Fotokémiai jelenségek a szulfition redoxireakcióiban

doktori (PhD) értekezés

Kerezsi Ildikó

Témavezető: Dr. Fábián István

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Debrecen, 2006.

Fotokémiai jelenségek a szulfition redoxireakcióiban

doktori (PhD) értekezés

Kerezsi Ildikó

Témavezető: Dr. Fábián István

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Debrecen, 2006.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémiai Doktori Iskola koordinációs kémiai programja keretében készítettem 2002 – 2005 között és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2006. .....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy *Kerezsi Ildikó* doktorjelölt 2002 – 2005 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, 2006. .....

a témavezető aláírása

„Minden igazságot könnyű megérteni, ha már felfedezték;
a cél felfedezni őket.”

Galileo Galilei

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Fábián István tanszékvezető egyetemi tanárnak az évek során nyújtott sokoldalú segítségéért, hasznos tanácsaiért és a munkámhoz szükséges feltételek biztosításáért.

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Lente Gábor egyetemi adjunktusnak, hogy munkám irányításában aktívan részvett, útmutatásokkal látott el és biztatott.

Köszönöm Bíró Istvánné vegyésztechnikusnak a mindennapi labormunkában nyújtott segítségét, Dr. Gáspár Attilának és Gábor Lillának a kapilláris elektroforézissel történő méréseket.

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Tóth Zsuzsannának és Csordás Viktornak segítségükért, hasznos tanácsaikért.

Köszönöm a *D-524*-es labor minden egykori és jelenlegi tagjának, különösen Timinek, Zichynek, Gábornak, Józsinak, Viktoroknak és Zsoltnak a laborra jellemző vidám, baráti hangulatot és, hogy társaim voltak az elmúlt években.

És végül, de nem utolsó sorban, szeretném megköszönni családom minden tagjának és barátaimnak a szeretetteljes támogatásukat és biztatásukat.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 1
2. Irodalmi áttekintés 5
   2.1 A szulfition oldategyensúlya 5
   2.2 Kén-oxidok standard elektródpotenciáljai 6
   2.3 A szulfition redoxireakciói a légkörben 8
   2.4 A szulfition nem katalizált oxidációja. 9
   2.5 Homogén katalízis 13
   2.6 +2 oxidációs állapotú fémionok (M^{2+}) szulfition-indukált oxidációja... 16
   2.7 Heterogén katalízis 17
   2.8 A kén(IV) fotokémiai oxidációja 18
   2.9 A ditionátion oxidációja 21
3. Célkitűzések 25
4. Kísérleti rész 27
   4.1 Vegyszerek 27
   4.2 Műszerek és számítógépes programok 28
   4.3 Fotokémiai reakciók vizsgálata diódasoros spektrofotométerben 30
5. Eredmények és értelmezésük 35
   5.1 A szulfition – oxigén rendszer 35
   5.2 A vas(II) − szulfition − oxigén rendszer 41
   5.3 A jodidion − szulfition − oxigén rendszer 53
   5.4 A cérium(III) − szulfition − oxigén rendszer 69
6. Összefoglalás 93
7. Summary 97
8. Irodalomjegyzék 103
9. Tudományos közlemények / Publications 113

1. Bevezetés

Napjainkban egyre nagyobb figyelem kíséri a levegőszennyezést. Naponta lehet híreket hallani arról, hogy emberi tevékenységek következtében nagy mennyiségű gázhalmazállapotú szennyező anyag jut a légkörbe, ami súlyosan károsítja az élővilágot.

Ezen szennyezők közül az egyik legfontosabb a kén-dioxid, ami részben természetes forrásokból, pl. a vulkanikus folyamatokból és kisebb mennyiségben kéntartalmú szerves anyagok bomlásából származik. Jelentősebb része emberi tevékenység eredményeként; ipari folyamatok során, kéntartalmú tüzelőanyagok égetésével kerül az atmoszférába. Az antropogén eredetű, légkörbe kerülő kén-dioxid mennyisége kb. 200 millió tonna évente.[1] A természeti folyamatokban felszabaduló összes kénvegyület mennyisége kb. 310 millió tonna egy évben.[1,2]

Európában és az Egyesült Államokban a kén-dioxid–szennyezés fő forrása a szénalapú villamosenergia-termelés, ami más szén- és kokszalapú technológiákkal együtt a kibocsátás 60%-át teszi ki. Az olajfinomítás, tüzelőolaj-alapú villamosenergia-termelés és más kőolajalapú technológiák további 25%-kal járulnak hozzá a szennyezéshez. A rézkohászat, a cink- és ólomércek feldolgozása során képződik a kén-dioxid kb. 12%-a. A kénsavgyártás technológiai folyamata során előállított kén-dioxid környezetbe jutása az éves kibocsátáshoz kevesebb, mint 2%-kal járul hozzá.[1]

A kén-dioxid atmoszférában történő kimutatására ma már több módszer áll rendelkezésre, így pl. vizes H_2O_2-oldatban nyeletik el, és a képződő H_2SO_4-at titrálják vagy az oldat vezetőképességét határozzák meg.[1]

A kén-dioxidnak közvetlen káros hatásai igen jelentősek. Már kis mennyiségben is lassítja a tűlevelű erdők fáinak a növekedését. Néhány mohafaj igen érzékeny a levegő kén-dioxid-tartalmára, ezeket a gáz koncentrációjának természetes jelzőjeként használják. Ezen kívül a kén-dioxid meghatározó szerepet játszik a szén-monoxid és a korom mellett a redukáló, más néven a London-típusú füstköd kialakulásában. John Evelyn, a Királyi Társaság (Royal Society) egyik alapítója, II. Károlyhoz intézett *„A füst és a bűz birodalma, avagy a kiszipolyozott*

London füstös levegője szülte bosszúságok" című levelében már 1661-ben felhívta a figyelmet a kén-dioxid-szennyezés káros hatásaira (eredmény nélkül).[1] A kén-dioxiddal szennyezett levegő káros hatással van a növények fejlődésére, valamint az állati és emberi szervezetre is. Nagy koncentrációban légzőszervi megbetegedéseket okoz.

A légköri kén-dioxidnak a savas esők kialakulásában is meghatározó a szerepe, ugyanis reagál a légkörben lévő vízzel és oxigénnel, így homogén katalitikus folyamatokban kénsav képződik.[2-6] Savas esőnek nevezzük azt csapadékot, amelynek pH-értéke 5,65-nál kisebb. Abban az esetben ugyanis, ha a légkör csak oxigénből, nitrogénből és szén-dioxidból állna, minden csapadékvíz pH-ja 5,65 körüli értéket venne fel.[6] Általánosabb értelemben azt a folyamatot, melynek során a légkörben lévő kén- és nitrogénvegyületek visszakerülnek a Föld felszínére, savas ülepedésnek nevezzük.[7] Ennek, attól függően, hogy az adott vegyület milyen halmazállapotú, két típusa van: a nedves és a száraz ülepedés. A savas esők keletkezésének egyik fő oka az, hogy a légkörbe jutott kén-dioxid oxidálódik. Ez történhet gázhalmazállapotban, vízcseppekben végbemenő homogén katalitikus reakcióban, illetve aeroszolrészecskékben vagy azok felületén lejátszódó heterogén katalitikus reakcióban. Ezeket az oxidációs folyamatokat az átmenetifém-ionok katalizálják, melyek közül a légkörben a +3-as oxidációs állapotban stabilis vas a leggyakoribb.[7-10]

A savasodást okozó anyagok antropogén képződése, és így a savas eső eloszlása a Földön nem egyenletes. Az erősen iparosodott vidékeken (Észak-Amerika, Európa) különösen nagy a savas szennyeződés, a nagyvárosokban akár 3,0 – 3,5 pH-jú eső is előfordul. Világviszonylatban Kínában mérték az eddigi legkisebb pH-t (2,25) 1981-ben. Magyarországon az esők nagyobb hányada a 3,8 – 4,7 intervallumba esik, az átlagos pH értéke nyugatról kelet felé haladva 4,5-től 5,5-ig változik. Az országos átlag pH = 4,6. Magyarország Európában közepesen szennyezett területnek számít.[6]

A savas esőnek számos káros hatása van, ami elsősorban ahhoz köthető, hogy csökkenti a felszíni vizek pH-ját. A savassá váló vízben bizonyos toxikus fémek (pl. Al, Cd, Pb) oldhatósága megnövekszik, ezért a növényekbe könnyebben felszívódva mérgezik azokat. Az oldott nehézfémionok az ivóvízbe is bekerülhetnek. A savas eső pusztítja a talaj mikroorganizmusait is. A tavak elsavasodása halpusztuláshoz és a fajok számának csökkenéséhez is vezet. Ez utóbbi jelenséget figyelték meg a skandináv országokban. Norvégiában van olyan tó, amelyben az elsavasodás miatt nincs élő szervezet.[6] A savas esők miatt

veszélybe kerültek a mészkőből, márványból készült épületek, szobrok; a fémek korrózióját elősegítő hatás is igen jelentős.

A szulfition katalizált vagy katalizátor nélküli autooxidációja az említett környezeti kémiai szerepen túl ipari füstgázok kén-dioxid–mentesítésében,[7,10-13] kohászati folyamatokban[14,15] is jelentős.

Az élelmiszerkémiai felhasználásai is ismertek a szulfitionnak.[16-19] Alkalmazzák pl. paprika fonnyadásának lassítására, mert megakadályozza a paprika szöveteiben a mikroorganizmusok megjelenését;[17,18] poliszacharidok mellett adalékanyagként azok lebomlásának elősegítésére, gyorsítására.[19] Ezen alkalmazások kémiai háttere azonban még nem ismert.

DNS-lánc oxidatív hasítása is alapulhat a szulfition – oxigén – katalizátor rendszeren, melyben igen reaktív gyökök ($SO_3^{-\cdot}$, $SO_4^{-\cdot}$, $SO_5^{-\cdot}$) képződhetnek és ezek erélyes oxidálószerként viselkedhetnek.[20-22] A rendszer ugyanezen tulajdonsága miatt hidroxilezési, epoxidálási folyamatokban is alkalmazható.[22]

Számos analitikai kémiai felhasználása is ismert a szulfitionnak, bár több esetben az analízis kémiai alapjainak értelmezése ellentmondásos.[23-25]

Az említett problémák és alkalmazások jól illusztrálják a kénvegyületek redoxifolyamatainak a környezeti kémiában és az ipari folyamatokban játszott szerepét és szükségessé teszik e reakciók részleteinek feltárását.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A szulfition oldategyensúlya

Más légköri gázokhoz képest a kén-dioxid igen jól oldódik vízben, ezért jelentős mennyiségben van jelen a légköri vízcseppekben. Mivel a kén-dioxid oldhatósága a pH csökkenésével csökken, ezért savas közegben csak kisebb mennyiségben fordul elő. A gázoldódásra vonatkozó Henry-állandó értéke:[7]

$$SO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H_2O{\cdot}SO_2 \qquad H = 1{,}23\ \mathrm{M\ atm^{-1}} \qquad (1)$$

A pH-tól függően a kén(IV) vizes oldatokban $H_2O{\cdot}SO_2$ (pH < 1,5), HSO_3^- (1,5 < pH < 6,5) vagy SO_3^{2-} (pH > 6,5) formában van jelen elsősorban. Mivel nincs bizonyíték a kénessav (H_2SO_3) létezésére, ezért a továbbiakban a $H_2O{\cdot}SO_2$ képletet használjuk a hidratált kén-dioxid jelölésére, hangsúlyozva, hogy ez a SO_3^{2-} kétszer protonált konjugált sav párja. A savi disszociációs állandók értéke:[9,26]

$$H_2O{\cdot}SO_2 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad (2)$$

$$K = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2O \cdot SO_2]} = 1{,}38 \times 10^{-2}\ \mathrm{M}$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad (3)$$

$$K = \frac{[SO_3^{2-}][H^+]}{[HSO_3^-]} = 4{,}57 \times 10^{-7}\ \mathrm{M}$$

Már az 1910-es évek óta az is ismert, hogy a hidrogénszulfit-ionnak vizes oldatokban két izomer formája létezik.[27] Az egyiknél a proton közvetlenül a kénhez, a másiknál oxigénen keresztül kötődik. A két forma közötti egyensúlyt azóta több esetben vizsgálták.[28-32] Az egyensúlyi állandó 25 ºC-on és 1 M ionerősségnél:[31]

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3H^- \qquad K = \frac{[SO_3H^-]}{[HSO_3^-]} = 4{,}9 \pm 0{,}1 \qquad (4)$$

A két forma nagyon gyorsan egymásba alakul, így reakciókban kinetikailag megkülönböztethetetlenek.[31,32] Spektrofotometriás mérések alapján Golding egy olyan dimer létezését is feltételezte, amely a két izomer hidrogénkötésen keresztül történő összekapcsolódásával jön létre,[29] de ennek a formának a létezése az irodalomban vitatott.

Az viszont jól ismert, hogy nagyobb koncentrációknál a szulfition dimerizációjával piroszulfition ($S_2O_5^{2-}$) képződik. Raman-spektroszkópiás vizsgálatok alapján az is ismert, hogy egy tionit- és egy tionát-csoport kapcsolódik össze S-S kötésen keresztül.[29] Ezt támasztják alá azok a vizsgálatok is, amelyekben röntgen diffrakciós módszerrel a piroszulfition szerkezetét sóinak formájában tanulmányozták.[33-36] Vizes oldatokban a dimer a hidrogénszulfit-ionnal egyensúlyban fordul elő, melynek egyensúlyi állandója a következő:[29]

$$2HSO_3^- \rightleftharpoons S_2O_5^{2-} + H_2O$$

$$K = \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HSO_3^-]^2} = 7 \times 10^{-2}\,M^{-1} \qquad (5)$$

Az $S_2O_5^{2-}$ csak 0,1 M-nál töményebb oldatokban van jelen számottevő mértékben, ezért az általunk alkalmazott körülmények között ezzel az egyensúllyal nem kell számolnunk.

A dolgozat további részében elsősorban a „szulfition” elnevezést használjuk, ami egyaránt jelölheti a SO_3^{2-}-t és annak az egyszer ill, kétszer protonált formáját. A szövegben csak akkor teszünk különbséget a különböző formák között, ha ennek jelentősége van.

2.2 Kén-oxidok standard elektródpotenciáljai

A mechnizmusjavaslatok felállítása során figyelembe kell vennünk, hogy az egyes reakciólépések termodinamikailag kedveményezettek-e. Ennek eldöntéséhez az egyes reakciópartnerek redoxipotenciáljait kell ismernünk. A

szulfition autooxidációs folyamataiban lehetséges redoxipárokra jellemző, az irodalomban található standard elektródpotenciálokat a *1. táblázat*ban foglaltuk össze. Ezek alapján további, a rendszerekben előforduló redoxipárok standard elektródpotenciálját is kiszámítottuk. Ehhez felhasználtuk még a szulfition egyensúlyi állandóit (lásd *2.1. fejezet*), valamint a SO_5^{2-} és a SO_4^{2-}-ionok protonálódási állandóit:[37]

$$K_{HSO_5^-/SO_5^{2-}} = \frac{[HSO_5^-]}{[SO_5^{2-}][H^+]} = 2{,}5\times10^9\ M^{-1} \tag{6}$$

$$K_{HSO_4^-/SO_4^{2-}} = \frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}][H^+]} = 12{,}59\ M^{-1} \tag{7}$$

1. táblázat Kén-oxidok standard elektródpotenciáljai.

Redoxipár	ε^0 (V)	Ref.
$SO_3^{-\cdot}$/ SO_3^{2-}	0,63	38
$S_2O_6^{2-}$/ $SO_3^{-\cdot}$, SO_3^{2-}	−0,49	38
$SO_4^{-\cdot}$/ SO_4^{2-}	2,43	38
$S_2O_8^{2-}$/ $SO_4^{-\cdot}$, SO_4^{2-}	1,45	38
$SO_5^{-\cdot}$/ SO_5^{2-}	0,81	39
$HSO_5^{\cdot}$/ HSO_5^-	1,40	38
HSO_5^-/ HSO_4^-	1,842	38
HSO_4^-/ $H_2O{\cdot}SO_2$	0,099	40
$H_2O{\cdot}SO_2$/ S	0,449	1
HSO_4^-/ S	0,339	1
SO_4^{2-}/ SO_3^{2-}	−0,936	40
$SO_5^{-\cdot}$/ HSO_5^-	1,366	*a*
$SO_4^{-\cdot}$/ HSO_4^-	2,495	*a*
$SO_3^{-\cdot}$/ $H_2O{\cdot}SO_2$	1,108	*a*
$SO_5^{-\cdot}$/ $SO_4^{-\cdot}$	1,277	*a*
$SO_4^{-\cdot}$/ $SO_3^{-\cdot}$	0,792	*a*
$SO_5^{-\cdot}$/ $SO_3^{-\cdot}$	1,034	*a*
HSO_4^-/ $SO_3^{-\cdot}$	−0,912	*a*
$SO_4^{-\cdot}$/ $H_2O{\cdot}SO_2$	0,897	*a*

a: irodalmi eredmények alapján számított értékek

2.3 A szulfition redoxireakciói a légkörben

A szulfition oxidációja az atmoszférában különbözőképpen mehet végbe: nem katalitikus, illetve katalitikus folyamatokban. A legfontosabb oxidálószerek ezekben a folyamatokban az O_2, O_3, H_2O_2, és a katalizátor egy átmenetifém-ion, pl. Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, illetve fém-oxid pl. Fe_2O_3, MnO_2, ha az oxidálószer O_2.[7,10,13] Mivel a légkörben nagyon összetett folyamatok játszódnak le, ezért lehetetlen megkülönböztetni az egyes reakciólépéseket. Több folyamat párhuzamosan megy végbe, a reakciók egyúttal hatással lehetnek egymásra, illetve a meterológiai körülmények is befolyásolhatják lejátszódásukat. Middleton és munkatársai vizsgálták különböző mechanizmusokban különböző légköri körülmények között képződött SO_4^{2-} mennyiségét.[41] Így pl. a H_2O_2-dal történő oxidációban jóval nagyobb mennyiségben képződik szulfátion nappal (3-4 nagyságrenddel több), mint éjszaka, és télen akár 4-10-szer több, mint nyáron. Míg vas jelenlétében az éjszaka kedvez az oxidációnak, addig az évszakok nem befolyásolják. Az egyszerű folyamatok hatásának elméleti becslései csak ezen reakciók egyedi sebességi állandóinak összehasonlításával lehetségesek. Ráadásul légköri vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatokat eredetük is befolyásolja, azaz az, hogy a szárazföld vagy tengerek, óceánok felett képződtek-e.[42] A tengeri eredetű vízcseppek több kloridiont tartalmaznak, mint a szárazföldi eredetűek, utóbbiban pedig általában nagyobb mennyiségben vannak jelen átmenetifém-ionok vagy azok oxidjai.[42] Ezenkívül az is fontos, hogy különbséget tegyünk az eső, a felhő és a köd vízcseppjei között. Észak-Amerikában a felhők víztartalmában 5-10-szer nagyobb koncentrációban mértek H^+-, NO_3^-- és SO_4^{2-}-ionokat, mint az esővízben.[43-45]

A szennyezett területeken, pl. városokban a nem katalitikus autooxidáció összevethető mértékű a vas-katalizált reakcióval. Saxena és Seigneur szerint mangán jelenlétében ($c > 10^{-6}$ M, $3 \leq pH \leq 5$) a katalitikus folyamat dominál.[46] Cocks és McElroy szerint az Egyesült Államokban az átmenetifém-ionok által katalizált folyamatok csak kisebb szerepet játszanak az oxidációban, mivel átmenetifém-tartalmú vegyületek csak kis koncentrációban fordulnak elő a légkörben,[47] míg Angliában a kén-dioxid vas-katalizált autooxidációja ugyanolyan fontos szerepet játszik, mint az ózonnal történő oxidáció.

Azt, hogy a kén-dioxid oxidációja a légkörben a lehetséges reakcióutak közül melyiknek megfelelően megy végbe elsősorban, több tényező is befolyásolja, melyek közül a legfontosabbak az időjárási viszonyok (pl. a relatív páratartalom), az évszakok (pl. az $OH^{\cdot}$ gyökök képződésének mértéke függ a napsugárzástól), a szennyezettség szintje (pl. a környezetben nyomokban előforduló fémek koncentrációja). Brock és munkatársai kiszámították a SO_2 oxidációjának sebességét különböző páratartalom mellett.[48] Véleményük szerint a páratartalom és a pH egyaránt befolyásolja a reakciósebességet. A páratartalom növekedésével nő az oxidáció sebessége. Megállapították, hogy a pH növekedésével csökken a mangán-katalizált folyamat fontossága a vas-katalizált reakcióéhoz képest.

Az eddig említett tanulmányok közvetlenül a légkör kémiáját vizsgálták, míg a továbbiakban bemutatott eredmények inkább alapkutatás jellegűek.

2.4 A szulfition nem katalizált oxidációja.

Számos esetben vizsgálták a szulfition oxidációját katalizátorok nélkül.[7] Oxidálószerként pl. O_2-t,[49-72] O_3-t,[52,56,73-75] H_2O_2-t,[42,76-79] HSO_5^-/SO_5^{2-}-t[80-82] és NO_2-ot alkalmaztak.[83-88]

Az oxigén hatását a S(IV) oxidációjára először Bigelow vizsgálta már közel 110 évvel ezelőtt.[49] Igen ellentmondásos eredmények születtek eddig. Winkelmann a nem katalizált oxidáció vizsgálata során azt tapasztalta, hogy a reakció nem függ az oxigén koncentrációjától a 3 és 7 közötti pH-tartományban,[50] míg Hegg és munkatársai, illetve Larson és munkatársai pH > 8 esetben oxigénfüggést mutattak ki.[51,52] Néhány szerző szerint viszont a reakció elsőrendű függést mutat az oxigénkoncentrációtól, de nem függ a kezdeti pH-tól.[53-55]

Több esetben mutattak ki azonban pH-függést a katalizátor nélkül vizsgált reakciókban,[56] ami magyarázható azzal, hogy a pH változtatásával változik az O_2 redoxipotenciálja[89] és a szulfition formája (*2.1 fejezet*). A SO_3^{2-}-t az oxigén könnyebben oxidálja, mint a HSO_3^--t.

Az első komolyabb mechanizmusjavaslatot Bäckström és munkatársai tették.[57-61] Bäckström a nátriumszulfit- és oxigéntartalmú oldatok keverékében lejátszódó reakciót sötétben és 254 nm hullámhosszúságú fénnyel történő megvilágítás mellett tanulmányozta először. A sötétben lejátszódó reakció sebességét olyan gyorsnak találta, hogy amellett a fotokémiai reakció sebességét

meghatározni nem tudta, de azt megállapította, hogy a fény is hatással van a folyamatra. Majd vizsgálta több inhibítor hatását a reakcióra, és ezek alapján azt feltételezte, hogy a sötétben lejátszódó és a fotokémia folyamat is láncreakció.[47] Mindezek mellett azt feltételezte, hogy köztitermékként peroxomonoszulfát-ion (HSO_5^-) képződik, bár erre semmi bizonyítéka nem volt.[51] 8,8-as pH-n, ahol már a SO_3^{2-} a domináns formája a S(IV)-nek, Alye és Bäckström a lánchossz minimális értékét 54000-nek határozták meg.[59] 1934-ben megjelent cikkében a szulfition fotokémiai oxidációjáról és a Cu(II)-katalizált folyamat vizsgálatairól számolt be, melyek alapján részletes mechanizmust is javasolt a következő láncterjedési lépésekkel:[60]

$$SO_3^{-\cdot} + O_2 \rightarrow SO_5^{-\cdot} \qquad (8)$$

$$SO_5^{-\cdot} + HSO_3^- \rightarrow HSO_5^- + SO_3^{-\cdot} \qquad (9)$$

Feltételezte, hogy ezek a reakciók a sötétben és a fotokémiai reakcióban is lejátszódnak. Véleménye szerint a hidrogén-peroxidhoz hasonlóan a HSO_5^--ion is gyorsan reagál a HSO_3^--ionnal szulfát- és hidrogénionok képződése közben. A fotokémiai kísérletekben alkoholt használt inhibítorként és azt tapasztalta, hogy megfelelően nagy alkoholkoncentráció mellett a fotokémiai reakció sebessége a fényintenzitás négyzetgyökével arányos, amiből arra következtetett, hogy a láncletörő reakció két láncvivő között játszódik le.[60] Az inhibítorral a sötét reakciót szorította vissza, azáltal, hogy a folyamat során keletkező gyökökkel reagált az inhibítor. Azonban így a fotokémiai és a sötét reakcióban nem keletkezhetnek ugyanazok a gyökök.

Halperin és Taube ^{18}O atomokkal jelzett O_2-t használtak és kimutatták, hogy nagy része szulfátionokban volt jelen a reakció végén.[62] A későbbiekben számos teljes vagy részleges mechanizmusjavaslatot adtak meg a reakcióra, amit többségében kevés kísérleti bizonyítékkal támasztottak alá. Az impulzusradiolízis és a villanófény-fotolízis technika megjelenésével vált lehetővé közvetlen bizonyítékot szerezni a láncvivők képződéséről. Dogliotti és Hayon villanófény-fotolízis alkalmazásával bizonyították a szulfitiongyökök képződését szulfition-oldatokból a 10. egyenletnek megfelelően:[63,64]

$$SO_3^{2-} + h\nu \rightarrow SO_3^{-\cdot} + e^-_{aq} \qquad (10)$$

Hayon és munkatársai szintén villanófény-fotolízis módszerrel később kimutatták, hogy a $SO_3^{-\cdot}$ gyorsan reagál az oxigénnel $SO_5^{-\cdot}$ képződése közben.[65] Szulfition- illetve ditionátion-oldatot használtak a vizsgálatok során. Az előbbi esetben a peroxomonoszulfát-iongyök képződésére $2k = (5\pm1)\times10^5\varepsilon_{280nm}\ M^{-1}s^{-1}$ másodrendű sebességi állandót kaptak. Utóbbi esetben ez az érték $2k = (1\pm0{,}3)\times10^6\varepsilon_{280nm}\ M^{-1}s^{-1}$ volt. Ezekben a képletekben ε_{280nm} a peroxomonoszulfát-iongyök 280 nm-hez tartozó moláris abszorbciós koefficiense. Ez egy kulcsfontosságú lépése a szulfition autooxidációs folyamatának. Egyúttal azt is kimutatták, hogy a hidratált elektronból és az oxigénmolekulából keletkező szuperoxidion nem láncvivő a folyamatban.

A $SO_5^{-\cdot}$ kétféle módon is reagálhat a S(IV)-gyel:

$$SO_5^{-\cdot} + HSO_3^- \rightarrow HSO_5^- + SO_3^{-\cdot} \qquad (11)$$

$$SO_5^{-\cdot} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{-\cdot} + H^+ \qquad (12)$$

A szulfátiongyök pedig gyorsan reakcióba lép a hidrogénszulfit-ionnal és szulfitiongyök képződik:[65]

$$SO_4^{-\cdot-} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{-\cdot} + H^+ \qquad (13)$$

A 11. reakcióval az a probléma, hogy nem értelmezi az alkoholok inhibiáló hatását, ugyanis Dogliotti és Hayon kimutatták, hogy sem a $SO_5^{-\cdot}$ sem a $SO_3^{-\cdot}$ nem lép könnyen reakcióba az alkoholokkal.[63,64] Ugyanakkor a $SO_4^{-\cdot}$ igen gyorsan reagál az alkoholokkal, ezért Hayon és munkatársai Bäckström második lépését a 12. és 13. reakciókra cserélték.[65]

Arra a kérdésre, hogy a $SO_5^{-\cdot}$ a 11. vagy a 12. egyenlet szerint lép-e reakcióba a szulfitionnal, a válasz bizonytalan. Devuyst és munkatársai kísérletileg bizonyították, hogy lúgos közegben SO_5^{2-} képződik, ahogy azt a 11. reakciónak megfelelően várnánk.[66] Connick és munkatársai vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy egy köztitermék képződik, miután az összes oxigén elfogy a rendszerből.[67] Ezt a köztiterméket Chang és munkatársai már azonosították diszulfátionkét ($S_2O_7^{2-}$), ami a 14. egyenletnek megfelelően hidrolizál szulfátionok képződése közben:[68,69]

$$S_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+ \qquad (14)$$

Később Connick és munkatársai azt találták, hogy peroxomonoszulfát-ion reagál a hidrogénszulfit-ionnal és peroxodiszulfát-ion képződik, ami jól alátámasztja a 11. reakciót.[70]

Huie és Neta modelljavaslatuk során önkenyesen feltételezték, hogy a 11. és a 12. reakció is jelentőséggel bír, valamint a 11. reakció sebessége háromszor akkora, mint a 12.-é.[71]

A láncletörés különböző lépésekben mehet végbe, a láncvivők reagálhatnak önmagukkal vagy egy másik láncvivővel. A lehetséges reakcióutak a következők:

$$SO_3^{\cdot-} + SO_3^{\cdot-} \rightarrow SO_3^{2-} + SO_3 \qquad (15)$$

$$SO_3^{\cdot-} + SO_3^{\cdot-} \rightarrow S_2O_6^{2-} \qquad (16)$$

$$SO_5^{\cdot-} + SO_5^{\cdot-} \rightarrow O_2 + S_2O_8^{2-} \qquad (17)$$

$$SO_5^{\cdot-} + SO_5^{\cdot-} \rightarrow O_2 + 2\ SO_4^{\cdot-} \qquad (18)$$

$$SO_3^{\cdot-} + SO_5^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \qquad (19)$$

A 18. reakció nem láncletörő lépés, de ez is egy lehetséges út. Huie és munkatársai szerint a $SO_3^{\cdot-}$ és a $SO_5^{\cdot-}$ nagyon gyorsan eltűnnek a reakcióelegyből.[90] A 19. reakció sebességét azonban nem mérték. Thompson egyik munkája során a HSO_5^- bomlását vizsgálta Ag^+ és $S_2O_8^{2-}$ katalizátorok jelenlétében, mely alapján a 17. és 18. reakciók sebességének arányára 1:10 értéket javasolt.[91] Huie és Neta számítások alapján 1:4,3 becsülte ezen reakciók sebességének az arányát,[71] majd Huie és munkatársai egy későbbi munkájukban arra a következtetésre jutottak, hogy nem tudják meghatározni ezt az arányt.[90] Néhány évvel később Yermakov és munkatársai 1:7 értéket adtak meg.[92] A 17. és 18. reakciók együttes sebességi állandóját Huie és munkatársai $1 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$-nek határozták meg,[90] míg Hayon és munkatársai egy korábbi munkájukban $\sim 2 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ értékkel jellemezték.[65]

Connick és munkatársai javaslatot tettek a hidrogénszulfit-ion nem katalizált autooxidációjának a mechanizmusára, melyben reaktív köztitermékként szulfitiongyök és peroxomonoszulfát-iongyök képződik.[67] Komoly problémát jelent

azonban a láncindító lépés azonosítása. Javaslatuk erre a szulfit és peroxomonoszulfát-ion közötti reakció, amelyben a két láncvivő gyökion keletkezik. A peroxomonoszulfát-ion azonban már maga is (közti)terméke a reakciónak. Lehetségesnek tartják a fény, a kozmikus sugárzás, illetve radioaktív szennyezések iniciáló hatását. Saját kísérleti tapasztalataink alapján a mérésekhez használt oxigénmérő elektród felülete is egy lehetséges katalizátora a folyamatnak, ezt a szerzők nem vették figyelembe.

A nem katalizált reakcióban a lánc indítása azonban minden esetben elég bizonytalan. Az a tény, hogy a láncindítás fotokémiailag is megvalósítható, kis esélyt ad a termikus iniciálásra természetes körülmények között. Vannak, akik úgy gondolják, hogy valójában katalizátor nélkül nem is játszódik le reakció, hanem az iniciálást szennyezők okozzák, pl. fémionok.[72,93] Ha azonban így van, akkor sokkal reprodukálhatatlanabb eredményeket várnánk a tapasztaltaknál. Mégis születtek nem túl meggyőző javaslatok az iniciáló lépésre.

A szulfition nem katalizált oxidációjára több esetben igen nagy sebességi állandót határoztak meg.[7] Mint az a későbbi vizsgálatok során kiderült, ez általában azzal volt magyarázható, hogy nyomnyi mennyiségben átmenetifém-ionok fordultak elő a vízben, amelyek erősítették a „nem katalizált" folyamatot. Komplexképző reagensek (pl. EDTA, 1,10-fenantrolin) hozzáadására a reakciósebesség jelentősen csökkent, mivel azok megkötötték a fémionokat.[93] Clarke és Radojevic hétszer kisebb sebességi állandót kaptak a nem katalizált folyamatra, amikor ioncserélt víz helyett Milli-R/Q vizet használtak.[72] Mindez arra utal, hogy nyomnyi mennyiségű fémion is katalizálhatja az autooxidációt.

