



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

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

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Tóth Zsuzsanna

Témavezető: Dr. Fábián István

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2003.

1. Bevezetés és célkitűzések

Kémiai tulajdonságaiknak – redoxi sajátságaiknak, nagy reakciókézségüknek – köszönhetően a halogén- és oxihalogén-vegyületek jelentős szerepet játszanak számos területen, például az ipari és légkörkémiaili folyamatokban (víztisztítás; ózonréteg károsodása), illetve az egzotikus kinetikai viselkedést mutató rendszerekben. Ezen vegyületek reakciói gyakran összetettek, bonyolult mechanizmus szerint, reaktív köztitermékeken keresztül játszódhatnak le.

A szenny- és ivóvízkezelési eljárások fontos lépése a fertőtlenítés. Fertőtlenítőszerként különböző vegyszereket használnak, például szabad klórt (hipoklórossav és hipoklorit), klóramint, klórdioxidot és ózont. Valamennyi alkalmazásának vannak előnyei és hátrányai a költség, a hatékonyság, a stabilitás, az alkalmazás egyszerűsége, a képződő melléktermékek természete tekintetében. Az esetenként káros melléktermékek, például a halogénezett szénhidrogének vagy a bromátion mennyiségének szabályozásához ismernünk kell a különböző klór- és brómrészecskéket együttesen tartalmazó oldatokban lejátszódó folyamatokat.

A halogének és oxihalogének reakcióinak nagy jelentőségük van a légköri kémiában is. A különféle teljesen halogénezett szénhidrogének, a klór-fluor-szénhidrogének (CFC), vagy más néven freonok – például az aeroszolos spray-k hajtóanyagaként, hűtőfolyadékként, oldószerként és műanyaghabosítóként használt CF_2Cl_2 és CF_3Cl – a légkörbe jutva az ózon bomlási ciklusában részt vevő klór- és bróm-gyököket termelnek. A légköri kémia sokat kutatott terület, de a sztratoszférában, az ózon bomlási ciklusában lejátszódó folyamatok mechanizmusa pontosan nem ismert, az további vizsgálatokat igényel. Az ózoncsökkenés okai és esetleges klimatikus, biológiai hatásai századunk elejének egyik legmeghatározóbb környezeti kérdéseivé váltak.

Az oxihalogének elengedhetetlen összetevői a kémiai oszcillátoroknak. Az első felfedezett és azóta is talán a legtöbbet vizsgált oszcillációs reakció a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció, melynek egyik fő komponense a bromátion. Az első tervezett oszcillátorok a klorit-alapú oszcillátorok voltak. Ezek közül a legegyszerűbb a klorit – jodidion rendszer, amit egyszerűsége miatt modellrendszerként használnak a nemlineáris jelenségek tanulmányozásában. A klorit a nemlineáris kémiai viselkedés egyik leggyakoribb forrása, akár oxidáló-, akár redukálószerként van jelen, szokatlan kinetikai viselkedést eredményez. Az oszcillátorok viselkedésének modellezéséhez többlépéses mechanizmusokat állítottak fel, azonban számos elemi lépés, például a klorit reakciói bróm-részecskékkal, tisztázatlanok.

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

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

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A bróm törzsoldatokat Br_2 -nak $\sim 0.1 \text{ M HClO}_4$ oldatba történő desztillálásával állítottuk elő, tárolásukra és adagolásukra egy speciális bűrettát, az ún. "zsugorodó palack"-ot használtunk. Ebben az oldat párolgás nélkül, napi $\sim 1\%$ -os koncentráció-változással eltartható, illetve egy léptetőmotor segítségével, kalibrálás után, lehetővé teszi pontos térfogatok bemérését $\pm 0.5 \%$ -os hibával.

A tiszta, azaz egyéb bróm vegyületektől mentes hipobrómossav-oldatot ekvivalens mennyiségű lúgos bróm-oldat és ezüst-perklorát reakciójával állítottuk elő. Az oldat stabilitását vizsgálva néhány óra alatt nem változott a HOBr koncentrációja, egy nap múlva azonban jelentős koncentráció-csökkenést tapasztaltunk. Ezért a HOBr törzsoldatokat minden mérés előtt frissen készítettük.

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

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 üvegelektódot és *Metrohm 6.0420.100* kombinált Pt-elektódot csatlakoztattunk.

A spektrofotometriás vizsgálatokhoz *HP-8453* diódasoros, *Unicam Helios Alpha/UV1* és *Shimadzu UV-3101* spektrofotométereket használtunk. A gyorskinetikai méréseket *Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális *stopped-flow* készülékkel, *Applied Photophysics* villanófény-fotolízis készülékkel (Nd:YAG lézer), illetve a *HP-8453* spektrofotométerhez kapcsolt *Applied Photophysics RX-2000* gyorskeverővel végeztük $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.

