan alkalmazható:

A 15. ábrán a különböző időpontokban vett kezdeti sebességek láthatók a $\log [\text{ClO}_2^-]$ függvényében. Az egyenes meredeksége, azaz a klorit ion rendűsége 0.91, ha a kezdeti sebességeket a $t = 0$ időpontban határozzuk meg, míg $t = 30$ ms-nál 0.55. Mindez egyrészt arra utal, hogy már a reakció legelején megváltozik azon reakcióutak kinetikai súlya, amelyekben a klorit ion reagál, másrészt arra, hogy ilyen összetett rendszereknél a kezdeti sebességek módszere csak a rendszer alapvető tulajdonságainak felderítésére alkalmas, a pontos mechanizmus feltárására viszont nem.



15. ábra. A klorit ion rendűségének változása a kezdeti sebesség meghatározásához választott időpont függvényében. (■) $t = 0$ ms, $n = 0.91$ (□) $t = 3$ ms, $n = 0.87$ (●) $t = 10$ ms, $n = 0.78$ (○) $t = 20$ ms, $n = 0.67$ (▲) $t = 30$ ms, $n = 0.55$. $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0$ M.

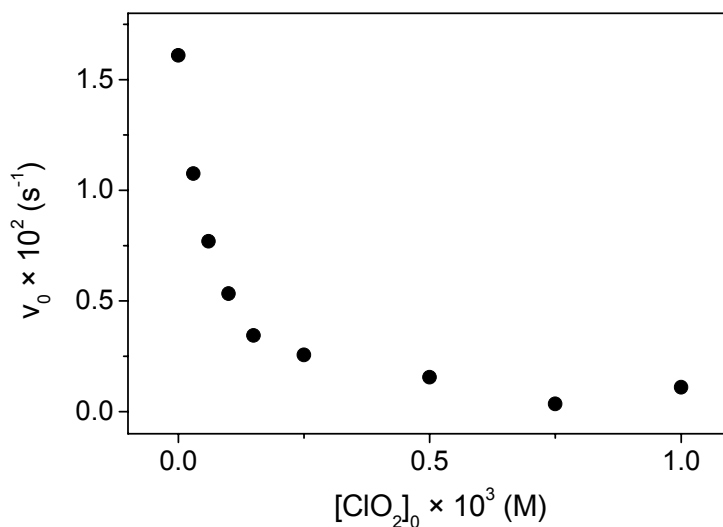
5.2.4 Klór-dioxid hatása a reakciósebességre

A rendszer tanulmányozása során felvett kinetikai görbékre jellemző, hogy az idő előrehaladtával az abszorbancia-növekedés mértéke jelentősen csökken. Az autoinhibíció a $[\text{Br}^-]_0$ növelésével egyre hangsúlyosabbá válik.

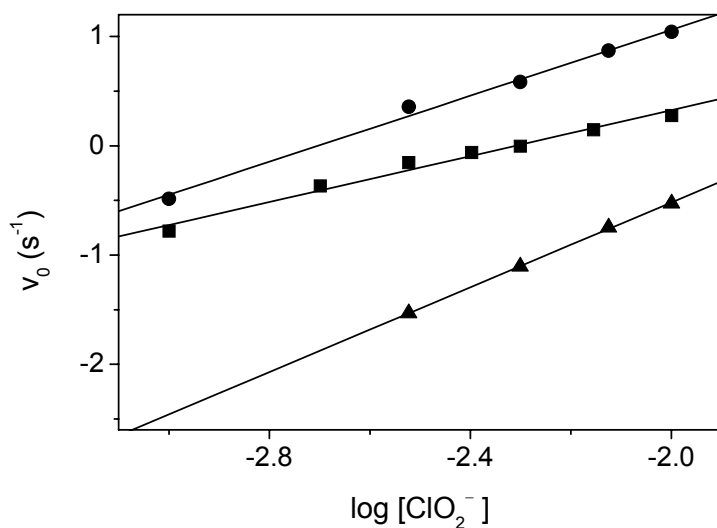
Bromidiont nem tartalmazó oldatokhoz klór-dioxidot adva azt tapasztaltuk, hogy a $[\text{ClO}_2]_0$ nincs hatással a reakció sebességére, míg bromidion-fölösleg esetén a klór-dioxid jelentősen lassítja a reakciót (16. ábra). Megfigyelhető még, hogy klór-dioxidot adva a reakcióelegyhez, a klorit ion rendűsége nő (17. ábra).

Az irodalmi adatok szerint a klór-dioxid és a bromidion között nem játszódik le redoxireakció. Nagy bromidion-koncentrációk esetén a ClO_2 inhibíciós hatása feltehetően egy reaktív közttermékkal való reakciójával magyarázható, mely folyamat klorit iont termel. Kis bromidion-koncentrációk esetén ezen reakcióút elhanyagolható a klorit ion oxidációjához képest. A bromidion szerepe a klór-dioxid inhibí-

ciós hatásában feltehetően az, hogy az inhibíciós lépés kinetikai súlyát növeli azáltal, hogy visszaszorítja az egyéb reakcióutakat.



16. ábra. A kezdeti sebesség változása hozzáadott klór-dioxid hatására. $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.



17. ábra. Hozzáadott klór-dioxid hatása a kloriton rendűségére, $\lambda = 370 \text{ nm}$. (■) $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0$, $[\text{ClO}_2]_0 = 0$, $n = 1.05$ (●) $[\text{Br}_2]_0 = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0$, $[\text{ClO}_2]_0 = 9.3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $n = 1.51$ (▲) $[\text{Br}_2]_0 = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{ClO}_2]_0 = 9.3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $n = 1.94$.

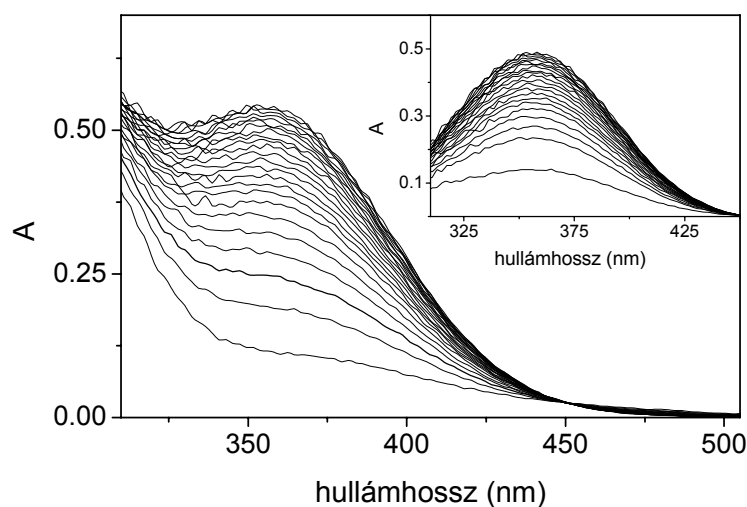
5.2.5 A BrClO_2 köztitermék detektálása

Valdes-Aguilera és munkatársai a reakcióelegy spektruma és az egy hullámhosszon végzett *stopped-flow* mérések alapján következtettek a BrClO_2 részecske jelenlétére.¹⁹ A kinetikai görbék nullától eltérő kezdeti abszorbanciáját ezen részecskének tulajdonították, s azt a ClO_2 -éhoz hasonló spektrummal jellemezték, azonos elnyelési sávval, de kisebb elnyeléssel.

A reakcióelegy és annak a reaktánsok spektrumaival korrigált spektrumait *rapid-scan* detektor használatával vettük fel, ezt mutatja be a 18. ábra. A korrigált spektrumok (18. ábra, betét) összhangban vannak a klór-dioxid képződésével és nem utalnak egy további fényelnyelő részecske jelenlétére.

Számításaink szerint a kinetikai görbék nullától eltérő kezdeti abszorbanciája a kiindulási elegyben jelen lévő elnyelő részecskék figyelembe vételével értelmezhető. Az egy hullámhosszon végzett *stopped-flow* mérések során a bromidion koncentrációját változtatva a kezdeti abszorbancia a $[\text{Br}_2]/[\text{Br}_3^-]$ aránynak megfelelően változott.

Kísérleti adataink nem támasztják alá új elnyelő részecske képződését, azonban nem zárják ki a BrClO_2 köztitermék kis koncentrációban történő képződésének lehetőségét, és a rendszerben betöltött fontos kinetikai szerepét sem.



18. ábra. A bróm – klorit ion reakcióelegy és annak a reaktánsok spektrumaival korrigált spektrumainak időbeli változása. A 26 spektrumot 2.6 - 125.4 ms tartományban 5.1 ms-onként vettük fel. $[\text{Br}_2]_0 = 2.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.80$, $I = 1.0 \text{ M}$.

5.3 Dibróm-gyökanion reakciója oxiklór-vegyületekkel

Bromidiont adva a reakcióelegyhez a $\text{ClO}_2^- - \text{Br}_2$ reakció kezdeti sebessége jelentősen változik (13. ábra, 35. oldal), azaz a kezdeti sebesség rendkívül érzékeny az alkalmazott kísérleti körülményekre. Mivel a reaktánsok koncentrációjának változása a 20-50 ms időintervallumban nem jelentős, a fenti tapasztalatok arra utalnak, hogy a redoxifolyamat több mint egy lépésben játszódik le:



Feltehetően a bróm redukciójának első lépésében dibróm-gyökanion képződik. A folyamat termodinamikailag nem kedvezményezett. A visszafelé irányuló reakció sebességi állandója az oda irányú reakcióra a kezdeti sebességek módszere alapján becsült sebességi állandó ($\sim 2700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) és a 4. táblázatban megadott standard redoxpotenciálokból számolt egyensúlyi állandó alapján $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ nagyságrendű. A bróm redukcióját a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2^-$ reakció teszi teljessé.

4. táblázat. Standard redoxpotenciálok és egyensúlyi állandók

reakció	E° (V)	ref
$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	+0.936	73
$\text{Br}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^-$	+0.58	73
$\text{Br}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.62	73
$^{\circ}\text{Br}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	+1.098	74
$\text{Br} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	+1.92	73
reakció	K	ref
$\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$(7.17 \pm 0.04) \times 10^{-9} \text{ M}^2$	c
$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	52.48 M^{-1}	34

^c Átalunk meghatározott érték (5.1.2 fejezet).

A dibróm-gyökanionnak tehát kettős szerepe van, egyrészt klór-dioxiddal reagálva visszaszorítja a bróm klorition általi redukcióját, másrészt kloritionnal reagálva teljessé teszi azt.

5.3.1 Dibróm-gyökanion reakciója klór-dioxiddal

A dibróm-gyökanion klór-dioxiddal való reakcióját villanófény-fotolízissel vizsgáltuk:



A dibró-m-gyökaniont tribromidionnak 355 nm-en végzett aktiválásával állítottuk elő ((14),(30),(31)). A tribromidiont 6×10^{-5} M Br_2 és 0.02 - 0.05 M NaBr oldatok elegyítésével nyertük, s annak a fotokémiai bomlása során képződő bróm-gyöknek a fölöslegben jelen lévő bromidionnal való reakciójában termelődik a dibró-m-gyökanion.

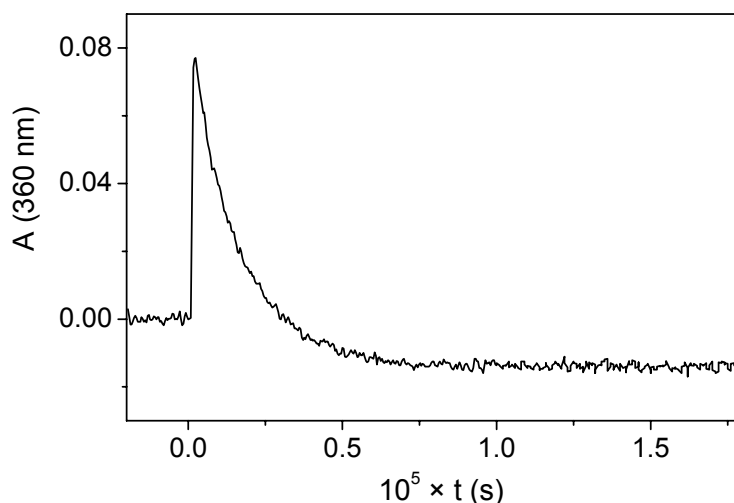


A dibró-m-gyökanion – klór-dioxid reakciót 360 nm-en spektrofotometriásan követtük, ahol az elnyelő részecskék, a dibró-m-gyökanion és a klór-dioxid moláris abszorpciái $9900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ és $1174 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^{75,76}

Nagy klór-dioxid koncentrációk esetén elsőrendű kinetikát tapasztaltunk, míg kis ClO_2 koncentrációknál a reakció másodrendű kinetikát mutatott. Ez utóbbi jelenség a dibró-m-gyökanion rekombinációjához rendelhető:



A 19. ábra egy tipikus kinetikai görbét mutat be.



19. ábra. A dibró-m-gyökanion – klór-dioxid reakcióra jellemző, villanófény-fotolízissel nyert kinetikai görbe. $[\text{Br}_2]_0 = 6.0 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Br}^-] = 0.02$ M, $[\text{ClO}_2]_0 = 1.5 \times 10^{-4}$ M, pH = 1.50, I = 1.0 M.

A kinetikai görbék jellegzetessége, hogy a gyors Br_2^- képződés, majd a dibrómgökyanion klór-dioxiddal és önmagával való reakciói miatti abszorbancia csökkenés után az abszorbancia a kiindulási érték alá csökken, ami a ClO_2 fotokémiai bomlásával értelmezhető:



Az alkalmazható klór-dioxid koncentrációt annak elnyelése mellett a Br_2^- – ClO_2 reakció és a dibrómgökyanion rekombinációja közötti versengés határozza meg. Nagy ClO_2 koncentrációkat alkalmazva és a kinetikai görbéket elsőrendű kinetikai összefüggéssel illesztve azt tapasztaltuk, hogy a $k' - [\text{ClO}_2]$ egyenes tengelymetszete negatív. Ennek oka az, hogy nagyobb ClO_2 koncentrációknál a ClO_2 fotokémiai bomlásának ((33),(34),(31)) hozzájárulása a Br_2^- képződéshez, ezáltal a Br_2^- rekombinációjához nagyobb.