Lente és Fábián vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy savas közegben a szulfition még magas hőmérsékeleten (90 ºC) sem reagál az oxigénnel katalizátor nélkül.[94]

2.5 Homogén katalízis

A kén(IV) átmenetifém-katalizált autooxidációjára vonatkozóan számos kinetikai adat és modell ismert. Utóbbiaknak két fő típusa van: gyökös mechanizmusok[8,60,95-103] és nem gyökös mechanizmusok.[104-110] A legtöbb modell a Bäckström által 1934-ben javasolt gyökös mechanizmuson alapszik.[60]

A gyökfogók, mint például a mannitol,[111] terc-butil-alkohol,[102,112] etanol,[8,60,80] vagy hidrokinon[7,113,114] inhibítorként viselkednek a S(IV)/szulfition oxidációs folyamataiban. Ez talán bizonyítéka lehet annak, hogy a szulfition átmenetifém-katalizált autooxidációja gyökös láncreakció. Néhány anyag inhibiáló hatását Bigelow vizsgálta először szisztematikusan.[49]

Általánosságban igaz, hogy ezen összetett reakciók kinetikai leírása meglehetősen bonyolult, mivel nagy számú elemi lépésből épülnek fel, melyek során gyakran rövid élettartamú reaktív köztitermékek képződnek. A reakciók kezdeti lépése minden esetben egy fém-szulfito-komplex képződése, mely ezt követően spontán elbomlik fémion és szulfitiongyök képződése közben.[7,8]

Az egyik legtöbbet tanulmányozott reakció a vas(III)- és a szulfition közötti reakció.[8,9,115,116] Oxigén jelenlétében és távollétében eltérő kinetikai jelenségek tapasztalhatók.[8] Oxigén távollétében a reakció kezdeti szakaszában bekövetkező, vas(III)-szulfitokomplex(ek) képződéséhez rendelhető gyors abszorbancianövekedést egy lassú abszorbanciacsökkenés követi, mely a vas(III) és a szulfition közötti redoxireakciónak felel meg. Ez a redoxireakció két lépésben játszódik le. Az első, sebességmeghatározó lépés egy intramolekuláris elektronátadás, melyben Fe(II) és $SO_3^{\cdot-}$ képződik. A második lépésben a szulfitiongyök egy további vas(III)-at redukál. Oxigén jelenlétében az abszorbancia-idő görbéken egy töréspont jelenik meg. Ebben az esetben ugyanis mindaddig, amíg az oxigén jelen van a rendszerben, a vas(III)-szulfitokomplexek képződése mellett a szulfition oxigénnel történő vas(III)-katalizált autooxidációja játszódik le. Ekkor a teljes folyamatnak fontos eleme a képződő vas(II) gyors, szulfition-indukált oxidációja vas(III)-má. Miután az oxigén elfogy, ismét a vas(III) és a szulfition közötti redoxireakció válik meghatározóvá.

Brandt, Fábián és van Eldik által a reakcióra javasolt általános mechanizmus a *2. táblázatban* található.[8] Az első hat reakció az oxigén kizárásával végbemenő folyamatokhoz rendelhető. Oxigén jelenlétében ezekhez hozzáadódik további hét reakció (szagatott vonal alatt). A vas(III)-szulfito-komplex bomlása során keletkező igen reaktív szulfitiongyök mellett a peroxomonoszulfát-iongyök is megjelenik és a képződött vas(II)-t vas(III)-má, a szulfitionokat szulfit- és szulfátiongyökökké oxidálja, miközben peroxomonoszulfát- illetve szulfátion keletkezik. A szulfátiongyök és a peroxomonoszulfát-ion szintén reagál a szulfitionnal. A peroxomonoszulfát-iongyökök egymással is reakcióba lépnek újabb szulfátiongyökök és molekuláris oxigén képződése közben. Ezek a

reakciólépések azonban a szulfition más autooxidációs folyamataiban is előfordul(hat)nak.

A szerzők által javasolt modell 2,5-es pH-ra vonatkozik, így nem veszi figyelembe az egyes részlépések pH-függését. (Ez az oka annak, hogy a *2. táblázatban* a reakciók nincsenek hidrogénionra rendezve.) További korlátot jelent az, hogy megbízható kinetikai és egyensúlyi adatok hiányában a szerzők egy szulfitokomplex kizárólagos képződését tételezik fel. E megkötések ellenére a modell összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal.

2. táblázat A szulfition vas(III)-katalizált autooxidációjának mechanizmusa (pH = 2,5)[8]

$Fe^{3+} + HSO_3^- \rightleftharpoons FeSO_3^-$	k_1	$60\ M^{-1}s^{-1}$
	k_{-1}	$1{,}0\ s^{-1}$
$FeSO_3^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + SO_3^-$	k_2	$0{,}2\ s^{-1}$
	k_{-2}	$9{,}8 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$
$Fe^{2+} + HSO_3^- \rightleftharpoons FeSO_3$	k_3	$1{,}0 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$
	k_{-3}	$6{,}3 \times 10^4\ s^{-1}$
$FeSO_3 + SO_3^{-\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_3^{2-}$	k_4	$3{,}2 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$
$Fe^{3+} + SO_3^{-\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	k_5	$1{,}5 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_3^{-\cdot} + SO_3^{-\cdot} \rightarrow S_2O_6^{2-}$	$2k_6$	$1{,}0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_3^{-\cdot} + O_2 \rightarrow SO_5^{-\cdot}$	k_7	$1{,}0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_5^{-\cdot} + HSO_3^- \rightarrow SO_3^{-\cdot} + HSO_5^-$	k_8	$5{,}0 \times 10^4\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_5^{-\cdot} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{-\cdot} + HSO_4^-$	k_9	$5{,}0 \times 10^4\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_4^{-\cdot} + HSO_3^- \rightarrow SO_3^{-\cdot} + 2HSO_4^-$	k_{10}	$8{,}0 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$
$HSO_5^- + HSO_3^- \rightarrow 2HSO_4^-$	k_{11}	$7{,}5 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_5^{-\cdot} + SO_5^{-\cdot} \rightarrow 2SO_4^{-\cdot} + O_2$	k_{12}	$1{,}0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$Fe^{2+} + SO_5^{-\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HSO_5^-$	k_{13}	$1{,}0 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$

Ezt a mechanizmust Warneck és Ziajka kísérleti eredményei is alátámasztották.[115] A szerzők a benzol gyökfogó hatását tanulmányozva igazolták gyökök képződését a szulfition vas(III)-katalizált autooxidációjában.

Brandt és van Eldik különböző tényezők hatását vizsgálták az előbbi reakcióban a ditionátion képződésére.[116] Megállapították, hogy a képződő ditionátion mennyisége nem függ a kezdeti oxigénkoncentrációtól, de függ a

kezdeti pH-tól. Egyes fémionok jelenléte is hatással lehet a ditionátion mennyiségére, így pl. Cr(III)-ionok jelenlétében kevesebb, míg Cu(II)-ionok jelenlétében egyáltalán nem is képződik, ugyanakkor Co(II)-, Mn(II)-, Ni(II)-ionok nem befolyásolják a mennyiségét.

2.6 +2 oxidációs állapotú fémionok (M^{2+}) szulfition-indukált oxidációja

A reakciókörülményektől függően a szulfition – oxigén rendszer átmenetifém-ionok jelenlétében vagy oxidálószerként, vagy redukálószerként viselkedhet. Az előbbi esetben a fémion van feleslegben, az utóbbiban a S(IV).[14,99,100,117,118] A szulfition és az oxigén elegye erősebb oxidálószer, mint önmagában az oxigén.[66] Általában a +2-es oxidációs állapotú fémek autooxidációja savas közegben nagyon lassú. A vas(II) autooxidációjának a sebessége jelentősen nő, ha egy 7-es pH-jú oldat pH-ját egy egységgel növeljük.[119,120] A szulfition koncentrációja befolyásolja a redoxifolyamatokat. Szulfition jelenlétében az oxigén az M^{2+}-okat M^{3+}-okká oxidálja, amelyeket a szulfition rögtön visszaredukál M^{2+}-okká.[99,100] Ehhez a redoxifolyamathoz oxigén jelenléte szükséges.[8,99,100,117] Pl. a Co(II) szulfition-indukált oxidációjának sebessége nem függ az oxigén koncentrációjától, de a folyamathoz szükséges az oxigén.[100] A vas(II)ion szulfition-indukált oxidációja az alábbi sztöchiometriának megfelelően játszódik le:[14]

$$2\ Fe(II) + SO_2 + O_2 = 2\ Fe(III) + SO_4^{2-} \qquad (20)$$

Az átmenetifém-ionok szulfition-indukált oxidációjára jellemző az autokatalitikus viselkedés, azaz egy indukciós periódus megjelenése a kinetikai görbén. Ha hozzáadunk a rendszerhez a fémion oxidált formájából egy keveset, akkor a reakciósebesség nő.[99,100,118] Azonban Tiwari és társai nem tapasztaltak ilyen hatást, amikor Fe(III)-at adtak a Fe(II) – szulfition – oxigén rendszerhez. Ugyanakkor kis mennyiségű Cu(II) hozzáadására gyorsult a reakció, míg nagyobb mennyiségű Cu(II) inhibítora volt a folyamatnak.[14]

A Co(II) és a Fe(II) szulfition-indukált oxidációjának kinetikai vizsgálatai során mindkét esetben az alábbi empirikus sebességi egyenletet kapták, amely az

oxidált fémion, M^{3+}, szerepét is kifejezi, és ahol a $[M^{3+}]_i$ az M^{3+}-ion kezdeti koncentrációját jelöli:[100,118]

$$k_{obs} = k_1[M^{3+}]_i + k_2[S(IV)] \quad (21)$$

Coichev és munkatársai vizsgálták a Mn(II) szinergikus hatását a Fe(II)- és Co(II)-azid oldatok szulfition-indukált autooxidációjára.[121] Azt tapasztalták, hogy a Mn(II) jelentősen katalizálja a folyamatot, de csak Co(III), illetve Fe(III) jelenlétében. Véleményük szerint ezek a fémionok oxidálják a Mn(II)-ionokat Mn(III)-ionokká, amelyek a szulfitionokat gyorsan szulfitiongyökökké oxidálják. Utóbbiak pedig egy autooxidációs folyamatot iniciálnak $SO_5^{-\cdot}$ és HSO_5^- képződésén keresztül.

Zhang és munkatársai savas közegben, 80 ºC-on vizsgálták a Fe(II) SO_2/O_2 gázeleggyel történő oxidációját.[122] Ennek a reakciónak elsősorban az ércfeldolgozásban van fontos szerepe. A szerzők ilyen körülmények között is azt tapasztalták, hogy ha Fe(III)-at is tartalmaz a reakcióelegy, akkor gyorsabb a reakció. Ezenkívül a S(IV) koncentrációjától is függ az oxidáció sebessége abban a pH-tartományban, ahol a HSO_3^- a domináns forma. A SO_2/O_2 arány is befolyásolja a reakciósebességet. Az optimális arány pH- és hőmérsékletfüggő. A pH növelése a gyorsítja a reakciót. Reakciótermékekként szulfát- és ditionát-, illetve Fe(III)-iont mutattak ki, amelyek keletkezésének arányát szintén jelentősen befolyásolják a reakciókörülmények, így a SO_2/O_2 arány, a pH és a hőmérséklet. A szerzők részletes mechanizmusjavaslatot is tettek.

2.7 Heterogén katalízis

Az atmoszféra vízcseppjeiben előforduló fém-oxidok és -hidroxidok is katalizálhatják a légköri folyamatokat. A kén(IV) heterogén katalitikus oxidációja lassabb, mint a homogén katalitikus folyamat. A heterogén katalízis hozzájárulásának mértéke a kén(IV) oxidációs folyamataihoz még bizonytalan. Graedel és Weschler, valamint Weschler és munkatársai szerint a vas heterogén folyamatokban más fémekhez képest a légkörben elhanyagolható mértékben járul hozzá a homogén fémion-katalizált oxidációhoz.[123,124] Ez azzal magyarázható, hogy a légkörben jelentősnek számító pH = 4 − 6 tartományban a vashidroxidok

oldhatósága nagyon kicsi.[125-127] A kén(IV) fém-oxidok jelenlétében lejátszódó heterogén katalitikus folyamatai fontos szerepet játszanak az ipari folyamatokban is, így pl. a kénsavgyártás vanádium-pentaoxid katalizátor segítségével történik. A fém-oxidok különböző katalitikus aktivitással rendelkeznek, ami valószínűleg abból adódik, hogy az oxigén különböző erősségű kötéssel kapcsolódik a fémek felületéhez. A fémek katalitikus aktivitása a fém-oxigén kötés energiájának csökkenésével növekszik.[128] Az átmenetifém-ionok által katalizált homogén katalízissel ellentétben sokkal nehezebben írható le a folyamat egy általános mechanizmussal. Az irodalomban két mechanizmustípust különböztetnek meg. Az egyik felületi katalízis, amely során a kén(IV) és/vagy az oxigén megkötődik a fém-oxid felületén, így egy- és kétfogú komplexek is képződhetnek.[129-132] A másik esetben pedig a katalizátor részecskék a beoldódó fémionok, a folyamat homogén katalízishez hasonlít.[127,133-135]

2.8 A kén(IV) fotokémiai oxidációja

Mint azt a *2.4. fejezetben* már említettük, először 1927-ben Bäckström írta le, hogy a szulfition fotokémiai oxidációja láncreakció, majd részletesen alkohol jelenlétében vizsgálta a folyamatot.[60] Az alkoholt inhibítorként alkalmazta. Kimutatta, hogy nagy alkoholkoncentráció mellett a fotokémiai reakció sebessége a fényintenzitás négyzetgyökével arányos, amiből arra következtetett, hogy a láncletörő reakció két láncvivő között játszódik le.[60] Vizsgálta a reakció pH-függését is a pH = 6,9 − 12 tartományban és azt tapasztalta, hogy a pH növelésével a folyamat sebessége jelentősen csökken. Munkatársaival részletes mechanizmust is javasoltak, amelynek minden lépését kísérletileg még nem tudták bizonyítani. Azóta számos tudományos közlemény jelent meg, amelyekben a folyamatot fotolízissel vagy impulzus-radiolízissel vizsgálták. Az egyes köztitermékek kimutatására vonatkozó eredmények a *2.4. fejezetben* találhatók.

Azóta is több cikk jelent meg a kén(IV) fotokémia vizsgálatával kapcsolatban, de ezek többsége gázfázisú kísérletek eredményeiről számol be.[136-139] A vizes oldatban végzett kísérletek során elsősorban a szulfition (SO_3^{2-}) és a hidrogénszulfit-ion (HSO_3^-) fotokémiai viselkedését tanulmányozták. Deister és Warneck lúgos közegben impulzus-radiolízis technikával, 254 nm hullámhosszúságú higanygőzlámpa segítségével vizsgálta a szulfition (SO_3^{2-})

fotokémiai viselkedését oxigén távollétében és jelenlétében egyaránt.[80] A SO_3^{2-} ultraibolya abszorpciós spektruma a 265 nm alatti hullámhossztartományban jelenik meg. Ebben a tartományban fotokémiai folyamatban szulfitiongyök ($SO_3^{-\cdot}$) és hidratált elektron képződik, melyekre számított kvantumhasznosítási tényező az oxigén távollétében lejátszódó folyamatban 0,85 ± 0,04. Oxigén jelenlétében a hidratált elektron $O_2^{-\cdot}$-t képez az O_2-molekulával, míg a szulfitiongyök peroxomonoszulfát-iongyök ($SO_5^{-\cdot}$) képződése közben reagál:

$$SO_3^{-\cdot} + O_2 = SO_5^{-\cdot} \qquad (8)$$

Abban az esetben, ha kezdetben nem tartalmazott a minta oxigént, akkor két főtermék volt: ditionátion és szulfátion, melyek 0,50 ± 0,08 arányban képződtek. Az oxigéntartalmú reakciólegy végtermékében azonban nem sikerült ditionátiont kimutatni, csak szulfátion keletkezését tapasztalták. Meghatározták az egyes termékek képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőket is. Ez az érték az utóbbi esetben a szulfátionra nézve 500-nak adódott, a lánchossz pedig 300 volt, ami kisebb, mint a Bäckström által megadott érték. A szerzők különböző gyökfogók jelenlétében is vizsgálták a rendszert, azért, hogy meghatározzák a lehetséges láncvivők szerepét a szulfition vizes közegű fotooxidációjára. Mechanizmusjavaslatot tettek az oxigén távollétében, illetve jelenlétében lejátszódó folyamatra.

Fischer és Warneck argonnal, illetve dinitrogénoxiddal telített vizes oldatokban higanygőzzel illetve, cinkgőzzel töltött ívlámpával vizsgálta a hidrogénszulfit-ion (HSO_3^-) és a szulfition (SO_3^{2-}) fotokémiai bomlását.[140] A szulfition fotolízise során először szulfitiongyök és hidratált elektron képződik, a hidrogénszulfit-ion fotolízisekor szintén képződnek szulfitiongyökök. Mindkét esetben a főtermék ditionát- és szulfátion. Meghatározták az argonnal telített HSO_3^-- és SO_3^{2-}-oldatban a szulfitiongyök képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőket, amelyek értéke 0,19 ± 0,03-nak, illetve 0,39 ± 0,03-nak adódott. Mindkét esetben az idő előrehaladtával nőtt a szulfátion képződésének aránya, míg a ditionátioné csökkent. Ezt azzal magyarázták, hogy a ditionátion reagál a reakcióban keletkező szolvatált elektronokkal és hidrogénatomokkal.

A szerzők a dinitrogénoxidot a szolvatált elektronok és hidrogénatomok gyökfogójaként emlegetik a cikkükben. Valójában a N_2O egy specifikus reaktáns

ezekre a gyökökre nézve, és nem a hagyományos értelemben vett gyökfogó, mert nem lezárja a láncot, hanem újabb gyököket termel:

$$e_{aq}^- + N_2O + H^+ \rightarrow OH^\cdot + N_2 \quad (22)$$

$$H^\cdot + N_2O \rightarrow OH^\cdot + N_2 \quad (23)$$

A hidroxilgyök ($OH^\cdot$) a szulfitionokkal reagálva újabb szulfitiongyökök képződéséhez vezet. Ezt támasztják alá a szulfitiongyök termelődésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők is, melyek értéke az argonnal telített oldatokban számítottakhoz képest nőtt: 0,25 ± 0,03 HSO_3^--oldatban és 0,75 ± 0,04 SO_3^{2-}-oldatban.

A szerzők ezen munkájuk során tanulmányozták a hidrogénszulfit-ion fotooxidációját is oxigén jelenlétében. Rövid láncreakcióban szulfát- és peroxodiszulfát-ion keletkezését mutatták ki. Utóbbi a peroxomonoszulfát-iongyökök közötti reakcióval jött létre. A HSO_3^- fotooxidációja lassabb, mint a SO_3^{2-}-é, mert kisebb hullámhossztartományban van elnyelése, mint az utóbbinak.

Rowland és munkatársai „*Tömény kénsav fotokémiája SO_2 és Fe(II) jelenlétében, és következtetések a Vénusz felhőinek kémiájára*”[141] című cikke kapcsolódhat a hidratált kéndioxid fotokémiájához, hisz ilyen körülmények között a kén(IV) ebben a formában van jelen és nem HSO_3^--ionként, ahogy azt a szerzők írják. Valójában már a cikk címe is hibás, hisz aktív fényelnyelő részecskeként a szerzők sem a kénsavmolekulát jelölik meg, hanem a $FeHSO_4^{2+}$ komplexet, valamint a HSO_3^- és Fe(II)-iont. Ez azonban újabb ellentmondásokat jelent, hiszen HSO_3^- nem lehet jelen az adott körülmények között, ugyanakkor a Fe(II) sem, mert a rendszer alig tartalmaz vizet, Fe(II)-vel pedig valójában akkor szokás jelölni a Fe(II)-iont, ha akvakomplex formában van jelen. Így a szerzők által javasolt igen összetett mechanizmus két iniciáló lépése (24. és 25. reakciók) is hibás, mégha kis szerepet is tulajdonítanak nekik a 26. reakció mellett.

$$HSO_3^- + h\nu = H^\cdot + SO_3^{-\cdot} \quad (24)$$

$$Fe(II) + h\nu = Fe(III) + e^- \quad (25)$$

$$FeHSO_4^{2+} + h\nu = Fe(II) + H^+ + SO_4^{-\cdot} \quad (26)$$

2.9 A ditionátion oxidációja

A szulfition oxidációs folyamatainak egyik terméke gyakran a ditionátion, ami felhalmozódhat a rendszerben. Így a $S_2O_6^{2-}$ bármely lehetséges reakciója jelentősen módosíthatja az autooxidáció sebességét, és a kinetikai modellek felállításánál ezeket a reakcióutakat is figyelembe kellene venni. Ezért Lente és Fábián számos reagenssel (I_2, Br_2, I_3^-, Br_3^-, IO_3^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, Cr(VI) és H_2O_2) részletesen vizsgálták a ditionátion oxidációját, különös hangsúlyt fektetve az oldott oxigén lehetséges szerepére.[94] A ditionátion szobahőmérsékleten rendkívül inert, ezért a kísérleteket 75 °C-on végezték. Azt tapasztalták, hogy a ditionátion nem oxidálódik közvetlenül. Első lépésben diszproporcionálódik majd a képződött S(IV) gyorsan oxidálódik a következő egyenleteknek megfelelően:

$$S_2O_6^{2-} + H_2O + H^+ = HSO_4^- + H_2O{\cdot}SO_2 \qquad (27)$$

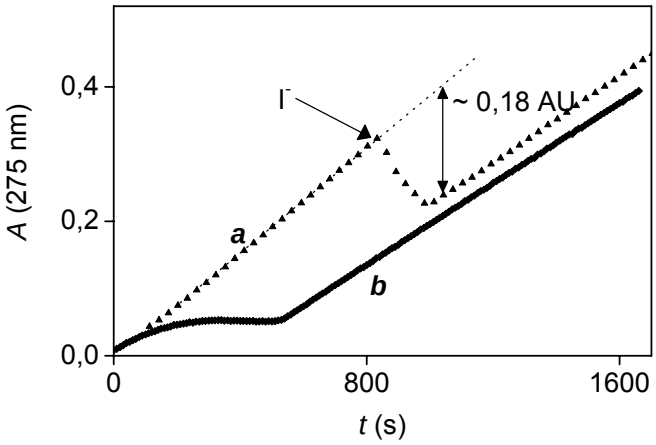
$$H_2O{\cdot}SO_2 + Ox. = HSO_4^- + H^+ + Red. \qquad (28)$$

ahol Ox. az oxidálószert, Red. az oxidálószer redukált alakját jelöli.

A ditionátion redoxireakciói az oxidálószerekre nézve nulladrendűek. Az oldott oxigén hatása a diszproporció során képződött $H_2O{\cdot}SO_2$-dal való reakciójának tulajdonítható. Ez az autooxidáció azonban csak katalizátorok jelenlétében játszódik le savas közegben. Több esetben igen szokatlan kinetikai görbéket detektáltak. A görbealakok között volt egyenes éles töréspontal, parabola, illetve ezek kombinációja. A vizsgálatok során azt is tisztázták, hogy a Ce(III) és a jodidion is katalizálja az autooxidációt.

A jodidion katalitikus hatását szemléltető kinetikai kísérletek az *1. ábrán* láthatók. A kinetikai görbéket 275 nm-en vették fel, ahol csak a $H_2O{\cdot}SO_2$-nek van elnyelése. Az ***a*** kinetikai görbe első lineáris szakasza egy levegővel telített ditionátion-oldat diszproporciója során a $H_2O{\cdot}SO_2$ képződéséhez rendelhető. Kis mennyiségű jodidion-tartalmú oldat hozzáadására a $H_2O{\cdot}SO_2$ gyors fogyása figyelhető meg, mindaddig, amíg az oxigén el nem fogy a rendszerből. A töréspont után ismét a $H_2O{\cdot}SO_2$ keletkezése látható. A ***b*** kísérletben a jodidiont már a diszproporció elindítása előtt tartalmazta a reakcióelegy. A görbe alakja egyértelműen különbözik azoktól a görbéktől, amelyeket jodidion távollétében vettek fel (*1.* ***a*** görbe első szakasza). A *1. ábra* ***b*** görbéjén a töréspont az oxigén

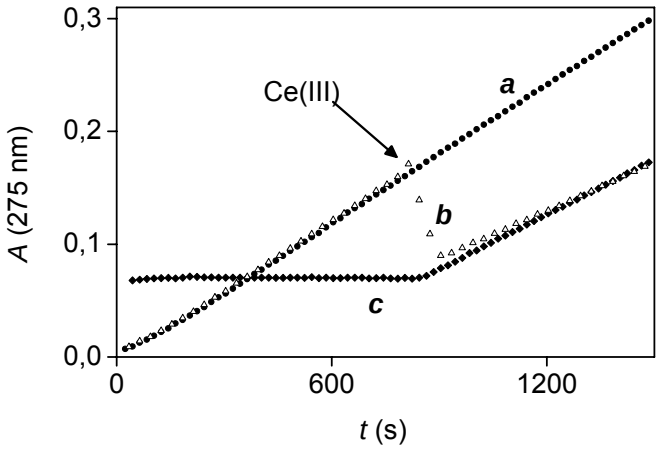
elfogyásához rendelhető. Azonban addig is nem várt viselkedést mutat a rendszer, hiszen azt várnánk, hogy amíg van oxigén az oldatban, addig detektálható mennyiségben nem keletkezik $H_2O{\cdot}SO_2$. Ezenkívül van egy olyan szakasza a görbének, ahol a S(IV) koncentrációja gyakorlatilag állandó, ami azt jelenti, hogy a kén(IV) képződése és oxidációja azonos sebességű. Mindezek igen összetett és érdekes mechanizmusú katalitikus folyamatra utalnak, aminek részletei még nem tisztázottak.



1. ábra A ditionátion diszproporciója során keletkező szulfition jodidion-katalizált autooxidációja. ***a***: a jodidiont a reakció közben adták hozzá; ***b***: a jodidiont a reakció elindítása előtt tartalmazta a reakcióelegy $[S_2O_6^{2-}]$ = 0,0494 M; $[H^+]$ = 0,693 M; $[O_2]_0$ = 0,2 mM; $[I^-]$ = 0,525 mM; T = 75,0 °C; úthossz 1,000 cm; μ = 0,84 M ($HClO_4$, $Na_2S_2O_6$). Az ábrán 94-es számmal hivatkozott cikkben publikált adatok láthatók.

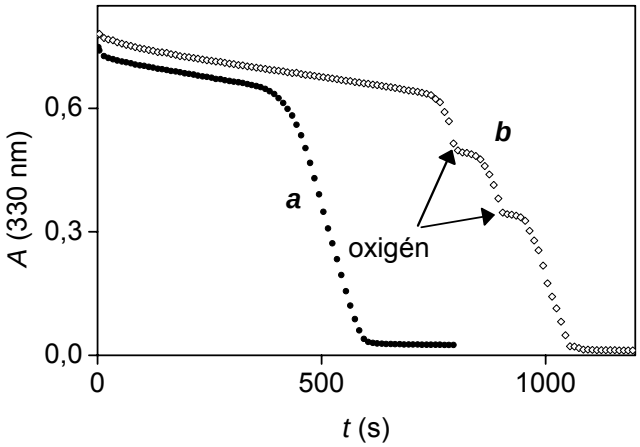
A Ce(III) katalitikus hatását a *2. ábrán* látható kinetikai görbék szemléltetik. Az ***a*** görbe a ditionátion bomlásához rendelhető egy olyan, levegővel telített oldatban, amely semmilyen katalizátort nem tartalmazott. A ***b*** kísérletben kis mennyiségű Ce(III)-oldatot adtak a diszproporció közben a mintához, míg a ***c*** esetben a minta már kezdetben tartalmazott Ce(III)-at. 275 nm-en a $H_2O{\cdot}SO_2$-nek és a Ce(III)-nak is van elnyelése. A ***c*** kísérletben nem nulla kezdeti abszorbancia a Ce(III) elnyelése. Kezdetben nincs abszorbanciaváltozás, ami azzal magyarázható, hogy a képződő kén-dioxid nem tud felhalmozódni mindaddig, amíg oxigén van jelen. Azt, hogy valóban erről van szó, a ***b*** görbe bizonyítja. Itt a ditionátion

bomlása közben adták hozzá a Ce(III)-at, ezután gyors abszorbancia-csökkenést tapasztaltak, majd ismét növekedést a ***c*** görbével azonos módon.



2. ábra A ditionátion diszproporciója során keletkező szulfition Ce(III)-katalizált autooxidációja. $[S_2O_6^{2-}]$ = 0,0538 M; $[H^+]$ = 0,347 M; $[O_2]_0$ = 0,2 mM; [Ce(III)] = 1,3 mM; T = 75,0 °C; úthossz 1 cm; μ = 0,51 M ($HClO_4$, $Na_2S_2O_6$) ***a***: nem tartalmaz Ce(III)-at a reakcióelegy; ***b***: a reakció közben adták a reakcióelegyhez a Ce(III)-at; ***c***: a reakció elindításakor tartalmazta a reakcióelegy a Ce(III)-at. Az ábrán 94-es számmal hivatkozott cikkben publikált adatok láthatók.

Amikor Ce(IV)-et használtak Ce(III) helyett a 330 nm-en detektált kinetikai görbék az oldott oxigén koncentrációjától függtek (*3. ábra*). Ezen a hullámhosszon csak a Ce(IV)-nek van elnyelése. Kezdetben csak kis mértékben csökken a Ce(IV) koncentrációja, majd hirtelen elfogy. A kinetikai görbéken hamarabb jelent meg a töréspont, ha az oldott oxigén kezdeti koncentrációja kisebb volt. Azaz, a töréspont ebben az esetben is az oxigén elfogyásához rendelhető. Ezután a pont után a gyors abszorbanciacsökkenés a Ce(IV) redukciójának felel meg oxigén távollétében. Ezt a következtetést támasztja alá a ***b*** kísérlet is. Ha a hirtelen abszorbancia-csökkenés kezdete után oxigént adtak a rendszerhez, ismét alig változott egy darabig a Ce(IV) koncentrációja, majd hirtelen újra elkezdett csökkenni. Ez úgy értelmezhető, hogy amíg van oxigén a rendszerben, addig az a sztöchiometrikus oxidálószer, a Ce(IV) koncentrációja alig változik. Miután az oxigén elfogy, a Ce(IV) oxidálja a kén-dioxidot.



3. ábra Ce(IV)-ditionátion-oxigén rendszerre jellemző kinetikai görbék. $[S_2O_6^{2-}]$ = 0,0646 M (***a***), 0,0861M (***b***); $[H^+]$ = 0,312 M (***a)***, 0,208 M (***b***); $[O_2]_0$ = 0,1 mM (***a***), 0,2 mM (***b***); [Ce(IV)] = 0,50 mM (***a***), 0,45 mM (***b***); T = 75,0 °C; úthossz 0,874 cm (***a***), 1 cm (***b***); μ = 0,51 M (***a***), 0,47 M (***b***) ($HClO_4$, $Na_2S_2O_6$). Az ábrán 94-es számmal hivatkozott cikkben publikált adatok láthatók.

Az irodalomból számos analitikai alkalmazása ismert a Ce(IV) − szulfition rendszernek, azonban ezekben az esetekben nem vették figyelembe az oxigén hatását.[23-25] Ráadásul több esetben az analízis kémiai alapjainak értelmezése zavaros és egyértelműen ellentmond a független kísérletekből ismert információknak (pl. a ditionátion inertsége).

3. Célkitűzések

A ditionátion − oxigén rendszerben cérium(III)- és jodidion jelenlétében végzett vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a lejátszódó reakcióban meghatározó szerepe van a fénynek. Doktori munkám célja a fény szerepének tisztázása a szulfition nem katalitikus és katalitikus autooxidációjában.

A szulfition és a hidrogénszulfit-ion fotokémiai viselkedése az irodalomból jól ismert, a hidratált kén-dioxidé viszont még nem. Így egyik célunk ez utóbbi részecske fotokémiai oxidációjának vizsgálata volt.

Tanulmányozni kívántuk a szulfition fotokémiai oxidációját vas(II) jelenlétében is, ugyanis a vas(II)/vas(III) redoxipár az egyik legfontosabb katalizátor a légkörben lejátszódó nem fotokémiai folyamatokban.

Céljaink között szerepelt a szulfition jodidion-, illetve Ce(III)-katalizált autooxidációjának közvetlen tanulmányozása, kinetikai modellek felállítása, a szulfition autooxidációjára vonatkozó általános következtetések levonása.

4. Kísérleti rész

4.1 Vegyszerek

Kereskedelemben kapható, analitikai tisztaságú vegyszereket és kétszeresen ioncserélt, majd MILLI-Q (*Millipore*) tisztítóberendezéssel ultraszűrt vizet használtunk az oldatok készítéséhez.

A szulfition-oldatokat minden nap frissen készítettük $Na_2S_2O_5$-ból (*Reanal*). Ezek koncentrációja egy nap alatt állandó maradt, és nem volt szükséges az oldatokat oxigénmentesíteni. Ellenőrzésképpen jodometriásan meghatároztuk az így készített oldat koncentrációját, ami jó egyezést mutatott a bemérés alapján számítottal.

A vas(II)-oldatok készítéséhez $FeSO_4 \cdot 7H_2O$-ot (*Reanal*) használtunk, a koncentrációt permanganometriás titrálással határoztuk meg. A vas(III)-tartalmat UV-látható spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg. A Fe(III)-koncentráció minden esetben kevesebb volt, mint a Fe(II)-koncentráció 3 %-a.

A cérium(III)-törzsoldatot cérium(III)-kloridból ($CeCl_3 \cdot 6H_2O$, *Aldrich*) készítettük. A koncentrációját komplexometriás titrálással határoztuk meg. A minták pH-ját hexametilén-tetraaminnal kb. 5-6-ra állítottuk, és Na_2EDTA-oldattal titráltuk xilenolnarancs indikátor jelenlétében.

