

A SALÉTRÓMSAV GŐZFÁZISU FOTOLIZISÉNEK KINETIKÁJA

FÖRGETEG SÁNDOR
doktori értekezése

Készült
A József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai
Kémiai Intézetében

Szeged

1967



Diss. | B 150



E L Ő S Z Ó

A salétromsav gázfázisu fotolízisének kinetikáját ezideig részletesen nem vizsgálták, bár ennek az anyagnak fény hatására bekövetkező bomlása régóta ismeretes. A sav fotokémiájának kiterjedtebb vizsgálatára valószínűleg annak termikus instabilitása miatt nem került ezideig sor.

A sav termikus bomlása 300°C alatt a reakcióedény felületén lejátszódó heterogén reakció. A reakció aktiválási energiája alacsony és a reakciósebesség szobahőmérsékleten is viszonylag nagy. Ezzel magyarázható az, hogy a fotolízis egyetlen ismert kinetikai vizsgálatát "flash"technikával végezték. A heterogén termikus bomlást azonban a víz és a nitrogén-dioxid inhibiálja. Ezt a hatást kihasználva kerestünk olyan kísérleti körülményeket, amelyek között a termikus reakció zavaró hatásától mentesen tudtuk a fotolízist tanulmányozni.

A salétromsav fotolízisének várható reaktív primer terméke az OH-gyök. Husain és Norrish a sav flash-fotolízisének vizsgálata során felvetették, hogy a reakció alkalmas gyökforrás lehet OH-gyökök reakcióinak vizsgálatában. Kinetikai méréseinkkel elsősorban a tiszta sav fotolízisének mechanizmusát és az OH-gyöknek abban játszott szerepét kívántuk tisztázni. Ez a célkitűzés megkövetelte azt is, hogy a nitrogén-dioxid befolyásolásának módját és mértékét tanulmányozzuk.

Célkitűzésünknek megfelelően vizsgálataink két fő csoportra oszlanak. Egyrészt tanulmányoztuk a salétromsav fotolízisét kis, 1% alatti konverzióknál. Ilyen konverzióknál várható volt, hogy a reakciótermékek befolyása jelentős mértékben nem érvényesül. Másrészt az NO_2 befolyásának megismerése céljából, NO_2 előzetes hozzáadásával, 0,02 - 1,5 kezdeti $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ koncentrációviszonyok mellett végeztünk sebességméréseket.

Néhány kísérletben egyéb adalékanyagok befolyását is tanulmányoztuk. Ezek az adalékanyagok részben a fotolízis termékei (viz, oxigén), részben pedig inert gáz és szénhidrogének voltak.

T A R T A L O M J E G Y Z É K

I. fejezet. Irodalmi áttekintés	oldal
A. A salétromsav fotolizise	1
B. A salétromsav termikus bomlása	2
1. A reakcióedény felületének szerepe a salétromsav termikus bomlásában.	4
2. A salétromsav pirolizisének mechanizmusa	5
C. A nitrogén-dioxid fotolizise	8
1. A hullámhossz szerepe a nitrogén-dioxid fotolizisában	8
2. A nitrogén-dioxid fotolizisének mechanizmusa rövid hullámhosszaknál	10
II. fejezet. Metodikai rész	
A. A készülék általános leírása	13
B. Az üvegkészülék felépítése	13
C. A fotolizáló vonal	16
1. Az optikai rendszer	16
2. A fotolizáló fény hullámhossza	18
3. A fényforrás	19
4. A fotolizáló fény szűrése, spektrális eloszlása, intenzitása	21
5. A salétromsav és nitrogén-dioxid fényelnyelése, a fényelnyelés és koncentráció kapcsolata	23
6. A beeső és elnyelt fényintenzitás mérése	26

	oldal
Intenzitásmérés kémiai aktinométerrel	26
Intenzitásmérés termooszloppal	28
Reflexiós veszteségek	28
D. Az analizáló vonal	31
1. Reakciókövetés a fényabszorpció mérésével	31
2. Az analizáló fény hullámhossza	32
3. Az analizáló vonal felépítése	33
4. Fényforrás és fényszűrés	34
5. A fotosokszorozó cső	34
A fotosokszorozó cső üzemeltetése; optimális működési viszonyok	34
A fotosokszorozó csővel végzett mérést befolyásoló tényezők	37
Koncentrációmérés fotosokszorozó cső segítségével; a mérőkör kapcsolása	38
E. Végtermékanalízis	44
1. Mintavétel	44
2. Nitritanalízis	45
3. Nitrátanalízis	45
F. Az anyagok előállítása és tisztítása	46
1. Vizmentes salétromsav előállítása	46
2. A nitrogén-dioxid előállítása	47
3. Propán-bután keverék	47
4. Nitrogén és oxigén	47
III. fejezet. Kísérleti eredmények	
A. A "tisztá" salétromsav fotolízise	50

	oldal
1. A reakció kísérleti körülményeinek megválasztása	50
2. A reakció lefutásának általános jellemzése	55
3. A reakciósebesség függése a fényintenzitástól	58
4. A kvantumhasznosítási tényező	59
5. A fotolizissebesség függése a sav kezdeti koncentrációjától	61
6. Semleges gáz hatása a reakció sebességére	62
7. A reakciótermékek befolyása	63
8. A "tisztá" salétromsav fotolizisének empirikus sebességi egyenlete	65
B. A salétromsav fotolizise nitrogéndioxid jelenlétében	67
1. A kísérleti körülmények megválasztása	67
2. A reakció lefolyásának általános jellemzése	69
3. A nitrogén-dioxid-adalékolt fotolizissebesség függése a fényintenzitástól	70
4. A kvantumhasznosítási tényező NO_2 jelenlétében	71
5. A fotolizissebesség függése a salétromsav és a nitrogéndioxid koncentrációjától	74

	oldal
A salétromsav koncentrációjának hatása	74
A nitrogén-dioxid-koncentráció hatása	75
A befolyásolási faktor	76
6. A salétromsav nitrogén-dioxid-adalékolt fotolízisének empirikus sebességi egyenlete	78
IV. fejezet. A kísérleti eredmények értékelése. A reakció mechanizmusa	
A. A "tisztá" salétromsav fotolízise	81
1. A reakció primer lépése	81
2. Szekunder reakciók	86
A H-atom reakciói	86
Az O-atom reakciói	89
Az OH-gyök reakciói	92
Az NO ₃ -gyök reakciói	92
Az NO ₂ további reakciói	93
3. A "tisztá" salétromsav fotolízisének mechanizmusa és sebességi egyenlete	94
B. A salétromsav fotolízise NO ₂ jelenlétében	100
1. Az NO ₂ -adalékolt fotolízis primer reakciói	101
2. Szekunder reakciók az NO ₂ -adalékolt salétromsav fotolízisében	102
A H-atom reakciói	102
Az O-atom reakciói	103
Az OH-gyök reakciói	105

Az NO_3 -gyök reakciói	105
A gerjesztett NO_3 -gyök, NO_3^* elbomlása	106
Az NO_2 egyéb reakciói	109
3. A nitrogén-dioxid-adalékolt fotolízis mechanizmusa és sebességi egyenlete	109
4. Az empirikus és az elméleti sebességi egyenlet összehasonlítása	113
C. A salétromsav-fotolízis általános mechanizmusa	120
1. A mechanizmus	120
2. Az általános sebességi egyenlet összevetése a kísérleti adatokkal	122
D. A reakció további vizsgálatának irányai	128
Összefoglalás	130
Irodalomjegyzék	135

I. fejezet

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A. A HNO_3 fotolizise

A salétromsav fotoliziséről, a legujabb időkig, csak néhány kvalitatív megállapítás volt ismert. Scheele, Gay-Lussac és mások megfigyelték, hogy a tömény salétromsav napfényen megsárgul, miközben oxigén fejlődik. Berthelot a fotolizis termékeit azonosnak találta a termikus bomlás termékeivel. A reakció első lépéseként HNO_2 keletkezését vette fel, amely - szerinte - a salétromsavval vizet és nitrogéndioxidot adva reagál tovább. Reynolds és Taylor megállapították, hogy üvegcsőbe zárt cseppfolyós salétromsav felett az O_2 nyomása a folyadék/gőz térfogatarány növelésével maximumgörbe szerint változott. Reynolds és Taylor tapasztalataik értelmezésére feltették, hogy a fotolizis termékek salétromsavvá rekombinálnának [1].

Bérces és Trotman-Dickenson mérései szerint a H_2O_2 és a HNO_3 fotolizisének primer termékei megegyező reaktivitást mutatnak szénhidrogénekkel szemben. Eredményeink szerint a salétromsav fotolizisének reaktív terméke, a hidrogén-peroxidéhoz hasonlóan, a hidroxilgyök [2].

A salétromsav villanó-fotolitikus vizsgálatáról Husain és Norrish számolnak be [3]. Ez a módszer lehetővé tette a bomlás rövid élettartamu köztitermékeinek kimutatását és azok koncentrációinak mérését. A megvilágított

elegy elnyelési spektruma alapján megállapították a HO és NO₃ gyökök jelenlétét. Az előbbiek, a szerzők megállapítása szerint, a sav primer disszociációjának termékei. Szénhidrogén jelenlétében a hidroxilgyök koncentrációja és élettartama csökkent, ezzel párhuzamosan változott az NO₃ koncentrációja is. 500 torr izo-bután jelenlétében már sem OH-, sem NO₃-gyököket nem tudtak kimutatni. Ez a jelenség arra engedett következtetni, hogy az NO₃-gyök az OH és a HNO₃ reakciójában keletkezik. A



a reakció sebességi állandója szobahőmérsékleten, 2-3 torr HNO₃ nyomásnál $1 \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. A vizsgálatok körülményei közt a keletkező NO₂ is fotolizálódik. Az így képződő O-atomok hatása miatt az OH reakcióit csak a flash lezajlása után tudták tanulmányozni.

B. A salétromsav termikus bomlása

A salétromsav fotolíziséről rendelkezésre álló kevés ismeret alapján is igen valószínű, hogy a fotolitikus bomlás fő primer lépése az OH-gyök lehasadása. A sav pirolízisének kezdő lépéseként is OH-gyök képződését veszik fel. Bizonyítottnak tekinthető az is, hogy mindkét reakcióban fellepnek köztiterméként NO₃ gyökök. Ezért sok hasonlóságot várhatunk a termikus és fotolitikus reakciók mechanizmusában. A salétromsav pirolízisének mechanizmu-

sáról részletes adatok találhatók az irodalomban, s ezek ismerete megkönnyíti a fotolízis kinetikájának és mechanizmusának megértését.

Johnston és munkatársai áramlásos rendszerben, 1 atm. össznyomáson, 100–465°C között vizsgálták a termikus reakciót. 400°C felett a bomlás kezdeti sebességét a savkoncentrációval arányosnak találták. A reakció előrehaladásával a látszólagos reakciórend csökkent. A szerzők szerint a reakció 400°C alatt heterogén [4].