Mindezek alapján a Br_2^- – ClO_2 reakció a következő sebességi egyenlettel írható le:

$$-\frac{d[\text{Br}_2^-]}{dt} = 2k_{\text{Br}}[\text{Br}_2^-]^2 + k'[\text{Br}_2^-] \quad (35)$$

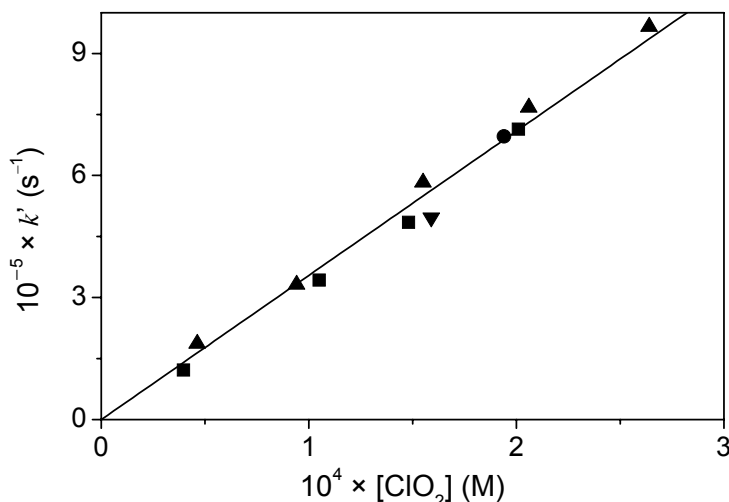
ahol k_{Br} a dibrómgökyanion rekombinációs reakciójának (32) sebességi állandója, és $k' = k_{28}[\text{ClO}_2]$. Ezen sebességi egyenlet alapján az adatokat a következő kevert első- és másodrendű egyenlettel illesztettük:

$$\text{Abs}_t = \text{Abs}_\infty + \frac{k'e^{-k't}(\text{Abs}_0 - \text{Abs}_\infty)}{k' + 2k_{\text{Br}}[\text{Br}_2^-]_0(1 - e^{-k't})} \quad (36)$$

A (36) egyenletben Abs_t , Abs_0 és Abs_∞ a t időpontban, az első illesztett pontban és a végpontban mért abszorbancia.

A számítások során a $k_{\text{Br}}[\text{Br}_2^-]_0$ értéket rögzítettük. A k_{Br} sebességi állandót független mérésekből határoztuk meg valamennyi körülményre. A dibrómgökyanion kezdeti koncentrációját az első illesztett pont abszorbanciájából számoltuk az egyes kinetikai görbékre.

Bár a megvilágítás a koncentrációk elhanyagolható mértékű változását okozza, az eredmények pontosítása érdekében a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat az átlagos klór-dioxid koncentrációk ($[\text{ClO}_2]_{\text{átl}} = [\text{ClO}_2]_{\text{mért}} - [\text{Br}_2^-]_0/2$) függvényében ábrázoltuk (20. ábra). Az elreagált klór-dioxid mennyiségét spektrofotometriásan határoztuk meg a reakcióelegy aktiválás előtti és a besugárzás utáni spektrumainak különbségéből.



20. ábra. A dibróm-gyökanion – klór-dioxid reakció sebességi állandójának meghatározása. $[\text{Br}_2]_0 = 6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0.02 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$. (■) $I = 0.05 \text{ M}$, (●) $I = 0.08 \text{ M}$, (▲) $I = 1.0 \text{ M}$, (▼) $\text{pH} = 1.0$, (—) illesztett egyenes.

A folyamatra kapott sebességi állandó, $k_{28} = (3.56 \pm 0.06) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Az eltérő ionerősség és hidrogénion-koncentráció esetén mért pontok eltérése az egyenestől nem számottevő, azaz a k_{28} sebességi állandó független az ionerősségtől és a pH-tól. Ez a jelenség jellemző azon reakciókra, melyek egy, a vizsgált pH-tartományban sav-bázis tulajdonságokkal nem rendelkező és egy töltés nélküli részecske között játszódnak le.

5.3.2 Dibróm-gyökanion reakciója kloritonnal

A dibróm-gyökanion előállítására az előzőekben alkalmazott módszer, azaz a tribromidion 355 nm-en végzett aktiválása nem használható, mivel a ClO_2^- savkatalizált bomlása, illetve a $\text{ClO}_2^- - \text{Br}^-$ reakció miatt a reagensek összekeverése és az aktiválás között eltelt időben jelentős mennyiségű ClO_2 képződik. A Br_2^- reakciója azonban ClO_2 -dal sokkal gyorsabb ($k_{28} = 3.56 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), mint ClO_2^- -nal ($k_{29} = 2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$),⁷⁷ így kis mennyiségű ClO_2 jelenléte is a sebességi állandó jelentős növekedését eredményezi.



A dibróm-gyökanion előállításának egy másik módja egy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Br}^-$ elegy 266 nm-en végzett aktiválása, amikor a H_2O_2 fotolízise során képződött OH-gyök a Br^- -t Br-gyökké oxidálja. A (31) reakciónak (41. oldal) a Br_2^- képződés irányába

való eltolására és a hidroxil-gyökök H_2O_2 -dá történő rekombinációjának visszaszorítására a bromidiont nagy feleslegben alkalmaztuk. A kloritont, amit közvetlenül a mérés előtt adtunk a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Br}^-$ elegyhez, viszonylag nagy koncentrációban alkalmaztuk, mivel a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2^-$ reakció sebességi állandója (k_{29}) három nagyságrenddel kisebb a dibrom-gyökanion rekombinációs reakciójának sebességi állandójánál ($k_{\text{Br}} \approx 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁷⁷

A Br^- -nak nagy fölöslegben történő alkalmazása ellenére azt tapasztaltuk, hogy a bromidion koncentrációjának növelésével a Br_2^- jele is nőtt. Mivel a hidroxil-gyök rekombinációjának⁷⁵ és bromidionnal való reakciójának sebességi állandója⁷⁸ összemérhető, adott körülmények között a jel növekedése arra utal, hogy egy új, hidroxil-gyököt fogyasztó reakció is lejátszódik a rendszerben. Ez feltehetően a hidroxil-gyök és a klorit ion reakciója, mely azáltal, hogy kloritont fogyaszt, bonyolulttá teszi a vizsgált rendszert.⁷⁹

Továbbá, kinetikai jelenség volt megfigyelhető akkor is, ha csak $\text{ClO}_2^-/\text{Br}^-$ elegyet világítottunk meg. A kloritont nagy koncentrációban alkalmaztuk, feltehetően az aktivált állapotú klorit ion reakciói okozták a tapasztalt jelnövekedést.

Így, adott körülmények között a Br_2^- előállítására alkalmas módszer hiányában a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2^-$ reakció sebességi állandóját nem tudtuk meghatározni.

5.3.3 Diklór-gyökanion reakciója klór-dioxiddal

Villanófény-fotolízissel vizsgáltuk a $\text{Cl}_2^- - \text{ClO}_2$ reakciót:



A Cl_2^- -t klór-dioxidnak 0.05 M NaCl jelenlétében, 355 nm-en végzett aktiválásával állítottuk elő ((33),(38)). A klór-dioxid fotokémiai bomlása során klór-gyök termelődik, ami a fölöslegben jelen lévő kloridionnal reagálva diklór-gyökanionná alakul.



A $\text{Cl}_2^- - \text{ClO}_2$ reakciót spektrofotometriásan, 340 nm-en követtük, ahol a diklór-gyökanion moláris abszorbanáciája $8800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^{80,81}

A kloridiont nagy fölöslegben, a klór-dioxidot pedig a diklór-gyökanion rekombinációs reakciójának (39) visszaszorítása érdekében megfelelően nagy koncentrációban alkalmaztuk.



Ezen reakció sebességi állandója nem határozható meg közvetlenül a vizsgált rendszerben, mivel a diklór-gyökanion előállítása klór-dioxidból ((33),(38)) és a

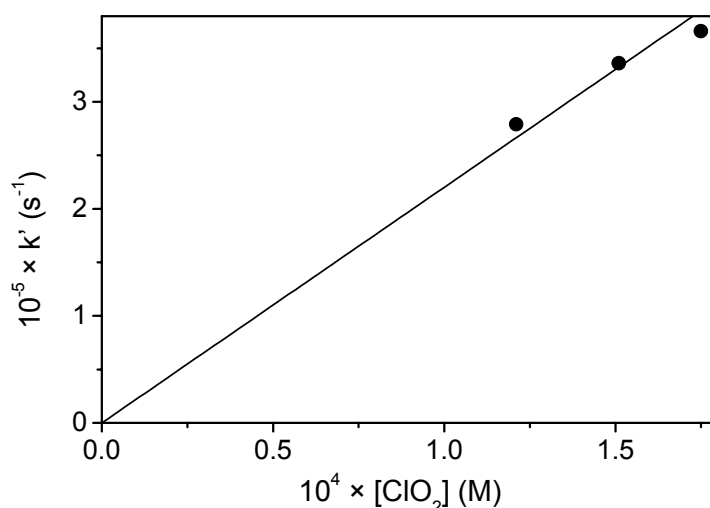
vizsgált reakció (37) és egy időben játszódnak le, így erre irodalmi adatot használtunk ($k_{\text{Cl}} = 3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁸² Az alkalmazott körülmények között (nagy ClO_2 koncentráció) a diklór-gyökanion rekombinációs reakciójának (39) hozzájárulása a mért effektushoz kicsi, így a k_{Cl} értékének pontossága nem meghatározó.

A $\text{Cl}_2^- - \text{ClO}_2$ reakciót leíró sebességi egyenlet a következő:

$$-\frac{d[\text{Cl}_2^-]}{dt} = 2k_{\text{Cl}}[\text{Cl}_2^-]^2 + k''[\text{Cl}_2^-] \quad (40)$$

ahol $k'' = k_{29}[\text{ClO}_2]$.

Az adatok (kísérleti korlátok miatt mindössze három mérési pont) illesztése a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakcióhoz hasonlóan a (36) egyenlettel történt. $\text{pH} = 1.50$ és 0.08 M ionerősség esetén a kapott sebességi állandó, $k_{29} = (2.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (21. ábra).



21. ábra. A diklór-gyökanion – klór-dioxid reakció sebességi állandójának meghatározása.

(•) kísérleti pontok, (—) illesztett egyenes. $[\text{Br}^-] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 0.08 \text{ M}$.

5.4 Hipobrómosav reakciója klór(III)-mal

A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakciót erősen savas közegben tanulmányozva sem szorítható vissza teljesen a bróm hidrolízise, ilyen körülmények között is számolnunk kell kis, a bróm hidrolízis állandója által meghatározott mennyiségű HOBr jelenlétével. A hipobrómosav $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakciórendszerben betöltött kinetikai szerepének

tisztázásához adott körülmények között függetlenül kell tanulmányoznunk annak a klór(III)-mal való reakcióját.

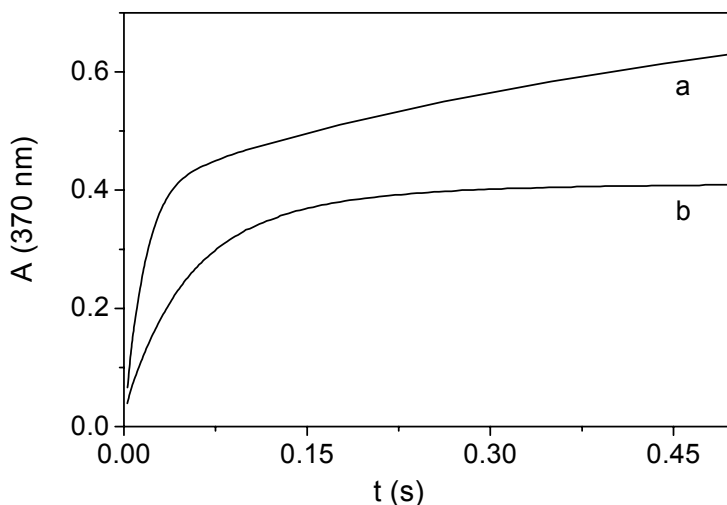
5.4.1 Rendűségek vizsgálata

A HOBr – Cl(III) reakciót *stopped-flow* módszerrel vizsgáltuk, a reakcióban képződő ClO₂ koncentrációjának változását követtük 370 nm-en.

Klorition-fölösleget alkalmazva a kapott kinetikai görbék két jól elkülöníthető szakaszra bonthatók. Az első rész a hipobrómossav és a klór(III) közötti gyors (~10 - 20 ms) reakcióhoz rendelhető. A reakció előrehaladtával a rendszerben bromidion képződik, ami a hipobrómossavval reagálva brómmá alakul. A bróm reakcióba lép a kloritonnal, mely folyamat lassúbb (~2 - 5 s), mint a vizsgált reakció. A klorition-fölösleg esetén mért kinetikai görbék még 5 - 10 s-nál sem érnek el telítési értéket, feltehetően a klorition savkatalizált bomlása során folyamatosan képződő klór-dioxid miatt.

A hipobrómossav-fölösleg esetén mért kinetikai görbék nem utalnak két elkülönülő szakasz jelenlétére és ~100 - 200 ms-nál telítési értéket érnek el.

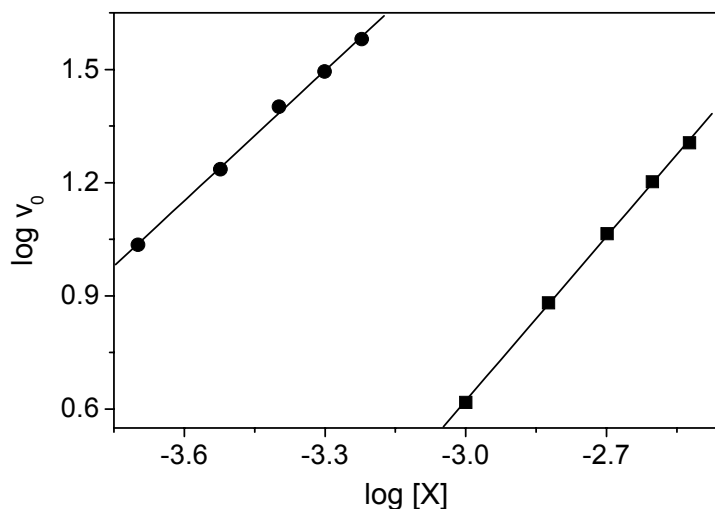
Tipikus kinetikai görbét láthatunk a 22. ábrán.