A cérium(IV)-törzsoldatot cérium(IV)-szulfátból $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (*Reanal*) készítettük. A koncentrációt jodometriás módszerrel határoztuk meg.

A peroxomonoszulfát-ion egy összetett sójaként, ún. oxonként ($2KHSO_5 \cdot K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, *Aldrich*) található meg kereskedelmi forgalomban. A készített oldatok pontos peroxomonoszulfát-ion–tartalmát jodometriás titrálással határoztuk meg. A koncentráció a bemérésből számítottnak kb. 90 %-a volt.

A legtöbb kísérletet nagy és állandó savkoncentráció mellett végeztük, melyhez kénsavat vagy perklórsavat használtunk és nem adtunk további sót az oldatokhoz az ionerősség beállítására. A pH-függések vizsgálata során az ionerősség állandó értéken tartásához perklórsavból és a.lt. minőségű

kristályvízmentes nátrium-karbonátból (*Reanal*) általunk előállított nátrium-perklorátot használtunk.[142]

Oxigénmentes oldatok készítéséhez 99,95 %-os tisztaságú argongázt buborékoltattunk az oldatokba, melyet előzőleg Cr^{2+}-oldaton vezettünk át azért, hogy az esetleges oxigénnyomokat eltávolítsuk belőle.

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 üvegelektródot vagy *Metrohm* 6.0420.100 kombinált Pt-elektródot csatlakoztattunk. Az üvegelektród kalibrációját a IUPAC ajánlásai szerint végeztük két pufferrel.[143]

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

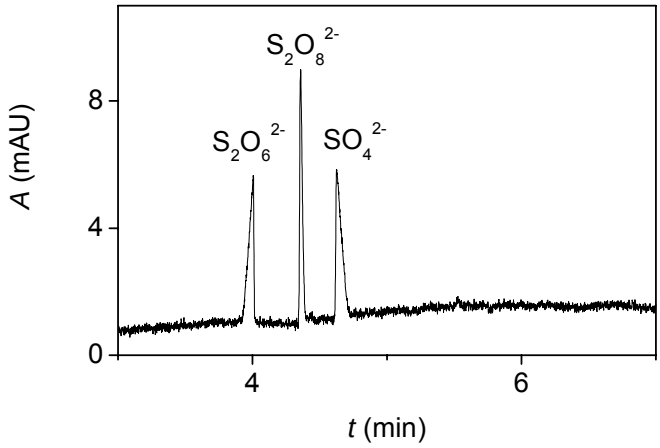
A spektrofotometriás vizsgálatokhoz *HP-8453* diódasoros és *Perkin Elmer Lambda 2S* kétsugaras spektrofotométereket használtunk. Az állandó hőmérsékletet egy, a készülékbe beépített *Hewlett-Packard 89090A Peltier* termosztáttal és cirkuláló vízfürdővel biztosítottuk.

Egyes oldatokban az oldott oxigén koncentrációjának mérésére *YSI 5100* típusú oxigénmérő készüléket, *YSI Model 5239* típusú elektródot és *YSI 5906* membránt használtunk. Kvantitatív kinetikai mérésekre azonban nem alkalmaztuk, mert nyitott edényben végeztük a kísérleteket, miközben a mintát kevertettük, és a levegőből beoldódott oxigén módosította a kvantitatív eredményeket. Másrészt egyes kísérletekben az elektród válaszidejénél gyorsabb volt az oxigén fogyása, így a készülék nem tudta időben megfelelően követni azt.

Néhány fotokémiai kísérletnél egy *AvaLight DHS* (*Avantes*, kb. 250 W), illetve egy nagy teljesítményű kvarclámpát (*Medicor*, Hungary, 500 W) használtunk ultraibolya-fényforrásként.

A fotokémiai reakciók kvantitatív kinetikai vizsgálatait a *HP-8543* diódasoros spektrofotométerben (részletesen lásd *4.3 fejezet*) végeztük egy standard kvarcküvettában, melynek az optikai úthossza 1,000 cm volt. A kiértékelésekhez a készülék saját programját, valamint a *Micromath Scientist 2.01* és *MATLAB* szoftvereket használtuk.

A reakciótermékek analízisét kapilláris elektroforézis módszerrel egy *HP* ^{3D}*CE* készülékkel végeztük. Egy 48 cm × 50 μm ömlesztett kvarc kapillárist (CS-Chromatographie, Langerwehe, Germany) és indirekt detektálást használtunk. Az elektrolitoldat 5 mM kromátiont és 0,2 mM cetil-trimetil-ammónium-bromidot tartalmazott, a pH-ja 8,0 volt. A mérések során az irodalomból ismert optimális körülményeket alkalmaztuk.[144] A vizsgált rendszerekben SO_4^{2-}-, $S_2O_6^{2-}$- és $S_2O_8^{2-}$-ionokat kerestünk, mint lehetséges termékeket. Ezek az ionok az adott körülmények között jól szétválaszthatók (*4. ábra*).



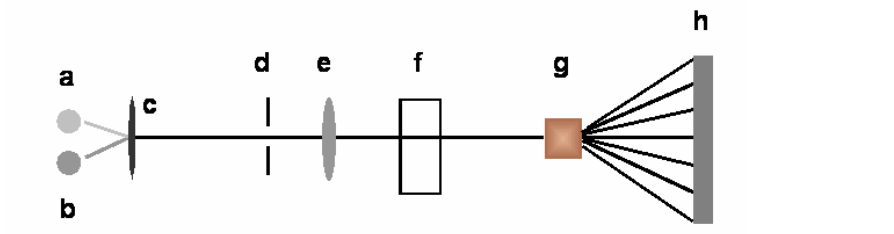
4. ábra Ditionát-, peroxodiszulfát- és szulfátionok egymás melletti meghatározása kapilláris elektroforézis módszerrel. Indirekt detektálás; pH = 8,0; $[CrO_4^-]$ = 5 mM; [CTAB] = 0,2 mM.

A gyorskinetikai méréseket *Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális *stopped-flow* készülékkel 10,0 ± 0,1 °C-on végeztük. A *stopped-flow* készülékkel egyhullámhosszas detektálásnál felvett abszorbancia – idő görbék közvetlen feldolgozásához az *Applied Photophysics* cég *SX-18MV* kinetikai programcsomagját használtuk.

4.3 Fotokémiai reakciók vizsgálata diódasoros spektrofotométerben

Fotokémiai reakciók kvantitatív kinetikai vizsgálataira Lente és Espenson alkalmaztak először egy *Shimadzu MultiSpec-1500* típusú egysugaras diódasoros spektrofotométert.[145] Mi egy *HP-8543* diódasoros spektrofotométerben végeztük az ilyen jellegű kísérleteinket. Ez a készülék elsődlegesen abban különbözik egy hagyományos kétsugaras spektrofotométertől, hogy viszonylag nagy intenzitású polikromatikus fénynyalábbal világítja meg a mintát a 190 − 1100 nm hullámhossztartományban, miközben felveszi a spektrumot, míg egy hagyományos kétsugaras készülék esetében egy kis intenzitású, gyakorlatilag monokromatikus fénynyaláb halad át a mintán. A nagy intenzitású polikromatikus fény alkalmas lehet fotokémiai reakciók iniciálására, így a készüléket egyidejűleg használhatjuk fényforrásként és reakciók kvantitatív követésére.

A diódasoros spektrofotométer elvi vázlatát az *5. ábrán* láthatjuk. A készülékben egy deutériumlámpa és egy halogénlámpa található, melyek egymástól függetlenül is be- és kikapcsolhatók. A mintát közvetlenül világítjuk meg, majd a fény egy diszperziós egységre jut, amely felbontja monokromatikus fénynyalábokra és továbbítja a diódákra. A mintákat 1,000 cm úthosszú kvarcküvettában állítottuk össze és egy 3 mm-es mágneses keverőrúddal kevertettük a készülékbe beépített mágneses keverővel, figyelve arra, hogy a keverőrúd ne essen a fény útjába. A reakciókat általában 25,0 ± 0,1 °C-on végeztük. A mintákat egy beépített *Hewlett-Packard 89090A Peltier* típusú termosztáttal tartottuk állandó hőmérsékleten.



5. ábra Diódasoros spektrofotométer felépítése ***a***: halogénlámpa; ***b***: deutériumlámpa; ***c***: optika; ***d***: rés; ***e***: optikai szűrő (kivehető); ***f***: küvetta; ***g***: diszperziós egység; ***h***: diódasor.

A *HP-8543* diódasoros spektrofotométerrel külöbözőféleképpeken végezhetünk fotokémiai kinetikai méréseket. Alapjában véve a különbségek a mérés során történő megvilágítás idejéből adódnak. Mérhetünk folyamatos és megszakított megvilágítás mellett. A megvilágítás a fotométer fényzárának a lezárásával szakítható meg. Azt az időtartamot, amíg a fényzár nyitva van, azaz az a mintára fény jut, integrálási időnek nevezik. Az integrálási idő és két spektrum felvétele között eltelt sötét periódus változtatható. Az integrálási időt t_i-vel, a sötét periódus hosszát t_d-vel jelölve egy teljes ciklus ideje (t_c) a következőképpen adható meg: $t_c = t_i + t_d$. A legegyszerűbb eset az, amikor $t_d = 0$, azaz amikor a reakció elindítása után folyamatosan világítjuk meg a mintát.

A diódasoros spektrofotométerben lehetőségünk van arra, hogy minden hullámhosszon mérjük a lámpa relatív fényintenzitását. Így kvantitatívan is vizsgálhatjuk a fotokémiai reakciókat. Lente és Espenson ezek alapján definiálták az oldat által elnyelt fotonok számát, röviden fotonszámot, ami monokromatikus fényre a következő:[145]

$$N = C \times h \times c \times \lambda \times E_{fény} \times (1 - 10^{-A}) \qquad (29)$$

ahol A az oldat abszorbanciája az adott hullámhosszon, $E_{fény}$ a fénysugár relatív energiája a λ hullámhosszon, C egy konstans, amely a fénysugár valódi energiája és a relatív energia közötti arányt adja meg, h a Planck-állandó, c a fénysebesség.

Ha polikromatikus fényt használunk, akkor az egyes hullámhosszokhoz tartozó fotonszámok összeadódnak:

$$N = C \times h \times c \times \sum_{\lambda} \left\{ \lambda \times E^{\lambda}_{fény} \times (1 - 10^{-A^{\lambda}}) \right\} \qquad (30)$$

Abban az esetben, ha nem csak a fotoaktív részecskének van elnyelése, a moláris abszorbanciák és a koncentrációk ismeretében a következő módon számítható ki a fotoaktív komponens által elnyelt fotonok száma:

$$N = C \times h \times c \times \sum_{\lambda} \left\{ \frac{c_a \varepsilon_a}{\sum_i (c_i \varepsilon_i^{\lambda})} \lambda \times E^{\lambda}_{fény} \times (1 - 10^{-A^{\lambda}}) \right\} \qquad (31)$$

ahol, c_a a fotoaktív részecske koncentrációja, ε_a a moláris abszorbanciája és a nevezőben szereplő összeg az oldatban szereplő összes elnyelő részecskét tartalmazza. A C konstans értéke ferrioxalát aktinometriával határozható meg később részletesen leírt módon. Ha N értékét a térfogattal osztjuk, az N_V térfogategységre eső fotonszámot kapjuk, amely bizonyos célokra koncentráció jellegű dimenziója miatt hasznosabb, mint N.

A reakció hajtásához alkalmazott fényforrás intenzitása a diódasoros spektrofotométerben közvetlenül nem változtatható. Azonban az jól ismert, hogy a fotokémiai reakciók sebessége a térfogategységre eső elnyelt fényintenzitással (N_V) arányosan változik. Az N_V szűrő alkalmazásával vagy a reakciótérfogat változtatásával módosítható. Az általunk alkalmazott körülmények között ez a térfogat 1,8 és 3,5 cm^3 között módosítható. Bár ez nem széles tartomány, általában így is jól használható arra, hogy meghatározzuk, milyen hatással van a fényintenzitás változása a reakció kinetikájára.

A lámpa ferrioxalát aktinometriával történő kalibrálását elvégeztük az irodalomban leírtaknak megfelelően.[146] 0,006 M vas(III)-triszoxalátot vizsgáltunk diódasoros spektrofotométerben, amely fény hatására a 32. egyenletnek megfelelően bomlik el vas(II) képződése közben:

$$2[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = 2Fe(C_2O_4) + 3[C_2O_4]^{2-} + 2CO_2 \qquad (32)$$

Különböző ideig világítottuk meg az oldatokat, majd 1:10 fenantrolint adva hozzájuk, a 490 − 530 nm hullámhossztartományban jól detektálható vas(II)-komplex képződött. A spektrális változás alapján meghatároztuk a vas(II) mennyiségét. A folyamat kvantumhasznosítási tényezője ismert, amely kismértékben függ a hullámhossztól is.[147] Ezeket figyelembe véve számítottuk ki a C konstans értékét. Az elnyelt fotonok számának ismeretében az egyes rendszerekben meghatároztuk a kvantumhasznosítási tényezőket.

A diódasoros spektrofotométert összehasonlítva a fotokémiai mérésekhez alkalmazott hagyományos készülékekkel több különbséget is találhatunk. Először is az általunk használt készülék alkalmazásával a mintákat polikromatikus fénnyel világítjuk meg, míg a hagyományos vizsgálatoknál általában monokromatikus fénnyel történik a megvilágítás. Másrészt a diódasoros spektrofotométer fényforrásának intenzitása a hagyományos készülékekéhez hasonlítva kicsi, így az előbbi készülékkel nincs lehetőség a reaktív köztitermékek detektálásra, míg más

fotokémiai módszerek általában elsődlegesen ezt a célt szolgálják. A különbségek ellenére a diódasoros spektrofotométer jól alkalmazható egyes fotokémiai reakciók iniciálására és kvantitatív követésére.

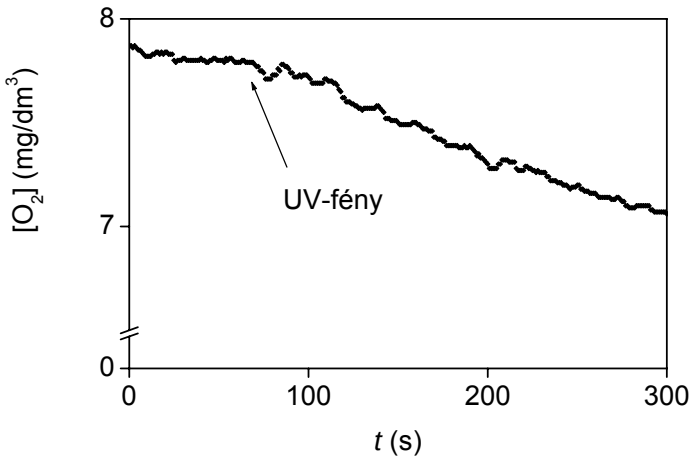
5. Eredmények és értelmezésük

5.1 A szulfition – oxigén rendszer

A szulfition savas közegben és katalizátor nélkül még magas hőmérsékleten sem lép reakcióba az oxigénnel, bár a folyamat termodinamikailag kedvezményezett.[94]

Előkísérleteink során azonos reakcióelegyekben követtük az autooxidációt egy hagyományos kétsugaras *Perkin Elmer* és egy *HP-8453* diódasugaras spektrofotométerben. Csak az utóbbi készülékkel tapasztaltuk mérhető mennyiségben a szulfition fogyását. A fő különbség a két készülék között, hogy a kétsugaras spektrofotométer egy kis intenzitású monokromatikus a diódasugaras készülék pedig egy viszonylag nagy intenzitású polikromatikus fénynyalábbal világítja meg a mintát. A megfigyeléseink alátámasztják, hogy a szulfition savas körülmények között történő nem katalitikus autooxidációjában fontos szerepet játszik a minták viszonylag nagy intenzitású fénnyel való megvilágítása. Másrészt, egy általános mérési feladatokra forgalmazott fotométer is szolgálhat fényforrásként a reakció hajtásához.

A folyamat fotokémiai jellegét szemlélteti a *6. ábra*. Ebben az esetben az oldott oxigén koncentrációjának változását követtük egy savas szulfition-oldatban. Állandó fogyást tapasztaltunk, amikor UV-fénnyel világítottuk meg a mintát. Ezeket a kísérleteket nyitott edényben végeztük, miközben a mintát kevertettük, így az oxigén beoldódása a levegőből módosítja a mért kinetikai effektusokat és a kapott eredmények csak közelítőleg tekinthetők kvantitatívnak. A reakcióterméket kapilláris elektroforézis módszerrel vizsgáltuk. SO_4^{2-}-, $S_2O_6^{2-}$- és $S_2O_8^{2-}$-ionokat kerestünk az oldatban, mint lehetséges termékeket, de csak szulfátion képződését tudtuk alátámasztani.



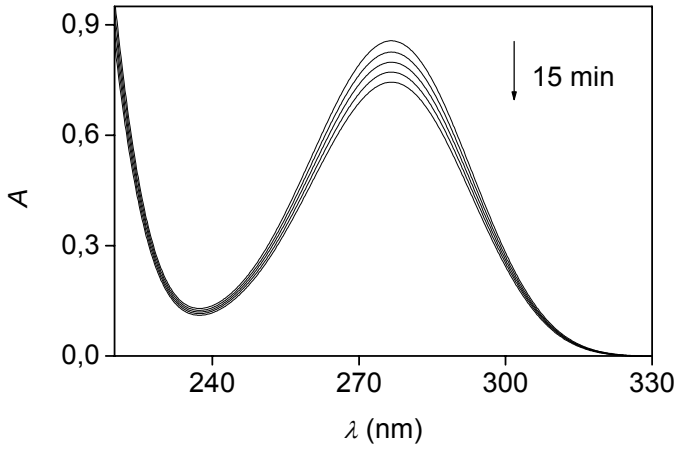
6. ábra A fény hatása az oldott oxigén koncentrációjára szulfition jelenlétében. [S(IV)] = 1,00 mM; [H_2SO_4] = 0,10 M; T = 25 °C. Besugárzás: 500 W-os kvarclámpa.

Összességében a reakció a kén(IV) autooxidációjának felel meg, ami az általunk alkalmazott körülmények között a 33. egyenlettel adható meg:

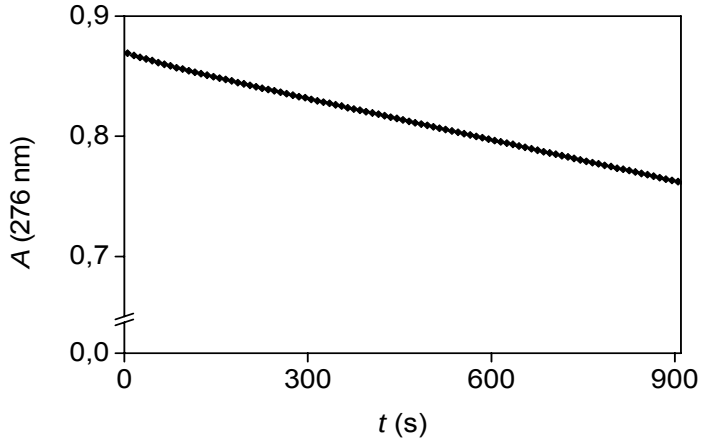
$$2H_2O{\cdot}SO_2 + O_2 = 2HSO_4^- + 2H^+ \qquad (33)$$

A részletes kísérleteket diódasoros spektrofotométerrel végeztük, ahol azonos fényforrást használtunk a fotokémiai reakció hajtására és követésére, azaz a gerjesztés és a megfelelő spektrális változások detektálása egyidejűleg történt. A szulfition – oxigén rendszerre jellemző spektrális változás a *7. ábrán* látható. A 276 nm-nél látható csúcs a $H_2O{\cdot}SO_2$-re jellemző. Az alkalmazott körülmények között elsősorban ebben a formában van jelen a S(IV).

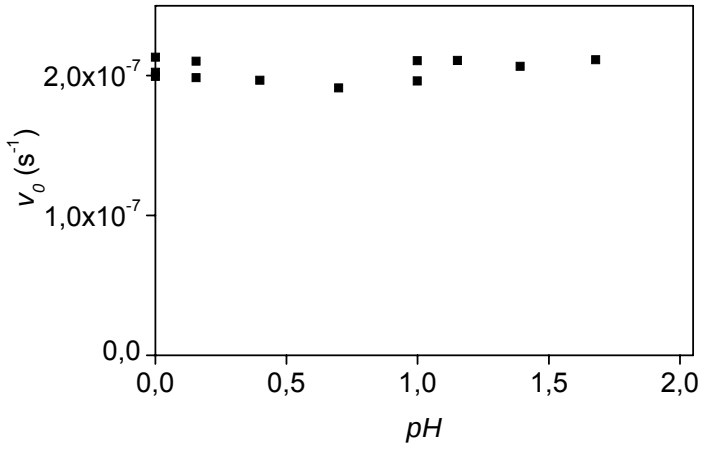
Az abszorbancia minden hullámhosszon lineárisan változik az idő függvényében (*8. ábra*) és az egyenes meredekségéből a $H_2O{\cdot}SO_2$ moláris abszorbanciáinak a felhasználásával könnyen meghatározható a reakciósebesség ($2v = -\,d[\mathrm{S(IV)}]/dt$). Azt tapasztaltuk, hogy a reakciósebesség a 0,0 − 1,67 tartományban a pH-tól független (*9. ábra*), de egyértelműen függ a fényintenzitástól és a kén(IV) koncentrációjától.



7. ábra A szulfition fotoiniciált autooxidációja: spektrális változás a diódasoros spektrofotométerben. [S(IV)] = 2,00 mM; [H_2SO_4] = 0,50 M; úthossz 1,000 cm; V = 2,00 cm^3; T = 25,0 °C.

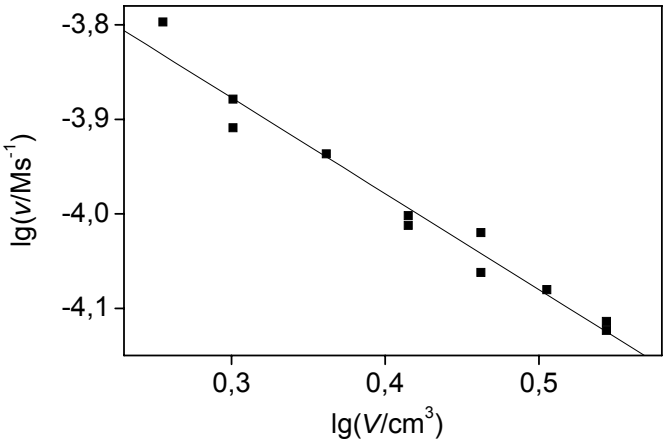


8. ábra A szulfition fotoiniciált autooxidációjára jellemző kinetikai görbe diódasoros spektrofotométerben folyamatos megvilágítás mellett. [S(IV)] = 2,00 mM; [H_2SO_4] = 0,50 M; úthossz 1,000 cm; V = 2,00 cm^3; T = 25,0 °C, λ = 276 nm.

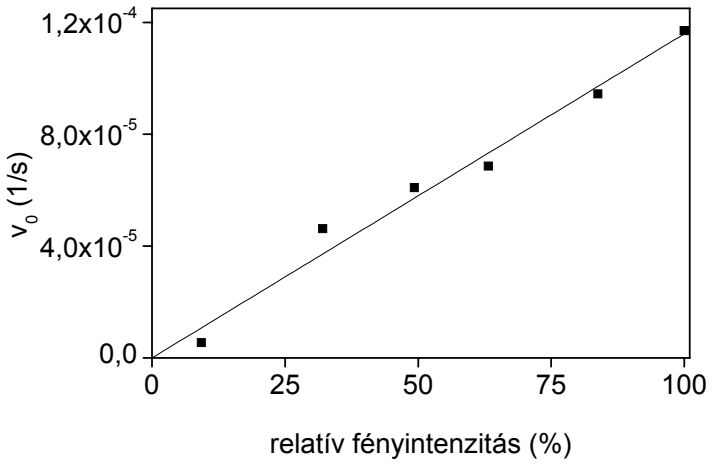


9. ábra A reakciósebesség a pH függvényében a szulfition fotoiniciált autooxidációja során. [S(IV)] = 2,0 mM; [ClO_4^-] = 1,0 M; úthossz 1,000 cm; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C.

A reakció fényintenzitás-függését egyaránt vizsgáltuk a reakciótérfogat változtatásával és a fény egy részének blokkolásával. Előbbi esetben a reakciótérfogat tízesalapú logaritmusának (lg$V$) függvényében ábrázolva a reakciósebesség tízesalapú logaritmusát (lg$v$) (*10. ábra*), a pontok egy egyenest határoznak meg, amelynek a meredeksége –1,01 ± 0,06, azaz a reakció elsőrendű a térfogategységenként elnyelt fotonok (N_V) számára nézve. Abban az esetben, amikor a fény egy részét blokkoltuk, a relatív fényintenzitás függvényében ábrázoltuk a reakciósebességeket, egy origóból induló egyenest kaptunk, azaz lineárisan függ a sebesség a fényintenzitástól. Ez szintén az előbbi következtetésünket támasztja alá (*11. ábra*). A modellszámítások és a kísérleti eredmények összevetéséből azt kaptuk, hogy a szulfition-koncentráció csak azért befolyásolja a reakciósebességet, mert változtatja az abszorbanciát és ez által az összes elnyelt fotonok számát valamint N_V-t is. Az általunk alkalmazott koncentrációtartományban egyetlen kinetikai mérés során a szulfition koncentrációja, így az N_V is nagyon csekély mértékben változott. Ráadásul a szulfitkoncentráció és az elnyelt fotonszám között a kapcsolat nem egyenes arányosság, mint azt az abszorbancia logaritmikus definíciója is mutatja: pl. 10 %-os abszorbancia- és így koncentrációcsökkenés 1,0-ról 0,9-re mindössze N_V 3 %-os csökkenését eredményezi.



10. ábra A reakciósebesség logaritmusa a reakciótérfogat logaritmusának függvényében a szulfition fotoiniciált oxidációja során. [S(IV)] = 2,00 mM; [H_2SO_4] = 0,50 M; T = 25,0 °C.



11. ábra A fény részleges blokkolása mellett mért reakciósebesség a relatív fényintenzitás függvényében. [S(IV)] = 2,00 mM; [H_2SO_4] = 0,50 M; T = 25,0 °C.

A $H_2O{\cdot}SO_2$ által elnyelt fotonok számából az oxigén fogyására meghatározott kvantumhasznosítási tényező minden kísérletben 0,35 volt. Az is egyértelműen megállapítható, hogy ebben a rendszerben a $H_2O{\cdot}SO_2$ a fotoaktív részecske, hiszen ez az egyetlen komponens, amelynek fényelenyelése van.

Kísérleti tapasztalataink alapján a $H_2O{\cdot}SO_2$ nem-katalizált fotokémiai autooxidációja nem láncreakció. Ez egyértelműen következik a kicsi kvantumhasznosítási tényezőből, az elsőrendű fényintenzitás-függésből, abból, hogy a sötét periódusban nem játszódik le detektálható reakció, a reakciótermékben nincs jelen sem ditionátion, sem peroxodiszulfát-ion.

Valószínűtlen, hogy egy nem lánc mechanizmusú autooxidáció során szulfitiongyök keletkezhet. Feltételezéseink szerint a $H_2O{\cdot}SO_2$ gerjesztődik, ami reagál a molekuláris oxigénnel, miközben peroxomonoszulfát-ion (HSO_5^-) képződik. Ezt követően a peroxomonoszulfát-ion egy másik $H_2O{\cdot}SO_2$-t oxidál, és hidrogénszulfát-ion keletkezik (34. – 36. reakciók).

$$H_2O{\cdot}SO_2 + h\nu = {}^*H_2O{\cdot}SO_2 \quad (34)$$

$$^*H_2O{\cdot}SO_2 + O_2 = HSO_5^- + H^+ \quad (35)$$

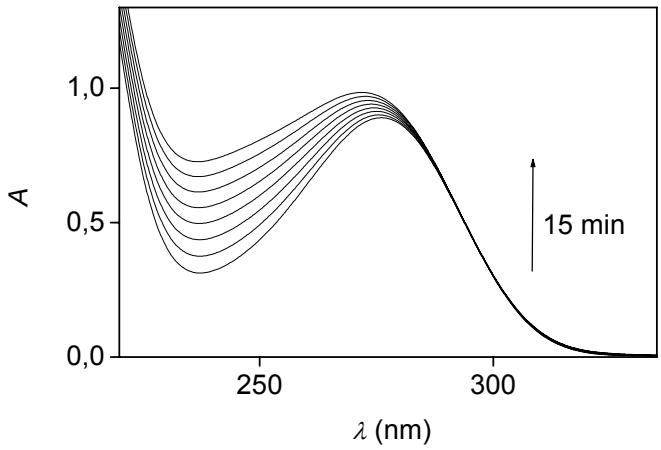
$$HSO_5^- + H_2O{\cdot}SO_2 = 2HSO_4^- + H^+ \quad (36)$$

Meg kell említeni, hogy a *2.2 fejezet*ben bemutatott redoxipotenciálokból az láthatóan a $H_2O{\cdot}SO_2$ és az O_2 reakciója, melyben HSO_5^- keletkezik, elvileg termodinamikailag kedvezményezett fényenergia hozzáadása nélkül is, valójában azonban sötétben detektálhatatlanul lassan játszódik le.

A 36. reakció termodinamikailag szintén megengedett és kellően gyors is ahhoz, hogy HSO_5^- ne halmozódhasson fel. Ezt a feltételezést támasztják alá az irodalomból ismert független vizsgálatok is, miszerint a HSO_5^- 1 másodpercen belül oxidálja a $H_2O{\cdot}SO_2$-t (36. reakció).[81,82] Azaz a HSO_5^- egy lassú fotokémiai reakcióban képződik, majd egy gyors reakcióban elfogy: a *steady-state* koncentrációik olyan kicsik, hogy azok nem detektálhatók A 34. – 36. reakciókat alátámasztják a vas(II) jelenlétében kapott kísérleti eredményeink is.

5.2 A vas(II) − szulfition − oxigén rendszer

A kén(IV) fotokémiai autooxidációját vas(II) jelenlétében is tanulmányoztuk. A *12. ábrán* láthatók a rendszerre 200-350 nm tartományban jellemző spektrális változások. Irodalomból ismert, hogy a Fe(II) közvetlen fotooxidációja vizes oldatokban lejátszódik.[148-151]



12. ábra Diódasoros készülékkel mért spektrális változások szulfit- és vas(II)iont tartalmazó rendszerben [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 5.20 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M; úthossz 1,000 cm; V = 2,00 cm^3; T = 25,0 °C.

Igazolták, hogy ha vas(II)-oldatot UV-fénnyel világítunk meg, akkor oldott oxigén jelenlétében vas(III) és molekuláris hidrogén keletkezik.[148] A reakcióban keletkező vas(III) is fényérzékeny.[151] Az általunk alkalmazott körülmények között a teljes folyamatban a vas(II) közvetlen fotooxidációja elhanyagolható, mert a Fe(II) által elnyelt fotonok száma 5-6 nagyságrenddel kisebb, mint a kén(IV) által elnyelt fotonok mennyisége.

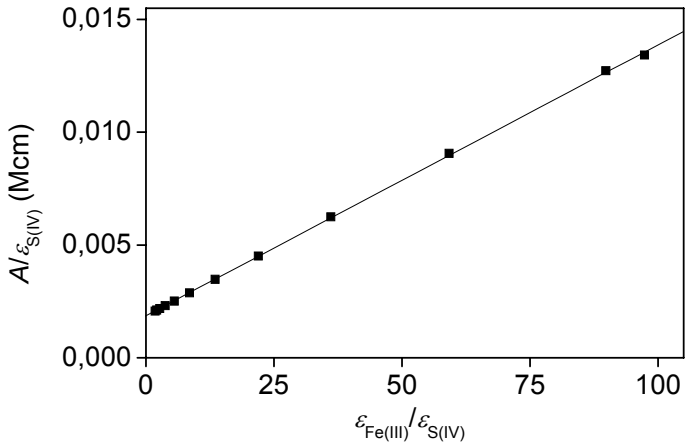
A vas(III)-nak nagy abszorbanciája van az UV tartományban, és a vas(II) − kén(IV) − oxigén rendszerben tapasztalt spektrális változás (*12.ábra*) a vas(III)-képződés és a kén(IV)-fogyás együttes hatásának a következménye. A spektrumokat a következő kifejezés alapján értékeltük ki, figyelembe véve, hogy a vizsgált hullámhossztartományban két fényelnyelő részecske van:

$$A_i = \varepsilon_i^{Fe(III)} c_{Fe(III)} + \varepsilon_i^{S(IV)} c_{S(IV)} \qquad (37)$$

ahol A_i és ε_i az abszorbancia, illetve a moláris abszorbancia az *i*-edik hullámhosszon. A 37. egyenletet átrendezve kaphatjuk a 38. egyenletet:

$$\frac{A_i}{\varepsilon_i^{Fe(III)}} = c_{Fe(III)} + \frac{\varepsilon_i^{S(IV)}}{\varepsilon_i^{Fe(III)}} c_{S(IV)} \qquad (38)$$

A két részecske moláris abszorbanciáját a 200–350 nm tartományban független mérésekből határoztuk meg. Ha csak két fényelnyelő részecske van, akkor az $A_i/\varepsilon_i^{Fe(III)}$ értékeket a $\varepsilon_i^{S(IV)}/\varepsilon_i^{Fe(III)}$ függvényében ábrázolva a 38. egyenletnek megfelelően egy egyenest kapunk (*13. ábra*), és a tengelymetszet, illetve az meredeksége megadja Fe(III) és S(IV) koncentrációját. Az ábra igazolja, hogy valóban csak a Fe(III) és a S(IV) elnyelésével kell számolnunk.