Johnston vizsgálataival csaknem egyidejűleg Fréjaques is tanulmányozta a termikus reakció kinetikáját [5]. A reakciót 260–450°C közötti hőmérsékleteken, inert gáz hozzáadása nélkül, néhány tíz torr HNO_3 -nyomás mellett vizsgálták. Az ő eredményei szerint a reakció kezdeti sebessége a savkoncentráció négyzetével arányos. Fréjaques szerint a reakció a későbbi szakaszban a savkoncentrációra nézve nulladrendű kinetikát követ.

Johnston és munkatársai későbbi vizsgálataikban megállapították, hogy nagy össznyomás értékeknél a reakció kezdeti sebessége a savkoncentráció első hatványával arányos, a nitrogén-dioxid inhibálja a reakciót, a többi termék (viz és oxigén) nem befolyásolja a reakciósebességet. Különböző össznyomásoknál végzett mérésekkel megállapították, hogy Fréjaques vizsgálatai az unimolekulás kezdő lépés másodrendű tartományában történtek. Redukáló anyagok (nitrogén-monoxid, szén-monoxid, hidrogén) jelen-

létében a reakció nagy össznyomásoknál végig elsőrendű [6, 7].

A reakció kinetikáját magasabb, 500-900°C-os hőmérsékleteken is tanulmányozták [8]. Ezt a vizsgálatot "shock-wave" technikával végezték, és ismét megerősítették, hogy a reakció sebesség-meghatározó lépése a sav uni-molekulás disszociációja. Az NO_3 -gyök jelenlétének spektroszkópiai kimutatásával közvetlenül igazolták mechanizmusukba foglalt néhány megállapításukat.

Godfrey, Hughes és Ingold [9] 300-350°C között, 1 atm. össznyomás közelében végzett méréseikkel megerősítették Johnston és munkatársainak eredményeit. Szénhidrogének jelenlétében végzett vizsgálataikkal igazolták, hogy a reakcióban hidroxilgyökök fontos szerepet játszanak.

A következőkben röviden összefoglaljuk a salétromsav pirolitikus bomlásának vizsgálatából származó azon megállapításokat, amelyek a fotolízis mechanizmusának tanulmányozását legközvetlenebbül érintik.

1. A reakcióedény felületének szerepe a salétromsav termikus bomlásában

Johnston és munkatársai [4] azt találták, hogy a reakció elsőrendű sebességi állandója 400°C felett erősen változik a hőmérséklettel, aktiválási energiája közel 40 kcal, míg 300°C alatt a hőmérsékletfüggés kicsiny, az aktiválási energia értéke közelítőleg 5 kcal. 300°C alatt az eredmények erősen változnak a reakcióedény nagy-

ságával. Ilyen vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a reakció 400°C felett teljesen homogén, 300°C alatt pedig teljesen heterogén. Az átmeneti, $300-400^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklettartományban pedig mind a heterogén, mind a homogén reakció szerepet kap. Godfrey, Hughes és Ingold [9] különböző felület/térfogat viszonyoknál végzett méréseikkel azt találták, hogy $303,5^{\circ}\text{C}$ -on a reakció mintegy 50 %-ban heterogén, $349,5^{\circ}\text{C}$ -on pedig teljesen homogén.

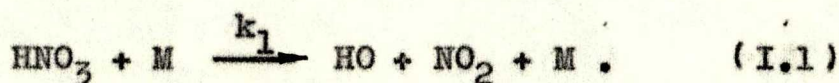
Johnston és munkatársai kimutatták, hogy a felület kezelése nitrogéndioxiddal ill. vízzel (ugy, hogy a reakciót megelőzően ezen anyagokat bizonyos ideig a reakcióedényben tartották, majd kiszivatták) csökkenti a heterogén reakció sebességét. Nyilván ugyanilyen a hatása a reakcióban keletkező dioxidnak és víznek is [4].

Ezekből a megállapításokból indultunk ki, amikor feltételeztük, hogy teremthetők olyan kísérleti körülmények, amelyeknél a salétromsav fotolízise a termikus, "sötét" reakció kiküszöbölésével tanulmányozható. (Részletesen lásd a kísérleti eredmények leírásánál).

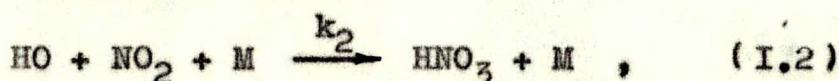
2. A salétromsav pirolízisének mechanizmusáról

Fréjaques [5] a termikus bomlás sebességének általa tapasztalt másodrendű koncentrációfüggése alapján arra következtetett, hogy a mechanizmus sebességhatározó lépése a sav bimolekulás dehidratálódása nitrogénpentoxiddá.

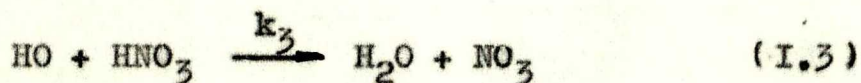
Ezt a lépést azután a nitrogénpentoxid gyors bomlása követi NO_2 és O_2 végtermékké. Johnston és munkatársai [7] ellenben kimutatták, hogy a sebességmeghatározó lépés nagy nyomásoknál elsőrendű (Fréjaques mérései az unimolekulás reakció másodrendű nyomástartományában történtek) és Fréjaques mechanizmusa hibás. Az általuk valószínűnek tartott sebességmeghatározó lépés a savmolekula disszociációja



Az ellentétes irányú reakciólépés



felelős a reakció folyamán felhalmozódó nitrogéndioxid gátló hatásáért.* A hidroxilgyökök másik reakciólehetősége a



elemi reakció.

Ezeknek az elemi lépéseknek a szerepét közvetve vagy közvetlenül több tény alátámasztja. A salétromsav leggyengébb kötése a $\text{HO}-\text{NO}_2$ kötés, ezért valószínű, hogy a molekula kizárólag a felírt uton bomlik.

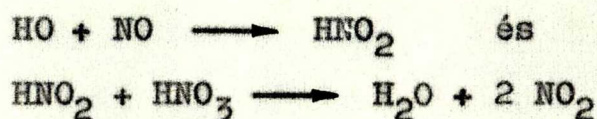
A (2) és (3) reakciók révén kompetíció alakul ki a nitrogéndioxid és a salétromsav között a hidroxilgyökért.

* Megjegyezzük, hogy bár bizonyos kísérleti adatok utaltak az (I.2) reakció nyomásfüggésére, Johnston és munkatársai nem vették figyelembe a hármassütközéses partner szerepét ennek a reakciónak a felírásánál.

E két reakció sebességeinek viszonya határozza meg a nitrogéndioxid inhibáló hatásának mértékét. A $\frac{k_2[M]}{k_3}$ hányadost két vizsgálatban is meghatározták, bár mindkét esetben csak hozzávetőleges értéket tudtak megadni. Johnston, Foering és Thompson szerint [6] 397°C-on és 1, atm. össznyomásnál ez az érték 3,8 míg Godfrey, Ingold és Hughes értéke 349,5°C-on 680 torr össznyomásnál 2,9 [9].

Nitrogénmonoxid, szénmonoxid, szénhidrogének és hidrogén jelenlétében nem tapasztalható a látszólagos reakciórend csökkenése a folyamat alatt, azaz az NO_2 gátló hatása nem észlelhető. Ezek az anyagok a hidroxilgyököket elfogják és ezzel a (I.2) lépés valószínűségét csökkentik. A mechanizmus alapján könnyen belátható, hogy a (I.2) reakció "teljes gátlása" esetében a mért elsőrendű sebességi állandó elméletileg várható értéke: k_1M .

Az NO jelenlétében a kísérletileg talált elsőrendű állandó értéke $2k_1[M]$, amit további lépésekkel, mint pl. a

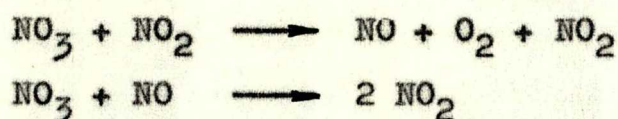


reakciókkal értelmezték.

Hidrogén jelenlétében a kísérletileg mér elsőrendű sebességi állandó az $k_1[M]$ érték 3-5-szöröse volt, amit hidrogénatomok részvételével kialakuló rövid reakcióláncokkal magyarázták [6]. Metán jelenlétében Godfrey [9]

a sebességi állandót $2,8 k_1 [M]$ -nek találta, s az eltérést $k_1 [M]$ -től metil gyökök részvételével kialakuló rövid láncokkal értelmezték.

Az NO_3 -gyök jelenlétét az elegyben elnyelési spektruma alapján kísérletileg kimutatták [8]. Ez a gyök feltehetően az



gyors reakciókban alakul át végtermékké.

C. A nitrogéndioxid fotolízise

1. A hullámhossz szerepe a nitrogéndioxid fotolízisében.

A nitrogéndioxid fotolízisét széles hullámhossz- és össznyomástartományban tanulmányozták. A fotolízis primer lépésében rövid hullámhosszaknál a szerzők egybehangzó véleménye szerint O-atom képződik. A nitrogéndioxid fotolízisének több olyan köztitermék és elemi reakció szerepel, - mint pl. O és NO_3 gyökök és reakcióik - amelyek a salétromsav fotolízisének is szerephez juthatnak. Ezenkívül elég csak arra hivatkozni, hogy a nitrogéndioxid egyik terméke a salétromsav fotolízisének. Ezek alapján várható, hogy az NO_2 - fotolízis eredményei megkönnyíthetik a salétromsav fotolízis mechanizmusának megismerését.

A nitrogéndioxid elnyelési szinképe $3700 \text{ \AA}$ -nél rövidebb hullámhosszaknál diffúz, s a molekula fluoreszcenciát nem mutat. $3700 \text{ \AA}$ felett a szinkép vonalas, és intenzív fluoreszcencia tapasztalható. Ezen ismeretek alapján

korábban feltételezték, hogy 3700 Å-nél rövidebb hullámhosszaknál a fényelnyelés következtében a molekula O-atomra és NO-ra hasad, míg 3700 Å felett a fotolizist gerjesztett molekulák reakcióival értelmezték.

Ujabban Sato és Cvetanović a butén-1 NO₂ hatására bekövetkező fotooxidációjában 4047 Å hullámhossznál is olyan oxidációs termékeket találtak, amelyek O-atomok reakcióira mutattak [10]. Ezt követően több szerző is megvizsgálta a NO₂ fotolizist O¹⁸-al jelzett O₂ jelenlétében. Ford és Jaffe [11] 4047 Å-nél jelentős izotópkicserélődést találtak. Pitts, Sharp és Chan [12] 4358 Å hullámhosszig találtak izotópkicserélődést, melynek mértéke a hullámhossz növelésével csökkent. Ezek az eredmények azzal értelmezhetők, hogy - a korábbi megállapításokkal ellentétben - a NO₂ fotolizisében a hosszabb hullámhosszaknál is szerepet kapnak O-atomok. Keletkezésüket azonban az egyes kutatócsoportok eltérően értelmezik.