22. ábra. A hipobrómossav – klorition reakcióra jellemző kinetikai görbék a) klorition-, b) hipobrómossav-fölösleg esetén. a) [HOBr] = 4.0×10^{-4} M, [Cl(III)] = 2.0×10^{-3} M, pH = 1.50, I = 1.0 M, b) [HOBr] = 1.0×10^{-3} M, [Cl(III)] = 4.0×10^{-4} M, pH = 1.50, I = 1.0 M.

A reakció összetett kinetikai sajátságai miatt a kezdeti sebességek módszerét alkalmaztuk a rendűségek meghatározására. A kapott kinetikai görbék nem illeszthetők két exponenciális függvény kombinációjával, a kezdeti sebességeket a mért görbék alkalmasan megválasztott polinom függvénnyel történő illesztésével nyer-

tük. A reakció rendje hipobrómosavra nézve megközelítőleg 1, míg klorit-ionra nézve 1 és 2 között van (23. ábra).

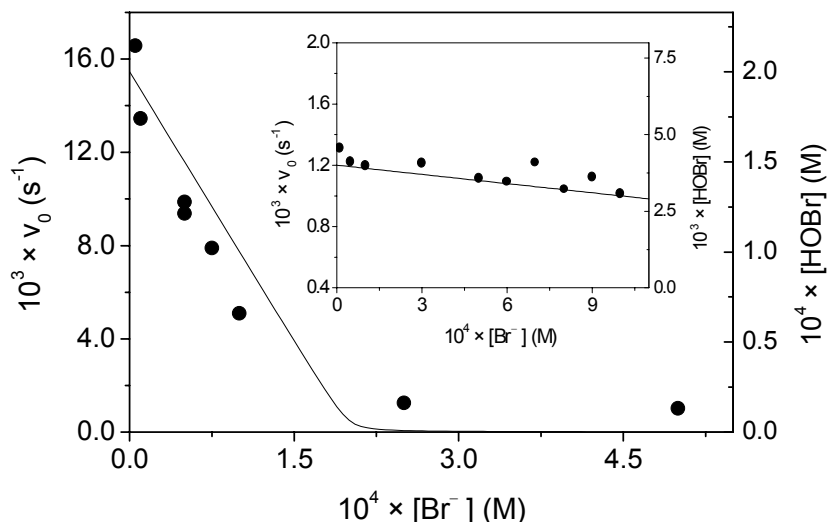


23. ábra. A reaktánsok rendősége a hipobrómosav – klorit-ion reakcióban. (■) $X = \text{Cl(III)}$, $[\text{HOBr}]_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $n = 1.45$, (●) $X = \text{HOBr}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, $n = 1.15$.

5.4.2 Bromidion hatása a reakciósebességre

Vizsgáltuk a bromidionnak a reakciósebességre gyakorolt hatását. Klór(III)-főlöslég esetén a bromidion koncentrációjának növelésével a kezdeti sebesség csökken (24. ábra). Hipobrómosavnak nagy főlöslégben történő alkalmazása esetén azonban a bromidion koncentrációjának növelése nem befolyásolja számottevően a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakció kezdeti sebességét (24. ábra, betét). A fenti tapasztalatok azzal értelmezhetők, hogy a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ rendszerhez adott bromidion a bróm gyors előegyensúlynak tekinthető hidrolitikus egyensúlyát eltolja a bróm képződésének irányába, csökkentve ezzel a hipobrómosav koncentrációját. Klór(III)-főlöslég esetén a hipobrómosav egy részének brómmá alakulása a sebesség jelentős csökkenését eredményezi, nagy bromidion-koncentrációknál pedig, ahol a hipobrómosav teljes mennyisége brómmá alakul, a mért kezdeti sebesség tulajdonképpen a bróm – klór(III) reakció sebessége. Hipobrómosav-főlöslég esetén a $[\text{HOBr}]$ csökkenése nem számottevő.

Amint az a 24. ábrán látható, a kezdeti sebesség klór(III)- és hipobrómosav-főlöslég esetén is jól korrelál a HOBr egyensúlyi koncentrációjával.



24. ábra. A bromidion hatása a kezdeti sebességre a HOBr – Cl(III) reakciórendszerben. (●) kísérleti pontok, (—) egyensúlyi HOBr-koncentráció. $[\text{HOBr}]_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$. Betét: $[\text{HOBr}]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

5.4.3 A javasolt mechanizmus

A HOBr – ClO_2^- reakciót korábban Furman és Margerum tanulmányozták $\text{pH} = 5 - 9$ tartományban, azt elsőrendűnek találták mind hipobrómossavra, mind klorit-ionra nézve.⁶ Az általuk meghatározott sebességi állandókkal számolt reakcióidő lényegesen hosszabb, mint azt az általunk tanulmányozott körülmények között tapasztaltuk. A Furman és Margerum által meghatározott sebességi állandókkal számolt kezdeti sebességek elhanyagolhatók a jelen munkában a kezdeti sebességek módszerével meghatározott kezdeti sebességekhez képest, ami arra utal, hogy az általunk alkalmazott savas körülmények között ($\text{pH} = 1.50$), ahol a Cl(III) főleg HClO_2 formában van jelen, a HOBr – ClO_2^- reakciót hozzájárulása nem jelentős. A reakció feltehetően a következő lépéseken keresztül játszódik le:



A BrClO_2 köztitermék nagy reaktivitása és *steady-state* koncentrációja miatt nem ismert közvetlen adat a (41) és (42) reakciók egyensúlyi állandójára. A 4.

táblázatban (40. oldal) található standard redoxpotenciálok és egyensúlyi állandók felhasználásával azonban számítható a (41) és (42) reakciók kombinációjával nyert (43) reakciónak az egyensúlyi állandója, $K_{43} = 6.7 \times 10^{11}$.

A BrClO_2 részecskére *steady-state* koncentrációt, illetve azt feltételezve, hogy ezen reaktív köztitermék reakciója kloritonnal nem reverzibilis, a (43) reakcióra felírható sebességi egyenlet a következő:

$$\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = \frac{-k_{41}k_{42}[\text{HOBr}][\text{HClO}_2][\text{ClO}_2^-]}{k_{-41} + k_{42}[\text{ClO}_2^-]} \quad (44)$$

Ha feltételezzük, hogy a (41) reakció a (42) reakcióhoz képest egy gyors elő-egyensúly, azaz $k_{-41} \gg k_{42}[\text{ClO}_2^-]$, akkor az oda irányú folyamat sebessége a következő kifejezéssel adható meg:

$$v_+ = k_{42}K_{43}[\text{HOBr}][\text{HClO}_2][\text{ClO}_2^-] \quad (45)$$

Ha azonban $k_{-41} \ll k_{42}[\text{ClO}_2^-]$:

$$v_+ = k_{41}[\text{HOBr}][\text{HClO}_2] \quad (46)$$

A feltüntetett határesetek szerint a reakció klór(III)-ra nézve vagy másodrendű, vagy elsőrendű. A kísérleti tapasztalatok szerint azonban a reakció rendje 1 és 2 között van, azaz a fenti elhanyagolásokkal nem élhetünk, k_{-41} összemérhető $k_{42}[\text{ClO}_2^-]$ -val.

Mivel a hipobrómosav pK_a -ja 8.59,⁸³ az általunk alkalmazott savas körülmények között a Br(I) hipobrómosav formában van jelen. A (44) sebességi egyenlet tartalmazza azonban a kloritron protonálódási egyensúlyának pH-függését. Ezt figyelembe véve a sebességi egyenlet állandó pH-n a (47), állandó reagens-koncentrációk esetén pedig a (49) egyenletté alakítható:

$$v_0 = \frac{a[\text{HOBr}][\text{Cl(III)}]_{\text{tot}}^2}{1 + b[\text{Cl(III)}]_{\text{tot}}} \quad (47)$$

$$a = -\frac{k_{41}k_{42}K_p[\text{H}^+]}{k_{-41}(1 + K_p[\text{H}^+])^2}, \quad b = \frac{k_{42}}{k_{-41}(1 + K_p[\text{H}^+])} \quad (48)$$

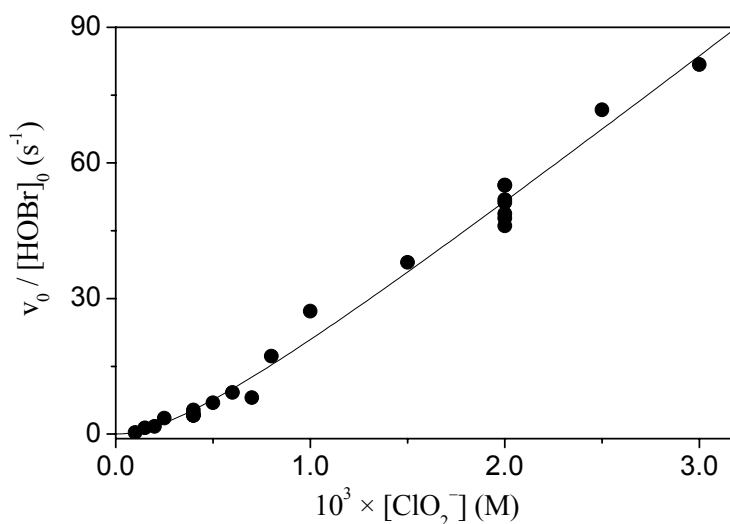
$$v_0 = \frac{d[\text{Cl(III)}]_{\text{tot}}^2 K_p[\text{H}^+]}{(1 + K_p[\text{H}^+] + e[\text{Cl(III)}]_{\text{tot}})(1 + K_p[\text{H}^+])} \quad (49)$$

$$d = -\frac{k_{41}k_{42}}{k_{-41}}, \quad e = \frac{k_{42}}{k_{-41}} \quad (50)$$

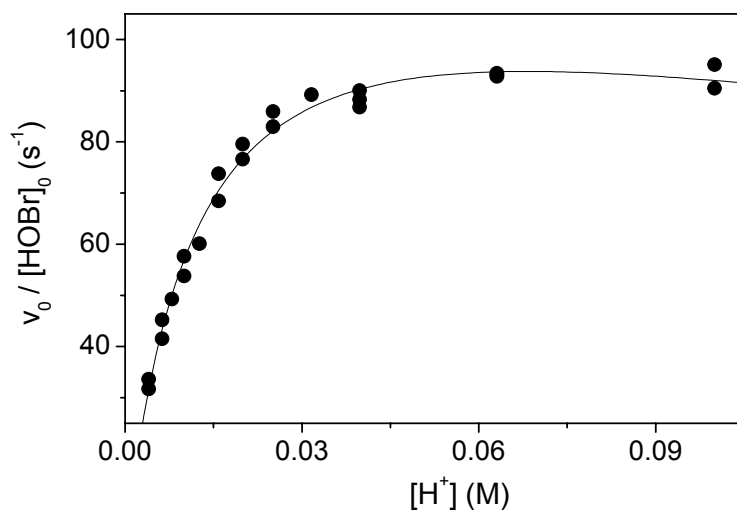
ahol K_p a klorition protonálódási állandója.

A (44) sebességi egyenlet, illetve a feltételezett mechanizmus helytállóságának igazolására ezen egyenletekkel illesztettük az állandó pH-n (25. *ábra*), illetve az állandó Cl(III) és HOBr koncentrációk (26. *ábra*) esetén mért pontokat.

Az állandó reagens-koncentrációk esetén mért kísérleti pontoknak a (49) sebességi egyenlettel történő illesztéséből (26. *ábra*) a klorition protonálódási állandójára nyert adat, $\log K_p = (1.90 \pm 0.04)$ jó egyezésben van a független mérésekből származó 1.72-es értékkel.³⁴ Az illeszkedés jósága és a k_{41} sebességi állandóra az a/b arányból ($5.37 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) és a d/e arányból ($3.87 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) számolt értékek jó egyezése alátámasztja a feltételezett sebességi egyenlet és mechanizmus helyességét.



25. *ábra*. A konstans pH esetén mért (●) kísérleti pontok és a (47) sebességi egyenlettel illesztett görbe (—). $a = 5.58 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, $b = 1666 \text{ M}^{-1}$. $[\text{HOBr}] = 1.0 \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH = 1.50, $I = 1.0 \text{ M}$.



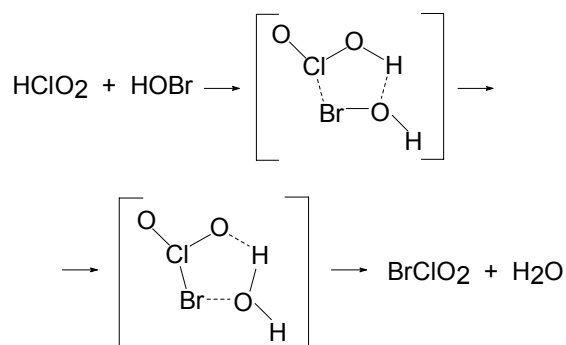
26. ábra. A konstans reagens-koncentrációk esetén mért (●) kísérleti pontok és a (49) sebességi egyenlettel illesztett görbe (—). $d = 2.48 \times 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, $e = 7336 \text{ M}^{-1}$. $[\text{HOBr}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $I = 1.0 \text{ M}$.

6. Az eredmények értelmezése

6.1 A hipobrómosav – klór(III) reakció kinetikai modellje

6.1.1 A BrClO_2 részecske képződésének feltételezett mechanizmusa

A $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakcióban a kísérleti tapasztalatok értelmezéséhez feltételezzük egy BrClO_2 reaktív köztitermék *steady-state* koncentrációban történő megjelenését. Az általunk alkalmazott savas körülmények között a Cl(III) főleg HClO_2 formában van jelen, így lehetőség nyílik a BrClO_2 részecske közvetlen úton, a $\text{HOBr} - \text{HClO}_2$ reakcióban történő képződésére (27. ábra). E mechanizmus szerint az első lépésben egy halogén-halogén és egy hidrogén-kötés által stabilizált komplex jön létre, aminek a gyors átrendeződése és egy vízmolekula eliminációja révén keletkezik a BrClO_2 részecske.