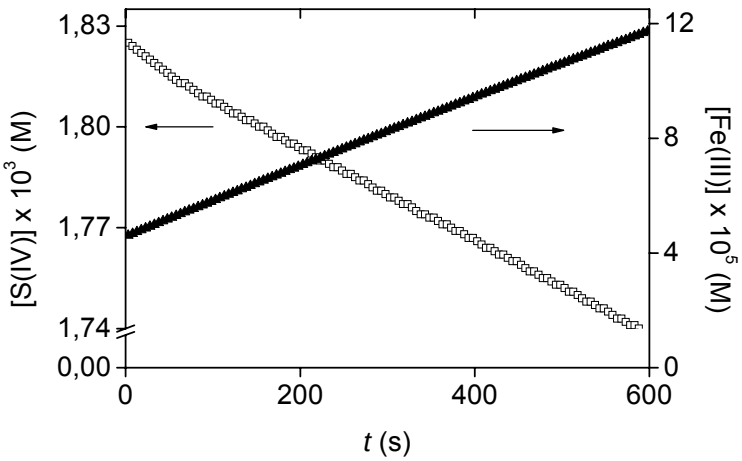
13. ábra A szulfit- és a Fe(III)ion koncentrációjának egyidejű meghatározása a 38. egyenlet alapján.

A végső meghatározásban a vas(III) és a kén(IV) koncentrációját lineáris algebrai úton számítottuk ki, a grafikus módszerrel ekvivalens módon. Erre a célra kedvező megoldás volt mátrixformalizmust használni a MATLAB nevű szoftver segítségével:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1^{\mathrm{Fe(III)}} & \varepsilon_1^{\mathrm{S(IV)}} \\ \varepsilon_2^{\mathrm{Fe(III)}} & \varepsilon_2^{\mathrm{S(IV)}} \\ . & . \\ \varepsilon_n^{\mathrm{Fe(III)}} & \varepsilon_n^{\mathrm{S(IV)}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathrm{Fe(III)}} \\ c_{\mathrm{S(IV)}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ . \\ A_n \end{pmatrix} \quad \text{vagy} \quad \underline{\underline{\varepsilon}}\,\underline{c} = \underline{A} \tag{39}$$

A koncentrációvektor az $\underline{\underline{\varepsilon}}$ moláris abszorbancia mátrix pszeudoinverzének (*pinv*) a segítségével számítható.[152]

$$\underline{c} = pinv(\underline{\underline{\varepsilon}})\underline{A} \tag{40}$$

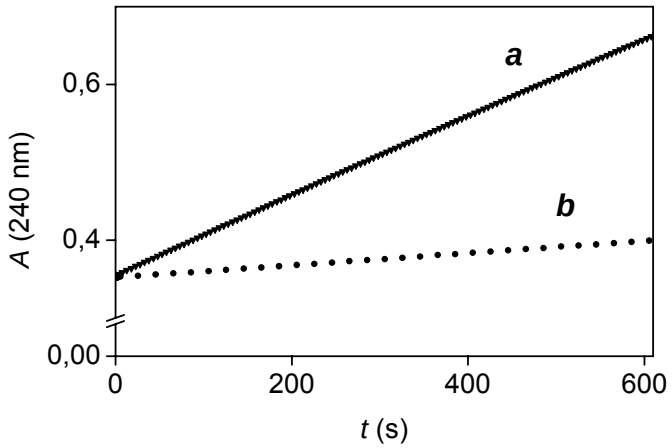


14. ábra A szulfit- és a vas(III)ion koncentrációjának változása a szulfition fotoiniciált oxidációja során vas(II) jelenlétében. [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 5,20 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M; úthossz 1,000 cm; V = 2,00 cm^3; T = 25,0 °C.

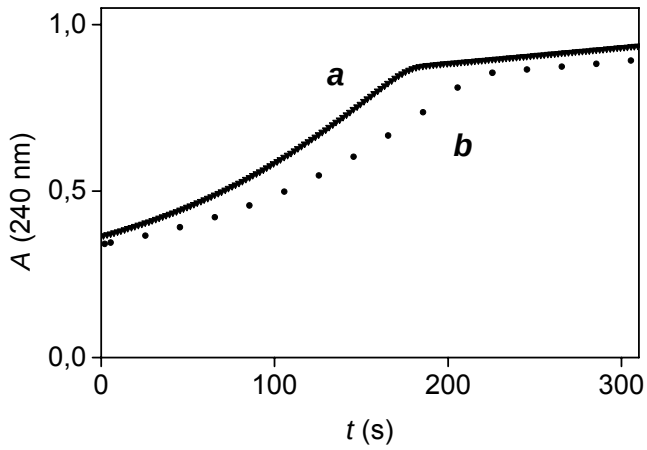
A számított kén(IV)- és vas(III)-koncentrációk időbeli változását egy példa erejéig az *14. ábra* szemlélteti. A reakciót soha nem követtük nagy mértékű átalakulásig (konverzió < 10%), és ilyen körülmények között a reakciósebesség állandó volt.

Összehasonlítottuk a reakció sajátságait folyamatos és megszakított megvilágítás mellett, az így kapott jellemző kinetikai görbék a *15. ábrán* láthatók. A reakció a sötét periódus hosszának növelésével lassul, mert azonos reakcióidő

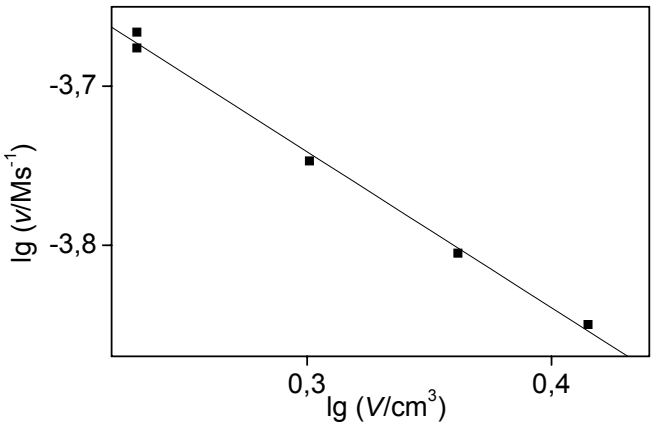
alatt kisebb mennyiségű fény világítja meg a mintát. Ezeknek a kinetikai görbéknek a meredeksége arányos a t_i/t_c aránnyal, ami alátámasztja a teljes folyamat tisztán fotokémiai jellegét, és azt is igazolja, hogy a sötét periódusban nem játszódik le reakció. Azt is tapasztaltuk, hogy a pH = 0,0 – 1,0 tartományban a reakciósebesség nem függ a savasságtól, azonban igen jelentős pH-függést tapasztaltunk nagyobb pH-kon (*16. ábra*). Mint látható, a kinetikai görbék már nem lineárisak és a reakciósebesség csak kis mértékben csökken, ha a sötét periódus nő. Ez egyértelműen azt jelenti, hogy a termikus reakciók válnak jelentőssé kevésbé savas oldatokban és a teljes folyamat kimenetelét fotokémiai és termikus lépések egyaránt meghatározzák. Ez egyezésben van azzal a jól ismert ténnyel, hogy a vas(II)/vas(III) redoxrendszer termikus reakciókban katalizálja a kén(IV) autooxidációját, ami a savasság növelésével egyre lassabbá válik.[7-9,153]



15. ábra A szulfition fotoiniciált autooxidációja során vas(II) jelenlétében diódasoros spektrofotométerben felvett kinetikai görbék. pH = 0,00 [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 5,20 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M; úthossz 1,000 cm; V = 2,00 cm^3; T = 25,0 °C; t_i = 5 s; t_d = 0 s (***a***), t_i = 2 s; t_d = 18 s (***b***); λ = 240 nm.



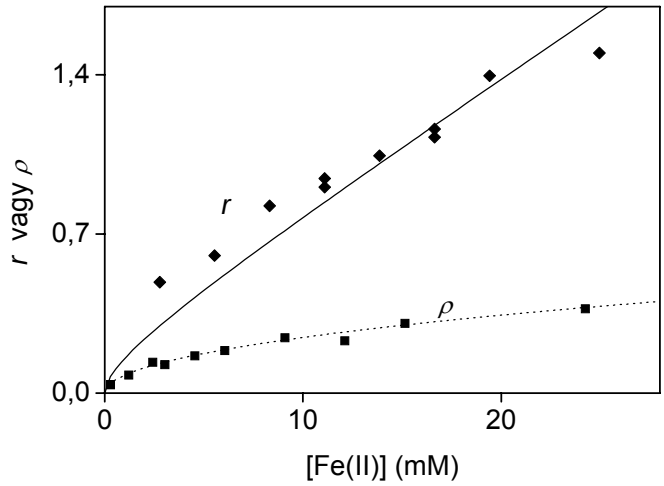
16. ábra A szulfition fotoiniciált autooxidációja során vas(II) jelenlétében diódasoros spektrofotométerben felvett kinetikai görbék. pH = 1,67 [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 5,20 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M; úthossz 1,000 cm; V = 2,00 cm^3; T = 25,0 °C; t_i = 2 s; t_d = 0 s (***a***), t_i = 2 s; t_d = 18 s (***b***); λ = 240 nm.



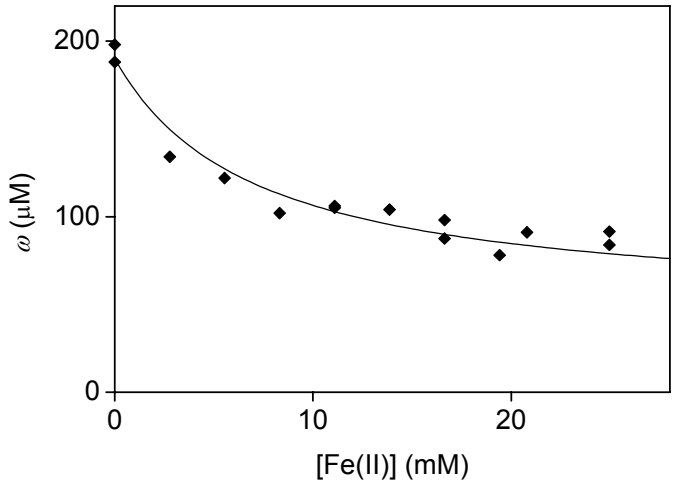
17. ábra A szulfition fotoinicált autooxidációja során vas(II) jelenlétében mért reakciósebesség a minta térfogatának függvényében. [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 4,10 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M; T = 25,0 °C.

Vizsgáltuk a fényintenzitás hatását a reakcióra. Ismét a minta térfogatának függvényében mértük a reakciósebességet. A lg$v$-t a lg$V$ függvényében ábrázolva egy egyenest kaptunk, amelynek a meredeksége –0,98 ± 0,04, azaz a reakció elsőrendű az N_V -re nézve (*17. ábra*).

Ebben az esetben is kapilláris elektroforézis módszerrel kerestünk kénvegyületeket a reakcióelegyben. Csak SO_4^{2-}-t találtunk, $S_2O_6^{2-}$ és $S_2O_8^{2-}$ nem volt detektálható mennyiségben jelen. Ebből következik, hogy ugyanannyival kell a kén(IV) koncentrációnak csökkennie, mint amennyivel a kén(VI)-koncentráció nő. Minden kísérletben meghatároztuk a képződött vas(III)- és hidrogénszulfát-ion arányát (r = [Fe(III)]/[HSO_4^-]). Ezeket az arányokat a kezdeti vas(II)-koncentráció függvényében *18. ábrán* ábrázoltuk. Az ábrán szintén látható ρ érték definiálására a dolgozat későbbi részében kerül sor. Egy vonatkoztatott mennyiséget is definiálunk, a redox-ekvivalens termékhozamot, $\omega = 2[HSO_4^{2-}] + [Fe(III)]$, ami azt a teljes elektronkoncentrációt fejezi ki, amely a folyamat során átadódik az oxidálószer és a redukáló reaktánsok között. Ezen mennyiség értéke függ a reakcióidőtől. Az általunk végzett minden egyes kísérlet esetében ezt az értéket 900 s-os megvilágítás után határoztuk meg és a kezdeti vas(II)-koncentráció függvényében ábrázoltuk (*19. ábra*).



18. ábra r és ρ termékarányok a vas(II)-koncentráció függvényében a szulfition fotoiniciált autooxidációja során vas(II) jelenlétében (r), illetve a peroxomonoszulfát-ion és a szulfition-vas(II) keverék között lejátszódó reakcióban (ρ) pH = 0.00 [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 5,20 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M.



19. ábra Redox-ekvivalens termékhozam (ω) a vas(II)-koncentráció függvényében a szulfition fotoiniciált autooxidációja során. pH = 0,00 [S(IV)] = 2,00 mM; [Fe(II)] = 5,20 mM; [$HClO_4$] = 1,0 M.

Az eredmények alapján azt feltételezzük, hogy ebben a rendszerben sem játszódik le láncreakció viszont a 34. – 36. reakcióknak itt is meghatározó szerepe van. A vas(II) hatását azzal értelmezhetjük, hogy a 35. reakcióban képződő peroxomonoszulfát-ion oxidálja a vas(II)-t is, ha jelen van:

$$HSO_5^- + 2Fe(II) = 2Fe(III) + HSO_4^- \qquad (41)$$

Az irodalomban erre a reakcióra igen nagy másodrendű sebességi állandót adtak meg anélkül, hogy kinetikai mérések részleteiről beszámoltak volna.[154] Ez a reakció versenyez a 36. reakcióval és a vas(II)koncentráció növelésével egyre több vas(III) képződik. Ez jó egyezésben van a *18. ábrán* bemutatott eredményeinkkel. Azonban a 34. – 36. és 41. reakciókon alapuló mechanizmus nem elegendő arra, hogy kvantitatívan értelmezzük a kísérleti tapasztalatokat. Egy ilyen sémából az következik, hogy a szulfát- és vas(III)ion arányát a 36. és 41. reakciók egymáshoz viszonyított sebessége határozza meg az adott körülmények között. Ez a relatív sebesség az irodalomban található eredmények alapján nem számítható ki megbízhatóan, mert a különböző kutatók különböző sebességi egyenleteket adnak

meg a 36. reakcióra,[81,82] és a kinetikai adatok a legjobb esetben is bizonytalanok a 41. reakcióra.[154] Ennek a problémának a tisztázására egy olyan kísérletsorozatot végeztünk, amelyben ezeket a relatív sebességeket közvetlenül mértük, azaz peroxomonoszulfát-iont adtunk a vas(II) és kén(IV) keverékéhez a fotokémiai kísérletek során alkalmazott körülmények között. Az utolsó spektrumokból hasonló módon számítottuk ki a vas(III)/szulfát arányt, mint a fotokémiai kísérletekben. A számított arányt, jelöljük ezt ρ-val, a vas(II)-koncentráció függvényében a *18. ábrán* ábrázoltuk. Jól látható, hogy ρ jelentősen kisebb, mint r, azaz jóval kevesebb vas(III) képződne, ha csak a 34 –36. és 41. reakciókat vennénk figyelembe. Tehát további folyamatok feltételezése szükséges ahhoz, hogy meg tudjuk magyarázni a kísérleti tapasztalatainkat. Abban az esetben, ha csak a 34 – 36. és 41. reakciók lennének jelentősek, akkor ω-nak függetlennek kellene lenni a vas(II) koncentrációjától, mert azt csak a kén(IV) nem katalizált autooxidációjának a kvantumhasznosítási tényezője szabná meg. Ezzel ellentétben a kísérleti eredmények egyértelmű csökkenést mutatnak a *19. ábrán*.

Az ismert, hogy a vas(III) vas(II) vizes oldatában végbemenő fotoreakcióra szenzibilizáló hatású,[151] ezért ésszerűnek tűnik azt feltételezni, hogy a kén(IV)nek is hasonló hatása lehet. Azaz, teljesen analóg módon a vas(III)-szenzibilizációval,[151] a következő reakciót feltételezzük:

$$*H_2O{\cdot}SO_2 + Fe(II) = H_2O{\cdot}SO_2 + *Fe(II) \qquad (42)$$

A gerjesztett vas(II), független fotokémiai kísérletekből ismert módon, az alábbi reakcióban vesz részt H^+-ionnal vas(III) és hidrogén képződése közben:[148-151]

$$*Fe(II) + H^+ = Fe(III) + ½\ H_2 \qquad (43)$$

A *18.* és *19. ábrák* értelmezéséhez feltételezéseket kell tenni a 35. és 42. reakciók sebességi egyenletére is. Ezek a lépések kísérletileg nem mérhetők, mert a sebességmeghatározó lépést követik, ami a gerjesztett hidratált kén-dioxid ($*H_2O{\cdot}SO_2$) képződése, azaz sem $*H_2O{\cdot}SO_2$, sem *Fe(II) nem halmozódik fel a rendszerben a folyamat során. A legegyszerűbb feltételezés az, amit a korábbi vizsgálatokban is megtettek,[148-151] azaz ezek elemi lépések, amelyek elsőrendűek mindkét reaktánsra nézve. Mindezen feltevések alapján alkalmazhatjuk a *steady-state* közelítést a $*H_2O{\cdot}SO_2$-ra, a HSO_5^--ra és a *Fe(II)-re és feltételezzük, hogy a

35. és 42. reakciók sebessége egyszerű másodrendű sebességi egyenlettel adható meg:

$$*H_2O{\cdot}SO_2 + O_2 = HSO_5^- + H^+ \quad (35)$$
$$v_{35} = k_{35}[*H_2O{\cdot}SO_2][O_2]$$
$$*H_2O{\cdot}SO_2 + Fe(II) = H_2O{\cdot}SO_2 + *Fe(II) \quad (42)$$
$$v_{42} = k_{42}[*H_2O{\cdot}SO_2][Fe(II)]$$

Továbbá a 36. és 41. reakciókat általánosabb sebességi egyenletekkel vehetjük figyelembe:

$$HSO_5^- + H_2O{\cdot}SO_2 = 2HSO_4^- \quad (36)$$
$$v_{36} = [HSO_5^-]g([H_2O{\cdot}SO_2])$$
$$HSO_5^- + 2Fe(II) = 2Fe(III) + HSO_4^- \quad (41)$$
$$v_{41} = [HSO_5^-]h([Fe(II)])$$

Ezekben az egyenletekben *g* és *h* valamilyen függvénye a $[H_2O{\cdot}SO_2]$-nak, illetve a [Fe(II)]-nak. Az értékeik függnek a kezdeti koncentrációktól, de állandóak maradnak egyetlen kinetikai mérés során, mert csak a kezdeti sebességeket mértük és nem fogyott jelentős mennyiségű $H_2O{\cdot}SO_2$, illetve Fe(II).
Végül, az irodalomból függetlenül ismert a következő egyenlet, amit a 43. reakcióhoz használunk fel: [148-151]

$$*Fe(II) + H^+ = Fe(III) + \tfrac{1}{2}H_2 \quad (43)$$
$$v_{43} = k_{43}[*Fe(II)]$$

A fényforrás állandó fotonárama hatására állandó sebességgel (*v*) képződik a $*H_2O{\cdot}SO_2$. Csak kezdeti sebességeket mértünk és a $H_2O{\cdot}SO_2$ koncentrációja ez idő alatt nem változott jelentősen. $*H_2O{\cdot}SO_2$ *steady-state* koncentrációjának a meghatározásához mindazokat a reakciókat figyelembe vettük, amelyekben keletkezik illetve fogy.

$$\frac{d[*H_2O \cdot SO_2]}{dt} = v - k_{35}[*H_2O \cdot SO_2][O_2] - k_{42}[*H_2O \cdot SO_2][Fe(II)] = 0$$

(44)

Ebből:

$$[{}^*H_2O \cdot SO_2]_{ss} = \frac{v}{k_{35}[O_2] + k_{42}[Fe(II)]} \tag{45}$$

Hasonló *steady-state* közelítést alkalmaztunk a *Fe(II)-re és a HSO_5^--ra is:

$$[HSO_5^-]_{ss} = \frac{k_{35}[O_2][{}^*H_2O \cdot SO_2]}{g([H_2O \cdot SO_2]) + h([Fe(II)])} = \frac{vk_4[O_2]}{(g+h)(k_{35}[O_2] + k_{42}[Fe(II)])} \tag{46}$$

$$[{}^*Fe(II)]_{ss} = \frac{k_{42}[Fe(II)][{}^*H_2O \cdot SO_2]}{k_{43}} = \frac{vk_{42}[Fe(II)]}{k_{43}(k_{35}[O_2] + k_{42}[Fe(II)])} \tag{47}$$

A HSO_4^- és a Fe(III) képződésének a sebessége a következőképpen adható meg:

$$\frac{d[HSO_4^-]}{dt} = [HSO_5^-](2g+h) = \frac{(2g+h)vk_{42}[O_2]}{(g+h)(k_{35}[O_2] + k_{42}[Fe(II)])} \tag{48}$$

$$\frac{d[Fe(III)]}{dt} = [HSO_5^-]2h + k_{43}[{}^*Fe(II)] = \frac{2hvk_{35}[O_2]}{(g+h)(k_{35}[O_2] + k_{42}[Fe(II)])} + \frac{vk_{42}[Fe(II)]}{k_{35}[O_2] + k_{42}[Fe(II)]} \tag{49}$$

A reakciót csak kismértékű átalakulásig követtük, ezért a v, a [Fe(II)] és az $[O_2]$ nem változhat jelentősen, így a HSO_4^- és a Fe(III) koncentrációja Δt idő eltelte után egyszerűen számítható:

$$[\mathrm{HSO_4^-}]_{\Delta t} = \frac{d[\mathrm{HSO_4^-}]}{dt} \times \Delta t \tag{50}$$

$$[\mathrm{Fe(III)}]_{\Delta t} = \frac{d[\mathrm{Fe(III)}]}{dt} \times \Delta t \tag{51}$$

Korábban definiáltuk az *r*-et a következőképpen:

$$r = \frac{[\mathrm{Fe(III)}]_{\Delta t}}{[\mathrm{HSO_4^-}]_{\Delta t}} \tag{52}$$

Így a korábbi egyenletek alapján:

$$r = \frac{\dfrac{2hvk_{35}[\mathrm{O_2}]}{(g+h)(k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}])} + \dfrac{vk_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}}{\dfrac{(2g+h)vk_{35}[\mathrm{O_2}]}{(g+h)(k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}])}} = \tag{53}$$

$$= \frac{2hk_{35}[\mathrm{O_2}]+(g+h)k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{(2g+h)k_{35}[\mathrm{O_2}]}$$

A ρ mennyiséget korábban a képződő vas(III)- és hidrogénszulfát-ion arányaként definiáltuk, azokban a kísérletekben, ahol peroxomonoszulfát-ion közvetlenül reagált a vas(II) és szulfition megfelelő keverékével. Könnyen belátható, hogy:

$$\rho = \frac{2h}{(2g+h)} \tag{54}$$

Az *r*-re megadott kifejezésbe ρ-t helyettesítve:

$$r = \rho + \frac{(g+h)k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{(2g+h)k_{35}[\mathrm{O_2}]} = \rho + \left(\frac{1}{2}+\frac{1}{4}\rho\right)\frac{k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{k_{35}[\mathrm{O_2}]} \tag{55}$$

A k_{42}/k_{35} arány helyett egy új, β, paramétert bevezetve, a kapott kifejezés megadja a következő egyenletet:

$$r = \rho + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4}\rho\right)\beta\frac{[\mathrm{Fe(II)}]}{[\mathrm{O_2}]} \tag{56}$$

ω -t a következőképpen definiáltuk:

$$\omega = 2[\mathrm{HSO_4^-}]_{\Delta t} + [\mathrm{Fe(III)}]_{\Delta t} \tag{57}$$

A korábbi eredményeket behelyettesítettük ebbe a definícióba:

$$\begin{aligned}\omega = &\frac{2(2g+h)vk_{35}[\mathrm{O_2}]}{(g+h)(k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}])}\Delta t + \\ &+\frac{2hvk_{35}[\mathrm{O_2}]}{(g+h)(k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}])}\Delta t + \frac{vk_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}\Delta t\end{aligned} \tag{58}$$

Definiáljuk ω_0-t az ω azon értékeként, amikor [Fe(II)] = 0. Látható, hogy $\omega_0 = 4v\Delta t$. Ennek a felhasználásával az ω-ra megadott kifejezés jelentősen leegyszerűsödik:

$$\omega = \frac{k_{35}[\mathrm{O_2}]}{k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}\omega_0 + \frac{k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{k_{35}[\mathrm{O_2}]+k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}\frac{\omega_0}{4} \tag{59}$$

További átrendezéssel a következőt kapjuk:

$$\omega = \frac{[\mathrm{O_2}] + \frac{1}{4}\frac{k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{k_{35}}}{[\mathrm{O_2}] + \frac{k_{42}[\mathrm{Fe(II)}]}{k_{35}}}\omega_0 \tag{60}$$

Ez a kifejezés átalakítható a már definiált β paraméter felhasználásával:

$$\omega = \omega_0 \frac{[O_2] + \frac{\beta}{4}[Fe(II)]}{[O_2] + \beta[Fe(II)]} \tag{61}$$

A kísérleti adatokat egyeidejűleg illesztettük az 60. és 61. egyenletekkel, a legkisebb négyzetek elve alapján. A mért adatokat megfelelő súlyozással figyelembe véve meghatároztuk a rendszerre jellemző egyedi paramétereket, az ω_0-t és az β-t. A számításaink alapján kapott legjobb illesztések a *18. és 19. ábrákon* láthatók. A paraméterekre az illesztések alapján a következő értékeket kaptuk:

$$\beta = 98 \pm 6\ M^{-1} \tag{62}$$

$$\omega_0 = (8.6 \pm 0.4) \times 10^{-5}\ M \tag{63}$$

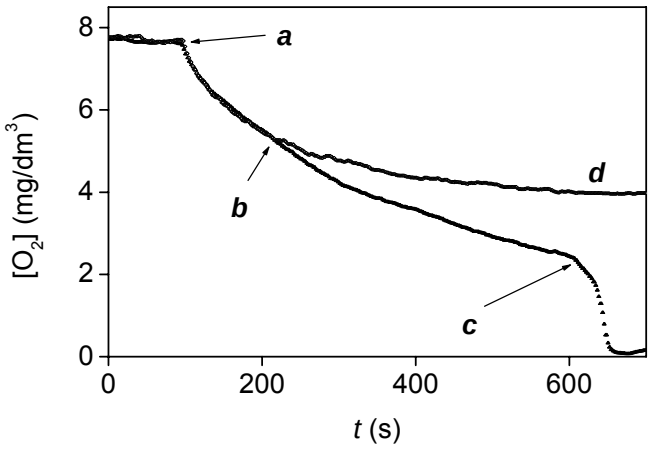
Az r illesztése nem tökéletes, ami azzal magyarázható, hogy az illesztésnél alkalmazott ρ paramétert kísérleti úton határoztuk meg és az alkalmazott körülmények között a peroxomonoszulfát-ion koncentrációja több nagyságrenddel nagyobb, mint a fotokémiai reakció során feltételezhető *steady-state* koncentráció. Így előfordulhat, hogy a kísérletileg meghatározott ρ értékek nem vihetők át a fotokémiai reakció körülményeire. Mindezek ellenére az r illesztése azt mutatja, hogy a 34.–36. és 41.–43. reakciókkal megadott mechanizmusjavaslat alkalmas a kísérleti eredmények csak két paraméterrel történő kvantitatív értelmezésére.

5.3 A jodidion − szulfition − oxigén rendszer

Korábban az oldott oxigén hatását tanulmányozva a ditionátion vizes közegű redoxireakcióira azt tapasztalták, hogy a jodidion katalizálja a szulfition autooxidációját.[94] (*2.9 fejezet*) A tapasztalatok igen meglepőek voltak, és igen bonyolult mechanizmust sugalltak, ezért közvetlenül is vizsgáltuk a szulfition autooxidációját jodidion jelenlétében.

Előkísérleteink során oxigénmérő elektród segítségével követtük az oldott oxigén koncentrációváltozását (*20. ábra*). Savas szulfitionoldathoz jodidiont adtunk és azt tapasztaltuk, hogy lassan fogyott az oxigén, majd egy állandó értékre állt be a koncentrációja (***a*** görbe). Abban az esetben, amikor egy kereskedelemben

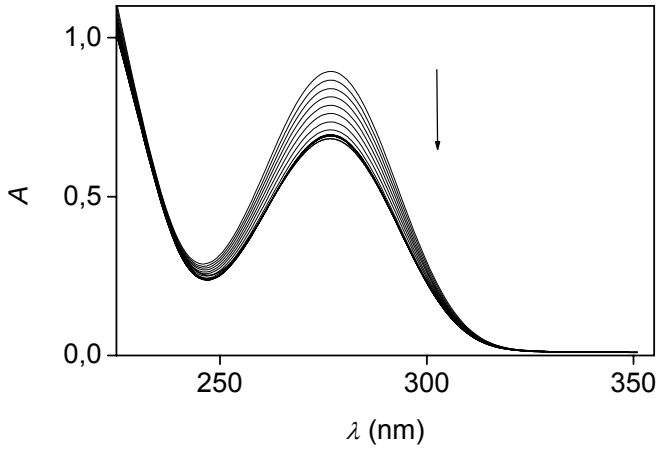
kapható Avantes száloptikás spektrofotométer lámpájával világítottuk meg a mintát, az oxigén további fogyását tapasztaltuk (***b*** görbe ***B***). Ezt követően egy kvarclámpát használtunk fényforrásként (***b*** görbe ***C***). Ekkor az oxigén viszonylag gyorsan elfogyott a rendszerből. Jodidion nélkül, mint azt a *5.1. fejezet*ben láthattuk, ez a változás csekély volt. Ez a kísérlet bizonyítja, valamilyen fotokémiai folyamat játszódik le a rendszerben. A jodidion hozzáadásakor tapasztalt oxigénfogyás egyik oka lehet, hogy nem sötétben végeztük a kísérletet. Másrészt jól ismert, hogy savas közegben a jodidiont az oxigén lassan oxidálja, ez azonban nem függ a megvilágítástól.[155]



20. ábra A fény hatása az oldott oxigén koncentrációjára szulfit- és jodidiont tartalmazó oldatban. ***a***: jodidion hozzáadása; ***b***: száloptikás spektrofotométer (*Avantes*) lámpájával történő megvilágítás kezdete; ***c*** kvarclámpával történő megvilágítás kezdete; ***d***: megvilágítás nélkül felvett görbe $[I^-]$ = 0,20 mM; [S(IV)] = 2,0 mM; $[HClO_4]$ = 0,10 M; T = 25 °C

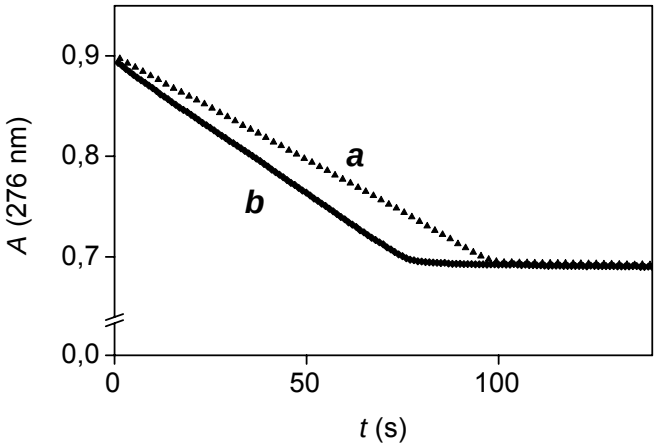
Ennek a rendszernek is megvizsgáltuk a reakciótermékét kapilláris elektroforézis módszerrel és itt is csak szulfátiont sikerült detektálnunk, hasonlóan az előbbiekben leírt rendszerekhez. Azaz ebben az esetben is a 33. bruttó egyenlettel adható meg a folyamat.

Részletes kinetikai vizsgálatokat diódasoros spektrofotométerben végeztünk. A *21. ábrán* a rendszerre jellemző spektrális változásokat láthatjuk. A szulfition fogyása figyelhető meg. A teljes spektrumok analízise azt mutatta, hogy jód, trijodidion vagy jodátion nem keletkezik kimutatható mennyiségben.

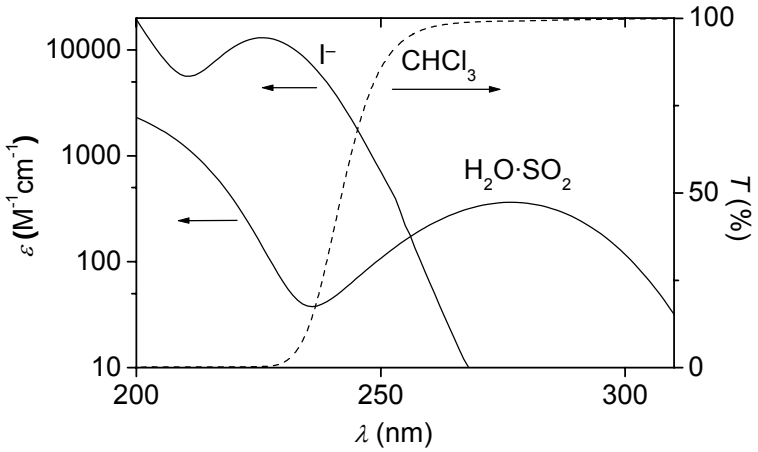


21. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának spektrális változása diódasoros spektrofotométerben. [S(IV)] = 2,00 mM; [I^-] = 0,05mM; [O_2] = 0,20 mM; [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C.