A nitrogéndioxid fotolizisének kinetikáját 3100-4360 Å között többen vizsgálták különböző dioxid- és ózszármazékoknál, valamint adalékanyagok (NO, O₂ és szénhidrogének) jelenlétében. A részletes vizsgálatok eredményeként bizonyítottak vehető, hogy 3100-3700 Å között a fotolizis primer lépése O-atom lehasadása. A salétromsav fotolizise terén végzett saját vizsgálataink rövidebb (2450-2750 Å) hullámhosszaknál történtek. Feltehető azonban, hogy a nitrogéndioxid fotolizis primer lépése ilyen hullámhosszaknál is

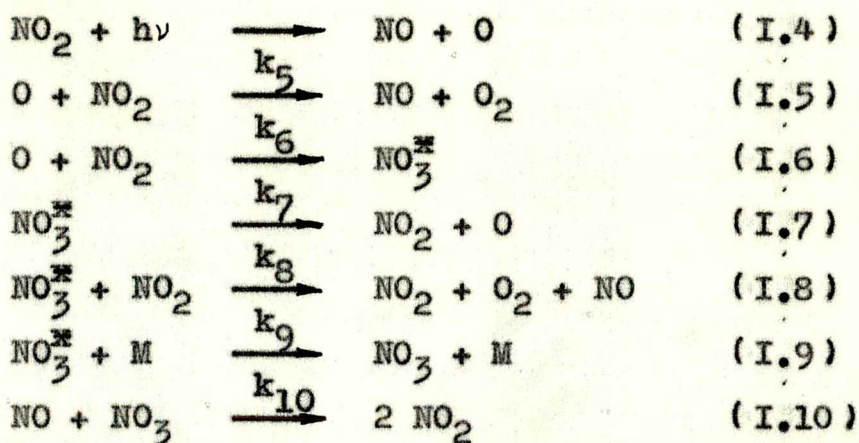
ugyanaz.

A NO_2 elhasználódás kvantumhasznosítási tényezője, adalék gáz távollétében, 2 torr dioxidnyomás felett annak koncentrációjától függetlenül, 2 körüli érték. Inert gáz jelenlétében az össznyomás növekedésével ez az érték kissé csökken. Az eredmények jól értelmezhetők, ha a primer kvantumhasznosítási tényezőt 1-nek vesszük.

2 torr NO_2 -nyomás alatt a NO_2 -bomlás kvantumhasznosítási tényezője a dioxidkoncentráció csökkenésével gyorsan csökken [11].

2. A nitrogéndioxid fotolízisének mechanizmusa rövid hullámhosszaknál.

A kiterjedt vizsgálatok alapján felírható legvalószínűbb mechanizmust a következő lépések alkotják [11] :



A fotolízis kinetikájának adalékanyagok jelenlétében történt tanulmányozása folyamán a mechanizmusban szereplő elemi lépések sebességi állandóira ill. azok viszonyára kvantitatív adatokat nyertek. Ford és Endow [13] a dioxid-

fogyás kvantumhasznosítási tényezőjének koncentrációfüggését mérték nitrogén, nitrogénmonoxid és oxigén jelenlétében. Méréseikből az (I.5) reakció sebességi állandójára a $2,1 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ értéket kapták. Eredményeikből a $k_6 = 6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ érték is kiszámítható [14]. A $\frac{k_7}{k_8}$ viszony értéke két közleményben is megtalálható. Blacet, Hall és Leighton [15] az O_2 képződésének kvantumhasznosítási tényezőjét mérték. A kvantumhasznosítási tényező és a jelenlévő inert gáz koncentrációja közti összefüggésből a $\frac{k_7}{k_8} \approx 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ értéket nyerték. Ugyanezt a hányadost Ford és Jaffe hasonló mérések alapján $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ -nek találták [11]. Mindkét érték szobahőmérsékletre vonatkozik. Blacet, Hall és Leighton [15] mérési eredményeikből k_9/k_8 értékét is megkapták. A sebességi állandó viszony $0,003$ - $0,06$ között változott M -től függően, és az $M = \text{CO}_2, \text{CCl}_2\text{F}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_8$ és $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sor mentén nőtt. Ford és Jaffe [11] az $\text{NO}_3^* \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ elemi lépést nem veszik fel mérési eredményeik értelmezéséhez. Más szerzők közlése szerint ez a reakció az NO_3^* többi reakcióival összemérhető sebességű; a sebességi állandója Klein és Herron [18] eredményei szerint: $2,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$.

A (I.10) reakció sebességi állandója is több munkából ismert. Schott és Davidson [16] az N_2O_5 shock-wave pirolizisét tanulmányozva, $k_{10} = 6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ értéket kapták. Ford, Doyle és Endow [17] adatai szerint ez az állandó $3,4 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. A $\frac{k_9}{k_8}$ és k_{10} sebességi állandó-

viszony ill. sebességi állandó is szobahőfokra vonatkozik.

A felírt mechanizmusban az oxigénatom és nitrogéndioxid kétféle reakciója szerepel. Mindkét reakció átmeneti komplexumának összegképlete NO_3 , a szerkezetük azonban különböző, ONOO ill. $\text{ON}_\text{O}^\text{O}$. Benson szerint [19] az (I.5) reakció csak a "peroxi"-típusú komplexen keresztül mehet végbe, mivel a háromszög alakú komplexben az oxigénatomok túl távol helyezkednek el, ami a kötés kialakulását kizárja [19]. A (I.6) reakció szempontjából viszont a szimmetrikus, háromszög-alakú képződmény kedvezményezett.

A salétromsav termikus és fotolitikus bomlásánál NO_3 -gyök a savból hidrogénabsztrakciós reakcióban képződik, miközben az NO_3 csoport szerkezete valószínűleg megőrződik.

II. fejezet

METODIKAI RESZ

A. A készülék általános leírása

A salétromsav fotolizisének kinetikai méréseit sztatikus rendszerben végeztük. A reakciót a keletkező nitrogéndioxid koncentrációjának fotometriás mérésével követtük, amit a fotolizáló sugárnyalábra merőlegesen beeső analizáló fénysugár intenzitásának mérésével valósítottunk meg. Ennek megfelelően a készülék főbb részei:

a) Reakcióedény a nyomás mérésére szolgáló berendezéssel.

b) Az anyagok tisztítására és tárolására szolgáló rész.

c) A szivattyurendszer ill. a McLeod manométer a nagy vákuum előállítására és mérésére.

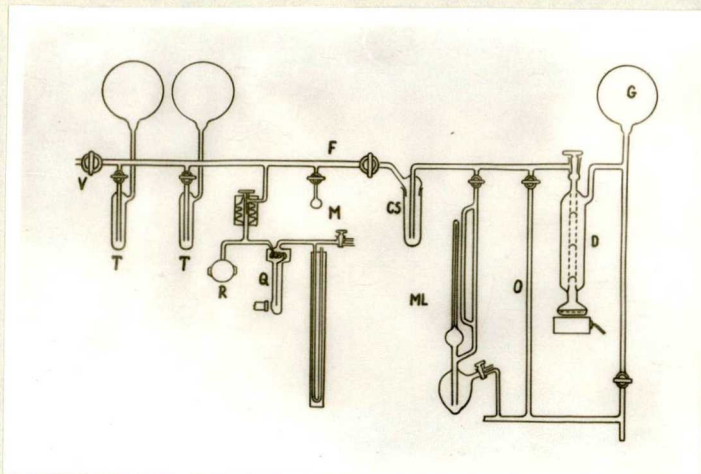
d) A fotolizáló sugárnyaláb előállítására és intenzitásmérésére létesített fotolizáló vonal.

e) A reakció követésére épített analizáló vonal.

A most következő fejezetben részletesen leírjuk az egyes főrészek felépítését, működését és főbb jellemzőit.

B. Az üvegekészülék felépítése

A készüléknek azokat a részeit, amelyek a reakcióedényt, az anyagtisztító és tároló egységet, valamint a vákuumrendszert foglalják magukban, az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra

Az üvegekészülék

A nagyvákuumot (10^{-6} torr) a készülékben a D háromlépcsős higanydiffúziós szivattyúval állítottuk elő. Utóbbi részére egy kétlépcsős olajrotációs szivattyú 0,1-0,01 torr elővákuumot biztosított. A G üveggömb az elővákuumrészben puffertérfogatként szerepelt.

Az ML McLeod-manométer a vákuum mérésére szolgált. Az O mellékág segítségével a diffúziós szivattyú megkerülésével is szivatható volt a fővezeték. Ezzel elsősorban a higanydiffúziós szivattyú elszennyeződését kívántuk elkerülni. A vákuumtechnikai rész a CS folyékony levegővel hűtött csapdán át kapcsolódott a fővezetékhez. A csapda megakadályozta, hogy higany jusson a készülék "tisztá" részébe. A higany szennyeződést a higany szenzibilizált fotokémiai reakció lehetőségének veszélye miatt különösen gondosan kerülni kellett. A csapda egyszersmind megakadályozta azt is, hogy a fővezetékből salétromsav vagy nitrogéndioxidgázok jussanak a diffúziós szivattyúba.

Az F fővezetékhez csatlakoztak a reakcióedény és az anyagtároló edények.

Az R reakcióedény kvarcból készült (ULTRASIL). Az ULTRASIL ömlesztett kvarc (a hanai Quarz-Schmelze G.m.b.H. gyártmánya) jó átbocsátási tulajdonságokkal rendelkezik a rövidebb ultraibolya fényre nézve is, mintegy 2200 Å-től kezdve. A hengeres reakcióedény hossza 120 mm volt, 40 mm-es külső átmérővel. Két végét csiszolt planellel kvarc-ablakok zárták be, ezeken át lépett be ill. ki a teljes keresztmetszetet kitöltő fotolizáló sugárnyaláb. További két 15 mm átmérőjű csiszolt planparallel ablakkal volt el látva a reakcióedény, a hengerpalást közepén az analizáló sugárnyaláb átbocsátása céljából. Az edény térfogata 119 ml volt, az összekötő vezetékek "holt" térfogata pedig 7 ml. A reakcióedény, amely fűthetőség céljából elektromos kályhában helyezkedett el, a fővezetékhez Bodenstein szelepen keresztül csatlakozott. A szelepet és a reakcióedényt összekötő vezetékbe kapcsolódott a nulleszközként használt Q kvarcspirálmanométer is, amellyel mérni lehetett a reakciótérben uralkodó nyomást anélkül, hogy az a higanymanométertől elszennyeződött volna.

A fővezetékhez kapcsolódtak a T tárolóedények, ezekben a HNO_3 -at és a nitrogéndioxidot hűtve, sötétben tartottuk (lásd az anyagok előállításáról és tárolásáról szóló részt). A fővezeték végén található V csapon keresztül csatlakoztattuk a fővezetékhez az anyagok tisztításánál használt mélyhőmérsékletű desztilláló csapdasort. Az M üveggömböcske az analízis-minta vételére szolgált (lásd a termékanalízisről szóló részt).