27. ábra. A klór(III) – hipobrómosav reakció feltételezett mechanizmusa

Furman és Margerum a pH = 5 - 9 tartományban vizsgálták a reakciót, ahol a Cl(III) deprotonált formában van jelen.⁶ Ilyen körülmények között szükséges volt egy általános-savkatalizált lépés feltételezésére, ami az általuk javasolt mechanizmus sebességmeghatározó lépése:



Ezen modell szerint a BrClO₂ részecske képződése egy halogén-oxigén kötésen keresztül valósul meg, és annak szerkezete Br–O–Cl–O. Elképzelésük igazolására későbbi munkákban modellszámítások végeztek, melyek szerint a feltételezett szerkezet valamivel stabilabb, mint a többi lehetséges izomer.⁸⁴ E számítások során azonban figyelmen kívül hagyták a hidratáció szerepét, ami megváltoztathatja az egyes izomerek stabilitási sorrendjét. Az általunk javasolt mechanizmus halogén-halogén kötés kialakulását feltételezi és így Y alakú BrClO₂ részecske képződik, amelyben a központi Cl atomhoz kapcsolódik a bróm és a két oxigén atom. Bizonyítékok azonban egyik feltételezés igazolására sem állnak rendelkezésünkre, és az sem zárható ki, hogy a pH csökkentésével a BrClO₂ részecske képződésének mechanizmusa megváltozik.

6.1.2 A kinetikai modell

A kezdeti sebességek módszerének alkalmazásával az adott kísérleti körülmények között alkalmas mechanizmust és az alapján megfelelő sebességi egyenletet vezettünk le a HOBr – Cl(III) reakcióra (5.4.3 fejezet). Ezzel a módszerrel azonban nem tudjuk kellő pontossággal meghatározni az egyes lépések sebességi állandóit. Ezért felállítottunk egy kinetikai modellt (5. táblázat), amely a (41),(42) reakciók mellett tartalmazza azon reakciólépéseket is, amelyek ilyen körülmények között valamilyen mértékben játszódhatnak a rendszerben. Ezek a bróm hidrolízise, a tribromidion képződési és a kloritron protonálódási egyensúlya.

5. táblázat. A HOBr – Cl(III) reakció kinetikai modellje

reakció	no.	log K	re f	seb. áll.	seb. áll. értékek ^a	re f
HOBr + HClO ₂ ⇌ BrClO ₂ + H ₂ O	R1			k_1	$(3.34 \pm 0.02) \times 10^4$	c
BrClO ₂ + ClO ₂ ⁻ ⇌ 2ClO ₂ + Br ⁻	R2			k_{-1}	$(3.5 \pm 1.3) \times 10^3$	c
Br ₂ ⇌ HOBr + Br ⁻ + H ⁺	R3	-8.14	c	k_2	$(2.9 \pm 1.0) \times 10^7$	c
				k_{-3}	1.1×10^2	39
Br ₂ + Br ⁻ ⇌ Br ₃ ⁻	R4	1.28	c	k_{-3}	1.5×10^{10}	d
				k_4	1.5×10^9	85
				k_{-4}	7.8×10^7	d
ClO ₂ ⁻ + H ⁺ ⇌ HClO ₂	R5	1.72	34	k_5	1.0×10^{10}	e
				k_{-5}	1.9×10^8	d

^a Az első-, másod- és harmadrendű sebességi állandók mértékegységei s⁻¹, M⁻¹s⁻¹ és M⁻²s⁻².

^c Általunk meghatározott érték. ^d $k_- = k_+/K$ ^e Becsült érték.

A $\text{BrClO}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakcióról azt feltételeztük, hogy irreverzibilis. Erről a számítások során érzékenység analízissel is meggyőződünk: széles tartományban változtatva a visszafelé irányuló folyamat sebességi állandóját (k_{-2}), az nem volt hatással a mért és a számított görbék közötti illeszkedés jószágára, ami azt a feltevésünket igazolja, hogy az R2 reakció nem reverzibilis.

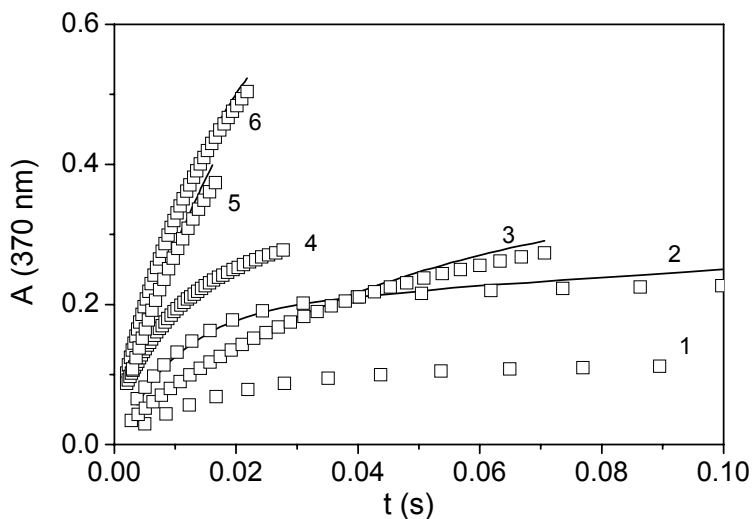
A számítások során a bróm hidrolízis állandójának és a tribromidion képződési egyensúlyi állandójának általunk meghatározott értékét használtuk (5.1 fejezet). A klorition protonálódási egyensúlyának állandója független mérésekből ismert.³⁴ Az R3 és R4 reakciók sebességi állandói (k_3 és k_4) az irodalomból ismertek, ezen folyamatok a vizsgált reakcióban gyors előegyensúlynak tekinthetők.^{39,85} A klorition és a klórossav közötti protonálódási egyensúlyról (k_5) azt feltételezzük, hogy diffúzió kontrollált. A visszafelé irányuló reakciók sebességi állandóit minden esetben az oda irányú reakciók sebességi állandói és az egyensúlyi állandók hányadosaként számoltuk. A fent felsorolt egyensúlyi és sebességi állandókat a modell-számítások során rögzítettük.

Mint ahogy az az 5.4.1 fejezetben bemutatásra került, a ClO_2^- -főlősleg esetén mért kinetikai görbéken a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakció jól elkülönül a $\text{Br}_2 - \text{Cl(III)}$ reakciótól, az első reakció a kísérleti körülményektől függően ~10 - 20 ms alatt játszódik le. A HOBr -főlősleg esetén mért kinetikai görbéken nem jelenik meg két szakasz, azok ~100 - 200 ms-nál telítési értéket érnek el. A klorition savkatalizált bomlása és a bróm - klorition reakció hosszabb reakcióidőknél jelentőssé váló hatásának kizárása miatt mindkét esetben csak a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakció ~80 %-os konverziójáig illesztettük a mért görbéket.

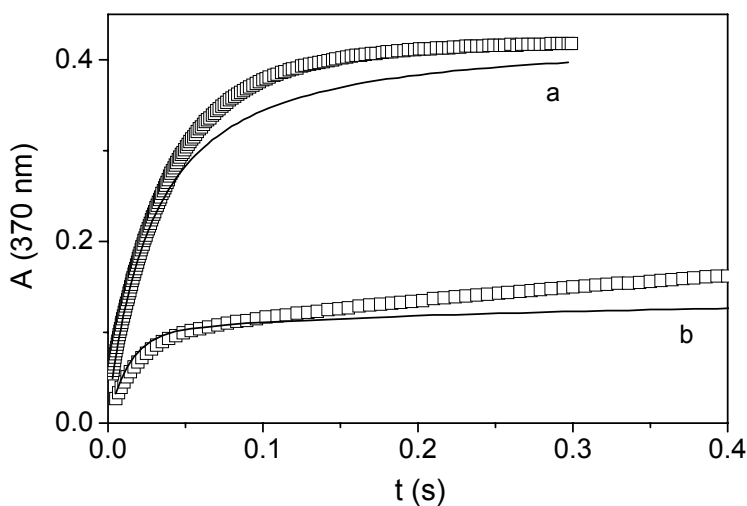
A különböző reagens-koncentrációk és pH-k esetén mért kinetikai görbék együttes illesztésével kapott sebességi állandók a következők: $k_1 = (3.34 \pm 0.02) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{-1} = (3.5 \pm 1.3) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = (2.9 \pm 1.0) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A 370 nm-en mért kinetikai görbéket a modell alapján a 2. táblázatban (26. oldal) megadott moláris abszorbanciák felhasználásával számolt görbékkel hasonlítottuk össze. A kísérleti és a számolt kinetikai görbék egyezését mutatja a 28. ábra. Az ábra alátámasztja a felállított kinetikai modell és az illesztésekből származó sebességi állandók helyességét.

A bróm - klorition reakciónak és a klorition savkatalizált bomlásának hatása hosszabb reakcióidőknél a mért és a számolt görbék között eltérést eredményez, ezt szemlélteti a 29. ábra.



28. ábra. A mért ($\square$) és a számított (—) kinetikai görbék egyezése a hipobrómossav – klór(III) reakció esetén. 1) $[\text{HOBr}]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, 2) $[\text{HOBr}]_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, 3) $[\text{HOBr}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, 4) $[\text{HOBr}]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, 5) $[\text{HOBr}]_0 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, 6) $[\text{HOBr}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.



29. ábra. A mért ($\square$) és a számított (—) kinetikai görbék egyezése a hipobrómossav – klór(III) reakció esetén hosszabb reakcióidőknél. 1) $[\text{HOBr}]_0 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, 2) $[\text{HOBr}]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl(III)}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

6.2 Következtetések a dibrómgökanion – klórdioxid reakcióra

A dibrómgökanion klórdioxiddal való reakcióját villanófény-fotolízissel vizsgáltuk. A kapott sebességi állandó $k_{28} = (3.56 \pm 0.06) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ami lényegesen nagyobb egy korábbi, impulzus-radiolízis mérésekből származó irodalmi adatnál ($1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).³⁵ Mivel tapasztalataink szerint a k_{28} sebességi állandó nem függ az ionerősségtől és a pH-tól, az, hogy a korábbi munkában ezen paramétereket nem szabályozták, azaz a reakciókörülmények különbözősége nem okozhatta ezt a közel háromszoros eltérést.

Az eltérés egy lehetséges magyarázata az, hogy a két munkában különböző gyökök reakcióit látjuk. Mialocq és munkatársai a dibrómgökaniont klórdioxid fotolízisével állították elő bromidion jelenlétében a következő reakciókban:³⁵



A szerzők szerint nem zárható ki, hogy a (34) reakciólépésben disszociálatlan BrCl^- képződik, s ezen gyök klórdioxiddal való reakciójának sebességi állandója az $1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ érték.

Az általunk alkalmazott módszer során a dibrómgökanion a megvilágítás hatására képződik tribromidionból, illetve klórdioxidból (41. oldal). A klórdioxid távollétében és jelenlétében felvett kinetikai görbék kezdeti abszorbancia növekedésének arányából minden körülményre ki tudjuk számolni a tribromidionból, ebből pedig a klórdioxidból történő dibrómgökanion képződés hozzájárulását annak a teljes mennyiségéhez. Megfigyelhető, hogy a klórdioxid mennyiségének növelésével arányosan (45-90%) nő az abból képződő dibrómgökanion mennyisége. A $k' - \text{ClO}_2$ (20. ábra, 43. oldal) egyenes nulla tengelymetszete és jó linearitása azt jelzi, hogy a k_{28} sebességi állandó nem változik, azaz független a dibrómgökanion forrásától. Kevésbé valószínű, de ki nem zárható lehetőség, hogy mind a BrCl^- , mind a Br_2^- képződik, és párhuzamosan reagálnak a ClO_2 -dal. Ebben az esetben a két gyök klórdioxiddal való reakciójának sebességi állandója azonos, $3.56 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Ha a klórdioxid nyomnyi mennyiségben kloridiont tartalmaz, akkor a megvilágítás során diklörgökanion képződik, ami szintén reagál a ClO_2 -dal. A $\text{Cl}_2^- - \text{ClO}_2$ reakcióra végzett méréseink alapján azonban annak a sebességi állandója ($k_{29} = 2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) fele akkora, mint a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakcióé, azaz a Cl_2^- esetleges jelenléte nem eredményezheti a mért állandó növekedését.

Ezek alapján a k_{28} sebességi állandóra az általunk meghatározott érték és a korábbi irodalmi adat közötti eltérés nem magyarázható a dibrómgökanion forrásá-

nak különbözőségével, vagy a diklór-gyökanionnak klór-dioxiddal való reakciójával, az eltérés oka nem kézenfekvő.

Mialocq és munkatársai vizsgálták mind a dibróm-gyökanion, mind a diklór-gyökanion ClO_2 -dal való reakcióját.³⁵ A két különböző gyök reakcióira kapott sebességi állandó értékek közel azonosak ($k(\text{Br}_2^- + \text{ClO}_2) = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k(\text{Cl}_2^- + \text{ClO}_2) = 1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), ami a standard redoxpotenciálok alapján ($E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}_2^-) = 0.58 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}_2^-) = 0.70 \text{ V}$) indokolatlan.⁷³ Az általunk végzett mérések szerint a ClO_2 reakciója dibróm-gyökanionnal közel kétszer olyan gyors, mint diklór-gyökanionnal, ami összhangban van azzal, hogy a Br_2^- az erélyesebb redukálószer.

Külső-szférás elektronátadási folyamatok sebességi állandója a Marcus-elmélet segítségével becsülhető.⁸⁶ Az elektronátadási folyamat sebességi állandója (k_{ab}) a k_{aa} és k_{bb} saját-elektroncsere sebességi állandók felhasználásával a következőképpen adható meg:

$$k_{ab} = \sqrt{k_{aa} k_{bb} K_{ab} f} \quad (52)$$

$$\ln(f) = \frac{(\ln K_{ab})^2}{4 \ln(k_{aa} k_{bb} / Z^2)} \quad (53)$$

ahol f az úgynevezett erőállandó, K_{ab} az elektronátadási folyamat egyensúlyi állandója, melyet a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakcióra a 4. táblázatban megadott standard redoxpotenciálok alapján számoltunk, Z pedig az ütközési frekvencia, amit töltéssel nem rendelkező részecskék reakcióiban $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értékkel vesszük figyelembe. Mivel mindkét redoxipár esetén a reaktánsok egyike töltés nélküli részecske, a munkatag (az a munka, ami a reaktánsok megfelelő távolságra juttatásához szükséges) nem bonyolítja a sebességi állandó számítását.⁸⁶

A $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ redoxipár saját-elektroncsere sebességi állandóját Stanbury és munkatársai határozták meg, $k_{aa} = (2.6\text{--}6.7) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (átlag: $3.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁸⁷ A $\text{Br}_2/\text{Br}_2^-$ saját-elektroncsere sebességi állandója $k_{bb} = 150 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.^{73,88} Az ezen állandók felhasználásával a $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakció sebességi állandójára számolt érték $k_{ab} = k_{28} = 1.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ez közel két nagyságrenddel kisebb a kísérletesen meghatározott értéknél, ami arra utal, hogy a vizsgált folyamat nem egy egyszerű külső-szférás elektronátadási folyamat.