A rendszerre 276 nm-en jellemző kinetikai görbéket a *22. ábra* mutatja be. Mindkét kinetikai görbét folyamatos megvilágítás mellett azonos összetételű mintákban detektáltuk. A különbség abból adódik, hogy a ***b*** esetben a fényforrás és a minta közé kloroformot tettünk optikai szűrőként. A kloroform 245 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fényt elnyelte, azaz csak olyan hullámhosszúságú fényt engedett át, amelyet csak a $H_2O{\cdot}SO_2$ nyel el, a jodidion nem (*23. ábra*). A reakció csak nagyon kis mértékben lassult le, azaz ebben az esetben is a $H_2O{\cdot}SO_2$ a domináns fényelnyelő részecske. A két kísérlet eredménye közötti különbség magyarázható azzal, hogy a $H_2O{\cdot}SO_2$-nak is van elnyelése a kiszűrt hullámhossztartományban. Másrészt az irodalomból jól ismert a jodidion fotokémiai viselkedése, azaz a jodidion is lehet aktív fényelnyelő részecske.[156,157]



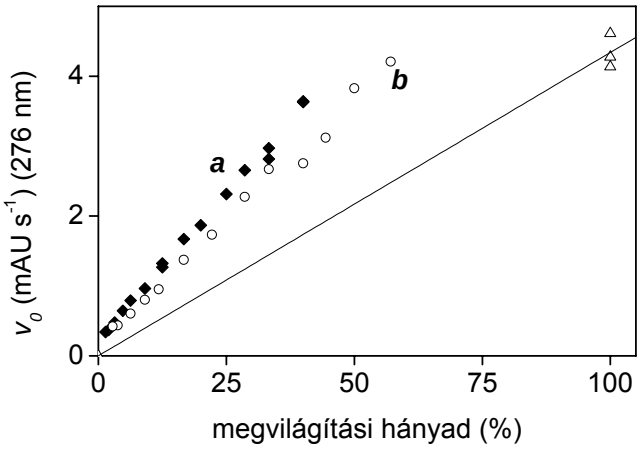
22. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja során diódasoros spektrofotométerben mért kinetikai görbék. ***a***: szűrő nélkül, ***b***: szűrővel [I^-] = 0,050mM; [S(IV)] = 2,00 mM; [O_2] = 0,20 mM; [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 ºC; t_i = t_d = 5 s; λ = 276 nm.



23. ábra A jodidion és a $H_2O{\cdot}SO_2$ spektruma és a kloroform fényáteresztése. T = 25,0 ºC.

A kinetikai görbéken látható éles töréspont az oxigén elfogyásához rendelhető. A kinetikai görbék nem teljesen lineárisak, mert az egyes reaktánsok koncentrációja – ami változik a reakció előrehaladása során – befolyásolja a reakciósebességet. Ezekre a koncentrációfüggésekre a későbbiekben még részletesen kitérünk.

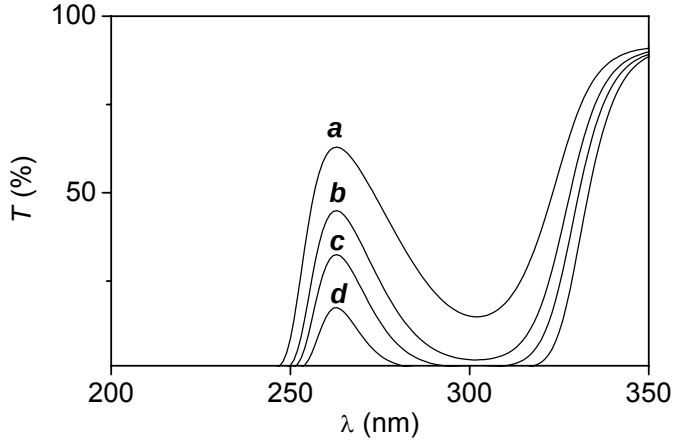
Kísérleteket végeztünk különböző megvilágítási hányadok mellett. Ekkor azonos integrálási idők közé különböző hosszúságú sötét periódusokat iktattunk be. Azt tapasztaltuk, hogy a reakció kezdeti sebessége nem egyenesen arányos a megvilágítás mértékével, ezt mutatja be a *24. ábra*. Az egyenest úgy kaptuk, hogy a teljes megvilágításhoz tartozó kezdeti sebességet jelölő pontot összekötöttük az origóval. Ezen egyenesre illeszkednének a különböző relatív megvilágítási hányadhoz tartozó kezdeti sebességek, ha tisztán fotokémiai reakcióról lenne szó, mert ekkor az átalakulás mértéke szigorúan arányos lenne a megvilágítás idejével. Azonban jól látható, hogy a valódi kezdeti sebességek mindig nagyobbak, és az értékük az integrálási időtől is függ. Mindez arra utal, hogy a sötét periódusban termikus reakciók mennek végbe.



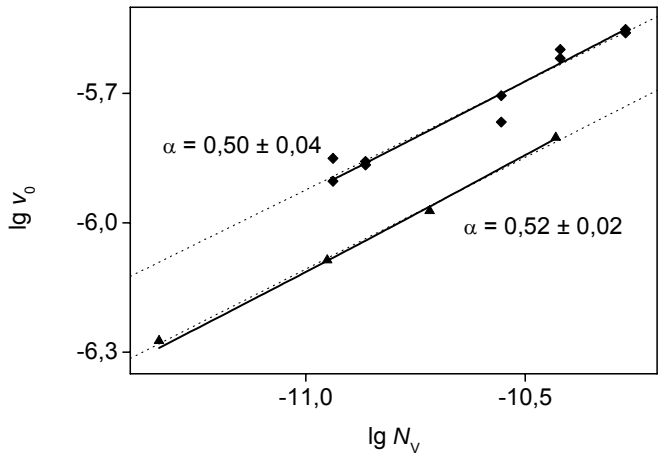
24. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának kezdeti sebességei a megvilágítási hányad függvényében. [I^-] = 0,20 mM; [S(IV)] = 2,0 mM; [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; T = 25,0 ºC; λ = 276 nm; t_i = 1 s (***a***), 2 s (***b***).

Meghatároztuk az egyes kísérletekben az oxigén fogyására vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőt is. Értéke 100 és 1000 között változott a reakciókörülményektől függően. Ez arra utal, hogy egy hatékony láncreakció játszódik le.

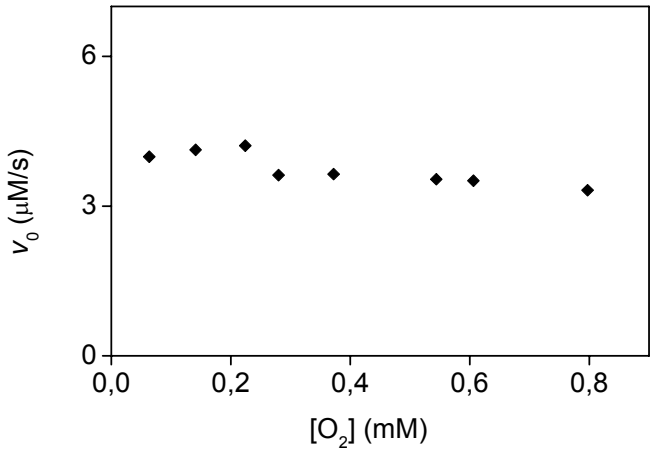
Vizsgáltuk, hogyan függ a reakció kezdeti sebessége a reakcióelegy által elnyelt, térfogategységre eső fotonok számától. A kísérleteket folyamatos megvilágítás mellett végeztük. A térfogategységre eső fotonok számát különböző koncentrációjú KNO_3-oldatszűrők alkalmazásával változtattuk. A különböző koncentrációjú KNO_3-oldatok által az átalunk vizsgált hullámhossztartományban átengedett fény mennyiségét mutatja be a *25. ábra*. A lámpa relatív intenzitását ismerve kiszámítottuk a KNO_3 által elnyelt fotonok számát, majd ebből az egyes minták által elnyelt fotonok számát. Utóbbi logaritmusának függvényében ábrázoltuk a kezdeti sebességek logaritmusát (*26. ábra*). A kísérleteket két különböző jodidion-koncentráció mellett is elvégeztük. Az egyes kísérletsorozatokban kapott eredményekre jól illeszthető egy-egy egyenes (szaggatott vonal), melyek meredeksége 0,52 ± 0,02, illetve 0,50 ± 0,04. Ez is arra utal, hogy láncreakció játszódik le, és a lánclezáró lépés másodrendű a láncvivőkre nézve.



25. ábra Különböző koncentrációjú KNO_3-oldatok fényáteresztése. [KNO_3] = 0,5 M (***a***), 1,0M (***b***), 1,5 M (***c***), 2,6 M (***d***); T = 25,0 ºC.

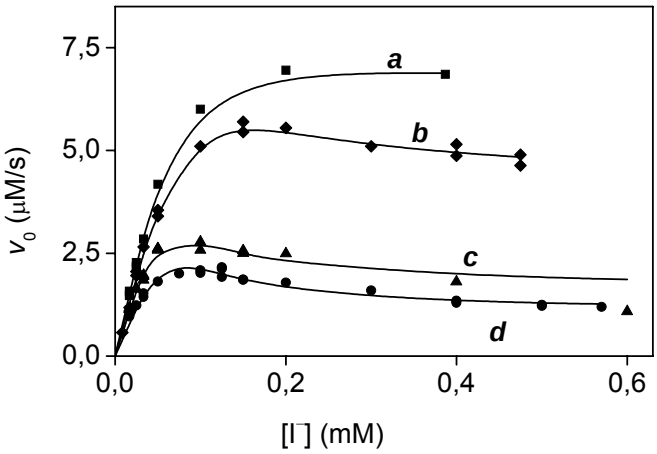


26. ábra A kezdeti sebesség fényintenzitás-függése a szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja során. [I^-] = 0,050 mM (***a***), 0,20 mM (***b***); [S(IV)] = 2,0 mM; [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; T = 25,0 ºC. Szaggatott vonal: a kísérleti pontokra illesztett egyenes; folytonos vonal: a javasolt modell alapján számított görbe.



27. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának kezdeti sebessége az oldott oxigén koncentrációjának függvényében. [I^-] = 0,2 mM; [S(IV)] = 2,0 mM; [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; V= 3,00 cm^3; T = 25,0 ºC.

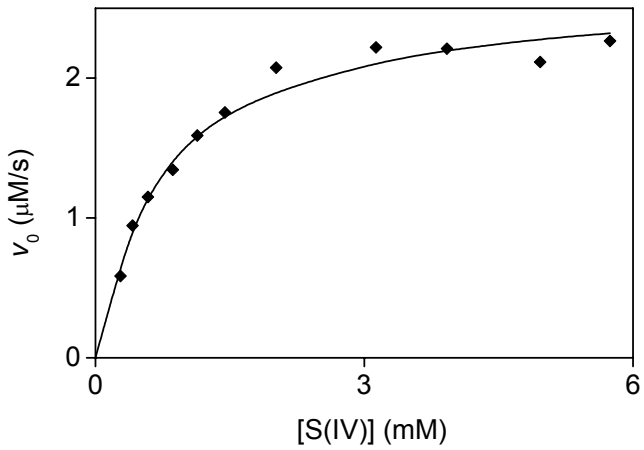
Vizsgáltuk a reakciósebesség egyes reaktánsok koncentrációjától való függését. Azt tapasztaltuk, hogy a reakció kezdeti sebessége független az oldott oxigén koncentrációjától (*27. ábra*), de függ a jodid- és a szulfition koncentrációjától (*28. és 29. ábra*).



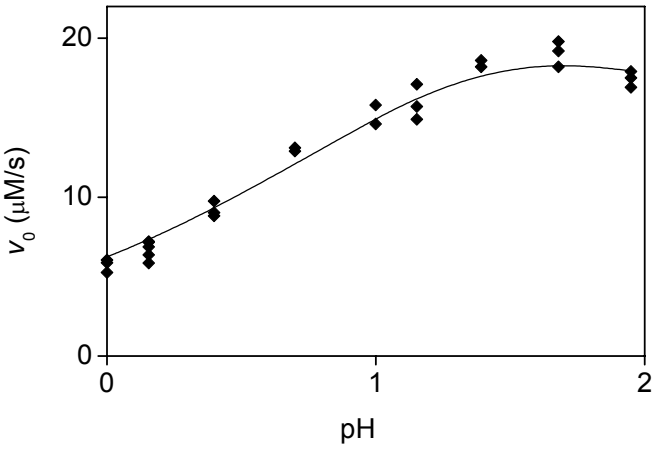
28. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának kezdeti sebessége a jodidion-koncentráció függvényében. *Pontok*: mért értékek, *folyamatos vonal*: a modell alapján illesztett értékek. [S(IV)] = 3,0 mM (***a***), 2,0 mM (***b***), 1,0 mM (***c***), 0,70 mM (***d***); [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; V= 3,00 cm^3; T = 25,0 ºC.

A *28. ábrán* jól látható, hogy a kezdeti sebesség a jodidion függvényében egy maximumon áthaladó görbe szerint változik. A görbék a maximum után egy nem nulla értékig csökkennek és ez az érték már független a jodidion-koncentrációtól. Az is jól látható, hogy a szulfition koncentrációjának növelésével a kezdeti sebességek nőnek, illetve a maximumok egyre nagyobb jodidion-koncentráció irányába tolódnak el.

A szulfition koncentrációváltozásának hatását a kezdeti sebességekre a *29. ábra* mutatja be. A sebesség növekszik a szulfition-koncentráció növekedésével, bár nem egyenletesen. Azt tapasztaltuk, hogy a pH-tól is függ a reakció kezdeti sebessége, a pH növelésével nő (*30. ábra*). 2-es pH körül viszont egy kisebb visszaesés figyelhető meg, ami azzal magyarázható, hogy ezen a pH-n a S(IV) már elsősorban hidrogénszulfit-ion (HSO_3^-) és nem hidratált kén-dioxid ($H_2O{\cdot}SO_2$) formájában van jelen.



29. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának kezdeti sebessége a szulfition-koncentráció függvényében. *Pontok*: mért értékek, *folyamatos vonal*: a modell alapján illesztett értékek. [I^-] = 0,025 mM; [H_2SO_4] = 0,575 M; úthossz 1,000 cm; V= 3,00 cm^3; T = 25,0 ºC.



30. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának kezdeti sebessége a pH függvényében. *Pontok*: mért értékek, *folyamatos vonal*: a modell alapján illesztett értékek. [S(IV)] = 2,0 mM; [I^-] = 0,2 mM; úthossz 1,000 cm; V= 3,00 cm^3; T = 25,0 ºC.

Kísérleti tapasztalatainkat, a megfigyelt, szokványosnak nem mondható koncentrációfüggéseket a mechanizmus felállításánál igyekeztünk figyelembe venni. Már a láncindító lépés meghatározása sem egyszerű feladat. Sikerült bizonyítanunk, hogy a $H_2O{\cdot}SO_2$ ebben az esetben is aktív fényelnyelő részecske. Az irodalomból az is jól ismert, hogy megfelelő fény hatására a jodidion is fotokémiai reakcióban resz vészt, miközben igen reaktív jódatom és hidratált elektron keletkezik.[156,157] Ezek alapján feltételeztük, hogy a jodidion is aktív fényelnyelő részecske, amit a modell alapján végzett számításaink igazoltak is. Így a láncindítás több lépésben történik. A jodidion és a hidratált kén-dioxid is gerjesztődik. A következő kinetikai modellt állítottuk fel:

$$I^- + h\nu = {}^*I^-$$

$$v_{64} = \alpha_{64} N_I \qquad (64)$$

$$H_2O{\cdot}SO_2 + h\nu = {}^*H_2O{\cdot}SO_2$$

$$v_{34} = \alpha_{34} N_S \qquad (34)$$

$${}^*I^- = I^{\cdot} + e^-$$

$$v_{65} = k_3[{}^*I^-] \qquad (65)$$

$${}^*H_2O{\cdot}SO_2 + I^- = {}^*I^- + H_2O{\cdot}SO_2$$

$$v_{66} = k_4[{}^*H_2O{\cdot}SO_2][I^-] \qquad (66)$$

$${}^*H_2O{\cdot}SO_2 + O_2 = HSO_5^- + H^+$$

$$v_{35} = k_5[{}^*H_2O{\cdot}SO_2][O_2] \qquad (35)$$

$$HSO_5^- + H_2O{\cdot}SO_2 = 2HSO_4^- + H^+$$

$$v_{36} = gyors \qquad (36)$$

$$e^- + O_2 = O_2^{-\cdot}$$

$$v_{67} = k_{67}[O_2][e^-] \qquad (67)$$

$$O_2^{-\cdot} + H_2O{\cdot}SO_2 = SO_4^{-\cdot} + H_2O$$

$$v_{68} = k_{68}[O_2^{-\cdot}][H_2O{\cdot}SO_2] \qquad (68)$$

$$SO_4^{-\cdot} + I^- = I^{\cdot} + SO_4^{2-}$$

$$v_{69} = k_{69}[SO_4^{-\cdot}][I^-] \qquad (69)$$

$$I^{\cdot} + H_2O{\cdot}SO_2 = SO_3^{-\cdot} + I^- + 2H^+$$

$$v_{70a} = k_{70a}[I^{\cdot}][H_2O{\cdot}SO_2] \qquad (70a)$$

$$I^{\cdot} + HSO_3^- = SO_3^{-\cdot} + I^- + H^+$$

$$v_{70b} = k_{70b}[I^{\cdot}][HSO_3^-] \qquad (70b)$$

$$SO_3^{-\cdot} + O_2 = SO_5^{-\cdot}$$

$$v_8 = k_8[SO_3^{-\cdot}][O_2] \qquad (8)$$

$$SO_5^{-\cdot} + H_2O{\cdot}SO_2 = SO_4^{-\cdot} + HSO_4^- + H^+$$

$$v_{71} = k_{71}[SO_5^{-\cdot}][H_2O{\cdot}SO_2] \quad (71)$$

$$I^\cdot + I^- = I_2^{-\cdot}$$

$$v_{72} = k_{72}[I^\cdot][I^-] \quad (72)$$

$$I_2^{-\cdot} + H_2O{\cdot}SO_2 = SO_3^{-\cdot} + 2I^- + 2H^+$$

$$v_{73a} = k_{73a}[I_2^{-\cdot}][H_2O{\cdot}SO_2] \quad (73a)$$

$$I_2^{-\cdot} + HSO_3^- = SO_3^{-\cdot} + 2I^- + H^+$$

$$v_{73b} = k_{73b}[I_2^{-\cdot}][HSO_3^-] \quad (73b)$$

$$SO_4^{-\cdot} + SO_4^{-\cdot} = S_2O_8^{2-}$$

$$v_{74} = k_{74}[SO_4^{-\cdot}]^2 \quad (74)$$

$$SO_4^{-\cdot} + I_2^{-\cdot} = SO_4^{2-} + I_2$$

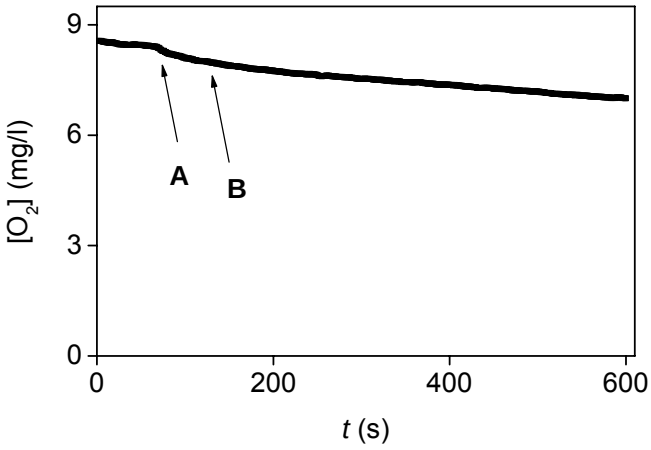
$$v_{75} = k_{75}[SO_4^{-\cdot}][I_2^{-\cdot}] \quad (75)$$

$$I_2 + H_2O{\cdot}SO_2 + H_2O = HSO_4^- + 2I^- + 3H^+$$

$$v_{76} = \textit{gyors} \quad (76)$$

A gerjesztett jodidion ($*I^-$) jódatomra és hidratált elektronra bomlik. A gerjesztett hidratált kén-dioxid ($*H_2O{\cdot}SO_2$) – a vas(II) jelenlétében tapasztaltakhoz hasonlóan – átadhatja az energiáját egy jodidionnak, így az gerjesztődik. Feltételeztük, hogy itt is érvényesek a szulfition fotoiniciált autooxidációja során jodidion távollétében lejátszódó 34. – 36. reakciók, azaz a $*H_2O{\cdot}SO_2$ az oxigénmolekulával peroxomonoszulfát-ion képződése közben reagál. Utóbbi egy nagyon gyors folyamatban szulfationná oxidálja a $H_2O{\cdot}SO_2$-ot. Meg kell jegyezni azonban, hogy a 35. és 36. reakciók szerepe elhanyagolható mértékű a többi lépéshez képest.

Vizsgáltuk, hogy a keletkező HSO_5^- lehet-e láncvivő. Ehhez az oxigén koncentráció-változását követtük egy olyan savas oldatban, amely eredetileg szulfit- és jodidiont tartalmazott és peroxomonoszulfát-iont adtunk hozzá. Az oxigénkoncentráció nagyon lassan kis mértékben csökkent (*31. ábra*). Ha a HSO_5^- láncvivő lenne a foyamatban, akkor ez a változás sokkal gyorsabb és jelentősebb lett volna.



31. ábra Az oldott oxigén koncentrációjának változása szulfit-, jodid- és peroxomonoszulfát-iont tartalmazó oldatban. ***A***: jodidion hozzáadása a szulfitoldathoz, ***B***: peroxomonoszulfát-ion hozzáadása. [S(IV)] = 2,0 mM; $[I^-]$ = 1,0 mM; $[HSO_5^-]$ = 0,10 mM; $[H_2SO_4]$ = 0,10 M; T = 25 ºC.

A hidratált elektron szuperoxidion képződése közben reagál az oxigénmolekulával. Ez a reakciólépés az irodalomból jól ismert.[156,157] A szuperoxidion egy $H_2O{\cdot}SO_2$-t szulfátiongyök képződése közben oxidál. A szulfátiongyök egy jodidiont jódatommá oxidál. Utóbbi reagálhat egy újabb $H_2O{\cdot}SO_2$-dal, miközben ismét egy láncvivő, szulfitiongyök valamint jodidion képződik. A szulfitiongyök a jól ismert 8. reakciónak megfelelően reagál az oxigénnel és a képződő peroxomonoszulfát-iongyök fenntartva a láncot egy újabb $H_2O{\cdot}SO_2$-ot oxidál. Ez a reakciólépés is jól ismert már a szulfition korábban vizsgált autooxidációs folyamataiból.[7,8,10]

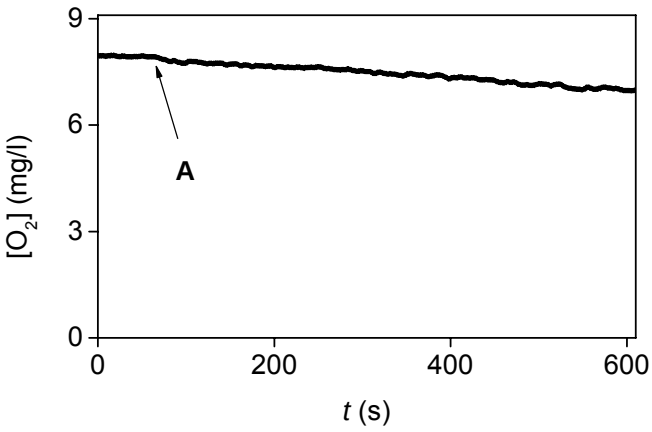
A jódatom jodidionnal is reagálhat jódmolekula-iongyök képződése közben. Utóbbi pedig reakcióba léphet egy $H_2O{\cdot}SO_2$-dal, mely során jodidionná és szulfitiongyökké alakulnak.

Mint azt láthattunk, a folyamat pH-függést mutat, ellentétben a szulfition többi vizsgált fotoiniciált reakciójával. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy azon reakciókban, amelyekben valamilyen jódtartalmú, illetve S(IV)-tartalmú részecske reagál nem csak a $H_2O{\cdot}SO_2$-dal kell számolnunk, hanem a HSO_3^--nal is. A modell felállítása során ezt a (70b) és (73b) reakciókkal vettük figyelembe.

A lánczárás két úton valósulhat meg. Egyrészt két szulfátiongyök rekombinációjával, másrészt egy szulfátiongyök és egy jódmolekula-iongyök közötti reakcióval. Az utóbbi lépésben keletkező jódmolekula láncvivő szerepét kísérleteink alapján kizártuk. Ehhez ismét az oxigénkoncentráció időbeli változását vizsgáltuk. Szulfit- és jodátiont tartalmazó kénsavas oldathoz jodidiont adtunk. A jodát- és a jodidion a 77. reakcióegyenletnek megfelelően reagál egymással jód képződése közben, a jód pedig pillanatszerűen szulfátionná oxidálja a szulfitiont (76. egyenlet). A szulfitiont feleslegben tartalmazta az oldat.

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O \qquad (77)$$

Az oxigén koncentrációja nem változott a kísérlet során, amiből arra következtettünk, hogy a I_2 nem láncvivő (*32. ábra*).



32. ábra Az oldott oxigén koncentrációjának változása szulfition és jód reakciója során. [S(IV)] = 2,0 mM; $[I^-]$ = 1,0 mM; $[IO_3^-]$ = 1,0 mM; $[H_2SO_4]$ = 0,10 M; T = 25 ºC.

Kiszámítottuk a javasolt reakciólépésekhez tartozó standard elektródpotenciál-változásokat, annak igazolásaképp, hogy a feltételezett reakciók termodinamikailag kedvezményezettek. Ehhez az *1.* és *3. táblázatban* felsorolt standard elektródpotenciálokat használtuk fel.

3. táblázat Standard elektródpotenciálok

Redoxipár	ε^0 (V)	Ref.
I_2/ $2I^-$	0,620	[40]
$I^{\cdot}$/ I^-	1,33	[38]
$I_2^{-\cdot}$/ $2I^-$	1,03	[40]
I_2/ $I_2^{-\cdot}$	0,21	[38]
O_2/ $O_2^{-\cdot}$	–0,16	[38]

A teljes reakció sebességét a kinetikai modell alapján fejeztük ki a hosszú lánc közelítést használva.[158] A kiértékelés ezen módja matematikailag teljesen azonos azzal, ha *steady-state* közelítést alkalmazunk a rendszerben jelenlévő összes reaktív közti termékre. A fő feltételezés az, hogy az iniciáláskor a láncvivő keletkezésének sebessége azonos a láncvivők lánclezáró lépésben történő fogyásának sebességével, ha a lánc elég hosszú:

$$2\alpha_{64}N_I + 2\alpha_{34}N_S = 2k_{74}[SO_4^{-\cdot}]^2 + 2k_{75}[SO_4^{-\cdot}][I_2^{-\cdot}] \qquad (78)$$

ahol N_I a jodidion, N_S a S(IV) fotonszáma, amiket a *4.3 fejezetben* leírtaknak megfelelően definiáltunk.

Ezek alapján a 67. iniciáló lépésben az oxigén fogyása nagy valószínűséggel elhanyagolható mértékű a 69. láncvivő lépés sebességéhez képest. Így az oxigén fogyásának, így a teljes reakciónak a sebessége a 69. láncvivő lépés sebességével azonos:

$$v = v_{69} = k_{69}[SO_4^{-\cdot}][I^-] \qquad (79)$$

A 78. és 79. egyenletek felhasználásával kaptuk a következő egyenletet, melyben csak a v ismeretlen:

$$\alpha_1 N_I + \alpha_2 N_S = \frac{k_{74}v^2}{(k_{69}[I^-])^2} + \frac{v^2}{(k_{69}r_1[S(IV)]_T + v[I^-]^{-1})(r_2[S(IV)]_T + [I^-])} \qquad (80)$$

Ebben a kifejezésben r_1 és r_2 függ a pH-tól, de nem függ a rektánsok koncentrációjától és a következőképpen definiáljuk:

$$r_1 = \frac{k_{73a}[\mathrm{H}^+] + k_{73b}K_a}{k_{75}([\mathrm{H}^+] + K_a)} \tag{81}$$

$$r_2 = \frac{k_{70a}[\mathrm{H}^+] + k_{70b}K_a}{k_{72}([\mathrm{H}^+] + K_a)} \tag{82}$$

A 80. egyenletet átalakítanánk, akkor a *v*-re nézve harmadfokú kifejezéshez jutnánk. Habár ennek az egyenletnek egzakt megoldása is létezik, ez igen bonyolult és a megoldás során komplex számokkal is kellene számolni. Ezért az explicit megoldás helyett a 80. egyenlettel megadott implicit formát megfelelőbbnek találtuk a céljaink eléréséhez és közvetlenül ezt használtuk az illesztések során. A 80. egyenletben összesen hat paraméter szerepel. Ezek közül három jól ismert független vizsgálatokból. Az α_{64} és α_{34} kvantumhasznosítási tényezők a jodid- és a szulfition független fotokémiai vizsgálataiból ismertek, előbbi az irodalomból,[156,157] utóbbi saját eredményeinkből (*6.1 fejezet*).

$$\alpha_{64} = 0{,}29 \text{ és } \alpha_{65} = 0{,}35 \tag{83}$$

k_{74} értéke szintén az irodalomból ismert:[159]

$$k_{74} = 4{,}4 \times 10^8\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}} \tag{84}$$

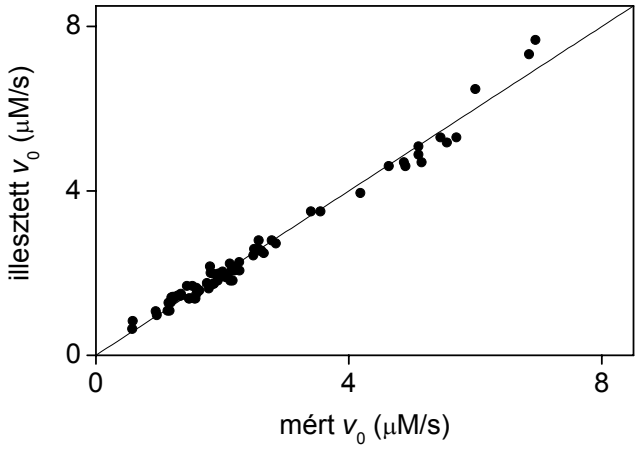
Ezeket a paramétereket az illesztések során rögzítettük. A maradék három paramétert az illesztésekből határoztuk meg az összes 0,575 M kénsavas közegben mért adatból, ami 95 kinetikai kísérletből származik. Az így kapott paraméterek:

$$k_{69} = (1{,}86 \pm 0{,}03) \times 10^8\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}} \tag{85}$$

$$r_1 = (8{,}0 \pm 1{,}0) \times 10^{-8} \cong k_{73a}/k_{75} \tag{86}$$

$$r_2 = (3{,}0 \pm 0{,}2) \times 10^{-8} \cong k_{70a}/k_{72} \tag{87}$$

A kísérleti adatok legjobb illesztését a *28., 29.* és *30. ábrákon* folyamatos vonallal jelöltük. A *33. ábra* mutatja be a mért kezdeti sebességek függvényében az illesztett kezdeti sebességeket mind a 95 kísérlet esetén.



33. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának 80. egyenlet alapján illeszetett kezdeti sebessége a mért kezdeti sebesség függvényében.

Az is meghatározható, hogy az átlagos lánchossz minden kísérletben meghaladja az 500-at, ezért a hosszú lánc közelítés alkalmazása megalapozott.