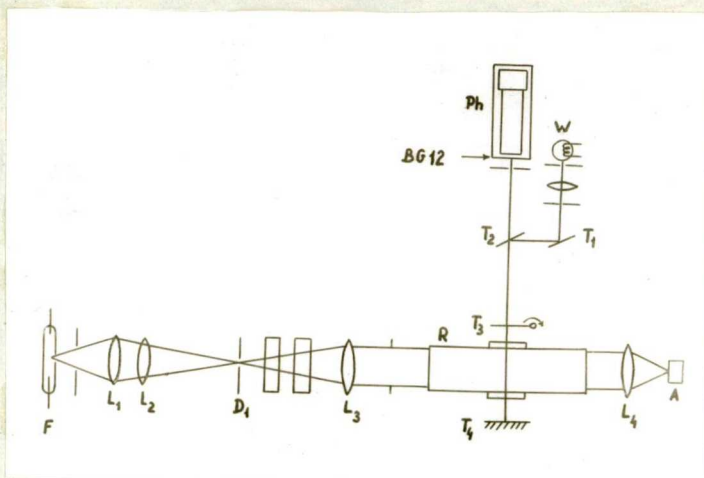
A fővezeték CS csapdáig terjedő részén a csapokat "Fluorube W" zsirral kentük. Ez az anyag rövidebb ideig jól ellenáll a salétromsavgőznek és a nitrogéndioxidnak is. Kezdetben a reakcióedényt is "Fluorube W" zsirral kent csap zárta le. Itt azonban a zsír hosszú ideig érintkezik salétromsavgőzzel és ezalatt olyan kölcsönhatás játszódik le a két anyag között, amely elszennyezi a reakcióteret (reakció gyorsítás) és zavarja a végtermékanalizist. Próbálkoztunk Springham Neoprén szeleppel, azonban a savgőz ezt is nagyon gyorsan megtámadta. Végülis a reakcióedény lezárására Bodenstein-szelepet használtunk. A CS csapda csiszolatát és a vákuumtechnikai részt "Ramsay-Fett zäh" zsirral kentük.

C. A fotolizáló vonal.

A fotolizáló vonalon helyezkedett el a higanylámpa, a kívánt hullámhossztartományt izoláló szűrők, a párhuzamos sugárnyalábot előállító lencserendszer, a reakcióedény és az aktinométer. A fotolizáló vonal e felsorolt tartozékait 1 m hosszú optikai sinen helyeztük el.

1. Az optikai rendszer

A fotolizáló vonal hosszúsága (a lámpától az aktinométerig mintegy 70 cm) fokozott igényeket támasztott az ultraibolya sugárnyaláb párhuzamosságával szemben. A követelményeknek a 2. ábrán felvázolt optikai rendszer tett eleget.



2. ábra

A fotolizáló és
analizáló vonal
felépítése

Az F fényforrás képét az L₁ és L₂ lencséből álló kondenzor a D₁ diafragmára vetítette. A kondenzor nagy fényerejű volt (L₁ fókusztávolsága 75 mm, L₂-é pedig 50 mm, a lencsék átmérője 50 mm), hogy a higanyivról kis méretű, közel pontszerű, nagy fényintenzitású képet kapjunk. A higanyiv képéből a D₁ diafragma (egy fekete lemezbe furt 2 mm átmérőjű lyuk) csak kis részt engedett át, így a rajta átfutó fényfolt már jó közelítéssel pontszerűnek tekinthető. L₃ 60 mm átmérőjű, 110 mm fókusztávolságú lencsét D₁-től olyan távolságra helyeztük el, hogy a kapott fénynyaláb enyhén konvergens legyen. A reakcióedény belső átmérője 38 mm, a beeső fényfolt átmérője 36 mm, a kilépő fényfolté mintegy 34-35 mm volt. Kismértékű konvergenciára azért volt szükség, hogy a sugarak egy része ne érje az edény falát. L₄ az A aktinómeterre gyűjtötte a sugárnyalábot.

2. A fotolizáló fény hullámhossza.

A fotolizáló fény hullámhossztartományának kiválasztását bizonyos gyakorlati szempontok figyelembevételével végeztük:

- a) A salétromsav a kiválasztott hullámhosszakon jelentős mértékben elnyel és fényelnyelésioefficiense az adott hullámhossz-sávban nem sokat változik.
- b) Fényszűrés után még ésszerű intenzitást kapunk.
- c) A kiválasztott hullámhossztartomány a könnyen kezelhető kvarc UV-be esik.

A salétromsavgőz fényelnyelési adatait Dalmon cikkéből ismerjük [20]. Az elnyelési görbe szerint a salétromsav moláris extinkciósoefficiense $2500\text{--}2650\text{ \AA}$ között $5\text{ l mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ körüli érték és e hullámhossz-tartományban közel állandó. $2650\text{--}2750\text{ \AA}$ között az extinkciósoefficiens közelítőleg arányosan esik a hullámhossz növekedésével, $2750\text{ \AA}$ -nél értéke $3,5\text{ l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$.

A nitrogéndioxid moláris dekadikus extinkciósoefficiense $2500\text{ \AA}$ -nél $19\text{ l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$, $2750\text{ \AA}$ -nél $38\text{ l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ és $2500\text{--}2750\text{ \AA}$ között a hullámhosszal közel arányosan változik [21].

A nitrogéndioxid egyensúlyban áll a nitrogéntetroxiddal. A nitrogéntetroxid extinkciósoefficiense szobahőfokon, $2450\text{--}2750\text{ \AA}$ között közel tízszer akkora, mint a dioxidé. Az egyensúly azonban a kísérleteinkben szereplő

nyomások mellett erősen a disszociáció oldalára tolódott el. Az egyensúlyi állandók és az extinkciós koefficiensek felhasználásával kiszámítható, hogy 1 torr össznyomásnál az egyensúlyi elegy fényelnyelésének mintegy 93 %-a a dioxidtól származik.

3. A fényforrás

Az alacsony nyomású higanygőzlámpa a fényenergia jó-résztét 2537 Å-nél, a Hg rezonanciavonalánál bocsátja ki, ezért segítségével egyszerűen nyerhető közel monokromatikus sugárnyaláb. Az alacsony nyomású higanylámpa kisülési-ive azonban általában hosszú és így nem alkalmas kellő in-tenzitású, nagyobb keresztmetszetű, párhuzamos homogén su-gárnyaláb előállítására. Ezért a vizsgálatokat középnyo-mású higanylámpával végeztük. A legalkalmasabb fényforrás kiválasztása céljából több lámpa emissziójának spektrális eloszlását kimértük Zeiss SPM-1 tükrös monokromátor és utána kapcsolt FEU-18 típusú fotosokszorozó cső felhasz-nálásával. Az intenzitások (önkéntes egységekben) a követ-kező táblázatban láthatók:

I. táblázat

Higanylámpák fényének spektrális eloszlása

Higany vonal- csoportok	93123 Philips, 25 W alacsony nyomásu	AEI MB/U 125 W-os közép- nyomásu	Philips 125 W/R közép- nyomásu
2537 2574	25	27	113
2655 2900	1,5	55	300
2972 3025	5	43	775
3126 3140	9	61	1500

Az összeállításból kitűnik, hogy nagyobb fényintenzitások elérése érdekében a Philips 125 W/R lámpát célszerű használni. Ezért a későbbiekben leírt kísérletekben ezt a lámpát alkalmaztuk.

A Philips 125 W/R lámpa csak egyenárammal üzemeltethető. A szükséges egyenfeszültséget Graetz-kapcsolású egyenirányító segítségével nyertük. Az egyenirányító elemek GEN 55-ös germániumdiódák voltak, amelyekből a Graetz-kapcsolás mindegyik ágában sorbakapcsolva 2-2 db-ot építettünk be (az egyes diódára eső feszültség csökkentése céljából). Az egyenirányítóhoz kapcsolt szűrőkör után a tápegység feszültsége 0,1 %-nál nagyobb váltó-komponenst nem tartalmazott. A lámpa üzemi áramfelvétele 0,9 A volt,

110-120 V feszültség mellett. Az áramintenzitást előtétellenállással állítottuk be. A fényforrás hűtése légárammal történt, amely a felszabaduló hőenergiát egyenletes sebességgel elszállította.

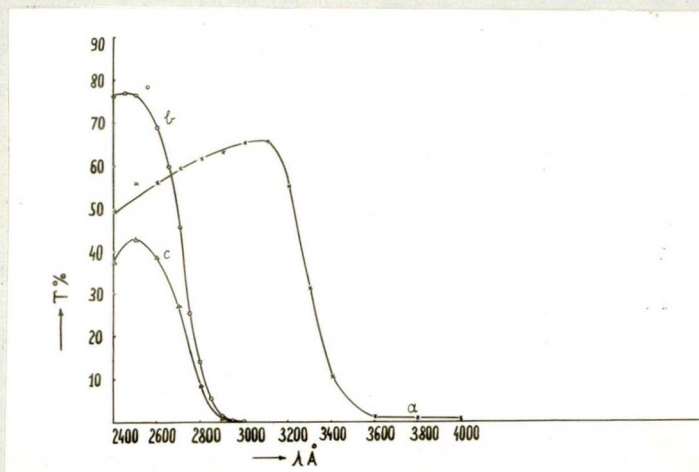
4. A fotolizáló fény szűrése, spektrális eloszlása, intenzitása

Az alkalmas hullámhossztartomány izolálásánál kettős feladatot kellett megoldani. Lehetőség szerint teljesen el kellett távolítani a fotolizáló fényből az igen intenzív látható komponenst. A látható hullámhosszaknál a salétromsav gyakorlatilag nem nyel el, azonban az aktinométerre beeső látható fény csökkentette volna az intenzitásmérés pontosságát, amellet, hogy reflexiós szóródása miatt zavarta volna a reakciókövetést is. A szűrés másik feladata az UV hullámhossztartomány szűkitése volt.

A látható hullámhosszak eliminálására irodalmi adatok [22,23,24] alapján készített szervetlen sóoldatot használtunk. Az oldat 100 ml vízben oldott $63,8 \text{ g NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 8,6 \text{ g CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ból állt. (A 2 cm-es rétegvastagságnál UNICAM SP 500 spektrofotométerrel kimért transzmissziós görbét a 3. ábra a görbéje mutatja be.)

A folyadékszűrő széles ultraibolya áteresztési tartományát gázszűrővel szűkitettük. A gázszűrő 2,5 cm-es ULTRASIL küvettába forrasztott 1 atm. nyomásu klórgáz volt (az áteresztését a 3. ábra b görbéje szemlélteti).

A 3. ábra c görbéje a 2 cm folyadékszűrő és a 2,5 cm gázszűrő együttes átbocsájtását mutatja.