6.3 A bróm – klorition reakció kinetikai modellje

A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakció sebességének összetett pH- és koncentráció-függése miatt a kísérleti tapasztalatok értelmezéséhez egy többlépéses modell felállítása szükséges. A modellszámítások során a klorition – bromidion reakció és a klorition

savkatalizált bomlásának hosszabb reakcióidőknél jelentkező hatása miatt a mért kinetikai görbéknek csak az első, gyors szakaszát vettük figyelembe, azaz bromidion távollétében a bróm átalakulásának 90%-ig, bromidion jelenlétében annak 60%-ig használtuk a görbéket. A 370 nm-en mért kinetikai görbéket a modell alapján a 2. táblázatban (26. oldal) megadott moláris abszorbananciák felhasználásával számolt görbékkel hasonlítottuk össze. A dibró-m-gyökanion moláris abszorbananciája az irodalomból ismert.^{75,76} Mivel ez a részecske csak *steady-state* koncentrációban van jelen a rendszerben, a spektrális változásokhoz való hozzájárulása elhanyagolható. 370 nm-en az abszorbananciát meghatározó részecskék a Br_2 , a Br_3^- és a ClO_2 .

Bromidion nagy koncentrációban való jelenléte esetén a rendszer leírható egy négy egyensúlyi lépésből álló modellel (6. táblázat).

6. táblázat. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakció kinetikai modellje nagy bromidion-koncentráció esetén

reakció	no.	log K	ref	seb. áll.	seb. áll. értékek ^a	ref
$\text{Br}_2 + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^- + \text{ClO}_2$	R6	-5.93	<i>b</i>	k_6	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^3$	<i>c</i>
				k_{-6}	3.56×10^9	<i>c</i>
$\text{Br}_2^- + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + 2\text{Br}^-$	R7	11.40	<i>b</i>	k_7	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^6$	<i>c</i>
				k_{-7}	1.6×10^{-5}	<i>d</i>
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$	R4	1.28	<i>c</i>	k_4	1.5×10^9	85
				k_{-4}	7.8×10^7	<i>d</i>
$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	R5	1.72	34	k_5	1.0×10^{10}	<i>e</i>
				k_{-5}	1.9×10^8	<i>d</i>

^a Az első-, másod- és harmadrendű sebességi állandók mértékegységei s^{-1} , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $\text{M}^{-2}\text{s}^{-2}$. ^b A standard redoxpotenciálokból számolt érték. ^c Általunk meghatározott érték. ^d $k_- = k_+/K$ ^e Becsült érték.

A bróm és a kloritron közötti kezdeti elektronátadás (R6) termodinamikailag nem kedvezményezett, de a képződött dibró-m-gyökanionnak kloritronnal való reakciója (R7) teljessé teszi a bróm redukcióját. A nagy bromidion-koncentráció és az alkalmazott savas közeg miatt figyelembe kell még vennünk a tribromidion képződési és a kloritron protonálódási egyensúlyát. Ezen folyamatokra a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakcióra felállított modellben megadott egyensúlyi és sebességi állandókat használtuk (5. táblázat). Az R6 és R7 reakciók egyensúlyi állandóit a 4. táblázatban (40. oldal) megadott standard redoxpotenciálokból számoltuk a következő összefüggések alapján:

$$K = 10^{\frac{n^*(E_1^0 - E_2^0)}{0.059}} \quad (54)$$

$$n^* = \frac{n_1 n_2}{a} \quad (55)$$

ahol E°_1 és E°_2 a standard redoxpotenciálok, n_1 és n_2 az elektronszám változások, n^* az n_1 és n_2 legkisebb közös többszöröse, a az n_1 és n_2 legnagyobb közös osztója.

Az R6 folyamat vissza irányú sebességi állandója (k_{-6}) az általunk végzett villanófény-fotolízis mérésekből ismert (5.3.1 fejezet). A többi reakció vissza irányú sebességi állandóit az oda irányú reakciók sebességi állandói és az egyensúlyi állandók hányadosaként számoltuk. A fent felsorolt egyensúlyi és sebességi állandókat a modellszámítások során rögzítettük. Az így kapott sebességi állandók $k_6 = (1.4 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k_7 = (4.1 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Ez az egyszerű modell azonban nem értelmezi a reakciósebességnek a bromidion-koncentrációtól való függését (13. ábra, 35. oldal). A bromidion koncentrációjának csökkenésével a bróm hidrolízise eltolódik a hipobrómosav képződésének irányába, illetve a dibróm-gyökanion bromidionná és brómgyökké történő disszociációja a brómgyök képződés irányába. Mind a hipobrómosav, mind a brómgyök erős oxidálószer, melyek új reakcióutakat nyitnak, és a klorit oxidációja brómgyökkel és hipobrómosavval párhuzamos reakcióutakon, egyidejűleg történik. Így a modellbe beillesztettük a bróm hidrolízist (R3), a dibróm-gyökanion disszociációját (R8) és a brómgyökök rekombinációs reakcióját (R9), illetve a brómgyök és a hipobrómosav reakcióit klór(III)-mal (R10, R1-2) (7. táblázat).

7. táblázat. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakció kinetikai modellje

reakció	no.	log K	ref	seb. áll.	seb. áll. értékek ^a	ref
$\text{Br}_2 + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^- + \text{ClO}_2$	R6	-5.93	<i>b</i>	k_6	$(4.84 \pm 0.02) \times 10^3$	<i>c</i>
				k_{-6}	3.56×10^9	<i>c</i>
$\text{Br}_2^- + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + 2\text{Br}^-$	R7	11.40	<i>b</i>	k_7	$(3.10 \pm 0.08) \times 10^6$	<i>c</i>
				k_{-7}	1.2×10^{-5}	<i>d</i>
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$	R4	1.28	<i>c</i>	k_4	1.5×10^9	85
				k_{-4}	7.8×10^7	<i>d</i>
$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	R5	1.72	34	k_5	1.0×10^{10}	<i>e</i>
				k_{-5}	1.9×10^8	<i>d</i>
$\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	R3	-8.14	<i>c</i>	k_3	1.1×10^2	39
				k_{-3}	1.5×10^{10}	<i>d</i>
$\text{Br} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^-$	R8	5.04	<i>b</i>	k_8	1.0×10^{10}	<i>e</i>
				k_{-8}	9.1×10^4	<i>d</i>
$\text{Br} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{Br}_2$	R9	27.35	<i>b</i>	k_9	1.0×10^{10}	<i>e</i>
				k_{-9}	4.5×10^{-18}	<i>d</i>
$\text{Br} + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{ClO}_2$	R10	16.37	<i>b</i>	k_{10}	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^9$	<i>c</i>
				k_{-10}	1.7×10^{-7}	<i>d</i>
$\text{HOBr} + \text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{BrClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R1			k_1	3.34×10^4	<i>c</i>
				k_{-1}	3.5×10^3	<i>c</i>
$\text{BrClO}_2 + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2 + \text{Br}^-$	R2			k_2	2.9×10^7	<i>c</i>

^a Az első-, másod- és harmadrendű sebességi állandók mértékegységei s^{-1} , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $\text{M}^{-2}\text{s}^{-2}$. ^b A standard redoxpotenciálokból számolt érték. ^c Általunk meghatározott érték. ^d $k_{-} = k_{+}/K$ ^e Becsült érték.

A bróm hidrolízis állandója saját méréseinkből ismert (5.1.2 fejezet). A további reakciók egyensúlyi állandóit a 4. táblázatban (40. oldal) megadott standard redox-potenciálokból számoltuk. A bróm hidrolízisének sebességi állandója (k_3) az irodalomból ismert,³⁹ a brómgyök reakcióinak sebességét (k_8 és k_9) pedig diffúzió-kontrolláltnak feltételezzük.

A HOBr – Cl(III) reakcióra végzett vizsgálataink alapján az két lépésben játszódik le. Első lépésben a hipobrómosav a klór(III) protonált formájával reagál (R1), képződik a BrClO₂ reaktív köztitermék, majd a második lépésben ez reagál kloritonnal (R2). Az R1 és R2 folyamatok sebességi állandóit független mérésekből határoztuk meg (6.1.2 fejezet).

Az így felállított modell a reakciósebesség bromidion-koncentrációtól való függését az R3 és az R8 reakcióknak az R10 és az R1-2 reakciókkal történő versengésével értelmezi. Bromidion távollétében a brómgyök és a HOBr a kloritonnal reagál. A bromidion koncentrációját növelve azonban a dibróm-gyök-anion képződése (R8) felgyorsul, a bróm hidrolitikus egyensúlya (R3) pedig eltolódik a bróm képződés irányába. A brómgyök és a HOBr *steady-state* koncentrációja csökken, ezáltal a Br – ClO₂⁻ reakciónak (R10) és a HOBr – Cl(III) reakciónak (R1-2) a teljes folyamathoz való hozzájárulása is csökken, nagy bromidion koncentrációknál pedig elhanyagolhatóvá válik.

A modell a klór-dioxid inhibíciós hatását azzal értelmezi, hogy a dibróm-gyök-anionnal való reakciója miatt visszaszorítja a termodinamikailag amúgy is kedvezményezetlen R6-ot (a Br₂ – ClO₂⁻ reakció első lépését). A bromidion szerepe pedig a klór-dioxid inhibíciós hatásában az, hogy az inhibíciós lépés kinetikai súlyát növeli azáltal, hogy visszaszorítja az egyéb reakcióutakat.

A 7. táblázatban megadott modellel illetve a mért kinetikai görbéket (22 görbe), a k_8 sebességi állandóra kapott érték irreálisan nagy, ami arra utal, hogy az adatok nem tartalmazznak elegendő kinetikai információt az R6 reakcióra vonatkozóan. Azonban rögzítve a $k_8 = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéket, k_6 , k_7 és k_{10} megfelelő pontossággal becsülhető: $k_6 = (4.84 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_7 = (3.10 \pm 0.08) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{10} = (3.9 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

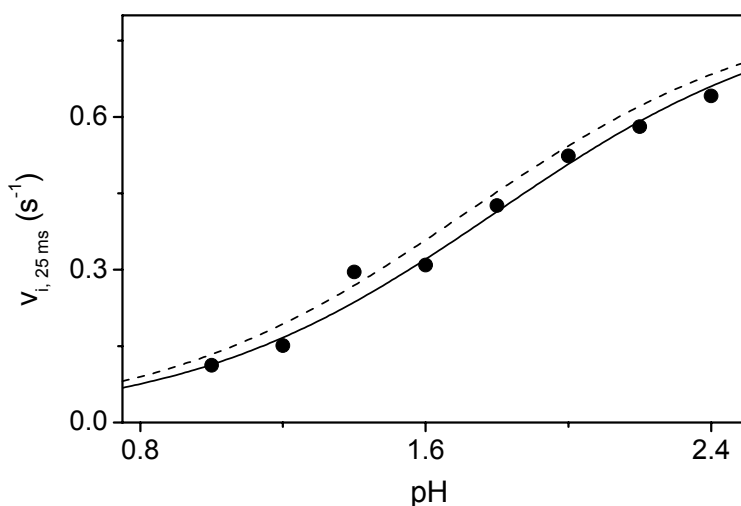
Korábbi becslések alapján az $5 \times 10^9 - 1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ tartományban változtatva k_8 értékét,⁷⁵ az illesztett sebességi állandók maximum 25%-kal változtak, ami arra utal, hogy bromidion távollétében a kloriton hipobrómosavval történő oxidációjának van meghatározó szerepe, de a bróm-gyökkel való oxidáció sem hanyagolható el teljesen.

A 7. táblázatban megadott modellel történő illesztésből származó $k_6 = (4.84 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ érték két nagyságrenddel nagyobb az 6.2 fejezetben megadott saját-elektroncseré sebességi állandók felhasználásával a Marcus-elmélet alapján számolt értéknél ($1.24 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ugyanezt tapasztaltuk a fordított irányú, azaz a Br₂⁻ – ClO₂ reakció esetén is, ahol a villanófény-fotolízis mérésekből nyert sebességi állandó két nagyságrenddel nagyobb a Marcus-elmélet alapján becsült állandónál. Hasonló jelenséget tapasztaltak Stanbury és munkatársai bizonyos főcsoportbeli elemek redoxireakcióiban. Az ilyen rendszerekben ezen szerzők úgynevezett átla-

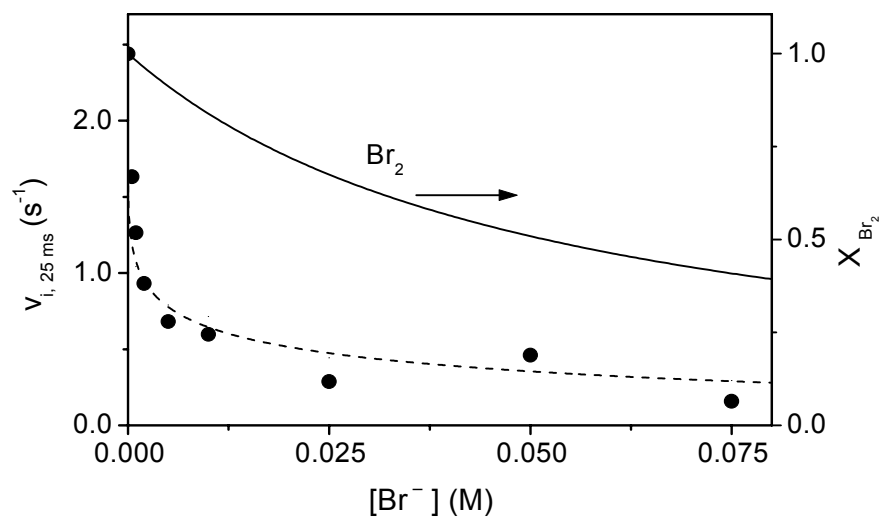
poló mechanizmust javasoltak, mely a koordinációs kémiában jellemző belső-szférás mechanizmushoz hasonlítható.⁸⁹

A k_7 sebességi állandóra a impulzus-radiolízissel pH = 6.7-en meghatározott érték ($2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁷⁷ több mint hatszorosa a 7. táblázatban megadott modell alapján becsült $(3.10 \pm 0.08) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéknek. Ez a különbség származhat a kísérleti körülmények és az alkalmazott módszer különbözőségéből. A sebességi állandó azonban mindkét esetben lényegesen kisebb, mint a diffúzió-kontrollált határérték. Az azonos töltéssel rendelkező részecskék közötti taszítás valamelyest csökkentheti a reakció sebességét, de az ez alapján várhatóól lényegesen nagyobb mértékű csökkenés egyéb tényezők kinetikai szerepére utal. Ennek az eltérésnek az okai egyenlőre nem tisztázottak.