A pH-függő adatok kiértékeléséhez a 80. egyenlet teljes pH-függő formáját használtuk fel, amit úgy kaptunk, hogy a 81. és 82. egyenleteket behelyettesítettük a 80. egyenletbe. A pH-függés végső kiértékelésnél k_{69}-t, k_{73a}/k_{75}-t és k_{70a}/k_{72}-t a korábban meghatározott értékeken rögzítettük. Így csak két ismeretlen paraméter maradt: k_{70b}/k_{72} és k_{73a}/k_{75}. Sajnos e két paraméter erős korrelációt mutatott, így nem tudtuk őket egymástól függetlenül meghatározni. Azonban azt meg kell jegyezni, hogy a k_{70a} irodalmi értéke, ami a jódatom és a $H_2O{\cdot}SO_2$ közötti reakciót jellemzi, közel volt a diffúziókontrollált értékhez.[160] A HSO_3^- ugyanolyan reaktív a jódatommal, mint a $H_2O{\cdot}SO_2$, és nagy valószínűséggel k_{70b} is közel van a diffúziókontrollált értékhez. Így feltételezhetjük, hogy $k_{70a} \cong k_{70b}$. Ez a becslés jó egyezésben van azzal az irodalmi eredménnyel, mely szerint a jódatom és a szulfition között lejátszódó reakció pH-független.[160] Ezek alapján csak egy szabad paraméter maradt, amelynek az értékét a legkisebb négyzetek elve alapján történő implicit illesztéssel határoztuk meg:

$$k_{73b}/k_{75} = (1{,}1 \pm 0{,}2) \times 10^{-6} \qquad (88)$$

A kapott érték lehetővé teszi a pH-függés értelmezését. Savasabb közegben a láncvivő $I_2^{\cdot-}$ képződése elsősorban lánclezáráshoz vezet, miközben a $I_2^{\cdot-}$ a $H_2O{\cdot}SO_2$-dal alig reagál. Kevésbé savas közegben azonban a $I_2^{\cdot-}$ és a HSO_3^- közötti reakció sokkal gyorsabb és így kevesebb $I_2^{\cdot-}$ vesz részt a lánczárásban. Ezzel magyarázható az is, hogy a teljes folyamat sebessége növekszik, annak ellenére, hogy a rendszer által elnyelt fotonok száma csökken. A $I_2^{\cdot-}$-nek központi szerepe van a szokatlan, maximum görbe szerinti jodidion-függésben is (*28. ábra*). A jodidion koncentrációjának növekedése először gyorsítja a folyamatot, mivel egyre több fotont nyel el a rendszer, másrészt a 69. reakció sebessége is nő, miközben a szulfátiongyöknek kisebb százaléka tud a lánczárásban részt venni. Közepes jodidkoncentrációknál a 72. reakció válik fontossá: köztitermékként képződő jódatom jodidionnal reagál $I_2^{\cdot-}$ képződése közben, a $I_2^{\cdot-}$ pedig elsősorban a lánczáró lépésben vesz részt, ezért lassul a folyamat. Ez a hatás kevésbé jelentős nagyobb szulfition-koncentrációnál, mert a szulfition koncentrációjának növekedésével a 70. reakció válik kedvezményezettebbé.

Azt is meg kell jegyezni, hogy a reakciósebesség szigorúan ½-rendű függése a teljes fotonszámtól nem következik ugyan a 80. egyenletből, de az illesztések azt mutatják, hogy az előrejelzett függés nagyon közel van a ½-rendűhöz. Ennek illusztrálásképp a *26. ábrán* látható folytonos vonalak megfelelnek a modellből következő függésnek, a pontozott vonalak egyenesei pedig az ½-rendűnek.

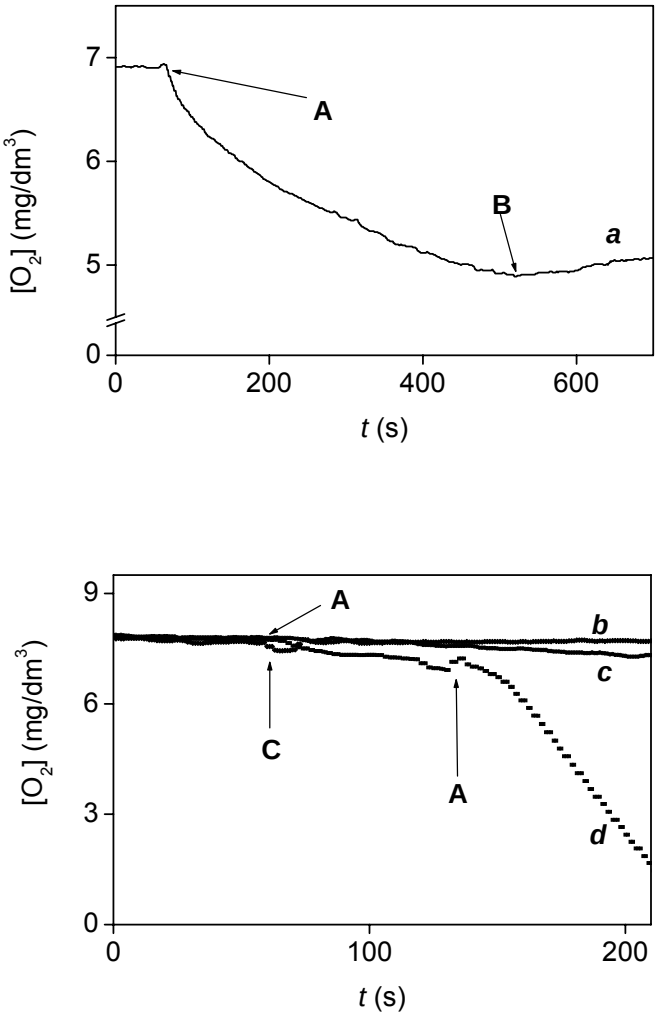
5.4 A cérium(III) − szulfition − oxigén rendszer

Korábban a ditionátion oldott oxigénnel történő oxidációja kapcsán azt tapasztalták, hogy a Ce(III)-ion katalizálja a szulfition autooxidációját. Ez a megfigyelés igen váratlan, hiszen az irodalomból eddig csak a Ce(IV)-ion katalitikus hatását ismertük.[161]

Előkísérleteink során megállapítottuk, hogy a Ce(III) − szulfition − oxigén rendszer közvetlenül szobahőmérsékleten is tanulmányozható. Azonos körülmények között végeztünk kísérleteket egy hagyományos kétsugaras spektrofotométerben és egy *HP-8453* diódasoros spektrofotométerben. Mérhető változást azonban csak az utóbbi esetben tapasztaltunk, ami ismét fotoiniciált reakcióra utal.

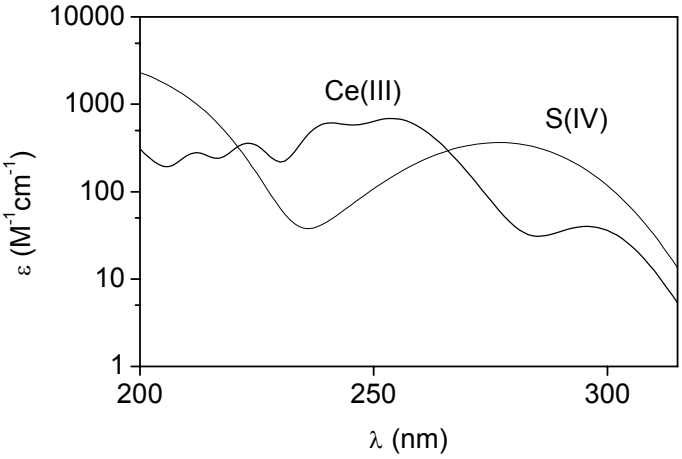
A folyamat fotokémiai sajátságait szemlélteti a *34. ábra*. Az oldott oxigén koncentrációváltozását követtük egy szulfit- és Ce(III)-iont is tartalmazó oldatban. Az oxigén koncentrációja folyamatosan csökkent mindaddig, amíg egy kereskedelemben kapható *Avantes* száloptikás spektrofotométerrel világítottuk meg a mintát. Amikor a fényforrást kikapcsoltuk, a koncentrációváltozás ellenkezőjére fordult. A kismértékű növekedés azzal magyarázható, hogy a kísérletet nyitott reaktorban végeztük, miközben kevertettük a mintát, így a levegőből oxigén oldódott be. Nem tapasztaltunk hasonló jelenséget csak Ce(III)-iont vagy csak szulfitiont tartalmazó oldatban. Azonban ugyanezt az eredményt kaptuk, amikor egy kvarclámpát használtunk fényforrásként a spektrofotométer kevésbé intenzív lámpája helyett. Ebben az esetben olyan gyors volt az oxigén fogyása, hogy megbízható kinetikai méréseket nem lehetett végrehajtani az oxigénelektród viszonylag lassú válaszideje miatt.[162]

Sztöchiometriai vizsgálatokat is végeztünk. Megmértük egy frissen készített Ce(III)- és szulfitiont tartalmazó savas oldat oxigéntartalmát, majd zárt küvettában megvilágítottuk a kvarclámpával kb. 2 percig. Ezután rögtön felvettük a minta UV-látható spektrumát és ebből meghatároztuk a szulfitkoncentrációt. A kísérleti tapasztalataink alapján 2 perc elegendő volt arra, hogy a reakcióelegyből elfogyjon az oxigén, azaz a reakció befejeződjön. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy a reakció sztöchiometriája kísérleti hibán belül összhangban van a 33. egyenlettel, azaz termékként ebben a rendszerben is csak szulfátion képződik.



34. ábra A fény hatása az oldott oxigén koncentrációjára szulfitiont és Ce(III)-at tartalmazó oldatban. *Fényforrás*: Avantes száloptikás spektrofotométer lámpája (***a***); kvarclámpa (***b***, ***c***, ***d***) **A**: a megvilágítás kezdete, **B**: a megvilágítás vége, **C**: szulfition hozzáadása [Ce(III)] = 0,50 mM (***a***, ***b***, ***d***), 0 (***c***); [S(IV)] = 1,00 mM, (***a***, ***c***, ***d***), 0 (***b***); [H_2SO_4] = 0,10 M; T = 25 °C.

A részletes kinetikai vizsgálatokat ebben a rendszerben is a diódasoros spektrofotométerben végeztük, kihasználva a folyamatos és a megszakított világítás alkalmazásának lehetőségét is. A $H_2O{\cdot}SO_2$-nak és a Ce(III)-ionnak is a 195 – 300 nm tartományban van elnyelése, azaz csak az UV-fényt nyelik el (*35. ábra*). A kinetika mérések során felvett spektrumokat megvizsgálva megállapítottuk, hogy a reakcióban nem keletkezik detektálható mennyiségben Ce(IV), amelynek 320 nm körül is van jelentős elnyelése.[94]



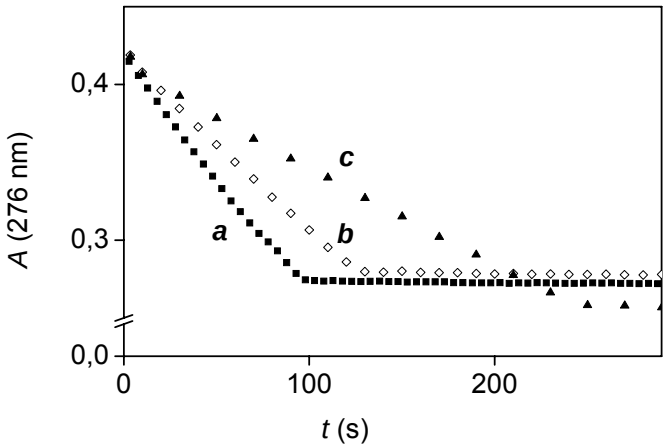
35. ábra A $H_2O{\cdot}SO_2$ és a Ce(III) spektruma. $[H_2SO_4]$ = 0,10 M; T = 25,0 °C.

A kinetikai vizsgálatok során alkalmozott körülmények között a $H_2O{\cdot}SO_2$, és a Ce(III) is hozzájárul a teljes abszorbanciához, jóllehet a különböző hullámhosszakon különböző mértékben. Így elvben mindkettő fotoaktív részecske lehet. A Ce(III) − szulfition − oxigén rendszerben végzett kísérletek során nem találtunk rá módot, hogy egyértelműen eldöntsük, melyik reaktáns a fotoaktív részecske.

Azonban a ditionátion oxidációinak vizsgálata során végzett kísérletek alapján megállapítottuk,[94] hogy a Ce(III) az aktív fényelnyelő részecske. Mint az az irodalmi részben (*2.9. fejezet*) ismertetésre került, az észlelt kinetikai görbék és a reakcióidő függvényében felvett spektrumok azt mutatják, hogy mindaddig, amíg van jelen oxigén a szulfition nem halmozódik fel detektálható mennyiségben (*2. ábra*). A kezdeti abszorbancia a Ce(III) fényelnyeléséhez rendelhető, hiszen kezdetben nincs jelen szulfition. Tehát a reakció teljes lefolyása során a Ce(III) az

egyedüli fényelnyelő részecske, továbbá a szulfition fényelnyelése nem szükséges a folyamat hajtásához. Azaz ebben az esetben a Ce(III) a meghatározó fotoaktív részecske, és nem a $H_2O{\cdot}SO_2$, a korábban bemutatott rendszerekben tapasztaltakkal ellentétben. A későbbiekben bemutatjuk, hogy ez a következtetés összhangban áll a Ce(III) − szulfition − oxigén rendszer vizsgálata során kapott eredményekkel, ugyanis a kinetikai kísérletek kvantitatív értelmezéséhez elegendő azt feltételezni, hogy a Ce(III) az egyetlen fotoaktív részecske.

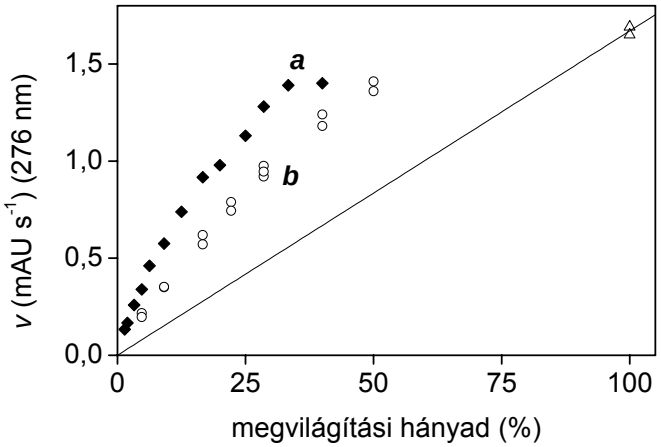
A fotokémiai kinetikai méréseket ebben a rendszerben is diódasoros spektrofotométerrel végeztük folyamatos, illetve megszakított megvilágítás mellett. A rendszerre 276 nm-en jellemző kinetikai görbék a *36. ábrán* láthatók, alakjuk a jodidion − szulfition − oxigén rendszer ismertetésekor bemutatottakhoz hasonlít. A töréspont itt is az oxigén elfogyásához rendelhető.



36. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációja során felvett kinetikai görbék. [Ce(III)] = 0,50 mM; [S(IV)] = 1,00 mM; $[O_2]$ = 0,19 mM (***a***, ***b***), 0,22 mM (***c***); $[H_2SO_4]$ = 0,10 M; úthossz 1,000 cm; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C; t_i = 5 s; t_d = 0 s (***a***), 5 s (***b***), 15 s (***c***); λ = 276 nm.

Azonos megvilágítási idők mellett a sötét periódus növelésével a reakció lassul. Azonban a sebesség nem arányosan változik a relatív fényintenzitással. A *37. ábrán* a megvilágítási hányad függvényében ábrázoltuk a sebességeket. Hasonlóan a jodidion jelenlétében tapasztaltakhoz, a megvilágítási hányaddal nem arányosan változott a reakciósebesség. Az egyenes illusztrálja, hogyan kellene változnia a kezdeti sebességnek a megvilágítási hányad függvényében, abban az esetben, ha

egy tisztán fotokémiai folyamatról lenne szó. Jól látható, hogy a sebességek ennél az értéknél nagyobbak és az integrálási idő csökkenésével nőnek. Ez egyértelműen azt jelenti, hogy a sötét periódusban lejátszódó termikus reakció is hozzájárul a teljes folyamathoz.

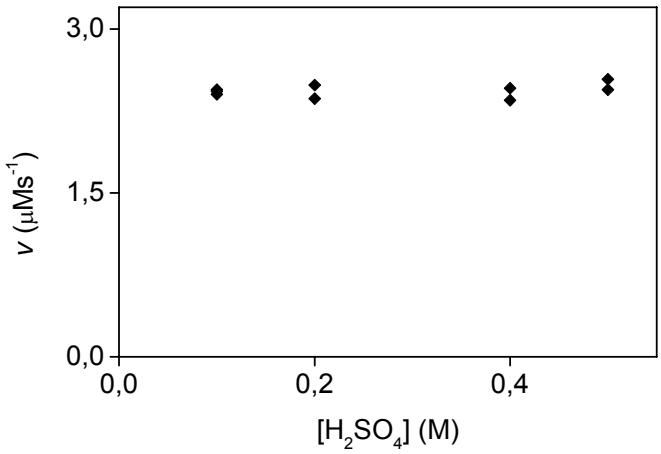


37. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációjának kezdeti sebességei a megvilágítási hányad függvényében.

Az egyes kísérletekben meghatároztuk a kvantumhasznosítási tényezőket is. A Ce(III) által elnyelt fotonok számából az oxigén fogyására vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényező a *36. ábrán* látható leggyorsabb reakció esetében (t_d = 0 esetén) 76 ± 6. Ez az érték azonban nagy mértékben függött a reakciókörülményektől is, egyes kísérletekben akár az 500-at is elérte. Ez arra utal, hogy láncreakció játszódik le és a fénynek a reakció iniciálásában van szerepe, de a láncterjedésben nincs. Ráadásul a kinetikai görbék és a reakciósebességek a hőmérséklettől is függnek, ami szintén azt jelzi, hogy a teljes folyamatban termikus reakció is lejátszódik, ami lehet a sebességmeghatározó lépés vagy az az előtti lépés.

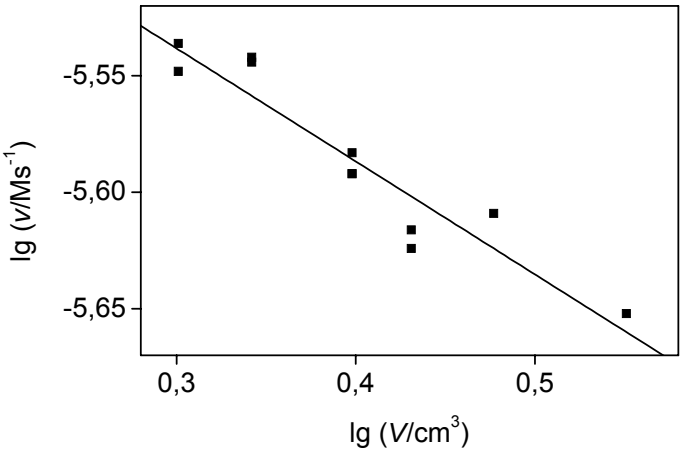
Mint az a *36. ábrán* látható, a kinetikai görbék lineárisak, azaz a sebesség állandó. A szulfition és az oxigén kezdeti koncentrációjának aránya viszonylag közel volt a 2:1 sztöchiometriai arányhoz. Ebből arra következtettünk, hogy a reakció nulladrendű a szulfitionra és az oldott oxigénre nézve is. Ugyanerre a következtetésre jutottunk akkor is, amikor a reaktánsok kezdeti koncentrációját változtattuk. A $H_2O{\cdot}SO_2$ és a Ce(III) moláris abszorbanciáját 276 nm-en független

kísérletekből határoztuk meg (*35. ábra*). A Ce(III) koncentrációja nem változott a reakció során, ezért az abszorbancia csökkenése teljesen a $H_2O{\cdot}SO_2$ fogyásához rendelhető. Így az abszorbanciaváltozás sebességéből a $H_2O{\cdot}SO_2$ moláris abszorbanciájának felhasználásával és a sztöchiometria ismeretében könnyen kiszámítható a reakciósebesség. Mint azt már megmutattuk a v független a szulfition és az oxigén koncentrációjától, ezenkívül független az ionerősségtől és a pH-tól is a vizsgált tartományban (*38. ábra*). Azonban függ a fényintenzitástól és a Ce(III)-koncentrációtól.



38. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációja során mért reakciósebesség a savkoncentráció függvényében. [S(IV)] = 1,00 mM; [Ce(III)] = 0,50 mM; V = 3,00 cm^3 ; T = 25,0 °C.

A reakció fényintenzitástól való függését a korábban már ismertett térfogatváltoztatásos módszerrel vizsgáltuk. Az eredmények a *39. ábrán* láthatók, ahol a sebesség logaritmusát a térfogat logaritmusának függvényében ábrázoltuk. A pontok kis szórással jól illeszkednek egy egyenesre, amelynek a meredeksége −0,49 ± 0,06. Azaz a reakció ½-rendű az N_V-re nézve. Ez ismét arra utal, hogy ez egy láncreakció és a láncletörő lépés másodrendű a láncvivőkre nézve.

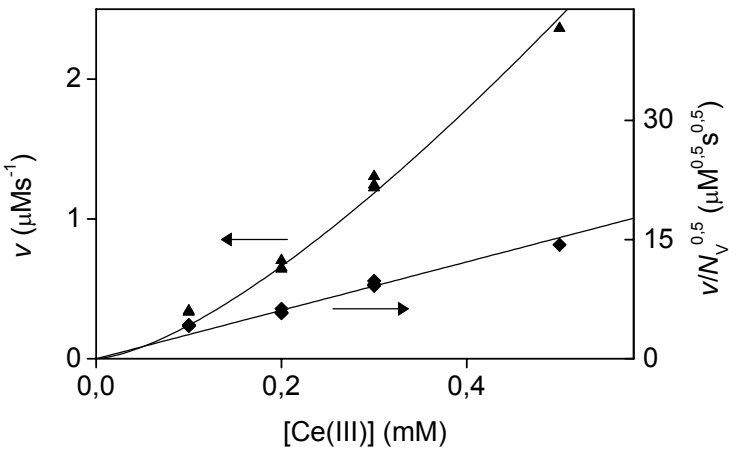


39. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációja során mért reakciósebesség logaritmusa a reakciótérfogat logaritmusának függvényében. [S(IV)] = 1,00 mM; [Ce(III)] = 0,50 mM; V = 3,00 cm^3 ; T = 25,0 °C.

A reakciósebbeség Ce(III)-koncentrációtól való függése valamivel összetettebb, mivel maga az N_V is függ a Ce(III) koncentrációjától. Ha közvetlenül a v-t ábrázoljuk a [Ce^{3+}] függvényében egy kissé felfelé hajló görbét kapunk, ami az egyenes és a parabola közé esik (*40. ábra*). Azonban az N_V minden egyes Ce(III)-koncentrációnál kiszámítható, és a $v/N_V^{0,5}$ mennyiség lineárisan függ a [Ce(III)]-tól. Ez alátámasztja a következő sebességi egyenletet:

$$v = k_{89}[\mathrm{Ce(III)}]N_V^{\ 0,5} \qquad (89)$$

A mért adatokból a többváltozós legkisebb négyzetek elve alapján történő illesztésekből k_{89} értéke 30 ± 1 $M^{-0,5}s^{-0,5}$-nak adódott.

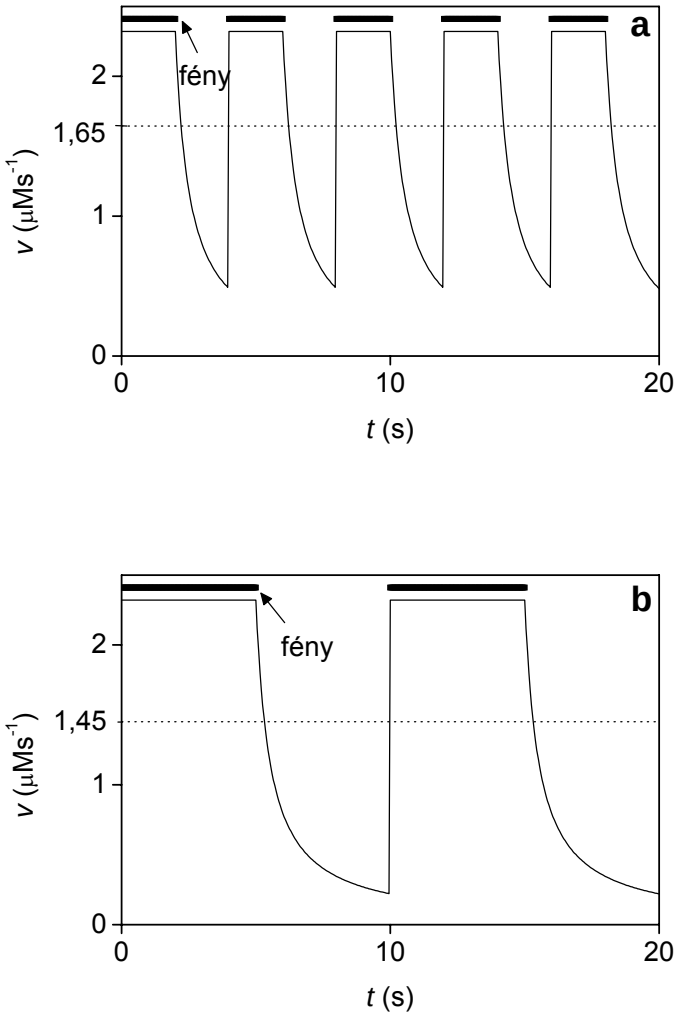


40. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációja során mért reakciósebesség a [Ce(III)] függvényében. [S(IV)] = 1,00 mM; [H_2SO_4] = 0,10 M; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C.

Részletes kísérleteket végeztünk megszakított megvilágítás mellett is, állandó körülmények között ([Ce(III)] = 0,50 mM; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C). Hasonló körülmények között, folyamatos megvilágítás mellett a reakciósebesség v_0 = (2,3 ± 0,1) × 10^{-6} Ms^{-1} volt. Mint az a *36. ábrán* látható megszakított megvilágításnál a reakció lassabb volt (t_d = 5 s és 15 s) és a kinetikai görbék ebben az esetben is nulladrendűek. Mivel a reakciósebesség állandó intenzitású megvilágítás során nem változik, ezért azt várnánk, hogy a reakció előrehaladása arányos a megvilágítás idejével. Ellenőrzésképpen elvégeztünk egy olyan kísérletsorozatot, amelyben egyszerre változtattuk a t_i-t és a t_c-t úgy, hogy közben az arányuk állandó volt. Azaz a reakcióidő egy hosszabb periódusában az elnyelt fotonok átlagos mennyisége állandó volt. Azt várnánk, hogy a mért átlagos reakciósebesség egy ilyen kísérletsorozatban nem változik. Azonban ebben az esetben az átlagos reakciósebesség a t_i növelésével csökkent.

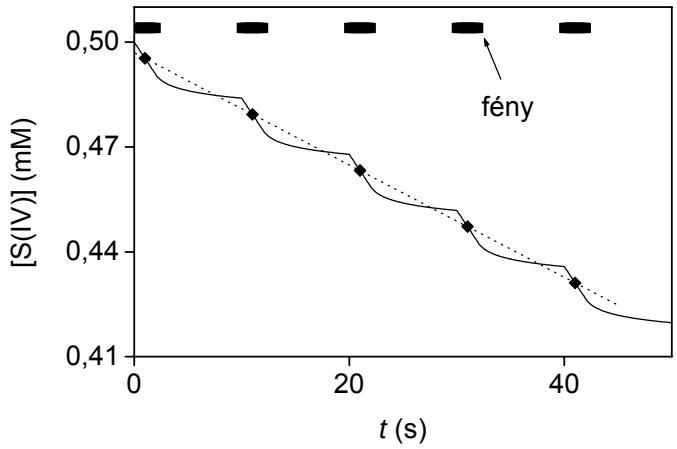
Egy másik váratlan tapasztalat volt az, hogy a kvantumhasznosítási tényező nem csak a minta térfogatától és a Ce^{3+} koncentrációjától függött, hanem a sötét periódusok hosszától és megoszlásától is. A legnagyobb értéket a kvantumhasznosítási tényezőre, 500-nál is nagyobbat, azon kísérletek során kaptuk, ahol hosszú volt a sötét periódus (t_d) és rövid a megvilágítás ideje (t_i). Ezek a megfigyelések ismét csak azzal magyarázhatók, hogy a megvilágítást követő

sötét periódusban is tovább folytatódik a reakció valamennyi ideig. Ezt a jelenséget mutatja be a *41. ábra*.



41. ábra Sötét periódusok beiktatásával végzett kísérletek számított reakciósebessége az idő függvényében. [Ce(III)] = 0,50 mM; [S(IV)] = 1,00 mM; [H_2SO_4] = 0,10 M; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C; $t_i = t_d$ = 2 s (***a***); $t_i = t_d$ = 5 s (***b***); *pontozott vonalak*: átlagsebességek.

Valójában, mint az az adatok elemzése során kiderült, a sebességek a megvilágítási szakaszokban és a pillanatnyi sebességek a sötét periódusokban azonos t_i/t_d arány esetén azonosak, de a teljes ciklusra számolt átlagsebességek mégis különböznek. Ezt a jelenséget részletesen a *41. ábra* mutatja be, amelyben a feltüntetett görbéket a később ismertetendő modell alapján számoltuk. Itt kell részletesebben kifejtenünk, hogy a detektált kinetikai görbék miért nulladrendűek a pillanatnyi sebességek sötétben történő változása ellenére. A reakció a sötét periódusban nem követhető, mert a spektrofotométer nem tud fény nélkül mérni. A szulfition fogyását a következő megvilágításkor tudjuk detektálni. Továbbá két egymást követő megfigyelési pont közötti különbség egy teljes cikluson belül jellemzi a reakció előrehaladását. A reakció minden ciklusban ugyanannyit halad előre, ezért marad nulladrendű a detektált kinetikai görbe (*42. ábra*).



42. ábra A szulfition-koncentráció változása az idő függvényében. A pillanatnyi és az átlagos reakciósebesség szemléltetése egy sötét periódusok beiktatásával végzett kísérlet során. *Folyamatos vonal*: pillanatnyi koncentráció (számított), *pontok*: detektált értékek, *szaggatott vonal*: illesztés a mért értékekre. [Ce(III)] = 0,50 mM; [S(IV)] = 0,50 mM; $[H_2SO_4]$ = 0,10 M; V = 3,00 cm ; T = 25,0 °C; t_i = 2 s; t_d = 8 s.

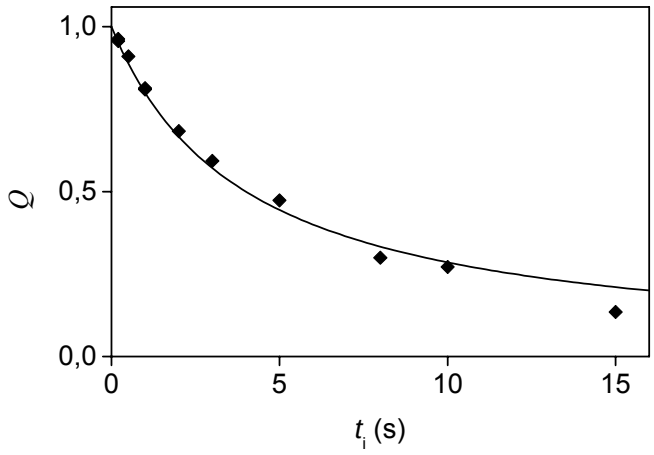
Ez az okfejtés is azt igazolja, hogy a megszakított megvilágítással végzett kísérlet során mért átlagos reakciósebesség (*v)* a sötét periódusban lejátszódó reakcióról tartalmaz információt. A sötét periódusban lejátszódó és a teljes reakció arányát a következő módon adhatjuk meg:

$$Q = 1 - \frac{v_0 t_i}{v t_c} \tag{90}$$

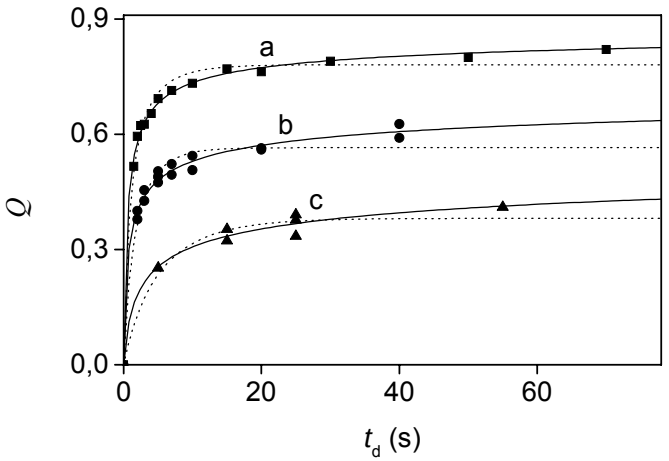
A sötét periódusban elfogyott oxigén mennyiségét (n) pedig az alábbi módon számíthatjuk:

$$n = v t_c - v_0 t_i \tag{91}$$

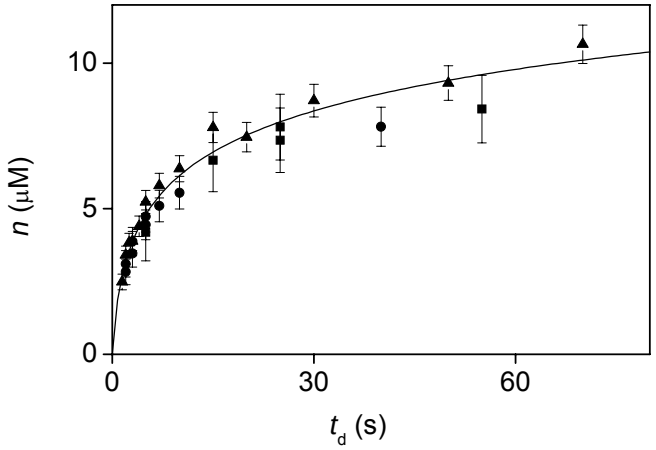
A *43.*, *44.* és *45. ábrákon* látható, hogyan függnek a Q, illetve n mennyiségek a t_i-től és t_d-től.



43. ábra A sötét periódusban lejátszódó és a teljes reakció aránya (Q) az integrálási idő (t_i) függvényében. *Pontok*: mérési adatok alapján számított értékek, *folyamatos vonal*: a 96. és 97. egyenletek legjobb illeszkedése. [Ce(III)] = 0,50 mM; [S(IV)] = 1,00 mM; [H_2SO_4] = 0,10 M; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C; t_d = 90 s.