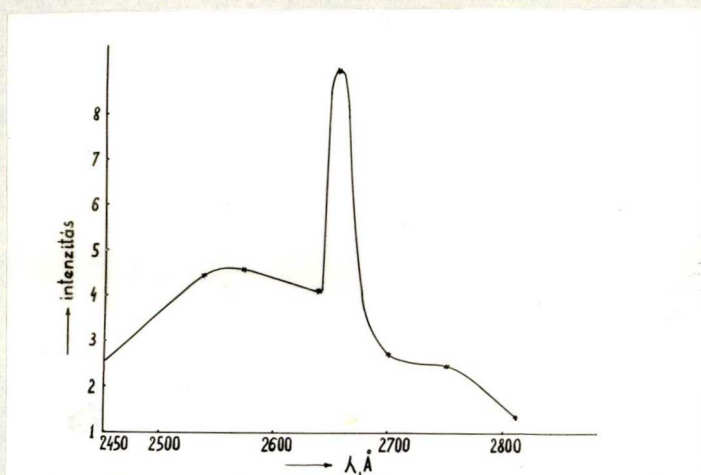
3. ábra

A fotolizáló fény
szűrőinek áteresztése

A fotolizáló sugárnyaláb szűrésére 2,5 cm-es folyadékszűrőt és ugyancsak 2,5 cm rétegvastagságú gázszűrőt használtunk.

A szűréssel kapott sugárnyaláb spektrális eloszlását a szűrőkombináció áteresztése és a lámpa emissziójának eloszlása együttesen határozzák meg. A lámpa emissziójának mért hullámhosszfüggése felhasználásával, figyelembe véve a szűrőkombináció áteresztését, a fotolizáló sugárnyaláb spektrális eloszlására a 4. ábrán látható görbe adódik. Az intenzitásmaximum 2650 Å-nél van. Az ábrából látható, hogy a fotolizáló fény effektív hullámhossztartománya (az elnyelt fénynek közel 90 %-a) lényegében 2500 és 2700 Å közé esik. Ha ugyanis 100 %-nak vesszük az összes fényintenzitást 2450-2800 Å határok között, akkor 94 % esik a 2450-2750 Å és 87 % a 2500-2700 Å hullámhossztartományra. (A fényintenzitásokat önkényes, az érzékelő be-

rendezés jelével arányos, egységekben adtuk meg)



4. ábra

A fotolizáló sugárnyaláb spektrális összetétele

A reakcióedény teljes keresztmetszetére beeső fényintenzitás átlagosan $1,25 \cdot 10^{15}$ kvantum/sec ($1,2 \cdot 10^{14}$ kvantum/cm² sec) volt. Az egyes kísérletekben használt intenzitások a megadott értéktől legfeljebb ± 20 %-kal különböztek. Egy kísérleten belül a fényintenzitásingadozások szélső értéke, a kisülési iv instabilitása miatt, legfeljebb ± 10 % volt.

5. A salétromsav és nitrogéndioxid fényelnyelése; a fényelnyelés és koncentráció kapcsolata.

Közvetlen méréseink szerint - a kinetikai vizsgálatokban előforduló koncentrációknál - mind a salétromsav, mind a nitrogéndioxid fényelnyelése arányos az elnyelő anyag koncentrációjával. Ez elvileg szigorúan csak kis koncentrációknál igaz.

A Lambert-Beer összefüggés szerint az abszorbeált fényintenzitás

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\varepsilon cl}), \quad (\text{II.1})$$

ahol I_0 a beeső fényintenzitás, ε a moláris extinkciós koefficiens, c az elnyelő anyag koncentrációja (mól/literben), l a rétegvastagság. A (II.1) kifejezés exponenciális tagját sorba fejtve könnyen megbecsülhetjük, hogy I_a milyen koncentrációhatárok között tekinthető jó közelítéssel arányosnak az elnyelő anyag koncentrációjával. Az I_a a következő sorral közelíthető:

$$I_a = I_0 \left[2,303 \varepsilon cl - \frac{(2,303 \varepsilon cl)^2}{2} + \frac{(2,303 \varepsilon cl)^3}{2,3} - \dots \right] \quad (\text{II.2})$$

Numerikus számolásokat végezve azt találtuk, hogy a zárójelben az εcl -re nézve 1-nél magasabb rendű tagok elhanyagolása 15 torr salétromsav, illetve 4 torr nitrogéndioxid koncentrációkig 4 %-ot meg nem haladó pozitív hibával adja az I_a értékét. 40 torr salétromsavkoncentrációnál ez a közelítés 14 % pozitív hibát jelent.

A kísérleti fényintenzitásmérések szerint a salétromsav fényelnyelése 40 torr nyomásnál mintegy ± 5 % bizonytalansági határok között arányos a savkoncentrációval. Kísérleteinkben 4 torrnál magasabb dioxidkoncentráció nem fordult elő.

Buckley és Whittle [25] a metanol fotobrómozásának vizsgálatánál eredményeiket értelmezni tudták azzal a feltevessel, hogy a Br_2 fényelnyelése 80 %-os abszorpcióig

arányos annak koncentrációjával. A jelenséget elméletileg nem értelmezték, lehetségesnek tartják, hogy mechanizmusukban nem szereplő, kis mértékben lefolyó mellékreakciók eredménye. A Lambert--Beer-törvény szerint az abszorbeált fényintenzitás nagy elnyelő anyagkoncentrációknál a koncentrációval nem arányosan, hanem az arányosságnál lassabban nő. A mellékreakciók miatt a mért reakciósebesség és a mechanizmus összehasonlításából az I_a -koncentráció összefüggés inkább az arányosságot látszik közelíteni, mint a Lambert--Beer-féle exponenciális összefüggést.

A (II.2) egyenletből az elsőnél magasabbfokú tagokat elhagyva, egyenes arányosságot kapunk I_a és c között, az arányossági tényező $2,303\epsilon l$ (l a reakcióedény rétegvastagsága). Az arányossági tényezőt α -val jelöljük. Ennek az állandónak felhasználásával úgy számítható ki I_a , hogy α -t megszorozzuk I_0 -lal és a torrban kifejezett anyagkoncentrációval. α értéke az irodalmi extinkciós koefficiensek felhasználásával kiszámítható, de kísérletileg is meghatároztuk. A számításához átlagos extinkciós koefficienseket használtunk; $\epsilon = 4,5 \text{ l mól}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a salétromsavra és $28 \text{ l mól}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a nitrogén-dioxidra ([20] és [21] irodalmi hivatkozás). Az elméletileg számított és kísérletileg mért α -k egyezése igen jónak mondható.

II. táblázat

Az I_a -koncentráció összefüggés számított és mért arányossági tényezői

Elnyelő anyag	α (számított) torr ⁻¹	α (mért) torr ⁻¹
HNO ₃	6,67.10 ⁻³	6,0.10 ⁻³
NO ₂	4,0 .10 ⁻²	4,2.10 ⁻²

6. A beeső és elnyelt fényintenzitás mérése

A fotokémiai reakciók sebessége az elnyelt fénykvantumok számának valamilyen függvénye. A fényabszorbcíót az elnyelő anyagok extinkciós koefficiensei, koncentrációi és a beeső fényintenzitás határozzák meg. Ebből következik, hogy bármilyen fotokémiai folyamat vizsgálatánál alapvető jelentőségű a beeső fényintenzitás állandóságának ellenőrzése, továbbá a fényelnyelés sebességének ismerete.

A jelen vizsgálatokban a fényintenzitásokat részben kémiai aktinométerrel, részben pedig termooszlop segítségével mértük.

Intenzitásmérés kémiai aktinométerrel

Az intenzitásméréseket kezdetben kálium-ferri-oxalát] oldat-aktinométerrel végeztük [26]. A kristályos kálium-[ferri-oxalát]-ot a hivatkozott közleményben leírt módon állítottuk elő, a mérésekhez az ott ajánlott 0,006 mólos,

0,1 n kénsavval készült oldatot használtuk. A mérés elve a következő: a kálium-[ferri-oxalát] savas oldatában fény hatására az oxalátionok szén-dioxiddá oxidálódnak, miközben a komplex ferriionjait ferroionokká redukálják. A ferroionok o-fenantrolinnal vörös komplexet képeznek. A komplex fotometriásan jól mérhető fényelnyelése alapján a Fe^{++} -koncentráció meghatározható.

Baxendale és Bridge [27] szerint a fenantrolinkomplex kialakulása igen lassu folyamat. Gyorsítására a Hatchard és Parker-félétől eltérő összetételű pufferoldatot és NH_4F hozzáadást javasolják. A komplex lassu képződését mi is tapasztaltuk, ezért a Baxendale és Bridge-féle módosított eljárást [27] használtuk.

Az aktinóméter-oldatot 2 cm rétegvastagságú kvarcküvetében sugároztuk be. Ilyen rétegvastagságú oldat a beeső ultraibolya fényt teljesen elnyelte. A kuvetta 20 ml, ferri-oxalátra nézve 0,006 mólos oldatot tartalmazott; a besugárzási idő 20 perc és 1 óra között változott a mérendő fényintenzitástól függően. A Fe^{++} -ion koncentrációját a besugárzott oldat 10 ml-ében határoztuk meg. A kálium-[ferri-oxalát] aktinóméteroldattal végzett műveletek sötét szobában, vörös fény mellett történtek.

A reakcióedénybe beeső, illetve elnyelt fénykvantumok számának megállapításánál figyelembe vettük a reflexiós veszteségeket (lásd alább).

A kémiai aktinométerrel végzett mérések egy átlagértéket adnak a fényelnyelés sebességére, mivel az alacsony fényintenzitás következtében hosszú besugárzási időre van szükség, hogy az aktinométerben jól mérhető átalakulást kapjunk. A mérésnek ez a módja meglehetősen munkaigényes is, ezért méréseink többségét Zeiss VTh 8 kvarcablakos vákuumtermoszloppal végeztük.

Intenzitásmérés termoszloppal

A termoszlop galvanométerrel vagy egyenáramu erősítővel együtt használható fényintenzitásméréshez [22, 24]. A teljes sugárnyaláb fényét egy 100 mm fókusztávolságú kvarclencse segítségével, a termoszlop kvarcablakán keresztül, a 3 mm átmérőjű, kör alakú fényérzékeny felületre gyűjtöttük. A termoszlop által adott jelet egy $2 \cdot 10^{-8}$ A/mm érzékenységu galvanométeren olvastuk le. Az adott termoszlop-galvanométer kombináció mellett a leolvasóműszer skáláját oldat-aktinometriás mérésekkel kalibráltuk. A reakcióedénybe beeső, illetve elnyelt fénykvantumok számának megállapításakor figyelembe vettük a reflexiós veszteségeket (lásd alább).