A kísérleti kinetikai görbék 400-800 adatpárt tartalmaztak, ezt egy simító (*spline*) algoritmus segítségével ~ 100 - 150 pontra csökkentettük, és a további számításokat az így kapott görbékkel végeztük. A számítások során a kinetikai modellt egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer (ODE) írta le. Valamennyi reakciólépést eleminek tekintettünk. Az ODE-t a *ZITA 4.0* programcsomag segítségével, a GEAR algoritmus alkalmazásával integráltuk. Először egyszerre több reakciókörülményre kiszámoltuk valamennyi részecske koncentráció – idő profilját, majd ezek alapján, a moláris abszorbanciák figyelembe vételével az abszorbancia – idő görbéket. Az így kapott számolt görbéket az ugyanazon kísérleti körülményhez tartozó mért görbékkel összevetve kaphattuk meg a modellt jellemző relatív standard deviációt.

3. Eredmények

Munkánk során a $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciórendszer kinetikai sajátosságait tanulmányoztuk. A vizsgált reakcióban a klór(III)-mat oxidáló részecskék a Br_2 ; a brómos oxidáció terméke, a Br_2^- ; a bróm hidrolízise során képződő HOBr ; illetve a dibróm-gyökanion disszociációjából származó Br -gyök. Egy ilyen összetett rendszerben az egyes lépések közötti kinetikai csatolás, illetve a kísérleti korlátok miatt a sok állandó együttes illesztése bizonytalan. Ezért célszerű az egyes elemi lépések sebességi állandóinak független kísérletes meghatározása.

1. A brómot bromátióból *in situ* állítva elő és nagy bromidion-fölösleget alkalmazva meghatároztuk a tribromidion képződési állandóját, $K = 19.3 \pm 1.2 \text{ M}^{-1}$.
2. A bróm hidrolízis állandóját spektrofotometriásan határoztuk meg. A brómot NaBr és HOBr oldatok elegyítésével állítottuk elő. A különböző összetételű reakcióelegyek spektrumait értékelve a kapott hidrolízis állandó $(7.17 \pm 0.04) \times 10^{-9} \text{ M}^2$.
3. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakcióra végzett kísérletek során megállapítottuk, hogy a folyamat két, kinetikailag jól elkülöníthető részre bontható. Az első szakaszban gyors abszorbancia változást tapasztalunk a bróm fogyásának és a klór-dioxid képződésének megfelelően. Hosszabb reakcióidőknél az abszorbancia lineáris növekedése figyelhető meg, feltehetően a $\text{Br}^- - \text{ClO}_2^-$ reakcióban történő $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ és ClO_2 képződés és a kloritron ezen folyamattal kinetikailag csatolt savkatalizált bomlása miatt. Így egyértelmű végsztöchiometria a teljes folyamatra nem adható meg, azonban a reakció első fázisában a spektrális változások megfelelnek a következő egyenletben megadott sztöchiometriának: $\text{Br}_2 + 2\text{ClO}_2^- = 2\text{Br}^- + 2\text{ClO}_2$.
4. A kezdeti sebességek módszerét alkalmazva meghatároztuk a reaktánsok rendűségét, az brómra és kloritronra nézve egyaránt 1. Ez alapján a reakció kezdeti szakaszára felírható a megfelelő sebességi egyenlet.
5. Vizsgálva a reakció sebességének pH-függését, megállapítottuk, hogy a vizsgált folyamatban a klór(III)-nak csak a kloritron formája reaktív, s hogy savas pH-tartományban, bromidion jelenlétében a kezdeti sebesség csupán a kloritron protonálódási egyensúlyának eltolódása miatt változik.
6. A bromidion, illetve bromidion jelenlétében a klór-dioxid a reakció inhibitorai.
7. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakcióegyének a reaktánsok spektrumaival korrigált spektrumai összhangban vannak a klór-dioxid képződésével, illetve számításaink szerint a kinetikai görbék nullától eltérő kezdeti abszorbanciája a kiindulási elegyben jelen lévő elnyelő részecskék figyelembe vételével értelmezhető. Kísérleti adataink tehát nem támasztják alá új elnyelő részecske képződését, azonban nem zárják ki a BrClO_2 közttermék kis koncentrációban történő képződésének lehetőségét, és a rendszerben betöltött fontos kinetikai szerepét sem.
8. A $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakció első lépésében dibróm-gyökanion és klór-dioxid képződik. A folyamat termodinamikailag nem kedvezményezett. A vissza irányú $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakciót villanófény-fotólí-

zissel vizsgáltuk. A gyököt tribromidionnak 355 nm-en végzett aktiválásával állítottuk elő, s a reakciót, amely kinetikailag csatolt a dibrom-gyökanion rekombinációjával, 360 nm-en, spektrofotometriásan követtük. A $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakcióra pszeudo-elsőrendű feltételeket alkalmaztunk, a dibrom-gyökanion rekombinációja pedig másodrendű folyamat, így a kinetikai görbéket egy kevert első- és másodrendű egyenlettel illesztettük. A $\text{Br}_2^- - \text{ClO}_2$ reakcióra kapott sebességi állandó $(3.56 \pm 0.06) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