44. ábra A sötét periódusban lejátszódó és a teljes reakció aránya (Q) a sötét periódus hosszának (t_d) függvényében. *Folyamatos vonal*: másodrendű lánczáró lépésnek megfelelő modellel történő illesztés (97. egyenlet). *Szaggatott vonal*: elsőrendű lánczáró lépésnek megfelelő modellel történő illesztés (96. egyenlet). [Ce(III)] = 0,50 mM; [S(IV)] = 1,00 mM; [H_2SO_4] = 0,10 M; V = 3,00 cm^3; T = 25,0 °C; t_i = 1 s (***a***), 2 s (***b***), 5 s (***c***).



45. ábra A sötét periódusban elfogyott oxigén mennyisége (n) a sötét periódus hosszának (t_d) függvényében. *Folyamatos vonal*: másodrendű lánczáró lépésnek megfelelő legjobb illesztés 95. egyenlet alapján. [Ce(III)] = 0,50 mM; [S(IV)] = 1,00 mM; [H_2SO_4] = 0,10 M; V = 3,00 cm^3; t_i = 5 s (négyzetek), 2 s (körök), 1 s (háromszögek); T = 25,0 °C.

Az, hogy a reakció még a megvilágítás után is megy, azzal magyarázható, hogy egy láncreakció közvetlenül az iniciálás megszűnése után nem áll le. A reaktív köztitermékek koncentrációja termináló lépés(ek)ben csak bizonyos idő elteltével csökkenhet nullára. Habár láncrekcióknál ez az idő gyakran nagyon rövid (10^{-6} – 10^{-3} s), nincs okunk azt gondolni, hogy ez alkalmanként nem lehet hosszabb.

Általában két alapvetően különböző lánclezárás lehetséges.[163] A terminálási reakció elsőrendű a láncvivőkre nézve, amikor a viszonylag nagy koncentrációban jelenlévő gyökfogókkal reagálnak, míg a rekombinálódási lépés másodrendű kinetikát eredményez.

A pillanatnyi reakciósebesség (v_d) a sötét periódus időtartamának függvényében első, illetve másodrendű terminálás esetén a következőképpen adható meg:

$$v_d^{1st} = v_0 e^{-k_{92}t} \tag{92}$$

$$v_d^{2nd} = \frac{v_0}{1 + k_{93}t} \tag{93}$$

Ezekben a képletekben a v_0 folyamatos megvilágítás melletti reakciósebesség, k_{92} egy pszeudoelsőrendű sebességi állandó, k_{93} egy pszeudomásodrendű sebességi állandóból és a megvilágítás végén rekombinálódó láncvivő *steady-state* koncentrációjából származik. Ez a koncentráció minden egyes reakcióban azonos mindaddig, amíg a reaktánsok koncentrációja, illetve a fényintenzitás azonos.

A 92. és 93. egyenletekből kiszámíthatjuk az n értékét, ha a v_d-t a 0 és t_d közötti időtartományban integráljuk:

$$n^{1st} = \int_0^{t_d} v_d^{1st} dt = \frac{v_0}{k_{92}}(1 - e^{-k_{92}t_d}) \tag{94}$$

$$n^{2nd} = \int_0^{t_d} v_d^{2nd} dt = \frac{v_0}{k_{93}} \ln(1 + k_{93}t_d) \tag{95}$$

A 94. és 95. egyenletekből a Q értéke is kiszámítható:

$$Q^{1st} = \frac{1 - e^{-k_{92}t_d}}{k_{92}t_i + (1 - e^{-k_{92}t_d})} \tag{96}$$

$$Q^{2nd} = \frac{\ln(1 + k_{93}t_d)}{k_{93}t_i + \ln(1 + k_{93}t_d)} \tag{97}$$

A *43. ábrán* a Q értéke látható a t_i függvényében állandó t_d mellett. A 96. és a 97. egyenletekkel egyaránt jól illeszthetők a mért pontok, mivel a két egyenlet parametrikusan azonos, ha t_d állandó. A sikeres illesztés alátámasztja azt a feltevést, hogy a termikus reakció a sötét periódusban is folytatódik a viszonylag lassú termináló lépés miatt.

A *44. ábra* három kísérletsorozat eredményeit mutatja be a t_d változtatása mellett, miközben állandó t_i-t használtunk (t_i = 1 s, 2 s illetve 5 s volt). A folyamatos vonalak a 97. egyenlet (másodrendű), míg a szaggatott vonalak a 96. egyenlet (elsőrendű) legjobb illesztésének felelnek meg. A másodrendű illesztés minden esetben jobb az elsőrendűnél. Ez azt jelenti, hogy a termináló lépés másodrendű, jó egyezésben a korábbi következtetéssel, amire az alapján jutottunk, hogy a reakció 0,5-rendű az N_V-re nézve.

A *45. ábra* azt szemlélteti, hogyan függ az n értéke a t_d-től. Ebben az esetben is elfogadható illesztést kaptunk, és az is látható, hogy az n értéke t_i-től független, ahogy ezt a 95. egyenlet alapján vártuk. Az adatok numerikus analízise alapján az adott körülmények között k_{93} értéke 1,9 ± 0,3 s^{-1}-nek adódott.

Az előbbiekben alkalmazott mennyiségi vizsgálatok és a 90. – 97. egyenletek függetlenek a tanulmányozott kémiai rendszertől, ezért az általános eljárás és az egyenletek közvetlenül alkalmazhatók minden fotoiniciált láncreakcióra.

A kísérleti tapasztalataink alapján a következő kinetikai megfontolások tehetők. Az jól ismert, hogy a Ce(III) vizes közegben más fotokémiai reakciókban is részt vesz, miközben nagy reaktivitású köztitermékek képződnek.[164] Ezen formák mindegyike alkalmas lehet arra, hogy közvetlenül a szulfitionnal reagálva láncreakciókat indítsanak be. A következő kinetikai modellt javasoltuk a legegyszerűbb iniciálást figyelembevéve:

$$\mathrm{Ce(III)} + \mathrm{H^+} + h\nu = \mathrm{Ce(IV)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}$$

$$v_{98} = \alpha_{98} N_{\mathrm{V}} \qquad (98)$$

$$\mathrm{Ce(IV)} + \mathrm{H_2O{\cdot}SO_2} = \mathrm{SO_3^{-\cdot}} + \mathrm{Ce(III)} + 2\mathrm{H^+}$$

$$v_{99} = k_{99}[\mathrm{Ce(IV)}][\mathrm{H_2O{\cdot}SO_2}] \qquad (99)$$

$$\mathrm{SO_3^{-\cdot}} + \mathrm{O_2} = \mathrm{SO_5^{-\cdot}}$$

$$v_{8} = k_{8}[\mathrm{SO_3^{-\cdot}}][\mathrm{O_2}] \qquad (8)$$

$$\mathrm{SO_5^{-\cdot}} + \mathrm{H_2O{\cdot}SO_2} = \mathrm{SO_4^{-\cdot}} + \mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{H^+}$$

$$v_{71} = k_{71}[\mathrm{SO_5^{-\cdot}}][\mathrm{H_2O{\cdot}SO_2}] \qquad (71)$$

$$\mathrm{SO_4^{-\cdot}} + \mathrm{Ce(III)} + \mathrm{H^+} = \mathrm{Ce(IV)} + \mathrm{HSO_4^-}$$

$$v_{100} = k_{100}[\mathrm{SO_4^{-\cdot}}][\,\mathrm{Ce(III)}] \qquad (100)$$

$$\mathrm{SO_4^{-\cdot}} + \mathrm{SO_4^{-\cdot}} = \mathrm{S_2O_8^{2-}}$$

$$v_{74} = k_{74}[\mathrm{SO_4^{-\cdot}}]^2 \qquad (74)$$

Itt jegyezzük meg, hogy α_{98} lényegében a 98. reakció kvantumhatásfoka,[165] továbbá a k_8, k_{71}, k_{74}, k_{99}, k_{100} sebességi állandók a bimolekuláris lépések másodrendű sebességi állandói.

Vizes oldatban a Ce(III) fotokémiai gerjesztése során Ce(IV) és hidrogén képződik. Azonban a képződött Ce(IV) nem detektálható, mivel az oxidálja a vizet, miközben Ce(III)-má alakul. Ez a reakció spontán, még fény nélkül is lejátszódik, de a fény gyorsítja azt,[164] azaz reakciósor más reaktáns hiányában összeségében a víz fotokémiai bomlását eredményezi. Az irodalomból jól ismert, hogy a Ce(III) vizes oldatában ultraibolya fény hatására, noha nem nagymértékben, de végbemegy az előbbi folyamat.[166] A víz Ce(IV)-gyel való oxidációja más redukálószerek, mint pl. szulfition jelenlétében lejátszódó reakciókhoz képest nagy valószínűséggel elhanyagolható. Az irodalomból ismert korábbi eredményekkel jó egyezésben,[24] az általunk végzett *stopped-flow* kísérletek is igazolták, hogy a Ce(IV) igen gyorsan oxidálja a szulfitiont. A folyamatnak a tipikus időskálája 0,1 M H_2SO_4-ban 5 − 20 ms, de a pH növelésével tovább gyorsul és már a *stopped-flow* készülék holtidején belül lejátszódik. Azaz a Ce(IV) csak nagyon kicsi *steady-state* koncentrációban lehet jelen és a folyamatban a láncvivő szerepét tölti be. Megjegyezzük, hogy a Ce(IV)-nek más reaktánsokkal való párhuzamos reakciója nem valószínű ebben a rendszerben.

A Ce(IV) tipikus egyelektronos oxidálószer, ennek megfelelően a $H_2O{\cdot}SO_2$-dal reagálva Ce(III) és szulfitiongyök ($SO_3^{-\cdot}$) képződik, ami egy másik

láncvivő. A $SO_3^{\cdot-}$ reakciója $H_2O{\cdot}SO_2$-dal nem vezetne kémiai változáshoz, illetve a $SO_3^{\cdot-}$ és a Ce(III) közötti reakció épp a 99. egyenlet fordítottja lenne és termodinamikailag sem kedvezményezett. Azaz a $SO_3^{\cdot-}$ csak az O_2-nel reagálhat (8. egyenlet). Ez a reakció gyakran szerepel a szulfition autooxidációjának korábban javasolt részletes mechanizmusában.[7,8,13]

A 8. egyenlet terméke az igen reaktív peroxomonoszulfát-iongyök ($SO_5^{\cdot-}$), ami erélyes oxidálószer. A reakciója Ce(III)-mal két igen reaktív részecskét, Ce(IV)-et és peroxomonoszulfát-iont (SO_5^{2-}) eredményezhetne, és láncelágazáshoz vezetne. Ilyen hatást (láncelágazást) a kísérleti adatok nem támasztanak alá, ezért a Ce(III) $SO_5^{\cdot-}$-nal való oxidációját kizártuk a kinetikai modellből. Egy másik lehetséges lépés a $SO_5^{\cdot-}$ $H_2O{\cdot}SO_2$-dal való reakciója, amelyben szulfátion és szulfátiongyök ($SO_4^{\cdot-}$) képződik egy egyszerű oxigéntranszfer folyamatban. Ez az elemi lépés szintén szerepel a szulfition korábban tanulmányozott autooxidációjának mechanizmusában. A szulfátiongyök így a negyedik láncvivő, ami reagálhat $H_2O{\cdot}SO_2$-dal vagy Ce(III)-mal $SO_3^{\cdot-}$ vagy Ce(IV) képződése közben. Így a modellben mindkét reakciót figyelembe kellene venni. Azonban formálkinetikai mefontolások alapján, ha a $SO_4^{\cdot-}$ és a $H_2O{\cdot}SO_2$ közötti reakció is része lenne a láncnak, akkor az autooxidáció teljes sebessége jelentős szulfitionfüggést mutatna. Kísérletileg ilyen függést azonban nem tapasztaltunk, ezért csak a $SO_4^{\cdot-}$ Ce(III)-mal való reakciója szerepel a végső modellben. Meg kell jegyezni, hogy a $SO_4^{\cdot-}$-nak döntő szerepe van a modellben, mert egy másik $SO_4^{\cdot-}$-kel történő rekombinációja (74. egyenlet) a lánczáró lépés, hasonlóan a jodidion-katalizált rendszerhez.

Számításokkal igazoltuk, hogy a kinetikai modellben megadott nem fotokémiai reakciólépések termodinamikailag kedvezményezettek. Ehhez a *2.2. fejezetben* található standard elektródpotenciálokat használtuk.

A sebességi egyenletet a kinetikai modell alapján vezettük le a hosszú lánc közelítést használva.[158] Feltételezeztük, hogy az iniciáláskor a láncvivő keletkezésének sebessége azonos a láncvivők lánclezáró lépésben történő fogyásának sebességével:

$$\alpha_{98}N_V = 2\times k_{74}[SO_4^{\cdot-}]_{ss}^2 \qquad (101)$$

Ebben az egyenletben a $[SO_4^{\cdot-}]_{ss}$ a szulfátion-gyök *steady-state* koncentrációját jelöli, amit a következő módon fejezhetünk ki:

$$[SO_4^{-\cdot}]_{ss} = \sqrt{\frac{\alpha_{98} N_V}{2k_{74}}} \tag{102}$$

Egy láncreakcióban minden láncterjedési lépés sebessége azonos,[158] és ez a sebesség a láncreakció teljes sebességével is azonos:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = v_8 = v_{71} = v_{99} = v_{100} \tag{103}$$

A 100., 102. és 103. egyenletek felhasználásával a szulfátion-gyök *steady-state* koncentrációja kiesik az egyenletből, és a következő összefüggést kapjuk:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_{100}\sqrt{\frac{\alpha_{98}}{2k_{74}}}[Ce^{3+}]N_V^{\ 0,5} \tag{104}$$

Ez a képlet megfelel a kísérleti eredményekből kapott 89. egyenletnek, ahol a sebességi állandó:

$$k_{89} = k_{100} \times \alpha_{98}^{\ 0,5} \times (2k_{74})^{-0,5} \tag{105}$$

A terminálási lépés sebességi egyenletének megfelelően a szulfátiongyök koncentrációja a sötét periódusban lecsökken nullára másodrendű kinetikai összefüggéseknek megfelelően:

$$[SO_4^{-\cdot}] = \frac{[SO_4^{-\cdot}]_{ss}}{1 + 2k_{74}[SO_4^{-\cdot}]_{ss}t} \tag{106}$$

A 93. és 106. egyenleteket összevetve kapjuk:

$$k_{93} = 2k_{74}[SO_4^{-\cdot}]_{ss} \tag{107}$$

Összességében megállapíthatjuk, hogy a megadott kinetikai modell következetes magyarázattal szolgál a kísérleti tapasztalatok értelmezésére.

Meg kell jegyezni, hogy a k_8, k_{71}, k_{74}, k_{99}, k_{100} sebességi állandók közvetlenül a mérésekből nem határozhatók meg. Azonban a fontos sebességi állandók kézenfekvő kémiai megfontolások alapján megbecsülhetők.

A k_{74} másodrendű sebességi állandót már korábban megbecsülték és az *5.3 fejezet*ben már felhasználtuk:[159]

$$k_{74} = 4{,}4 \times 10^8\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}} \tag{84}$$

A 84. és 107. egyenletekből adódik, hogy

$$[SO_4^{\cdot-}]_{ss} = 2{,}2 \times 10^{-9}\ \mathrm{M} \tag{108}$$

A 101. és 107. egyenletekből α_{98} értéke a következő:

$$\alpha_{98} = 0{,}15 \tag{109}$$

Ez nem irreális kvatumhatásfok a 98. reakcióra nézve.[164]
Végül a 105. egyenletből kiszámítható, hogy

$$k_{100} = 2{,}3 \times 10^6\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}} \tag{110}$$

Az is ismert, hogy a szulfátiongyök vízzel reagál hidroxilgyök és hidrogénszulfát-ion képződése közben. Ennek a folyamatnak a sebességi állandója 440 s^{-1}.[167]

$$SO_4^{\cdot-} + H_2O = OH^{\cdot} + HSO_4^- \tag{111}$$

Ez a folyamat az általunk alkalmazott körülmények között elvileg felveszi a versenyt a 100. reakcióval, azonban az is jól ismert, hogy a kénsavas közeg a hidroxilgyök és hidrogénszulfát-ion reakciójának kedvez, miközben szulfátiongyök keletkezik.[168] Ez pontosan az ellenkezője a 111. folyamatnak. Mivel vizsgálataink során kénsavat használtunk, ezért a 111. egyensúly valószínűleg jelentősen el van tolódva balra, és így a hidroxilgyök képződése nem valószínű.

Az átlagos lánchossz (r) is kiszámítható.[158] A kísérletek során alkalmazott körülmények között, folyamatos megvilágítás mellett:

$$r = \frac{v_{100}}{v_{74}} = \frac{k_{100}[\mathrm{Ce(III)}]}{k_{74}[\mathrm{SO_4^{\cdot-}}]_{ss}} = 1{,}2 \times 10^3 \qquad (112)$$

Ez az eredmény is azt mutatja, hogy a hosszú lánc közelítés használata indokolt a rendszerben.[158]

A Ce(III) fotokémiájának korábbi vizsgálatai alapján lehetséges, hogy a távozó elektron az oldott oxigénnel reagál a víz helyett, miközben elsődleges fotokémiai folyamatban szuperoxidion képződik.[164]

$$\mathrm{Ce(III)} + \mathrm{O_2} + h\nu = \mathrm{Ce(IV)} + \mathrm{O_2^{\cdot-}}$$
$$v_{113} = \alpha_{113} N_{\mathrm{V}} \qquad (113)$$

Azaz az iniciálás végbemehet a 98. egyenlettől eltérő módon, akár több párhuzamos lépéseken keresztül is. Azt várjuk, hogy a szuperoxidion egy gyors lépésben oxidálja a szulfitiont, hasonlóan, mint a jodidion-katalizált folyamatban:

$$\mathrm{O_2^{\cdot-}} + \mathrm{H_2O{\cdot}SO_2} = \mathrm{SO_4^{\cdot-}} + \mathrm{H_2O} \qquad (68)$$

Az iniciáló lépés megváltoztatásának hatása az, hogy egy fotonnak két láncot kellene elindítani és nem egyet. Határesetben a 101. egyenlet bal oldalára egy kettes szorzótényezőt kellene írni, de a levezetés változatlan marad. A tényleges iniciáló lépés valószínűleg a 98. és 113. reakciók lineáris kombinációja. Meg kell jegyezni azonban, hogy az iniciálást nem tulajdoníthatjuk kizárólag a 113. reakciónak, mert ekkor a Ce(III) oldatokban kisérletileg igazolt fotokémiai vízbontás tényét[166] nem lehetne kvalitatívan sem értelmezni.

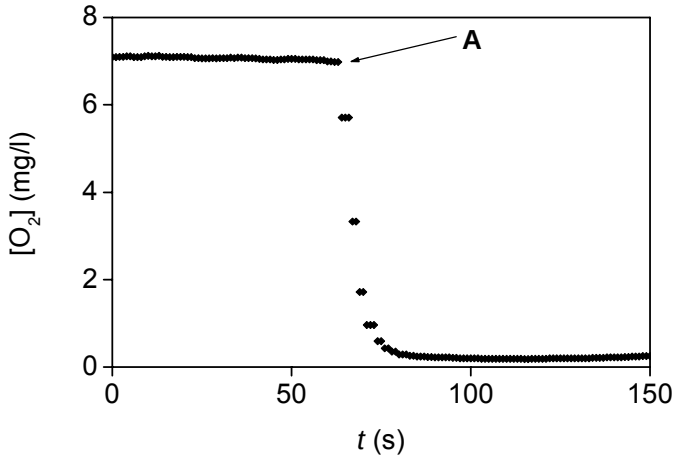
Mint azt korábban már írtuk, a $\mathrm{SO_5^{\cdot-}}$ és Ce(III) reakcióját nem vettük figyelembe a végső kinetikai modellben azért, mert ekkor elágazás lenne a láncban, a kísérleti adatok viszont egyértelműen azt mutatták, hogy ez egy elágazás nélküli láncreakció. Tulajdonképpen ez annyit jelent, hogy az igen kis koncentrációban jelenlévő $\mathrm{SO_5^{\cdot-}}$ inkább a szulfitionnal reagál, mint a Ce(III)-ionnal. Első megközelítésben ez igen valószínűtlennek tűnik, mivel az jól ismert, hogy a Fe(II) és Mn(II)-ionokkal meglehetősen gyorsan reagál a $\mathrm{SO_5^{\cdot-}}$ (a másodrendű sebességi állandók értéke 10^8 $\mathrm{M^{-1}s^{-1}}$ körüli).[8,167] Nem állnak rendelkezésünkre megfelelő kinetikai adatok ahhoz, hogy közvetlenül összehasonlítsuk a Ce(III) oxidációjának sebességét más fémionokéval. Ugyanakkor a Ce(III) oxidációjánál a

termodinamikai hajtóerő jóval kisebb, mint a Fe(III) és Mn(II) oxidációjánál. Ez a különbség azt eredményezheti, hogy a reakció sokkal lassabb a Ce(III)-mal, ha az oxidáció egy külső szférás elektrontranszfer folyamatban megy végbe. A Fe(II) és a Mn(II) oxidációjakor is a tényleges reakcióút tartalmazhat oxigéntranszfer lépést is, mert a vas és a mangán különböző magasabb oxidációs állapotban oxo formában is előfordulhatnak. Ezzel ellentétben Ce(III)-nál egy ilyen reakcióút nem képzelhető el.

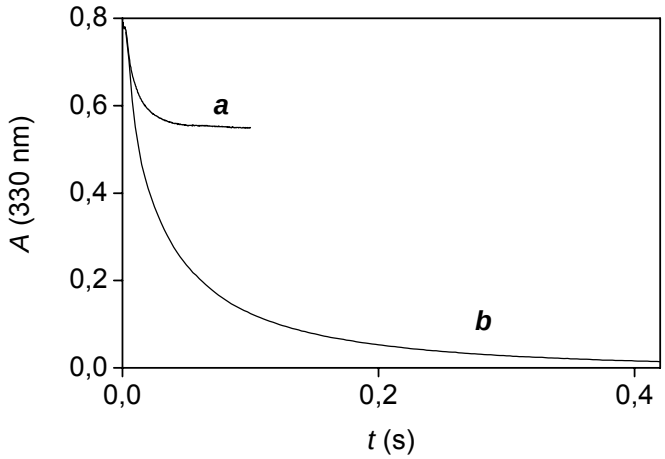
Meg kell még válaszolnunk azt a kérdést, hogy a korábbi rendszerekkel ellentétben cérium(III) jelenlétében miért nincs a szulfition elnyelésének szerepe. A szulfitionnal a 34. – 36. reakcióknak cérium(III) jelenlétében is végbe kell mennie. Ám ezen folyamat kvantumhasznosítási tényezője igen csekély a cérium(III) által indukált láncreakcióéhoz viszonyítva, így hozzájárulása a szulfition fogyási sebességéhez detektálhatatlanul kicsiny. Külön kísérletekben igazoltuk, hogy a szulfition közvetlen fotoindukált autooxdációjának feltételezett köztiterméke, a peroxomonoszulfát-ion nem reagál sötétben a cérium(III)ionnal. Megvilágítás hatására ugyan kimutatható volt ezen folyamatban cérium(IV)ion keletkezése, de ez egyértelműen a gerjesztett cérium(III)ion és a peroxomonoszulfát-ion közötti reakcióval értelmezhető, amelynek nem lehet jelentősége a szulfition fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációjában, mert mindkét részecske *steady-state* köztitermék, vagyis koncentrációjuk rendkívül kicsi.

Az előzőekben javasolt mechanizmusból számos kísérletileg igazolható következtetés vonható le. Néhányat közülük mi is ellenőriztünk e munka során.

Az egyik következtetés az, hogy a szulfition Ce(IV)-ionnal történő oxidációja során abban az esetben, ha van jelen oldott oxigén, akkor annak is el kell fogyni. Más szóval, valamilyen összefüggésnek kell lennie a két oxidációs folyamat között. Ezt kísérletileg három különböző módszerrel is alátámasztottuk. Az egyik kísérletet az oxigénmérő elektróddal végeztük, amelyben levegővel telített savas szulfitionoldathoz Ce(IV)-et adtunk (*46. ábra*). Az oxigén nagyon gyorsan elfogyott a rendszerből, a *46. ábra* néhány másodperces időskálája valójában az oxigénmérő elektród válaszidejét tükrözi.



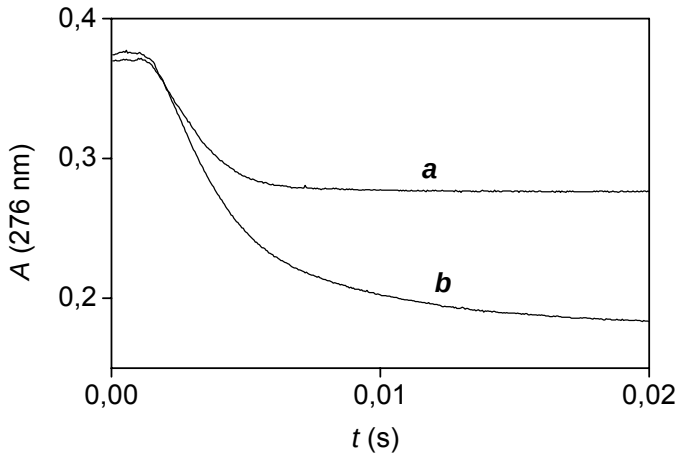
46. ábra Az oldott oxigén koncentrációjának változása a szulfition a és a Ce(IV) reakciója során. ***A***: cérium(IV) hozzáadása [Ce(IV)] = 0,10 mM; [S(IV)] = 1,00 mM (az ***A*** pont után); $[H_2SO_4]$ = 0,50 M; T = 25,0 °C.



47. ábra Szulfition és Ce(IV) reakciója során 330 nm-en felvett *stopped-flow* kinetikai görbék oxigént tartalmazó, illetve nem tartalmazó oldatban. [Ce(IV)] = 0,20 mM; [S(IV)] = 0,20 mM; $[O_2]$ = 0,20 mM (***a***), 0 (***b***); $[H_2SO_4]$ = 0,10 M; úthossz 1,000 cm; T = 10,0 °C; λ = 330 nm.

Egy másik kísérletet *stopped-flow* készülékkel végeztünk és a szulfition − Ce(IV) reakció során 330 nm-en mért abszorbancia-csökkenést követtük. (*47. ábra*) Ha oxigén is volt az oldatban, akkor kevesebb Ce(IV) fogyott, mint az oxigénmentesített oldatban. Ez arra utal, hogy az oldatban lévő szulfition többségét az oxigén oxidálta és nem a Ce(IV).

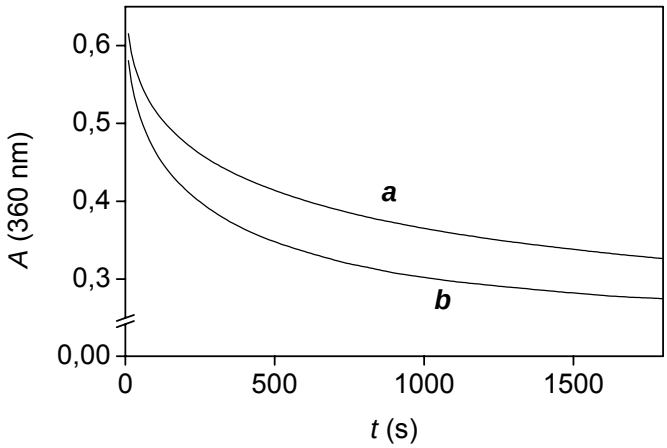
A harmadik vizsgálat is egy *stopped-flow*−kísérlet volt. Ebben az esetben kis szulfition-felesleg mellett 276 nm-en követtük az abszorbancia-változást. (*48. ábra*) Azt tapasztaltuk, hogy oxigén jelenlétében több szulfition fogyott, mint anélkül. Mindezek a megfigyelések jó egyezésben vannak a javasolt modell következtetéseivel. Továbbá ezek a kísérletek azt is bizonyítják, hogy a Ce(IV)-szulfition reakción alapuló analitikai eljárások során az oxigén szerepe nem hanyagolható el. [23-25]



48. ábra Szulfition és Ce(IV) reakciója során 276 nm-en felvett *stopped-flow* kinetikai görbék oxigént tartalmazó, illetve nem tartalmazó oldatban. [Ce(IV)] = 0,10 mM; [S(IV)] = 1,00 mM; $[O_2]$ = 0 (***a***), 1,0 mM (***b***); $[H_2SO_4]$ = 0,50 M; úthossz 1,000 cm; T = 10,0 °C; λ = 276 nm. A görbék kezdeti, 2 ms-ig tartó szakasza az áramlás leállítása előtti abszorbanciát mutatja.

A javasolt modellből az is következik, hogy a Ce(III)-ion nem csak a lánc fotokémiai iniciálásában játszik szerepet, hanem a lánc fenntartásában is. A szulfition katalitikus autooxidációjára vonatkozó több korábbi tanulmány láncmechanizmusra tett javaslatot, melyben szulfitiongyök képződik.[3,5,22] A mi kinetikai modellünk arra utal, hogy a Ce(III)-ionnak „társkatalizátor” vagy

szinergikus hatása van ebben a rendszerben, mert növeli a lánc hatékonyságát. Ezt a feltételezett hatást kísérletileg is kimutattuk a már részletesen tanulmányozott vas(III) − szulfition − oxigén rendszerben, melynek általános jellegzetessége, hogy a reakció elején vas(III)-szulfito komplexek képződnek, amelyek bomlása függ az oxigénfogyás sebességétől.[8,9,169] A Ce(III) nélkül, illetve jelenlétében felvett kinetikai görbék a *49. ábrán* láthatók. Ezeket a kísérleteket egy kétsugaras spektrofotométerrel végeztük. A mintákat egy 360 nm hullámhosszúságú fénynyalábbal világítottuk meg, amelyet a Ce(III) nem nyel el. Ezen a hullámhosszon a vas(III)-szulfito komplexek a fényelnyelő részecskék. Jól látható, hogy a Ce(III)-ion jelenlétében gyorsul a vas-szulfito komplexek bomlása és így a szulfition autooxidációjának sebessége is nő. Ez jó egyezésben van a mechanizmus alapján elvártakkal.



49. ábra Szulfition − vas(III) − oxigén rendszerben kétsugaras spektrofotométerben mért kinetikai görbék Ce(III) jelenlétében és anélkül. [Fe(III)] = 2,0 mM; [S(IV)] = 2,0 mM; [Ce(III)] = 0 (***a***), 0,20 mM (***b***); [H_2SO_4] = 0,010 M; [O_2] = 0,20 mM; úthossz 1,000 cm; T = 25,0 °C; λ = 360 nm

6. Összefoglalás

Munkánk során a szulfition fotokémiai reakcióit vizsgáltuk savas közegben (pH < 2) katalizátor nélkül, valamint vas(II)-, jodid- és cérium(III)ion jelenlétében.

A kinetikai vizsgálatok nagy részét diódasoros spektrofotométerrel végeztük, ahol azonos fényforrást használtunk a fotokémiai reakció hajtására és követésére, azaz a gerjesztés és a megfelelő spektrális változások detektálása egyidejűleg történt. Így egy új módszert alkalmaztunk fotokémiai reakciók vizsgálatára.

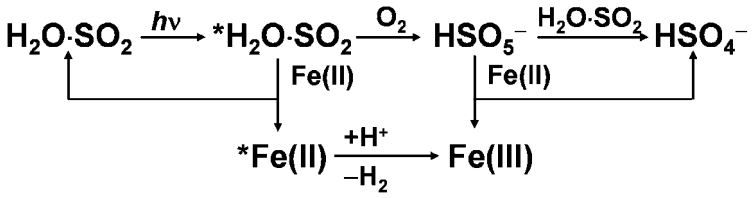
Megállapítottuk, hogy megfelelő fény hatására katalizátor nélkül is lejátszódik savas közegben a szulfition autooxidációja. Vas(II)-, jodid- és cérium(III)ion jelenlétében is csak fény hatására tapasztaltunk kémiai változást.

A cérium(III)-at tartalmazó rendszer kivételével a reakciótermékeket kapilláris elektroforézis módszerrel vizsgáltuk kénvegyületekre. Detektálható mennyiségben csak szulfátiont sikerült kimutatnunk. A cérium(III) – szulfition – oxigén rendszerben más sztöchiometriai vizsgálataink alapján igazoltuk, hogy a végtermék szintén a szulfátion. Bár a vizsgált rendszerekben a szulfition autooxidációja igen eltérő mechanizmussal játszódik le, a bruttó folyamat mindenesetben a következő egyenletnek megfelelően megy végbe:

$$2H_2O{\cdot}SO_2 + O_2 = 2HSO_4^- + 2H^+ \qquad (33)$$

Megállapítottuk, hogy a nem-katalizált folyamatban és vas(II) jelenlétében is a $H_2O{\cdot}SO_2$ az aktív fényelnyelő részecske. A reakció sebessége nem függ az oldott oxigén koncentrációjától és előbbi esetben a pH-tól sem a vizsgált tartományban. Vas(II) jelenlétében a pH növelésével a termikus reakció irányába tolódik el a folyamat. Kísérleti tapasztalataink alapján megállapítottuk, hogy a $H_2O{\cdot}SO_2$ fotoiniciált autooxidációja katalizátor nélkül és vas(II)ion jelenlétében sem láncreakció. Ezt támasztja alá a kicsi kvantumhasznosítási tényező, az elsőrendű fényintenzitás-függés, az, hogy a sötét periódusban nem játszódik le detektálható reakció és az is, hogy a reakciótermékben nincs jelen sem ditionátion, sem peroxodiszulfát-ion. Mechanizmusjavaslatot tettünk, melynek a lépéseit az *50.*

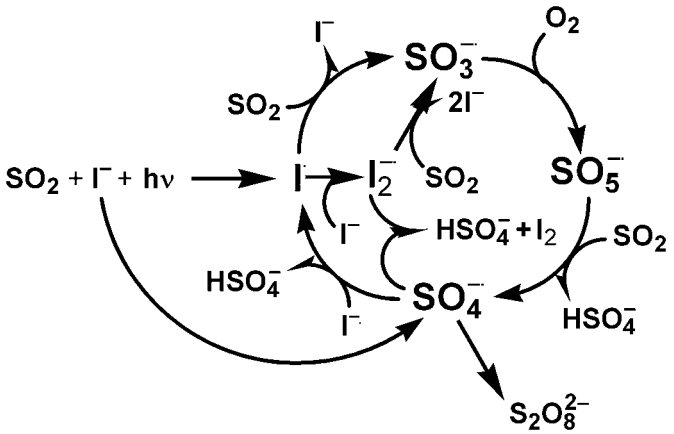
ábra foglalja össze, beleértve a vas(II)ion nélkül és annak jelenlétében végbemenő reakciólépéseket is.