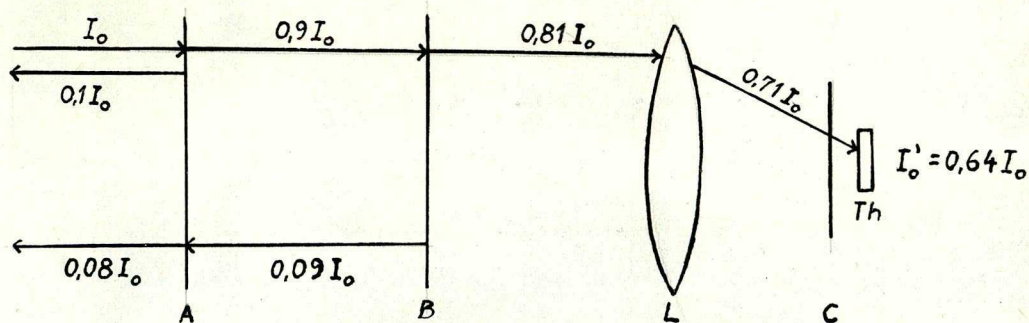
Reflexiós veszteségek

A fénynyaláb a fényintenzitásmérő eszközbe különböző optikai felületeken át (a reakcióedény ablaka, lencse stb.) esik. Ezeken a felületeken fényveszteségek lépnek fel. A veszteségek fő részét a kvarc--levegő határfelületen be-

következő reflexió okozza. Veszteséget okozhat a szóbanforgó optikai feszület szennyezettsége és anyagának fényelnyelése is. Az ilyen hatásoknak az az eredménye, hogy a termoszlop vagy aktinométer nem a reakcióedényben uralkodó valóságos fényviszonyokat méri. A veszteségek százalékos értéke igen jelentős lehet, ezért a mért intenzitásértékeket korrigálni kell.

A levegő--kvarc--levegő kettős határfelületen fellépő reflexiós veszteség sík felületre merőlegesen beeső és közel párhuzamos sugárnyaláb esetén mintegy tíz százalék [22]. Egy ilyen lemezen a veszteséget kísérletileg kerekén 10 %-nak találtuk. Levegő--kvarc--viz kettős határfelületen a veszteség mintegy 5 %.

A reflexiós korrekciók becslésére alkalmas eljárás vázolata Melville és Gowenlock könyvében található [24]. Az eljárás az alábbi vázlat segítségével mutatható be:



Legyen az üres reakcióedénybe, a fényforrás felőli ablak teljes keresztmetszetén belépő fény összintenzitása I_0 . Az A lemez jelöli az ábrán a reakcióedény aktinométer felőli ablakát. Ezen átmegy $0,9 I_0$; $0,1 I_0$ vissza-

verődik a reakcióedénybe, s növeli ott a fényintenzitást. Jelölje B a reakcióedényt körülvevő kályha végablakát. Erről a ráeső $0,9 I_0$ -ból végeredményben $0,08 I_0$ jut vissza a reakcióedénybe, és $0,81 I_0$ pedig áthalad azon. Az L lencsén mintegy 12 %-os fényvesztés történik, majd a termooszlop C kvarcablakán újabb 10 %. Végeredményben az adott összeállítás mellett a reakcióedénybe jutó fény intenzitásának csak 64 %-a mérhető a termooszloppal:

$$I'_0 = 0,64 I_0, \text{ azaz } I_0 = \frac{I'_0}{0,64}. \quad (\text{II.3})$$

Ha a reakcióedényben elnyelő anyag van, az A felületre jutó intenzitás $I < I_0$. A fentiekhez hasonló megfontolások szerint a termooszloppal mérhető fényintenzitás a reakcióedény kilépő ablakáig eljutó fény intenzitásának 64 %-a:

$$I' = 0,64 I, \text{ azaz } I = \frac{I'}{0,64}. \quad (\text{II.4})$$

Az elnyelt fényintenzitás:

$$I_0 - I = \frac{I'_0 - I'}{0,64}, \quad (\text{II.5})$$

a fényintenzitás elnyelt hányada pedig:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{I'_0 - I'}{I'_0} = a. \quad (\text{II.6})$$

A valóságosan elnyelt fényintenzitás ennél nagyobb, mert A- és B-felületekről $0,1 I_0 + 0,08 I_0 = 0,18 I_0$ fény visszaverődik a reakcióedénybe, és ennek a-szorosa szintén ab-

szorbeálódik. Végeredményben az elnyelt fényintenzitás:

$$I_a = \frac{I_0' - I'}{0,64} + \frac{I_0' - I'}{I_0'} \cdot 0,18 I_0. \quad (\text{II.7})$$

Mivel $\frac{I_0}{I_0'} = \frac{1}{0,64}$, kapjuk hogy

$$I_a = \frac{I_0' - I'}{0,64} + \frac{I_0' - I'}{0,64} \cdot 0,18 = 1,84(I_0' - I'). \quad (\text{II.8})$$

Látható, hogy viszonylag kevés számú reflektáló felület is komoly hibákat okozhat a fényintenzitásmérésnél.

A megadott korrekció csak a jelentősebb reflexiós veszteségeket veszi figyelembe, a kisebb mérési bizonytalanságokon belül eső korrekciókat nem alkalmaztuk.

Ha a fényintenzitást oldat-aktinométerrel mérjük

$$I_a = 1,75 \cdot (I_0' - I') \text{ lesz} \quad (\text{II.9})$$

mivel az oldataktinométer levegő--kvarc--folyadék határfelületén kisebb a reflexiós veszteség, mint a termooszlop levegő--kvarc--vákuum határfelületén.

D. Az analizáló vonal

1. Reakciókövetés a fényabszorpció mérésével

A nitrogén-dioxid viszonylag erős fényelnyelése a látható hullámhosszaknál lehetővé teszi, hogy fényelnyelés mérésével kövessük az olyan reakciókat, melyeknél egyértelmű összefüggés áll fenn a konverzió foka és a képző-

dött nitrogén-dioxid mennyisége között. Ilyen módon számos reakció kinetikáját tanulmányozták.

A fotometriás reakciókövetés számos előnnyel rendelkezik egyéb analitikai módszerekkel szemben. Lehetővé teszi a fényelnyelő anyag koncentrációjának folyamatos követését; érzékeny és pontos mérési módszer. A mérési eljárás egyszerű és kényelmes, a kapott jel könnyen regisztrálható.

Az adott reakció vizsgálatában a fotometriás reakciókövetés alkalmazását az tette lehetővé, hogy összefüggést tudtunk megállapítani a konverziófok és a nitrogén-dioxid koncentráció között (lásd a III. fejezet bevezető részét). A fotometriás módszer alkalmazásával olyan kis konverzióknál végezhattünk méréseket, amelyeknél a manometrikus reakciókövetés észszerű pontossággal nem volt megvalósítható.

2. Az analizáló fény hullámhossza

Az analizáló fény hullámhosszának kiválasztásánál arra törekedtünk, hogy:

- a/ a nitrogén-dioxid extinkciós koefficiense a választott hullámhossznál viszonylag magas érték legyen;
- b/ az analizáló fényt állandó intenzitást adó fényforrásból nyerhessük;
- c/ az analizáló fény a rendszerben levő anyagokat ne fotolizálja;

d/ a választott hullámhossznál csak a mérni kívánt anyag mutasson fényelnyelést.

Ezeknek a feltételeknek jól eleget tett a 436 m μ -os hullámhossz, melyet más szerzők is eredményesen alkalmaztak NO₂-koncentráció fotometriás méréséhez [4].

3. Az analizáló vonal felépítése

Az analizáló vonal felépítése a készülék optikai részeinek vázlatát bemutató 2. ábrán látható. A W fényforrás fényéből üveglencsével párhuzamos fénynyalábot állítottunk elő, majd ezt diafragmával a kívánt mértékben szűkítettük. Ezután a fénysugarat a T₁ ezüst- és T₂ félig áteresztő tükrök vetítették a fotolizáló vonal optikai tengelyére.

Az analizáló sugár kétféle uton juthat a fényintenzitás mérésére szolgáló Ph fotosokszorozó csőre. Ha a T₃ elforgatható ezüstitűkőr a fényutban van, akkor a fény erről közvetlenül a fotosokszorozó cső katódjára jut. T₃ ilyen helyzetében elvégezhető a mérőberendezés nullázása.

T₃-at a fényutból kiforgatva a fénysugár a reakcióedényeken keresztül a T₄ fix ezüstitűkőrra esik, amelyről a reakcióedényen ismét áthaladva vetitődik Ph-ra. Ebben az esetben az elnyelő anyag által gyengített fényintenzitás mérhető.

Az analizáló fénysugár, a kétszeri áthaladás folyamán, a reakcióedényben 9 cm utat tett meg.

4. Fényforrás és fényszűrés

Fényforrásként 10 W teljesítményű, 6 V-os volfrámszálas "autólámpát" használtunk. A lámpát nagykapacitású kén-savas akkumulátortelepről üzemeltettük.

A lámpa által emittált fény szűrésére a Zeiss gyártott BG 12 jelzésű üvegszűrőjét (2 mm-es vastagság) használtuk, amely gyakorlatilag a fényforrás által emittált fényt 4000 - 4700 Å hullámhossztartományban engedte át. A szűrőt közvetlenül a fotosokszorozó cső elé helyeztük, hogy azt az esetleges szórt fénytől is védjük.

5. A fotosokszorozó cső

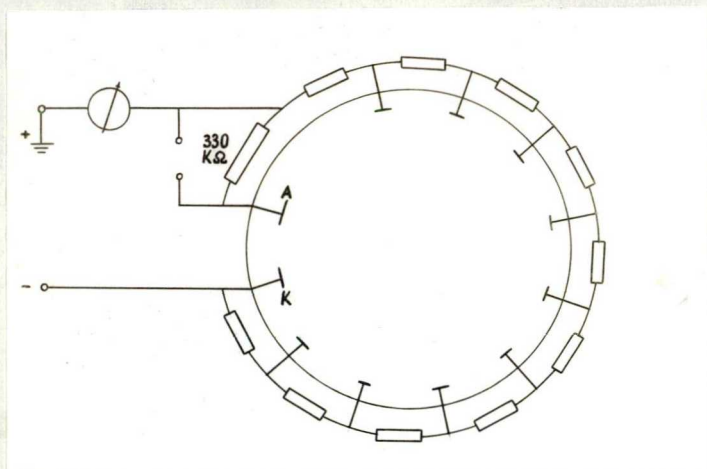
A fotometriás analizáló egységben a fény észlelése egy fotosokszorozó cső segítségével történt. A fotosokszorozó cső egyik előnyös tulajdonsága nagy érzékenysége, ami alkalmassá teszi igen alacsony fényintenzitások mérésére is. Rövid válaszideje folytán igen gyors fényintenzitás-változások követésére használható. Erősítés nélkül mérhetők segítségével olyan kis fényjelek is, amelyek más módszerrel csak nehézkesen vagy egyáltalán nem mérhetők. Ezen tulajdonságok alapján esett választásunk a sokszorozócsöves észlelésre.