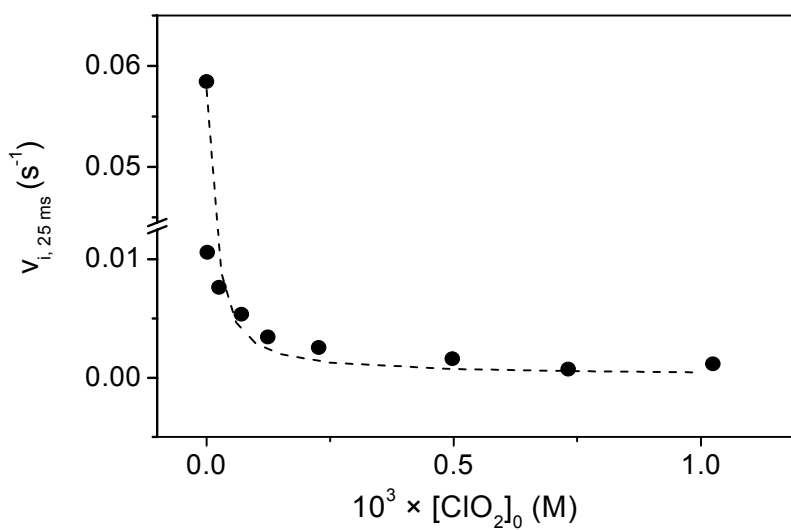
A modell érvényességének ellenőrzésére a modell alapján meghatároztuk a reakció sebességét a különböző reakciókörülményekre $t = 25 \text{ ms}$ -nál (5.2.3.1 fejezet). Ahogy az a 30-33. ábrán látható, a modell által jósolt trend megegyezik a kísérleti tapasztalatokkal.



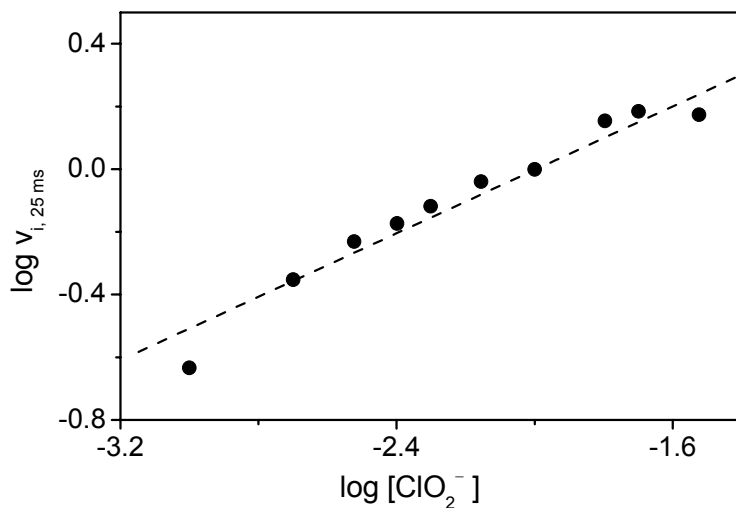
30. ábra. A kísérletesen (●) és a modell alapján számolt (---) kezdeti sebességek összehasonlítása (pH-függés). $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 0.05 \text{ M}$, $I = 1.0 \text{ M}$.



31. ábra. A kísérletesen (●) és a modell alapján számolt (---) kezdeti sebességek összehasonlítása ($[\text{Br}^-]$ -függés). $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

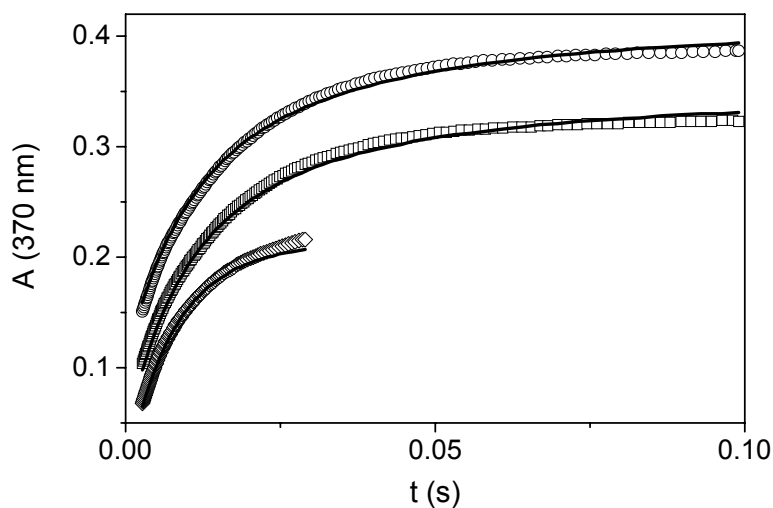


32. ábra. A kísérletesen (●) és a modell alapján számolt (---) kezdeti sebességek összehasonlítása ($[\text{ClO}_2^-]$ -függés). $[\text{Br}_2]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

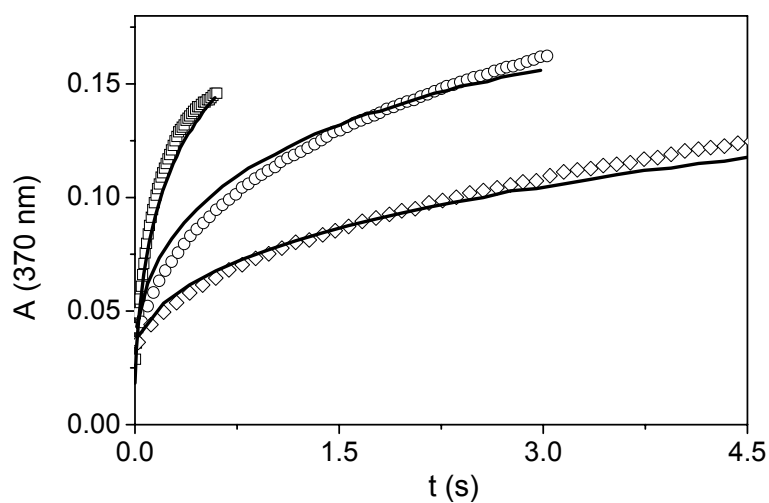


33. ábra. A kísérletesen (●) és a modell alapján számolt (---) kezdeti sebességek összehasonlítása ($[\text{ClO}_2^-]$ -függés). $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

A kísérleti kinetikai görbék és a modell alapján számolt v_i értékek között azonban van eltérés, ami a kezdeti sebességek becslésének bizonytalanságából származik. Pontosabb képet ad a modell helyességéről a kísérletesen meghatározott és a számolt kinetikai görbék közvetlen összehasonlítása (34-35. ábra).



34. ábra. A mért és a modell alapján számolt kinetikai görbék összehasonlítása. (◇) $[\text{HOBr}]_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.70$, $I = 1.0 \text{ M}$. (○) $[\text{HOBr}]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, (□) $[\text{HOBr}]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.



35. ábra. A mért és a modell alapján számolt kinetikai görbék összehasonlítása. ($\square$) $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$. ($\circ$) $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$, ($\diamond$) $[\text{Br}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 1.50$, $I = 1.0 \text{ M}$.

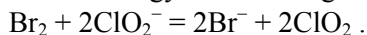
A mért és a számított kinetikai görbék közötti jó egyezés azt igazolja, hogy a felállított modell (7. táblázat) az alkalmazott körülmények között kellő pontossággal leírja a $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciót.

7. Összefoglalás

Munkánk során a $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciórendszer kinetikai sajátosságait tanulmányoztuk *stopped-flow* módszerrel, savas pH-tartományban, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ -on, $I = 1.0 \text{ M NaClO}_4$ ionerősség mellett. A reakcióelegy abszorbanciájának változását 370 nm-en, a reakció egyik fényelnyelő terméke, a klór-dioxid elnyelési maximumához közeli hullámhosszon követtük. A kísérleti tapasztalatok értelmezésére kinetikai modellszámításokat végeztünk.

A vizsgált reakcióban a klór(III)-mat oxidáló részecskék a Br_2 ; a brómos oxidáció terméke, a Br_2^- ; a bróm hidrolízise során képződő HOBr ; illetve a dibrómgökanion disszociációjából származó Br -gyök. Egy ilyen összetett rendszerben az egyes lépések közötti kinetikai csatolás, illetve a kísérleti korlátok miatt a sok állandó együttes illesztése bizonytalan. Ezért célszerű az egyes elemi lépések sebességi állandóinak független kísérletes meghatározása.

1. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakcióra végzett kísérletek során megállapítottuk, hogy a folyamat két, kinetikailag jól elkülöníthető részre bontható. Az első szakasz a $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakcióhoz, a második rész pedig feltehetően a $\text{Br}^- - \text{ClO}_2^-$ reakcióhoz és a kloritron ezen folyamathoz kinetikailag csatolt savkatalizált bomlásához rendelhető. Így egyértelmű végsztöchiometria a teljes folyamatra nem adható meg, azonban a reakció első szakaszában a spektrális változások megfelelnek a következő egyenletben megadott sztöchiometriának:



2. A kezdeti sebességek módszerét alkalmazva meghatároztuk a reaktánsok rendűségét, az brómra és kloritronra nézve egyaránt 1. Ez alapján a reakció kezdeti szakaszára felírható a megfelelő sebességi egyenlet.
3. Vizsgálva a reakció sebességének pH-függését, megállapítottuk, hogy savas pH-tartományban, bromidion jelenlétében a kezdeti sebesség csupán a kloritron protonálódási egyensúlyának eltolódása miatt változik.
4. A bromidion, illetve bromidion jelenlétében a klór-dioxid a reakció inhibitorai.

5. Kísérleti adataink nem támasztják alá új elnyelő részecske képződését, azonban nem zárják ki a BrClO_2 köztitermék kis koncentrációban történő képződésének lehetőségét, és a rendszerben betöltött fontos kinetikai szerepét sem.
6. A $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakciót villanófény-fotolízissel vizsgáltuk, a kapott sebességi állandó $(3.56 \pm 0.06) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
7. Módszert dolgoztunk ki a tiszta, egyéb bróm részecskéktől mentes hipobrómossav-oldat előállítására, mely oldattal függetlenül tudtuk vizsgálni a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakciót. A $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakció összetett kinetikai sajátosságai miatt a kezdeti sebességek módszerét alkalmaztuk a rendűségek meghatározására. A reakció rendje hipobrómossavra nézve 1, míg klorit-ionra nézve 1 és 2 között van.
8. Irodalmi és kísérleti adataink alapján feltételezzük a BrClO_2 köztitermék képződését. Arra *steady-state* koncentrációt feltételezve felírtunk egy sebességi egyenletet. Ezen egyenletet átalakítva és az így kapott egyenletekkel illesztve az állandó pH-n, illetve a konstans reagens-koncentrációk esetén mért pontokat, az illeszkedések jósága alátámasztja a feltételezett sebességi egyenlet helyességét.
9. A $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakcióra felállítottunk egy kinetikai modellt. Ezzel végzett számításaink alátámasztják azt a feltételezésünket, miszerint az általunk alkalmazott savas körülmények között a BrClO_2 közvetlenül képződik a $\text{HOBr} - \text{HClO}_2$ reakcióban egy halogén-halogén és egy hidrogén-kötés által stabilizált komplexen keresztül, majd a BrClO_2 egy irreverzibilis lépésben reagál klorit-ionnal.
10. A $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciórendszerre felállítottunk egy 10 elemi lépésből álló modellt, melybe beillesztettük a meghatározó szerepű redoxilépések függetlenül meghatározott állandóit. Azon lépések sebességi állandóit, melyeket függetlenül nem tudtunk vizsgálni, a különböző körülmények között mért kinetikai görbéknek a modellel történő illesztésével határoztuk meg. A modell értelmezi a reakciósebesség bromidion- és klór-dioxid-koncentrációtól való függését.

A bemutatott eredmények alátámasztják, hogy a $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciórendszerben, savas körülmények között, a klorit-ion oxidációja egymással versengő, párhuzamosan zajló lépésekben történik. Az első lépés után képződött oxidálószer, a Br_2^- , a Br és a HOBr koncentrációját, illetve az egyes lépések kinetikai súlyát a bromidion koncentrációja és a pH szabályozza. A vizsgált reakció mechanizmusának feltárása fontos lépés a klórvegyületekkel történő víztisztítás során – különböző oxidációs állapotú halogén-vegyületek együttes jelenlétekor – lejátszódó, káros melléktermékek képződéséhez vezető folyamatok feltérképezésében. A kapott adatok alkalmazhatók továbbá a halogének és oxihalogének légköri kémiában, illetve oszcillációs reakciókban betöltött szerepének tisztázására irányuló vizsgálatokban is.

8. Summary

Zsuzsanna Tóth:

*The Reaction of Cl(III) with Bromine and Hypobromous Acid:
Kinetics and Mechanism*

8.1 Introduction and objections

Due to their chemical properties – variable redox potentials, high reactivity – halogens and oxyhalogens have great importance on several fields, for example in industrial processes, atmospheric chemistry and nonlinear kinetic phenomena. The reactions of these compounds are complex, and typically proceed via reactive intermediates.