50. ábra A szulfition fotoiniciált autooxidációja vas(II) jelenlétében és anélkül savas közegben.

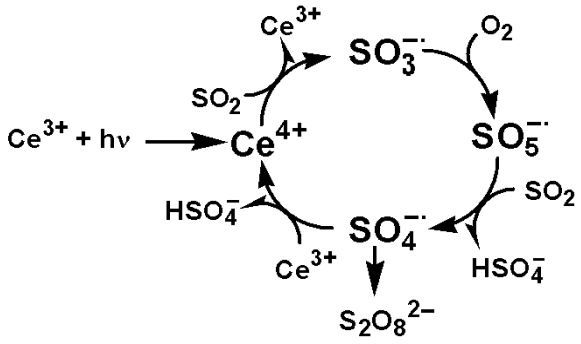
Megállapítottuk, hogy a jodidion – szulfition – oxigén és a Ce(III) – szulfition – oxigén rendszerben is igen hatékony láncreakció játszódik le. Ez egyértelműen következik az egyes kísérletekben eltérő, nagy kvantumhasznosítási tényezőkből, az 0,5-rendű fényintenzitás-függésből és abból, hogy a sötét periódusban is játszódik le reakció.

Kísérleti tapasztalataink és számításaink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a jodidion – szulfition – oxigén rendszerben a $H_2O{\cdot}SO_2$ és a jodidion egyaránt aktív fényelnyelő részecske. Részletes kinetikai modellt javasoltunk, melynek helyességét matematikai számításokkal és illesztésekkel igazoltuk. Az *51. ábra* foglalja össze a reakciólépéseket:



51. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja savas közegben.

Megállapítottuk, hogy a Ce(III)-ion – szulfition – oxigén rendszerben, a többi vizsgált rendszerrel ellentétben, a $H_2O{\cdot}SO_2$ nem aktív fényelnyelő részecske, hanem a Ce(III)-ion fotokémiai oxidációja az iniciáló lépés. A kísérleti tapasztalatok alapján felírtuk a reakció sebességi egyenletét, melyet a javasolt kinetikai modell alapján végzett számításaink is alátámasztottak. A reakciómechanizmus vázlatát az *52. ábra* mutatja be:



52. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációja savas közegben.

Összességében elmondhatjuk, hogy a leírt rendszerek számos különleges sajátságot mutatnak, és lehetővé tették számunkra, hogy egyértelmű következtetéseket vonjunk le a mechanizmusokra vonatkozóan. Először is nem történik sem komplexképződés, sem közvetlen redoxireakció a vizsgált katalizátorok és a szulfition között, következésképpen nem kell ilyen folyamatok hatásával számolnunk. Másrészt a szulfition koncentrációváltozása közvetlenül követhető UV-látható spektroszkópiával. Ezen kívül az autooxidáció nulladrendű az oldott oxigénre nézve, így nem okoz az sem problémát, hogy nem tudjuk az oxigén koncentrációját pontosan szabályozni. Továbbá, mivel a reakciók fotoiniciáltak, ezért az indításukat és a megszüntetésüket a megvilágítás ki- és bekapcsolásával szabályozhatjuk.

Azt is elmondhatjuk, hogy a leírt eredmények a szulfition autooxidációjára vonatkozóan számos részletet tisztáznak, és elengedhetetlenek lehetnek a kapcsolódó analitikai vizsgálatok részletes kémiai hátterének felkutatásában. A bemutatott szinergikus hatások lehetőséget kínálnak arra, hogy a Ce(III)-iont a kénvegyületek ipari oxidációs folyamataiban katalizátorként alkalmazzák. Ezen kívül a kísérleti módszer és a matematikai levezetések más fotoiniciált láncreakciók esetében is alkalmazhatók.

7. Summary

This thesis summarizes detailed studies on the photoinduced autooxidation of aqueous, acidic sulfur (IV) solutions in the absence and presence of iron(II), iodide and cerium(III) ions by a newly introduced technique using a diode array spectrophotometer, in wich the same light source is used to drive and detect the reaction.

Autoxidation of aqueous sulfur(IV) has been studied for several decades primarily because it is the major source of acid rain formation.[2-8,10,13,170] The process is also important in industrial desulfurisation processes,[7,10-13] metallurgical technologies[14,15] and food chemistry.[16-19] Hydroxylation, epoxidation and oxidative cleavage of DNA is also possible based on the sulfur(IV) – oxygen system.[20-22] Metal ions, including iron, manganese and nickel complexes, have proved to be active catalysts of this reaction, and many of the catalytic systems have been studied in detail since Bäckström's initial investigations in the 1930s.[57-61] Mechanisms proposed for metal ion catalysis often involve the formation of metal sulfito complexes and the $SO_3^{-\cdot}$ radical.[8,9,97,103] Opinions of different investigators have diverged on the importance of the 'uncatalytic' pathway of sulfur(IV) autoxidation.[7] In some studies, this reaction is claimed to be detected, [49-72] whereas others argued that the seemingly uncatalytic pathway may be due to very low and uncontrolled levels of contaminants which have catalytic activity.[93] Whatever the true nature of this 'uncatalytic' pathway is, it is clearly vanishingly slow in acidic solutions but may be more important at higher pH.[94]

Efforts to study possible photochemical aspects of sulfur(IV) chemistry have also been reported in the literature.[65,136-140] These studies have mostly been carried out in the gas phase.[136-139] Solution phase studies thus far focused on the sulfite[65] and hydrogensulfite[140] ions, SO_3^{2-} and HSO_3^-, which cannot be responsible for photoreactions in acidic solutions. Although textbooks often mention photochemical processes as a possible way of the autoxidation of sulfur(IV) in the atmosphere, experimental evidence does not seem to support this because none of the aqueous or gas phase forms of sulfur(IV) have significant absorptions above

300 nm.[9,65,140] However, possible photochemical reactions can still be interesting because they may offer important insight into the different pathways of the autoxidation of sulfur(IV), which is not easily obtained with other methods.

Our observations confirm that the illumination of the samples with sufficiently high intensity light is essential in the uncatalyzed autoxidation of sulfur(IV) and in the presence of Fe(II), iodide and Ce(III) ions under acidic conditions, and that the photoreaction can be driven even by the light source of a commercial spectrophotometer.

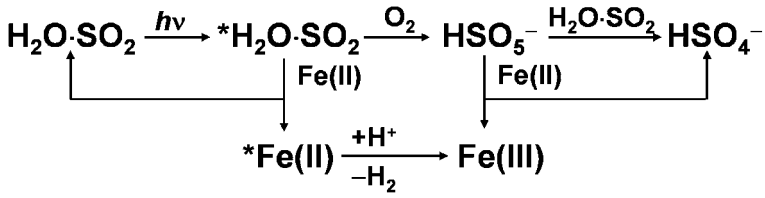
Quantitative kinetic measurements on the photochemical reaction were performed on the *HP-8543* diode-array instrument using the method and general operating procedures described in an earlier publication.[145] When the photoinitiation is carried out in the diode array spectrophotometer, the spectrum of the solution can be recorded simultaneously. The light source of the instrument can be calibrated by ferrioxalate actinometry.[146] Semi-quantitative experiments were also carried out with a dissolved oxygen sensing electrode.

The spent reaction mixtures in the absence and presence of Fe(II) and iodide ion were analyzed for SO_4^{2-}, $S_2O_6^{2-}$ and $S_2O_8^{2-}$ by capillary electrophoresis[144] but only the formation of sulfate ion could be confirmed. In the presence of Ce(III) further stoichiometric studies were also carried out. In summary, the reaction was confirmed to be the autoxidation of sulfur(IV), which can be represented by Eq. 1 under the circumstances used in our studies:

$$2H_2O \cdot SO_2 + O_2 = 2HSO_4^- + 2H^+ \qquad (1)$$

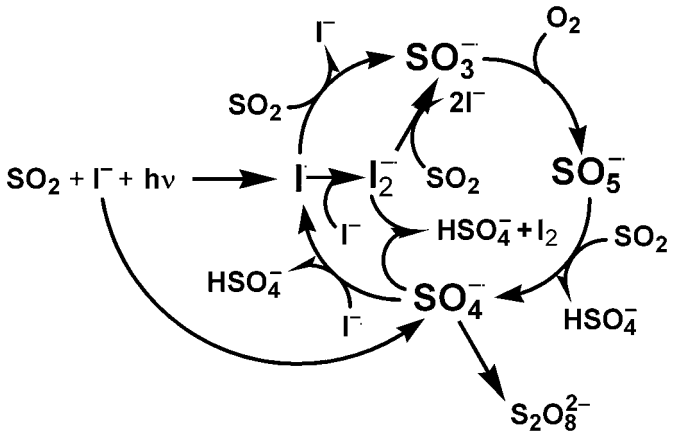
The uncatalytic photochemical autoxidation of sulfur(IV) is not a chain reaction. This is clear from the low quantum yield, the first-order dependence on light intensity, the lack of detectable reaction progress in the dark periods, the absence of radical recombination byproducts (dithionate and peroxodisulfate ions) in the product mixture. In the mechanism, excited hydrated sulfur dioxide, $*H_2O \cdot SO_2$, first reacts with O_2 to form peroxomonosulfate ion, HSO_5^- which rapidly oxidizes another $H_2O \cdot SO_2$ to give hydrogensulfate ion as a final product. In the presence of iron(II), the formation of iron(III) was detected, which can be interpreted through the simultaneous contribution of two additional pathways: some of the HSO_5^- formed oxidizes iron(II) instead of sulfur(IV), and $*H_2O \cdot SO_2$

also reacts directly with iron(II) to yield iron(III) (*Scheme 1*). This mechanism provides a sufficient quantitative interpretation of all experimental observations.



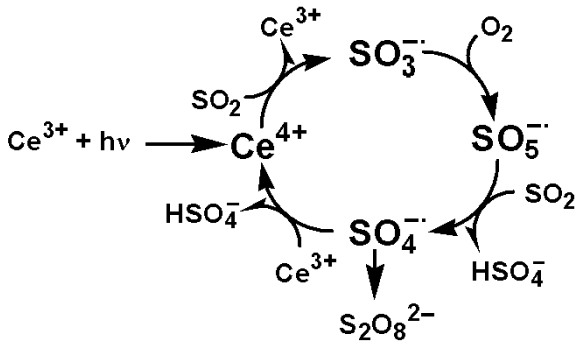
Scheme 1 Mechanism of the photoinitiated autoxidation of aqueous, acidic sulfur(IV) in the absence and presence of the iron(II).

In the presence of iodide ion, light absorption of both iodide and sulfite ion contributes to initiating a highly efficient radical chain reaction, the overall rate of which depends on the reactant and catalyst concentrations, the pH, and the light intensity in a complex manner. To interpret all the experimental findings, an elaborate scheme is proposed, in which the chain carriers are sulfite ion radical ($SO_3^{\cdot-}$), sulfate ion radical ($SO_4^{\cdot-}$), peroxomonosulfate ion radical ($SO_5^{\cdot-}$), iodine atom ($I^{\cdot}$), and the iodine molecule radical ($I_2^{\cdot-}$) (*Scheme 2*). There are two termination steps, both of which are second-order with respect to chain carriers. Model calculations and non-linear fitting have been used to show that the proposed scheme gives an excellent quantitative interpretation of experimental results.



Scheme 2 Mechanism of the photoinitiated and iodide ion catalyzed autoxidation of aqueous, acidic sulfur(IV).

In the photoinitiated and cerium(III) catalyzed autooxidation of sulfur(IV), cerium(III) is identified as the photoactive absorbing species, and the production of cerium(IV) initiates a radical chain reaction. To interpret all the experimental findings, a simple scheme is proposed, in which the additional chain carriers are sulfite ion radical ($SO_3^{-\cdot}$), sulfate ion radical ($SO_4^{-\cdot}$), and peroxomonosulfate ion radical ($SO_5^{-\cdot}$) (*Scheme 3*). The overall rate of oxidation is proportional to the square root of the light intensity per unit volume, which is readily interpreted by the second-order termination reaction of the proposed scheme. It is also shown that the reaction proceeds for an extended period of time in the dark following illumination, and a quantitative analysis is presented for this phase as well. The postulated model predicts that cerium(III) should have a co-catalytic or synergistic effect on the autoxidation of sulfite ion in the presence of other catalysts. This prediction was confirmed in the iron(III) – sulfite ion – oxygen system. The experimental method and the mathematical treatment used might be applicable to a wide range of photoinduced chain reactions.



Scheme 3 Mechanism of the photoinitiated and cerium(III) catalyzed autoxidation of aqueous, acidic sulfur(IV).

In conclusion, these systems offer several unique advantages, making possible to draw unambiguous conclusions regarding the mechanism of the autoxidation of sulfite ion. First of all, complex formation or direct redox reactions do not occur between catalysts and sulfite ion, consequently there is no interference from such processes. Second, the concentration change of sulfite ion can be followed directly by UV-vis spectroscopy. Third, the autoxidation is zeroth-order with respect to dissolved oxygen, circumventing the problem of less accurate

control over its concentration. Fourth, due to the photoinitiated nature of the reaction it can be started and ceased by turning illumination on and off, respectively.

The results presented here clarify important aspects of the autoxidation of sulfite ion and may be crucial in exploring the detailed chemical background of the related analytical procedures. The synergistic effects demonstrated here offer the possibility of using Ce(III) as a co-catalyst in industrial oxidations of sulfur species.

It is also shown that the photochemical method using a diode-array spectrophotometer for simultaneous excitation and detection can be used to gain insight into somewhat complicated inorganic reaction mechanisms. Furthermore, the mathematical treatment used in this work for the particular example of the autoxidation of sulfite ion are also applicable to a much wider range of photoinitiated chain reactions.

8. Irodalomjegyzék

(1) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1984.

(2) Graedel, T. E.; Crutzen, P. J. *Sientific American* **1989**, *September*, 58.

(3) Schwartz, S. E. *Science* **1989**, *243*, 753.

(4) Lynch, J. A.; Rose, J. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2627.

(5) Bowersox, V. C.; Grimm, J. W. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 940.

(6) http://kation.elte.hu/tantov97/7/savaseso.htm. (elérve: 2006. 02. 13.)

(7) Brandt, C.; van Eldik, R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 119. és referenciái

(8) Brandt, C.; Fábián, I.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 687.

(9) Lente, G.; Fábián, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 778.

(10) Csordás, V.; Fábián, I. *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 395. és referenciái

(11) Coichev, N.; van Eldik, R. *J. Chem. Educ.* **1994**, *76*, 930.

(12) Moya, H. D.; Neves, E. A.; Coichev, N. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 930.

(13) Pezza, H. R.; Lopes, C. F. F.; Suárez-Iha, M. E. V.; Coichev, N. *Quim. Nova* **1999**, *22*, 529. és referenciái

(14) Tiwari, B. L.; Kolbe, J.; Hayden Jr., H. W. *Metall. Trans. B* **1979**, *10*, 607.

(15) Cho, E. H. *Metall. Trans. B* **1986**, *17*, 745.

(16) Wedziha, B. L.; Lamikanra, O. *Food Chem.* **1987**, *23*, 193.

(17) Papageorge, L. M.; McFeeters, R. F.; Fleming, H. P. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1460.

(18) McFeeters, R. F.; Barrangou, L. M.; Barish, A. O.; Morrison, S. S. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 4554.

(19) Paterson, L. A.; Hill, S. E.; Mitchell, J. R.; Blanshard, J. M. V. *Food Chem.* **1997**, *60*, 143.

(20) Muller, J. G.; Hickerson, R. P.; Perez, R. J.; Burrows, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1501.

(21) Lepentsiotis, V.; Domagala, J.; Grgić, I.; van Eldik, R.; Muller, J. G.; Burrows, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3500.

(22) Wietzerbin, K.; Muller, J. G.; Jameton, R. A.; Pratviel, G.; Bernadou, J.; Meunier, B.; Burrows, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4123.

(23) Takeuchi, K.; Ibusuki, T. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *174*, 359.

(24) Koukli, I. I.; Sarantonis, E. G.; Calokerinos, A. C. *Anal. Lett.* **1990**, *23*, 1167.

(25) Aly, F. A.; Alarfaj, N. A.; Alwarthan, A. A. *Talanta* **2001**, *52*, 715.

(26) Frydman, M.; Nilsson, G.; Rengemo, T.; Sillén, L. G. *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 878.

(27) Schaefer, K.; Niggemann, H.; Köhler, W. *Z.Elektrochem.* **1915**, *21*, 181.

(28) Simon, A.; Waldmann, K. *Z. Anorg. Allg.Chem.* **1955**, *281*, 113.

(29) Golding, R. M. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3711.

(30) Guthrie, J. P. *Can. J. Chem.* **1979**, *457*, 454.

(31) Horner, D. A.; Connick, R. E. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2414.

(32) Connick, R. E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1884.

(33) Lindqvist, I.; Mörtsell, M. *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 406.

(34) Baggio, S. *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 517.

(35) Chen, I. C.; Wang, Y. *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 1780.

(36) Carter, K. L.; Siddiquee, T. A.; Murphy, K. L.; Bennett, D. W. *Acta Cryst.* **2004**, *B60*, 155.

(37) Ball, D. L.; Edwards, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1125.

(38) Stanbury, D. M. *Advances in Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 69.

(39) Das, T. N.; Huie, R. E.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 3581.

(40) Bratsch, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*.

(41) Middleton, P.; Kiang, C. S.; Mohnen, V. A. *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 463.

(42) Warneck, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 585.

(43) Weathers, K. C.; Likens, G. E.; Bormann, F. H.; Bicknell, F. H.; Bormann, B. T.; Daube, B. C., Jr.; Eaton, J. S.; Galloway, J. N.; Keene, W. C.; Kimball, K. D.; McDowell, W. H.; Siccama, T. G.; Smiley, D.; Tarrant, R. A. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1018.

(44) Vong, R. J.; Sigmon, J. T.; Mueller, S. F. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1014.

(45) Vong, R. J. *Atmos. Environ.* **1990**, *21*, 1353.

(46) Saxena, P.; Seigneur, C. *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 807.

(47) Cocks, A. T.; McElroy, W. J. "The role of transition metal ions in atmospheric droplet chemistry," Central Electricity Research Laboratories: Leatherland, England, 1986.

(48) Brock, J. R.; Durham, J. L.; Butterworth Publishers: Boston, 1984.

(49) Bigelow, S. L. *Z. Phys. Chem.* **1898**, *28*, 493.

(50) Winkelmann, D. *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 891.

(51) Hegg, D. A.; Hobbs, P. V. *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 241.

(52) Larson, T. V.; Horike, N. R.; Harrison, H. *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 1597.

(53) Gladkii, A. V. J. *J. Appl. Chem. USSR* **1984**, *57*, 1964.

(54) Prasad, D. S. N.; Rani, A.; Madnawat, P. V. S.; Bahrgava, R.; Gupta, K. S. *J. Mol. Catal.* **1991**, *69*, 393.

(55) Wilkinson, P. M.; Doldersum, B.; Cramers, P. H.; van Dierendonck, L. L. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 933.

(56) Penkett, S. A.; Jones, B. M. R.; Brice, K. A.; Eggleton, A. E. J. *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 123.

(57) Bäckström, H. L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1460.

(58) Bäckström, H. L. J. *Trans. Farad. Soc.* **1928**, *24*, 601.

(59) Alyea, H. N.; Bäckström, H. L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 90.

(60) Bäckström, H. L. J. *Z. Phys. Chem.* **1934**, *25B*, 122.

(61) Bäckström, H. L. J. *Medd. Kgl. Vetenkapsakad. Nobelinst.* **1927**, 6.

(62) Halperin, J.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 380.

(63) Dogliotti, L.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2511.

(64) Dogliotti, L.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1800.

(65) Hayon, E.; Treinin, A.; Wilf, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 47.

(66) Devuyst, E. A. P.; Ettel, V. A.; Mosoiiu, M. A. *CHEMTECH* **1979**, *9*, 426.

(67) Connick, R. E.; Zhang, Y.-X.; Lee, S.; Adamic, R.; Chieng, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4543.

(68) Chang, S.-G.; Littlejohn, D.; Hu, K.-Y. *Science* **1987**, *237*, 756.

(69) Littlejohn, D.; Hu, K.-Y.; Chang, S.-G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1344.

(70) Connick, R. E.; Lee, S.; Adamic, R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 565.

(71) Huie, R. E.; Neta, P. *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 1743.

(72) Clarke, A. G.; Radojevic, M. *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 617.

(73) Penkett, S. A. *Nature Physical Science* **1972**, *240*, 105.

(74) Fung, C. S.; Misra, P. K.; Bloxam, R.; Wong, S. *Atmos. Environ.* **1991**, *25A*, 411.

(75) Hoigné, J.; Bader, H.; Haag, W. R.; Staehelin, J. *Water Res.* **1985**, *19*, 993.

(76) Hoffmann, M. R.; Edwards, J. O. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2096.

(77) Martin, L. R.; Damschen, D. E. *Atmos. Environ.* **1981**, *15*, 1615.

(78) Hoffmann, M. R.; McArdle, J. V. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5425.

(79) Drexler, C.; Elias, H.; Fecher, B.; Wannowius, K. J. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 605.

(80) Deister, U.; Warneck, P. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2191.

(81) Betterton, E. A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5962.

(82) Elias, H.; Götz, U.; Wannowius, K. J. *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 439.

(83) Nash, T. *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 1149.

(84) Rosenberg, H. S.; Grotta, H. M. *Environ. Sci. Technol.* **1980**, *14*, 470.

(85) Lee, Y.-N.; Schwartz, S. E. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 840.

(86) Huie, R. E.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1193.

(87) Clifton, C. L.; Altstein, N.; Huie, R. E. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 586.

(88) Littlejohn, D.; Wang, Y.; Chang, S. G. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2162.

(89) Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*, 1985.

(90) Huie, R. E.; Clifton, C. L.; Alstein, N. *Radiat. Phy. Chem.* **1989**, *33*, 361.

(91) Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1005.

(92) Yermakov, A. N.; Zhitomirsky, B. M.; Poskrebyshev, G. A.; Sozurakov, D. M. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1800.

(93) Huss, A., Jr.; K., L. P.; Eckert, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6252.

(94) Lente, G.; Fábián, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4019.

(95) Karraker, D. G. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 871.

(96) Barrie, L.; Georgii, H.-W. *Atmos. Environ.* **1976**, *10*, 743.

(97) Anast, J. M.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2319.

(98) Linn, D. E., Jr.; Dragan, M. J.; Miller, D. E. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4356.

(99) Coichev, N.; van Eldik, R. *Inorg, Chim. Acta* **1991**, *185*, 69.

(100) Coichev, N.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2375.

(101) Mukhopadhyay, S.; Banerjee, R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4527.

(102) Ziajka, J.; Beer, F.; Warneck, P. *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 2549.

(103) Berglund, J.; Fronaeus, S.; Elding, L. I. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4527.

(104) Bassett, H.; Parker, W. A. *J. Chem. Soc.* **1951**, 1540.

(105) Matteson, M. J.; Stöber, W.; Luther, H. *Ind. eng. Chem. Fundam.* **1969**, *8*, 677.

(106) Freiberg, J. *Atmos. Environ.* **1975**, *9*, 661.

(107) Conklin, M. H.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 891.

(108) Conklin, M. H.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 899.

(109) Jacob, D. J.; Gottlieb, E. W.; Prther, M. J. *J. Geophys. Res.* **1989**, *94, (D10)*, 12975.

(110) Linn, D. E., Jr.; Rumage, S. D.; Grutsch, J. L., Jr. *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25*, 489.

(111) Fuller, E. C.; Crist, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1644.

(112) Langford, C. H.; Carey, J. H. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2430.

(113) Lim, P. K.; Huss, A., Jr.; Eckert, C. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4233.

(114) Hobson, D. B.; Richardson, P. J.; Robinson, P. J.; Hewitt, E. A.; Smith, I. *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* **1986**, *82*, 869.

(115) Warneck, P.; Ziajka, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 59.

(116) Brandt, C.; van Eldik, R. *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 4247.

(117) Bal Reddy, K.; Coichev, N.; van Eldik, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *7*, 481.

(118) Bal Reddy, K.; van Eldik, R. *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 661.

(119) Davison, W.; Seed, G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1983**, *47*, 67.

(120) Millero, F. J.; Sotolongo, S.; Izagguire, M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 793.

(121) Coichev, N.; Bal Reddy, K.; van Eldik, R. *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2295.

(122) Zhang, W.; Singh, P.; Muir, D. *Hydrometallurgy* **2000**, *55*, 299.

(123) Graedel, T. E.; Weschler, C. J. *Rev. Geophys. Space Phys.* **1981**, *19*, 505.

(124) Weschler, C. J.; Mandich, M. L.; Graedel, T. E. *J. Geophys. Res.* **1986**, *91 (D4)*, 5189.

(125) Martin, L. R.; Hill, M. W.; Tai, A. F.; Good, T. W. *J. Geophys. Res.* **1991**, *96 (D2)*, 3085.

(126) Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M.; Levec, J. *Atmos. Environ.* **1991**, *25A*, 1591.

(127) Zhang, J.-Z.; Millero, F. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 677.

(128) Sazonov, V. A.; Popovskii, V. V.; Boreskov, G. K. *Kinetika i Kataliz* **1968**, *9*, 312.

(129) Prasad, D. S. N.; Rani, A.; Gupta, K. S. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1361.

(130) Bhargava, R.; Prasad, D. S. N.; Rani, A.; Jain, U.; Gupta, K. S. *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 238.

(131) Brodzinsky, R.; Chang, S. G.; Markowitz, S. S.; Novakov, T. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3354.

(132) Harrison, R. M.; Pio, C. A. *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 1261.

(133) Berresheim, H.; Jaeschke, W. *J. Atmos. Chem.* **1986**, *4*, 311.

(134) Rani, A.; Prasad, D. S. N.; Madnawat, P. V. S.; Gupta, K. S. *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 667.

(135) Madnawat, P. V. S.; Rani, A.; Sharma, M.; Prasad, D. S. N.; Gupta, K. S. *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 1985.

(136) Avouris, P.; Demuth, J. E.; Schmeisser, D.; Colson, S. D. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1062.

(137) Hansen, H.; Andersen, U.; Dreizler, H.; Grabow, J. U.; Mäder, H.; Temps, F. **1998**, *289*, 311.

(138) Cosofret, B. R.; Dylewski, S. M.; Houston, P. L. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10240.

(139) Knappenberger, K. L., Jr.; Castleman, A. W., Jr. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9.

(140) Fischer, M.; Warneck, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1511.

(141) Rowland, G. A.; van Eldik, R.; Phillips, L. F. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *153*, 1.

(142) Gordon, G.; Tewari, P. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 200.

(143) Covington, A. K.; Bates, R. G.; Durst, R. A. *Pure and Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1467.

(144) Jandik, P.; Jones, R. *J. Chromatogr.* **1991**, *546*, 431.

(145) Lente, G.; Espenson, J. H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *163*, 249.

(146) Hatchard, C. G.; A., P. C. *Proc. Royal Soc. A* **1956**, *235*, 518.

(147) Bunce, N. J. *CRC Handbook of Organic Photochemistry*Boca Raton, Florida; Vol. 1.

(148) Rigg, T.; Weiss, J. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1194.

(149) Jortner, J.; Stein, G. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1258.

(150) Jortner, J.; Stein, G. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1264.

(151) Vincze, L.; Kraut, B.; Horváth, A.; Papp, S. *Acta Chim. Hung.* **1983**, *112*, 183.

(152) http://mathworld.wolfram.com/Moore-PenroseMatrixInverse.html. (elérve: 2006. 02. 13.)

(153) Lente, G.; Fábián, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 778.

(154) Gilbert, B. C.; Stell, J. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1281.

(155) Abel, E. *Monat. Chem.* **1958**, *89*, 313.

(156) Jortner, J.; Ottolenghi, H.; Stein, G. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2042.

(157) Jortner, J.; Ottolenghi, H.; Stein, G. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 247.

(158) Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2. ed.New York, 1995.

(159) Huie, R. E.; Clifton, C. L. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 163.

(160) Alfassi, Z. B.; Huie, R. E.; Marguet, S.; Natarjan, E.; Neta, P. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 181.

(161) Hobson, D. B.; Richardson, P. J.; Robinson, P. J.; Hewitt, E. A.; Smith, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1818.

(162) Maccà, C. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *512*, 183.

(163) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physical Chemistry*Oxford, 2002.

(164) Shilov, V. P.; Yusov, A. B. *High Ener. Chem.* **1999**, *33*, 242.

(165) Verhoeven, J. W. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223.

(166) Heidt, L. J.; McMillan, A. F. *Science* **1953**, *117*, 75.

(167) Bao, Z. C.; Barker, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9780.

(168) Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 1027.

(169) Lente, G. PhD Thesis, University of Debrecen, 2001.

9. Tudományos közlemények / Publications

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények / Publications connected to this dissertation:

1. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Highly Efficient Photoinitiation in the Cerium(III)-Catalyzed Aqueous Autoxidation of Sulfur(IV). An Example of Comprehensive Evaluation of Photoinduced Chain Reactions
   Journal of the American Chemical Society, **2005,** *127*, 4785-4793.

2. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Kinetics of the Light-Driven Aqueous Autoxidation of Sulfur(IV) in the Absence and Presence of Iron(II)
   Dalton Transactions, **2006**, 955-960.

3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Kinetics and Mechanism of the Photoinitiated Autoxidation of Sulfur(IV) in the Presence of Iodide Ion
   Inorg. Chem., közlésre beküldve

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek / Lectures and posters connected to this dissertation:

1. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (*előadás*)
   Szulfition fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációja
   Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2004. április 29-30., Balatonalmádi

2. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (*előadás*)
Szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja
Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2004. október 28-29., Gyöngyöstarján

3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián *(poszter)*
Photoinitiated aqueous autoxidation of sulfur(IV): comparison of cerium(III) and iodide catalysis
34th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting, January 5-7, 2005, Liverpool, UK.

4. Gábor Lente, Ildikó Kerezsi, István Fábián *(poszter)*
Photoinitiated aqueous autoxidation of sulfite ion: comparison of cerium(III) and iodide catalysis
Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, February 13-18, 2005, Ventura, CA, USA

5. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
Fotokémiai reakciók a vas(II)-szulfition oxigén rendszerben
Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2005. április 29-30., Balatonalmádi

6. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
A fény hatása a kén-dioxid katalitikus autooxidációjára
Ph.D hallgatók Országos Konferenciája („Tavaszi szél"), 2005. május 5-8., Debrecen

7. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (*poszter*)
Photoinitiated catalytical aqueous autoxidation of sulfur(IV)
29th International Conference on Solution Chemistry, August 20-25, 2005, Portoroz, Slovenia.

8. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (*előadás*)
Sulfur(IV) autoxidation enlightened
35th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting, January 4-7, 2005, Krakow, Poland

Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemény / Publication not connected to this dissertation:

1. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Complex Formation Reaction of the Iron(III) Hydroxo Dimer with Periodate Ion
   Dalton Transactions, **2004**, 342-346.

Az értekezés témájához nem kapcsolódó előadások és poszter/ Lectures and posters not connected to this dissertation:

1. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
   A vas(III) hidroxodimer reakciója perjodátionnal
   37. Komplexkémiai Kollokvium, 2002. május 29-31. Mátraháza

2. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
   A vas(III) hidroxodimer reakciója perjodátionnal
   Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2002. október 24-25., Gyöngyöstarján

3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (*poszter*)
   Reaction of the iron(III) hydroxo dimer with periodate ion
   Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, January 8-10, 2004, Athens, Greece.

FOTOKÉMIAI JELENSÉGEK A SZULFITION REDOXIREAKCIÓIBAN

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományában

Írta: **Kerezsi Ildikó**

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

Témavezető: **Dr. Fábián István**

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Bányai István	……..
tagok:	Dr. Nagypál István	……..
	Dr. Posta József	……..

A doktori szigorlat időpontja: 2005. november 8.

Az értekezés bírálói:

Dr. ……..	……..
Dr. ……..	……..

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr. ……..	……..
tagok:	Dr. ……..	……..
	Dr. ……..	……..
	Dr. ……..	……..
	Dr. ……..	……..

Az értekezés védésének időpontja: 2006. ……....