A fotosokszorozó cső üzemeltetése; optimális működési viszonyok

A beeső fénykvantum hatására a fotosokszorozó katódjáról kilépő elektronokat a dinódák között létesített fe-

szültségskülönbség gyorsítja. Az elektronok száma a dinódákba ütközve megsokszorozódik. Ez a jelenség dinódáról-dinódára ismétlődik és ezáltal az eredeti fotoáram nagymértékű erősítését eredményezi.

Méréseinkhez EMI 9526 B típusu 9 dinódás cézium-ezüst katóddal és dinódákkal rendelkező csövet használtunk. Az egyes dinódák között szükséges feszültségesztést egy ellenálláslánc segítségével biztosítottuk. A feszültségesztő ellenálláslánc vázlata az 5. ábrán látható



5. ábra

A fotosokszorozó cső
feszültségesztő lán-
cának vázlata

A 10 db $60\text{ k}\Omega$ -os, 1 % pontosságú ellenállásból felépített lánc két végére vittük a stabilizált egyenáramú tápegység feszültségét (750 V). Az egyes ellenállások közti forrasztási pontokat a dinódákhoz kötöttük (lásd az ábrát). Ily módon minden következő dinóda 75 V pozitív feszültségen volt a megelőzőhöz viszonyítva. Hogy a cső a fényjellel arányos anódáramot adjon, szükséges, hogy a di-

nódák közt egy küszöbértéknél magasabb feszültségkülönbség legyen. A küszöbérték a cső típusától függ, általában 50 - 100 V. Az anód a rájutó elektronáramtól függően kisebb-nagyobb negatív töltést kap, ami csökkenti a közte és az utolsó dinóda közt levő feszültségkülönbséget. Ezért e két elektród közt akkora feszültségkülönbséget kell alkalmazni, hogy a maximális anódáramnál is biztosítva legyen a közöttük minimálisan szükséges küszöbfeszültség. A csőben folyó elektronáram az egyes dinódák feszültségét is módosíthatja. Hogy ez a befolyás minimális legyen, az osztóláncban folyó áramerősségnek legalább tizenötször akkorának kell lennie, mint a várható legnagyobb anódáramnak. Az osztólánc tervezésénél ezeket a szempontokat figyelembe vettük.

Az anódáram az $M\ 330\ k\Omega$ -os ellenálláson feszültségesezt hoz létre. Jó cső és helyes üzemeltetés mellett ez a feszültségesés arányos a katódra eső fényintenzitással. Figyelembe vettük a cső katódjára jutó fényintenzitások maximális értékének meghatározásakor azt, hogy az alkalmazott cső esetében a levehető maximális anódáram értéke nem haladhatja meg az 1 mA-t.

A tápfeszültséget EWN-4 típusu, lengyel gyártmányu nagyfeszültségű tápegység biztosította. Az egység 4 kV maximális feszültséget ad, maximális terhelhetősége 4 mA.

Mint hogy a cső anódérzékenysége erősen függ a dinódákra jutó gyorsító feszültségtől, a tápfeszültség stabilitása jelentősen befolyásolja a fotosokszorozó csővel végzett mérés pontosságát. Az általunk használt egység stabilitása jobb volt 0,1 %-nál, és a feszültség ingadozás ezt a határt 12 órás üzemeltetés alatt sem lépte túl. Ez azt jelenti, hogy az adott esetben a jelstabilitás jobb volt 1 %-nál.

A fotosokszorozó cső spektrális érzékenysége elsősorban a fotokatód anyagi minőségétől függ. Az általunk használt fotosokszorozó cső katódját cézium-antimon-réteg fedte. A cézium-antimon fotokatód érzékenysége 2000 - 6000 Å között gyakorlatilag független a hullámhossztól és így az ilyen cső az ultraibolya és látható hullámhosszaknál egyaránt használható. A cső alkalmazhatóságának alsó hullámhossz határát a bura anyagának áteresztése határozta meg. Ez az adott kvarc-bura esetén 2000 Å volt.

A fotosokszorozó csővel végzett mérést befolyásoló tényezők

A fotosokszorozó cső működését külső elektromos és mágneses tér zavarja. Kielégítő működés előfeltétele a cső árnyékolása. A fotosokszorozó cső árnyékolását azáltal oldottuk meg, hogy a csövet egy vasból készült tokba helyeztük el (falvastagság kb. 3 mm). Az elektromos hozzávezetéseket árnyékolt csatlakozón keresztül vezettük be a fémházba. Ez a megoldás kielégítő árnyékolást biztosított.

Fotosokszorozó csővel végzett hosszan tartó méréseknél ki kell küszöbölni a cső fáradásától eredő jelfeszültség-változást. Ellenkező esetben ugyanis pontos mérések nem végezhetők. A cső dinódáit fedő réteg (cézium-antimon-réteg) szekunder emissziós koefficiense (az egy elektron beesése nyomán kibocsájtott szekunder elektronok száma) ugyanis időben csökken. A bekapcsolástól számított fél - egy óra alatt a kezdeti gyors jelfeszültség-csökkenés lezajlik, a továbbiakban a csökkenés a kezdetihez viszonyítva lassu, az idővel közelítőleg arányos. A fáradás sebessége függ a cső terhelésétől is, vagyis a cső anódáramától. Minél nagyobb áramot veszünk ki a csőből, annál gyorsabb a fáradás is.

A cső fáradása mellett a mérések pontosságát az is befolyásolja, ha a fényforrás emissziója időben változik.

Ezeket a hibalehetőségeket a mérőberendezés gyakori nullázásával lehet kiküszöbölni. Technikailag a probléma többféle megoldása lehetséges. Az általunk legalkalmasabbnak talált megoldást alább ismertetjük.

Koncentrációmérés fotosokszorozó cső segítségével; a mérőkör kapcsolása

Kezdetben az irodalomban leírt kétsugaras fotométer alkalmazásával kísérleteztünk [28]. Közös tápegységről működtetett két fotosokszorozó csövet használtunk. Az egyik csőre (referens cső) a fény közvetlenül a volfrámlámpáról

esett, természetesen megfelelő szűrés és gyengítés után. Ennek munkaellenállásán bármikor a gyengítetlen fényintenzitással arányos V_0 feszültséget kaptuk. A volfrámlámpa másik oldaláról a fény a reakcióedényen át a másik cső (mérőcső) katódjára jutott. Az utóbbi cső munkaellenállásán az elnyelő anyag jelenléte által gyengített fényintenzitásnak megfelelő V feszültséget kaptuk. A két jelfeszültség különbsége a fényelnyelés mértékének függvénye.

Ezen megoldás sikerének előfeltétele az, hogy két olyan csövet használjunk, amelyek fáradási sebessége megegyező. Mivel kevés cső állt rendelkezésünkre, két ilyen csövet nem sikerült kiválasztani. Ezért ezt a megoldást egy idő után elvetettük.

Ezután építettük a 2. ábrán vázolt, egy csővel működő fotométert. A fénynyaláb tükrök segítségével vagy közvetlenül, vagy pedig a reakcióedényen kétszer keresztülhaladva jut a fotokatódra. Ennél a megoldásnál sem a cső fáradása, sem a volfrámlámpa emissziójának megváltozása nem okozhatott problémát. Ugyanis akár a fényemisszió, akár a sokszorozó cső működésének megváltozása egyaránt érinti mindkét jelfeszültség értékét. A mérőberendezést a T_3 mozgatható tükör megfelelő helyzetbe állításával bármikor nullázni lehetett.

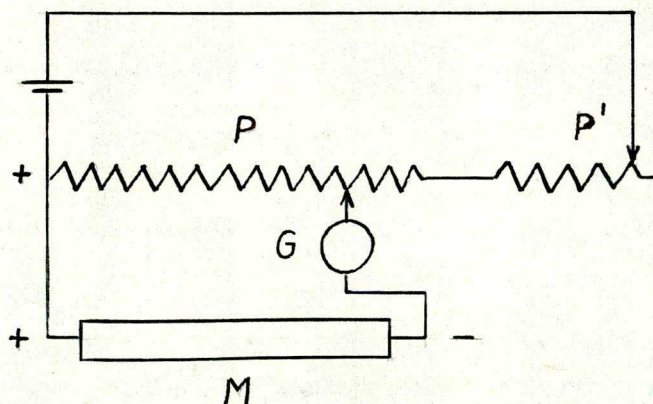
A Lambert--Beer-összefüggést (II.1) felhasználva

a fotosokszorozót elvileg a következő módon használhatjuk fel nitrogén-dioxid koncentrációjának mérésére:

A fényt az üres reakcióedényen át a fotosokszorozó katódjára ejtjük. Ekkor a cső munkaellenállásán a katódra eső I_0 fényintenzitással arányos V_0 feszültség-esés jelentkezik.

Ha az edényben elnyelő anyag van, akkor az eredeti I_0 fényintenzitás $I < I_0$ értékre esik. A cső munkaellenállásán az I intenzitással arányos V feszültség-esést mérhetünk. A $\frac{V}{V_0}$ hányados logaritmusa arányos az elnyelő anyag koncentrációjával.

Az anódfeszültség mérésének legegyszerűbb módja az lehetett volna, hogy megmérjük nagy ellenállású műszerrel, pl. csővoltmérővel, a V , illetve V_0 feszültségértékeket a munkaellenálláson, s ezek hányadosát numerikusan kiszámítjuk. Ezt az eljárásmodot viszonylag kis pontossága miatt nem alkalmaztuk. Helyette egy kompenzációs mérésmódot dolgoztunk ki. A mérőkör az alábbi 6. rajzon látható:



6. ábra
Az egysugaras
fotométer mérő-
kapcsolása

Ez az elrendezés kettős feladatot oldott meg. Egyrészt árammentes körülmények között tudtuk vele elvégezni a mérést, nullműszerként érzékeny galvanométert használva. Másrészt ez a berendezés a V/V_0 hányadost mechanikus uton "kiszámította", így a mérések kiértékelésénél nagy munkamegtakarítást jelentett.

A kapcsolás működési elve s egyben a mérés módja a következő volt:

a/ Nullázás: a fotométer billenthető tükrét olyan állásba hozzuk, hogy a fénynyalábot közvetlenül a sokszorozócsőre reflektálja, anélkül, hogy az áthaladna a reakcióedényen. Ekkor az M munkaellenálláson az I_0 intenzitással arányos V_0 feszültség jelentkezik. A P potenciométer csuszóját jobboldali szélső helyzetbe állítjuk. A G galvanométer most a P potenciométer és az M munkaellenállás sarkait köti össze. A P' nullázó potenciométert olyan állásba hozzuk, hogy a galvanométeren ne folyjon áram. Ebben az állapotban P teljes hosszára eső feszültségesés megegyezik V_0 -al.