Halogens and oxyhalogens have great importance in drinking water disinfection and wastewater treatment. Several kinds of disinfectants are used such as free chlorine, chlorine dioxide, chloramines and ozone. Each of these disinfectants has its advantage and disadvantage in terms of cost, efficacy, stability, ease of application and nature of disinfectant by-products. Some of these by-products are potentially hazardous, for instance the chlorinated aromatic compounds and bromate ion which are carcinogenic and nephrotoxic. In order to control the formation of these by-products, the mechanism of the aqueous phase reactions of various halogen species need to be known in detail.

Halogens and oxyhalogens also have an important role in the chemistry of the stratosphere. A variety of organic compounds, for example chlorofluorocarbons (CFCs) and brominated hydrocarbons, may generate a number of chlorine and bromine containing free radicals. These organic compounds are practically insoluble in water. Thus, they are not removed by rainfall and can rise into the stratosphere, where they are eventually destroyed by short wavelength solar ultraviolet radiation. This process leads to the release of chlorine and bromine atoms, which participate in ozone destruction cycles. Several oxyhalogen species (ClO, BrO, HOCl, HOBr), which have a central role in this cycle. Much has been

learned about the stratosphere chemistry but the details of this cycle, the mechanism of the individual steps is not well understood.

Oxyhalogens are essential components of chemical oscillators. Chemical oscillators with bromate ion as an essential component are known as bromate-driven oscillators. They were among the first to be discovered (i.e. the Belousov-Zhabotinsky reaction). The first systematically designed family of chemical oscillators are based on the reactions of chlorite ion. Because of its relative simplicity, the chlorite ion – iodide ion reaction, the so-called “minimal oscillator”, has been used as a model system for experimental studies of nonlinear phenomena. The chlorite ion is perhaps the most readily available source of nonlinear behavior in chemistry. In most of its reactions, whether it is acting as an oxidizing or a reducing agent, it triggers some sort of unconventional kinetics. Several models were created to simulate the complex behavior of oscillating systems, but many steps, for instance the reaction of chlorite ion with bromine species are not described in full detail.

The formation and subsequent reactions of X_2O_2 -type ($X = \text{halogen}$) intermediates have been in the center of the mechanisms postulated for the reactions of oxyhalogen species. However, direct experimental evidence to prove the existence of such species in aqueous solution has not been found. Presumably, BrClO_2 is formed as a reactive intermediate in the $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ system. Direct observation and proper characterization of this intermediate could lead to a better understanding the significance of these species in the redox chemistry of oxyhalogen compounds.

The aim of this work was to develop a kinetic model on the basis of a new set experimental data for the $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reaction system, thus to provide a theoretical background for the practical applications.

8.2 Experimental methods

Bromine stock solutions were prepared by distilling Br_2 into $\sim 0.1 \text{ M}$ HClO_4 solution. They were stored in and dispensed from a home-built, electronic “shrinking bottle”. With this device bromine solutions could be stored with less than 1% concentration loss per day.

Bromide-free hypobromous acid solutions were prepared in the reaction of equimolar amounts of alkaline bromine solution and silver perchlorate. Disproportionation of HOBr in the freshly prepared stock solution was negligible for several hours. However, a significant decrease in the HOBr concentration occurred within a day thus the solutions were prepared freshly every day.

Commercially available NaClO_2 (80%) was purified by repeated recrystallization from water and washing with cold ethanol.

The concentration of bromine and hypobromous acid solutions, and the purity of NaClO_2 was determined by standard iodometric methods using a *Metrohm 721*

NET Titrino potentiometric titrator equipped with a *Metrohm* combined platinum wire electrode.

Stock solutions of chlorine dioxide were prepared by mixing aqueous solutions containing 3% NaClO₂ and 4% K₂S₂O₈ in a 1 : 2.5 ratio at room temperature and transferring the product ClO₂ with a stream of argon into an ice cold solution of 10⁻⁴ M HClO₄. The concentration of ClO₂ was determined spectrophotometrically ($\epsilon_{360} = 1174 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Dibromine radical anion, Br₂⁻, was generated by flash photolysis of Br₃⁻. The photolytic cleavage of Br₃⁻ at 355 nm in the presence of free bromide ion produces Br₂⁻.

Dichlorine radical anion, Cl₂⁻, was generated by flash photolysis of ClO₂ in the presence of excess chloride ion. The initial product, Cl, reacts with chloride ion and yields Cl₂⁻.

All other reagents were of analytical grade and were used without further purification. The reagent solutions were prepared in doubly deionized and ultra-filtered water obtained from a Milli-Q RG (Millipore) water purification system.

The ionic strength was adjusted to 1.0 M with NaClO₄.

The pH (-log[H⁺]) was calculated from the total concentrations of the components by using the appropriate equilibrium constants for the pH-dependent equilibrium steps.

Spectrophotometric measurements were performed with an HP-8453 and a Shimadzu UV-3101 spectrophotometer. Fast kinetic measurements were made with an Applied Photophysics DX-17 MV sequential stopped-flow instrument using either in the single-wavelength detection mode or with an Applied Photophysics PDA 1 diode array detector. Laser flash photolytic experiments were performed with an Applied Photophysics instrument. The irradiation wavelength, 355 nm, was provided by the third harmonic of a Nd :YAG laser. At longer reaction times, time-resolved spectra were recorded on the HP-8453 spectrophotometer equipped with an RX2000 Rapid Kinetic Spectrometer Accessory (Applied Photophysics). All measurements were made at 25 ± 0.1 °C.

In the Br₂ – ClO₂⁻ and HOBr – ClO₂⁻ experiments, which were carried out by the stopped-flow equipment, the kinetic runs were triggered by mixing acidic Br₂ or HOBr and neutral chlorite ion solutions in 1:1 ratio. When it was necessary, bromide ion was added to the bromine solution in the Br₂ – ClO₂⁻, and to the chlorite ion solution in the HOBr – ClO₂⁻ experiments.

In the laser flash study (Br₂⁻ – ClO₂ reaction) the cell contained the reagent ClO₂ and Br₃⁻, which was the source of Br₂⁻. The laser beam was set up perpendicular to the monitoring beam. The monitoring beam passed through the cell and through a grating monochromator to a photomultiplier tube.

The individual kinetic traces were fitted with the program packages Scientist and KaleidaGraph. For simultaneous evaluation of more than one kinetic curve, the program package ZITA was used.

8.3 Results

8.3.1 Equilibrium constant for the tribromide ion formation

The individual samples were prepared by adding excess NaBr to NaBrO₃ solutions in increasing concentrations at pH = 1.0. Prior to collecting the spectra at 25 °C, the samples were incubated at 50 °C in sealed vials for three hours. Under these conditions the bromate ion was completely converted to bromine. The equilibrium constant was calculated by using a nonlinear least-squares fitting routine. The calculated equilibrium constant, $K = 19.3 \pm 1.2 \text{ M}^{-1}$, is in good agreement with previous literature data, 16.1 – 19.3 M⁻¹.

8.3.2 Equilibrium constant for the bromine hydrolysis

The equilibrium constant of bromine hydrolysis was determined spectrophotometrically. To avoid its evaporation, bromine was prepared by mixing NaBr and HOBr solutions in a sealed cell. The spectra were evaluated using a nonlinear least-squares fitting routine. The equilibrium constant obtained is $7.17 \times 10^{-9} \text{ M}^2$.

8.3.3 The reaction of bromine with chlorite ion

8.3.3.1 Preliminary observations

There are two kinetically well-separated phases in the Br₂ – ClO₂⁻ reaction. In the first phase the fast absorbance change is consistent with the consumption of bromine and the formation of chlorine dioxide. At longer reaction times the absorbance slightly increases both in the UV and visible region, probably due to tribromide ion and chlorine dioxide, which are formed in the subsequent reaction of chlorite ion with bromide ion. The Br⁻ – ClO₂⁻ reaction is relatively slow and kinetically coupled with acid-catalyzed decomposition of chlorite ion, which also produces chlorine dioxide. Because of these coupled reactions a uniform final stoichiometry cannot be given for the overall reaction. However, in the first phase, where the oxidation of bromide ion by chlorite ion and the acid-catalyzed decomposition of chlorite ion was negligible, the spectral changes were consistent with the following stoichiometry: $\text{Br}_2 + 2\text{ClO}_2^- = 2\text{Br}^- + 2\text{ClO}_2$.

8.3.3.2 Reaction orders in the absence of added bromide ion

In contrast the previous literature, most of the kinetic traces could not be fitted with a single-exponential function even when large excess of chlorite ion over bromine was used. The complexity of the reaction prevented the use of a well-defined, uniform rate law, and the reaction orders for the reactants were estimated

by using the initial-rate method. According to these results the initial phase of the reaction was roughly first order with respect to both chlorite ion and bromine.

8.3.3.3 Effect of pH

In the 1.00 – 8.00 pH region, the initial rate shows a maximum at $\text{pH} \approx 3$. For the interpretation of the results the following fast preequilibria need to be considered: bromine hydrolysis, deprotonation of hypobromous acid and chlorous acid. In the slightly acidic – neutral pH range Cl(III) is present as ClO_2^- . When the pH is increased, bromine undergoes hydrolysis and is converted to HOBr . The decreasing reaction rate correlates well with the deprotonation of HOBr into OBr^- , which is an inert species in the redox process. In the presence of excess Br^- and at $\text{pH} < 3$, the hydrolysis of Br_2 is suppressed. In this case, the variation of the reaction rate as a function of pH can be understood in terms of the acid dissociation equilibrium of chlorous acid. It was shown that the oxidation with bromine predominantly occurs with the ClO_2^- form of Cl(III).

8.3.3.4 Effect of bromide ion and chlorine dioxide

Both bromide ion and chlorine dioxide have a pronounced retarding effect on the reaction rate.

The initial rate is proportional to the free bromine concentration in large excess of bromide ion. This is due to the conversion of bromine into the unreactive tribromide ion. However, the initial rate decreases more sharply than $[\text{Br}_2]$ at low bromide ion concentrations. These observations strongly suggest that the bromide ion controls not only the $[\text{Br}_2]/[\text{Br}_3^-]$ ratio but also the concentration of HOBr and other reactive intermediates, such as Br_2^- and Br , which are presumably significant in the redox process.

The initial rate was found independent of the concentration of chlorine dioxide in the absence of added bromide ion. However, in the presence of added bromide ion the initial rate decreased significantly by increasing the $[\text{ClO}_2]$. Presumably, the inhibition involves the reaction of ClO_2 with a reactive intermediate, which may regenerate the chlorite ion and the concentration of this intermediate is controlled by bromide ion.

8.3.3.5 Detection of BrClO_2

Time-resolved spectra are consistent with the steady formation of chlorine dioxide, and the small absorbance values extrapolated to $t = 0$ can be interpreted by taking into account the absorbing species in the reagent solutions. The experimental data do not confirm the formation of any new absorbing species. However, these findings do not exclude the possibility that BrClO_2 is formed at low concentration levels and plays an important kinetic role in this system.

8.3.4 The reaction of dibromine radical anion with chlorine dioxide

The initial rate was very sensitive to the conditions applied at $t = 0$, and it decreased significantly in the first 20–50 ms of the reaction. Because the reactant concentrations changed only slightly within this time frame, the observations strongly suggest the contribution of more than one step to the overall redox process. Presumably, the dibromine radical anion is formed in the first step. This step is not favored thermodynamically, but a second step, the reaction of the dibromine radical anion with chlorite ion, carries the reduction of bromine to completion.

Several attempts were made to determine the rate constant for the reaction of dibromine radical anion with chlorite ion by laser flash photolysis, but all of them failed because of a series of side reactions between the molecules, ions and radicals in the excited reaction mixture.

The rate constant of the $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reaction was determined by laser flash photolysis under pseudo first order conditions. The reaction was kinetically coupled with the second order self-decay process of dibromine radical anion. Accordingly, the kinetic curves were fitted to a mixed first and second order equation. The rate constant is $(3.56 \pm 0.06) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, which is independent of ionic strength and pH.

8.3.5 The reaction of hypobromous acid with chlorine(III)

In order to understand the kinetic role of HOBr in the $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reaction system, the HOBr – Cl(III) reaction was studied independently.

8.3.5.1 Reaction orders and pH dependence

Kinetic traces obtained with excess ClO_2^- exhibit two well-separated stages. The first section corresponds to the fast reaction of chlorine(III) with HOBr producing ClO_2 and Br^- , and the slower one to the reaction of chlorite ion with bromine formed in the first stage. Reactions with excess HOBr did not show the existence of two phases. Because of the complexity of the kinetics the reaction orders for the reactants were estimated by using the initial-rate method. The kinetic traces were fitted to a polynomial function. The order of the reaction is one with respect to HOBr but it is between 1 and 2 with respect to Cl(III).

Under the applied conditions (pH = 1.50) the major form is HClO_2 . We proposed the formation of BrClO_2 directly in the reaction of HClO_2 and HOBr, and the formation of ClO_2 and Br^- in a subsequent reaction of BrClO_2 and ClO_2^- . Experimental initial rates (v_0) measured at constant pH and at constant HOBr and Cl(III) concentrations were fitted by equations derived on the basis of the proposed rate expression. The goodness of the fit and the consistency of the protonation equilibrium constant of chlorous acid with the literature value support the validity of the rate expression and mechanism proposed.

8.4 Conclusions

The mechanism proposed for the interpretation of the HOBr – Cl(III) reaction is shown in *Table 5*. (page 54). Besides the actual redox steps, the model contains the bromine hydrolysis, the equilibrium of the formation of tribromide and the deprotonation of the chlorous acid as fast preequilibria. The kinetic model was represented by an ordinary differential equation system, which was solved with the Gear algorithm. The agreement between the measured and calculated traces confirm the validity of the proposed mechanism (*Figure 28*, page 56).

The rate constant of the $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reaction obtained from laser flash photolysis is $(3.56 \pm 0.06) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A ten-step kinetic model was proposed for the interpretation of the $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reaction system, which contains the reduction of bromine by chlorite ion via two redox steps, the redox reactions of chlorite ion with bromine radical and hypobromous acid, the bromine hydrolysis, the equilibrium of the formation of tribromide and the deprotonation of the chlorous acid, the decomposition of the bromine radical anion and the recombination reaction of bromine radicals as fast preequilibria.