9. Vizsgáltuk a $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakciót. Klorition-fölösleget alkalmazva a kapott kinetikai görbék két jól elkülöníthető szakaszra bonthatók. Az első a hipobrómossav és a klór(III) közötti gyors reakcióhoz rendelhető, míg a lassúbb szakaszban a bróm – klorition, s a klorition ehhez kinetikailag csatolt savkatalizált bomlása során képződik klór-dioxid. A hipobrómossav-fölösleg esetén mért kinetikai görbék nem utalnak két elkülönülő szakasz jelenlétére.
10. A $\text{HOBr} - \text{Cl(III)}$ reakció összetett kinetikai sajátságai miatt a kezdeti sebességek módszerét alkalmaztuk a rendűségek meghatározására. A reakció rendje hipobrómossavra nézve 1, míg kloritionra nézve 1 és 2 között van.
11. Irodalmi és kísérleti adataink alapján feltételezzük a BrClO_2 közttermék képződését. Arra *steady-state* koncentrációt feltételezve felírtunk egy sebességi egyenletet. Ezen egyenletet átalakítva és az így kapott egyenletekkel illesztve az állandó pH-n, illetve a konstans reagens-koncentrációk esetén mért pontokat, az illeszkedések jósága alátámasztja a feltételezett sebességi egyenlet helyességét.
12. A kezdeti sebességek módszerének alkalmazásával nem tudjuk meghatározni az egyes lépések sebességi állandóit. Erre a célra felállítottunk egy kinetikai modellt, amely a vizsgált reakció lépései mellett tartalmazza a bróm hidrolízisét, a tribromidion képződési és a klorition protonálódási egyensúlyát. A modellel végzett számításaink alátámasztják azt a feltételezésünket, miszerint az általunk alkalmazott savas körülmények között a BrClO_2 közvetlenül képződik a $\text{HOBr} - \text{HClO}_2$ reakcióban egy halogén-halogén és egy hidrogén-kötés által stabilizált komplexen keresztül, majd a BrClO_2 egy irreverzibilis lépésben reagál kloritionnal.
13. A $\text{Br}_2/\text{HOBr} - \text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ reakciórendszerre felállítottunk egy 10 elemi lépésből álló modellt, melybe beillesztettük a meghatározó szerepű redoxilépések függetlenül meghatározott állandóit. Azon lépések sebességi állandóit, melyeket függetlenül nem tudtunk vizsgálni, a különböző körülmények között mért kinetikai görbék modellel történő illesztésével határoztuk meg.
14. A modell értelmezi a reakciósebesség bromidion- és klór-dioxid-koncentrációtól való függését. Bromidion távollétében a klorition a brómgyökkel és a hipobrómossavval reagál. A bromidion koncentrációját növelve azonban a Br_2^- képződése felgyorsul, a bróm hidrolitikus egyensúlya pedig eltolódik a bróm képződés irányába. Így a brómgyök és a HOBr *steady-state* koncentrációja csökken, ezáltal azok kloritionnal való gyors reakcióinak a teljes folyamathoz való hozzájárulása is csökken, nagy bromidion koncentrációknál pedig elhanyagolhatóvá válik. A modell a klór-dioxid inhibíciós hatását azzal értelmezi, hogy a dibrom-gyökanionnal való reakciója miatt visszaszorítja

a $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$ reakció termodinamikailag egyébként is kedvezményezetlen első lépését. A bromid-ion szerepe pedig a klór-dioxid inhibíciós hatásában az, hogy az inhibíciós lépés kinetikai súlyát növeli azáltal, hogy visszaszorítja az egyéb reakcióutakat.

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

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

^a Az első-, másod- és harmadrendű sebességi állandók mértékegységei s^{-1} , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $\text{M}^{-2}\text{s}^{-2}$.

4. Az eredmények várható gyakorlati alkalmazása

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

5. Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények:

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

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és posztterek:

1. Tóth Zs., Fábián I.
Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel: $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$
XXXIII. Komplexkémiai Kollokvium, 1998, Paks
(előadás)
2. Zs. Tóth, I. Fábián
Mechanistic Aspects of the Bromine - Chlorite Ion Reaction in Aqueous Solution
Fast Reactions in Solutions Discussion Group, 1998, Bielefeld, Németország
(előadás)
3. Zs. Tóth, I. Fábián
The Oxidation of Chlorite Ion by Bromine and Hypobromous Acid. The Early Phase.
Inorganic Mechanism Discussion Group Meeting'98, 1999, Cambridge, UK
(előadás)
4. Tóth Zs., Fábián I.
Reaktív köztitermékek egyszerû szervesetlen vegyületek redoxireakcióiban
XXXIV. Komplexkémiai Kollokvium, 1999, Tata
(előadás)
5. Tóth Zs. (témavezető: Dr. István Fábián)
Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel: $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$
Országos Tudományos Diákköri Konferencia, 1999, Veszprém
(előadás)

6. Zs. Tóth, I. Fábián, A. Bakac

Oxidation Kinetics of Dibromine Radical Anion by Chlorine Dioxide

Inorganic Reaction Mechanisms: Insights into Chemical Challenges, 2002, Kloster Banz, Németország

(poszter)

7. Zs. Tóth, I. Fábián, A. Bakac

Közttermékek reakciói a bróm – klorit ion reakciórendszerben

Kinetikai Munkabizottsági Ülés, 2002, Balatonalmádi

(előadás)