Table The kinetic model of the $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reaction

reaction	no.	log K	rate. const.	rate const. values ^a
$\text{Br}_2 + \text{ClO}_2^- = \text{Br}_2^- + \text{ClO}_2$	R1	-5.93	k_1	$(4.84 \pm 0.02) \times 10^3$
$\text{Br}_2^- + \text{ClO}_2^- = \text{ClO}_2 + 2\text{Br}^-$	R2	11.40	k_{-1}	3.56×10^9
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- = \text{Br}_3^-$	R3	1.28	k_2	$(3.10 \pm 0.08) \times 10^6$
$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HClO}_2$	R4	1.72	k_{-2}	1.2×10^{-5}
$\text{Br}_2 = \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	R5	-8.14	k_{-3}	1.5×10^9
$\text{Br} + \text{Br}^- = \text{Br}_2^-$	R6	5.04	k_3	7.8×10^7
$\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$	R7	27.35	k_4	1.0×10^{10}
$\text{Br} + \text{ClO}_2^- = \text{Br}^- + \text{ClO}_2$	R8	16.37	k_{-4}	1.9×10^8
$\text{HOBr} + \text{HClO}_2 = \text{BrClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R9		k_5	1.1×10^2
$\text{BrClO}_2 + \text{ClO}_2^- = 2\text{ClO}_2 + \text{Br}^-$	R10		k_{-5}	1.5×10^{10}
			k_6	1.0×10^{10}
			k_{-6}	9.1×10^4
			k_7	1.0×10^{10}
			k_{-7}	4.5×10^{-18}
			k_8	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^9$
			k_{-8}	1.7×10^{-7}
			k_9	$(3.34 \pm 0.02) \times 10^4$
			k_{-9}	$(3.5 \pm 1.3) \times 10^3$
			k_{10}	$(2.9 \pm 1.0) \times 10^7$

^a The units for the first-, second-, and third-order rate constants are s^{-1} , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $\text{M}^{-2}\text{s}^{-2}$.

Some of the rate constants of the individual steps were determined independently (see above), some of them were known from the literature or were assumed to be diffusion controlled. The rate constants of the remaining steps were calculated by fitting the experimental curves measured under different conditions by the postulated kinetic model.

This model provides a coherent interpretation of the bromide ion and chlorine dioxide dependence of the reaction rate. In the absence of bromide ion bromine radical and hypobromous acid react with chlorite ion in fast reactions. When the concentration of bromide ion is increased, the recombination of Br_2^- becomes faster and the bromine hydrolysis is suppressed, the concentration of the bromine radical and the hypobromous acid decreases. Consequently, the contribution of the $\text{Br} - \text{ClO}_2^-$ and $\text{HOBr} - \text{ClO}_2^-$ reactions to the oxidation process becomes negligible by increasing the bromide ion concentration. The model explains the retarding effect of chlorine dioxide on the reaction rate by the reaction with dibromine radical anion. This reaction suppresses the first, thermodynamically unfavored oxidation step. The role of the bromide ion in this retarding effect is that it increases the kinetic weight of the inhibition step by suppressing the competing reaction paths.

To test the validity of the proposed model the experimental and fitted kinetic curves (*Figures 34-35*, page 64) should be compared. The reasonably good agreement between the corresponding traces is a clear indication that the proposed model gives a proper interpretation of the kinetic features of the $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reaction under the conditions applied.

The results presented here confirm that, under acidic conditions, the oxidation of the chlorite ion occurs in competing parallel redox steps in the $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reaction system. The concentration ratios of the oxidants, Br_2^- , Br and HOBr , as well as the relative rates of the parallel reactions are controlled by the bromide ion concentration and the pH. The proposed model may lead to a better understanding of the mechanistic details of complex reactive systems that contain bromine and chlorite ion. The results may prove to be significant in studying the formation of by-products in water disinfection. Furthermore, the same results can help to clarify the role of halogens and oxyhalogens in stratospheric chemistry and oscillation reactions.

9. Irodalomjegyzék

- 1) Miller, G. W.; Rice, R. G.; Robson, C. M.; Scullin, R. L.; Kühn, W.; Wolf, H. *An Assessment of Ozone and Chlorine Dioxide Technologies for Treatment of Municipal Water Supplies*; U. S. EPA: Cincinnati, OH, 1978.
- 2) Masschelein, W. J. *Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*; Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI, 1979.
- 3) Gall, R. J. *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials* Rice, R. G.; Cotruvo. J., Eds.; Ozone Press International: Cleveland, OH, 1984, pp 356.
- 4) Sussman, S. *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, Rice, R. G.; Cotruvo. J., Eds.; Ozone Press International: Cleveland, OH, 1984, pp 344.
- 5) Wang, T. X.; Kelley, M. D.; Cooper, J. N.; Beckwith, R. C.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5872.
- 6) Furman, C. S.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4321.
- 7) Taube, H.; Dodgen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3330.
- 8) Emmenegger, F.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 633.
- 9) Tang, T.; Gordon, G. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 212.
- 10) Aieta, E. M.; Roberts, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 50.
- 11) Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2954.
- 12) Gordon, G.; Tachiyashiki, S. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 468.
- 13) Jia, Z.; Margerum, D. W.; Francisco, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2614.
- 14) Galal-Gorchev, H. *Pure and Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1731.
- 15) Molina, M. J. *Pure and Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1749.
- 16) Field, R. J.; Boyd, P. M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3707.
- 17) Epstein, I. R.; Kustin, K.; De Kepper, P.; Orbán, M. *Sci. Am.* **1983**, *248*, 96.
- 18) Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1905.
- 19) Valdes-Aguilera, O.; Boyd, D. W.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6696.

- 20) Valdes-Aguilera, O.; Boyd, D. W.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6702.
- 21) Hong, C. C.; Rapson, W. H. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2053.
- 22) Kieffer, R. G.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 235.
- 23) Kieffer, R. G.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 239.
- 24) Ni, Y.; Yin, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2367.
- 25) Fábíán, I. *Coord. Chem. Reviews* **2001**, *216-217*, 449.
- 26) Müller, H. S. P.; Willner, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 427.
- 27) Müller, H. S. P.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2527.
- 28) Jacobs, J.; Kronberg, M.; Müller, H. S. P.; Willner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1106.
- 29) Francisco, J. S.; Sander, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9917.
- 30) Johnsson, K.; Engdahl, A.; Kölm, J.; Nieminen, J.; Nelander, B. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3902.
- 31) Pursell, C. J.; Conyers, J.; Denison, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15450.
- 32) Guha, S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5347.
- 33) Misra, A.; Marshall, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3301.
- 34) Fábíán, I.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3785.
- 35) Mialocq, J. C.; Barat, F.; Gilles, L.; Hickel, B.; Lesigne, B. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 742.
- 36) Liebafsky, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3513.
- 37) Bray, W. C.; Connolly, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, *33*, 1485.
- 38) Jones, G.; Baekström, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1517.
- 39) Eigen, M.; Kustin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1355.
- 40) Perlmuter-Hayman, B.; Weissman, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 668.
- 41) Pink, J. M. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1169.
- 42) Pusenok, G. I.; Mischenko, K. P. *J. Appl. Chem. (USSR)* **1971**, *44*, 940.
- 43) Kshirsagar, G.; Field, R. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7074.
- 44) Fösterling, H.-D.; Murányi, S.; Schreiber, H. Z. *Naturforsch.* **1989**, *44a*, 555.
- 45) Beckwith, R. C.; Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 995.
- 46) Becker, R. H.; Bartlett, W. P.; Urbansky, E. T.; Margerum, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *5*, 695.
- 47) Jones and Hartmann *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **1916**, *30*, 295.
- 48) Lewis and Storch *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 2544.
- 49) Griffith, McKeown and Winn *Trans. Faraday Soc.* **1932**, *28*, 101.
- 50) Scaife, D. B.; Tyrrel, J. V. *J. Chem. Soc.* **1958**, 386.
- 51) Orlando, J. J.; Burkholder, J. B. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1143.
- 52) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; 2ed.; Butterworth - Heinemann; 1997.
- 53) Gazda, M.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 118.
- 54) Noszticzius, Z.; Noszticzius, E.; Schelly, Z. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 510.

- 55) Gauw, R. D. *Characterization of the Electrochemical Formation of Inorganic By-Products of the Electrolysis of Salt Brine*; Ph.D. Thesis; Miami University: Oxford, Ohio, USA, 1999, pp 88.
- 56) Walters, B. D.; Gordon, G.; Bubnis, B. **1997**, *69*, 4275.
- 57) Rosenblatt, D. H.; Hayes, J. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2790.
- 58) Gordon, G.; Tewari, P. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 200.
- 59) Covington, A. K.; Bates, R. G.; Durst, R. A. *Pure and Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1467.
- 60) Silverman, R. A.; Gordon, G. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 178.
- 61) *SCIENTIST 2.01*; Micromath Software: Salt Lake City, UT, 1995.
- 62) KaleidaGrah; Synergy Software: Reading, PA, 1986-2001.
- 63) Peintler, G. *ZITA: A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms*; 4.0 ed.; Szeged, Hungary, 1990.
- 64) Körtvélyesi, Zs. *A klór-dioxid hidrolízise lúgos közegben*; Diplomamunka; Debreceni Egyetem: Debrecen, 2000.
- 65) *The Bio Sequential DX-17MV. Sequential Stopped-Flow ASVD Spectrofluorimeter Hardwer Manual*; Applied Photophysics.; 1994.
- 66) Tonomura, B.; Nakatani, H.; Ohnishi, M.; Yamaguchi-Ito, J.; Hiromi, K. *Anal. Biochem.* **1978**, *84*, 370.
- 67) Lente, G. *Kompleképződés a vas(III)-szulfition reakció kezdeti szakaszában.*; Diplomamunka; Kossuth János Tudományegyetem: Debrecen, 1997.
- 68) Peintler, G.; Nagy, A.; Horváth, A. K.; Körtvélyesi, T.; Nagypál, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2575.
- 69) Huston, P.; Espenson, J. H.; Bakac, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9510.
- 70) Peintler, G. *Spline: A Program for Data Point Reducing*; Szeged, Hungary, 1992.
- 71) Hindmarsh, A. C. *"GEAR: Ordinary Differential Equation Solver, Rev. 2.,"*; Lawrence Livermore Laboratory, 1972.
- 72) Zékány, L.; Nagypál, I. ; Zékány, L.; Nagypál, I., Ed.; Plenum Press: New York, 1985, pp 291.
- 73) Stanbury, D. M. *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 69.
- 74) Bratsch, S. G. *J. Phys. Ref. Data* **1989**, *18*, 1.
- 75) Zehavi, D.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 312.
- 76) Stevenson, K. L.; Knorr, D. W.; Horváth, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 835.
- 77) Huie, R. E.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1193.
- 78) Elliot, A. J.; McCracken, D. R.; Buxton, G. V.; Wood, N. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1539.
- 79) Zuo, Z.; Katsumura, Y.; Ueda, K.; Ishigure, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1885.
- 80) Nadtochenko, V.; Kiwi, J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5233.
- 81) Jayson, G. G.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1972**, *68*, 2053.

- 82) Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2162.
- 83) Gerritsen, C. M.; Gazda, M.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5739.
- 84) Wang, L.; Nicoson, J. S.; Huff Hartz, K. E.; Francisco, J. S.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 108.
- 85) Ruasse, M.; Aubard, J.; Galland, B.; Adenier, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4382.
- 86) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 213.
- 87) Awad, H. H.; Stanbury, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3636.
- 88) Plotkin, S.; Haim, A. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 189.
- 89) Stanbury, D. M.; Martinez, R.; Tseng, E.; Miller, C. E. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4277.

Tudományos közlemények / Publications

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények / Publications on the field of the dissertation:

1. Zs. Tóth, I. Fábián
Kinetics and Mechanism of the Initial Phase of the Bromine – Chlorite Ion Reaction in Aqueous Solution
Inorganic Chemistry **2000**, 39, 4608-4614.
2. Zs. Tóth, I. Fábián, A. Bakac
A Flash Photolytic Study of the Reaction Between Chlorine Dioxide and Dihalogen Radical Anions
Inorganic Reaction Mechanisms **2001**, 3, 147-152.
3. Zs. Tóth, I. Fábián
Kinetics and Mechanism of Hypobromous Acid – Chlorite Ion Reaction in Aqueous Solution
Inorganic Chemistry, közlésre beküldve

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek / Lectures and posters on the field of the dissertation:

1. Tóth Zs., Fábián I.
Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel: Br₂ – ClO₂–
XXXIII. Komplexkémiái Kollokvium, 1998, Paks
(előadás)
2. Zs. Tóth, I. Fábián
Mechanistic Aspects of the Bromine - Chlorite Ion Reaction in Aqueous Solution
Fast Reactions in Solutions Discussion Group, 1998, Bielefeld, Németország
(előadás)
3. Zs. Tóth, I. Fábián
The Oxidation of Chlorite Ion by Bromine and Hypobromous Acid. The Early Phase.
Inorganic Mechanism Discussion Group Meeting'98, 1999, Cambridge, UK
(előadás)

4. Tóth Zs., Fábián I.
Reaktív köztitermékek egyszerű szervesetlen vegyületek redoxireakcióiban
XXXIV. Komplexxémiai Kollokvium, 1999, Tata
(előadás)
5. Tóth Zs. (témavezető: Dr. István Fábián)
Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel: $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$
Országos Tudományos Diákköri Konferencia, 1999, Veszprém
(előadás)
6. Zs. Tóth, I. Fábián, A. Bakac
Oxidation Kinetics of Dibromine Radical Anion by Chlorine Dioxide
Inorganic Reaction Mechanisms: Insights into Chemical Challenges, 2002,
Kloster Banz, Németország
(poszter)
7. Tóth Zs., Fábián I., A. Bakac
Köztitermékek reakciói a bróm – klorit ion reakciórendszerben
Kinetikai Munkabizottsági Ülés, 2002, Balatonalmádi
(előadás)

A KLÓR(III) REAKCIÓJA BRÓMMAL ÉS HIPOBÓMOSSAVVAL: KINETIKA ÉS MECHANIZMUS

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományában

Írta: **Tóth Zsuzsanna** okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Doktori Iskolája
(Koordinációs Kémia programja) keretében

Témavezető: **Dr. Fábián István**

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2003.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2003.