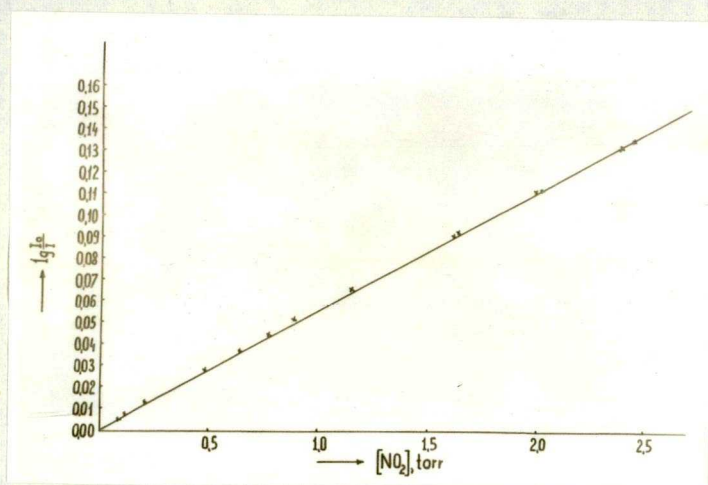
b/ Mérés: A billenthető tükröt olyan állásba hozzuk, hogy a fény a cső katódjára a reakcióedényen keresztül essék. Mivel a reakcióedényben levő anyag a beeső fény egy részét elnyeli, M -en most V_0 -nál kisebb feszültség, V jelenik meg. Közben P -n a feszültségesés változatlanul a nullázás folyamán beállított V_0 marad, ezért a galvano-

méter áramot mutat. Ezután P csuszóérintkezőjével megkeressük azon pontot, amelynél a galvanométer árammentes állapotot mutat. Most P pozitív vége és a csuszó közti szakaszon a feszültségesés egyenlő a munkaellenálláson levő V feszültségeséssel.

P precíziós lineáris potenciométer (Helipot) volt, a potenciométer teljes hosszát egy skála 1000 egyenlő részre osztja. Mivel a mérést megelőző nullázáskor P teljes hosszán az I_0 értékével arányos V_0 feszültséget állítjuk be, a méréskor leolvasott, V-nek megfelelő csuszóállás közvetlenül azt mutatja, hogy hányadrésze V a V_0 -nak. A potenciométer teljes hosszát a csuszó tíz körülfordulás alatt futotta be, így kis fényelnyelésnek is nagy szögelfordulás felelt meg.

c/ Kalibráció: A fotométert mérés előtt ismert nitrogén-dioxid mennyiségekkel kalibrálni kellett. A nitrogén-dioxidot közvetlenül nyomásméréssel nem mérhettük be, mert a kalibrációs görbe kis nyomású szakaszára volt szükségünk (3 torr dioxidnyomásig). Ilyen nyomásokat kvarc-spiráلمانométer segítségével megfelelő pontossággal nem lehet bemérni. A bemérés pontosabbá tételére 1:50 arányú dioxid--oxigén-keveréket készítettünk, s a beméréseket ebből végeztük. Az oxigén jelenléte a mérést nem zavarta. A keverékből különböző mennyiségeket engedtünk a reakcióedénybe, s leolvastuk a mért $\frac{V}{V_0}$ értéket. A nitrogén-dioxid koncentrációkat a dioxid-tetroxid disz-

szociáció egyensúlyi állandóját [29] felhasználva, a nitrogén-tetroxid tartalomra korrigáltuk. Ezek alapján megszerkesztettük a kalibrációs görbét. A $\lg \frac{V}{V_0}$ értékek a nitrogén-dioxid nyomásával szemben ábrázolva egyenest adnak a kalibrálás által felölelt koncentrációtartományban (7. ábra). A kísérleti eredmények értékelésének egyszerűsítése céljából nem ezt a görbét használtuk, hanem $\frac{V}{V_0}$ értékével szemben közvetlenül a dioxidnyomást ábrázoltuk.



7. ábra
Kalibrációs görbe
a nitrogén-dioxid
koncentrációméré-
séhez

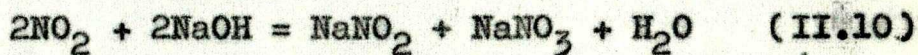
d/ Pontosság: A fent leírt mérőberendezés a mérendő anyag koncentrációjára igen érzékeny. Segítségével 0,001 torr nitrogén-dioxid mennyiség már mérhető volt, bár ilyen mennyiségnél a mérés relatív hibája elég nagy. A mérés százalékos hibája nagyobb anyagmennyiségnél a mérendő mennyiséggel arányosan csökkent; 0,01 torr koncentrációnál kb. $\pm 3\%$.

E. Végtermékanalízis

Az alkalmazott legnagyobb nyomásokon is csak néhány tíz mg anyaggal folytak a kísérletek, ezért megfelelően érzékeny analitikai módszert kellett választani. Az analizálandó minta az el nem bomlott salétromsav mellett feltehetően nitrogén-dioxidot, oxigént és vizet tartalmazott. Nitrogén-monoxid jelenlétét nagy mennyiségű oxigénnek a besugárzott reakcióelegyhez történt hozzákeverése után végzett fotometriás megfigyeléseink alapján zártuk ki (lásd a III. fejezet bevezető részét).

1. Mintavétel

A mintát a reakcióedényből a fővezetékhez forrasztott vékonyfalú, mintegy 1 cm átmérőjű üveggömbbe gyűjtöttük cseppfolyós levegős kifagyasztással. A tökéletes kifagyasztáshoz az oxigéntartalom miatt legalább husz percre volt szükség. Az anyag teljes kifagyása után a mintát tartalmazó gömböt, állandó hűtés közben leforrasztottuk. Ezután a hűtést megszüntettük, és az üveggömböt az e célra készült teljesen üvegből álló törőberendezéssel 20 ml 0,1 n NaOH alatt felnyitottuk. Az NO_2 a



egyenlet szerint nitrit és nitrát alakjában oldódott. Az oldatot kvantitativé átmostuk 100 ml-es mérőlombikba és

desztillált vízzel jelig töltöttük. Az így kapott oldat aliquot részeit használtuk fel az analizisekhez.

2. Nitritanalízis

A meghatározást szulfanilsav/ α -naftil-aminos módszerrel végeztük [30]. A fentebb leírt törzsoldat 2 - 10 ml-ét 50 ml-es mérőlombikba vittük, s a reagensek hozzáadása után a képződött azofesték fényelnyelését mértük 520 m -nál, UNICAM SP 500 spektrofotométeren. Az analízis értékeléséhez kalibrációs görbét vettünk fel ismert töménységű NaNO_2 -oldatokkal. Ezeket $\sim 0,1$ mólos, $0,1$ n KMnO_4 -oldattal meghatározott NaNO_2 -oldatból frissen készítettük higitással. Az eredmények alapján kiszámítottuk a reakcióelegy NO_2 -tartalmát.

3. Nitrátanalízis

Az oldat nitráttartalmát a Szabó--Bartha-féle érzékeny titrimetriás módszerrel mértük [31]. Mivel ez a módszer a nitrittartalmat is méri, ezért utóbbit a meghatározás előtt el kellett bontani. Az analizálandó oldat 5 - 20 ml-ét 100 ml-es talpas lombikba vittük, hozzáadtunk kb. $0,1$ g karbamidot és 1 - 2 csepp cc. kénsavat, összeráztuk és félóráig állni hagytuk. Ez az idő elegendő volt a nitrittartalom teljes elbontásához.

A meghatározást a mérendő nitrátmennyiség kicsinyisé-

ge miatt a módszer kidolgozói egyikének (Bartha L.) tanácsára módosított változatában használtuk. Az aliquot részhez a nitrítettartalom elbontása után 5 ml 30 %-os NaOH-t, majd kiforralás után 10 ml 2 %-os $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4$ -oldatot és 5 ml ezüst-diamin-szulfát-katalizátort adtunk. A redukció megtörténte után a csapadékot 20 ml 30 %-os H_2SO_4 -ban oldottuk, az oldatot lehűtöttük és a Fe^{+++} -tartalmat 10 ml 30 %-os NH_4SCN -oldat hozzáadása után 0,01 n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -oldattal megcitráltuk. A meghatározás maximális hibája 2 % volt.

F. Az anyagok előállítása és tisztítása

1. Vizmentes salétromsav

A vizmentes salétromsavat Merck-gyártmányu 65 %-os p.a. salétromsavoldatból nyertük kénsavas vizmentesítéssel. Egy térfogat cc. salétromsavat - jéggel való hűtés közben - lassan két térfogat cc. p.a. kénsavval elegyítettük, majd az elegyből a salétromsavat vákuumban cseppfolyós levegővel hűtött csapdába desztilláltuk. További vizmentesítés céljából ezt a műveletet újabb kénsav hozzáadásával megismételtük. A vizmentesített savat ötszöri mélyhőmérsékletű vákuumdesztillációval tisztítottuk. A vizmentesítést és a desztillálást kizárólag üvegből ál-

ló forrasztott csapdarendszerben végeztük. A kapott vízmentes sav szintelen folyadék. A bomlás megakadályozása céljából $-20 - -40^{\circ}\text{C}$ -ra hűtve, sötétben tartottuk.

2. Nitrogén-dioxid előállítása

A nitrogén-dioxidot száraz ólom-nitrátból oxigén-áramban hevítve nyertük [32]. A gázt ólom-dioxiddal, majd foszfor-pentoxiddal töltött U-csővön átvezetve, szénsav-aceton hűtőkeverék hőmérsékletén kondenzáltattuk, majd ötször mélyhőmérsékletű vákuumdesztillációval, üvegberendezésben tisztítottuk. A termék kifagyasztva hófehér volt. Szénsav-aceton hűtőkeverékkel kifagyasztva tároltuk.

3. Propán-bután-keverék

Háztartási propán-bután-gázelegyet ötszöri mélyhőmérsékletű vákuumdesztillációval tisztítottunk. A desztillálás folyamán az elegy bután- és i-bután-tartalma kissé dusult. Az így nyert anyagot további elválasztás nélkül használtuk fel.

4. Nitrogén és oxigén

A nitrogént acélpalackból nyertük, lugos pirogallol-oldattal mostuk, cc. kénsavval szárítottuk, végül a savcseppeket nátronmeszes szárítócsővel eltávolítottuk.

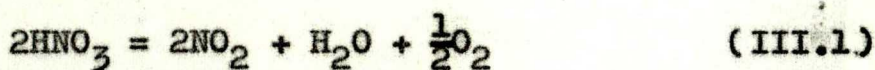
Az oxigéngázt acélpalackból nyertük, cc. kénsavval szárítottuk és nátronmeszes szárítócsővön keresztül vezetve szabadítottuk meg az esetlegesen magával ragadott savcseppektől.

III. fejezet

KISÉRLETI EREDMÉNYEK

Kísérleteink fő célkitűzése a tiszta salétromsav fotolízisének tanulmányozása volt. Minthogy a fotolízistermékek egy részéről várható volt, hogy befolyásolják a tiszta sav fotolízissebességét, adalékanyagok jelenlétében is végeztünk méréseket. A reakció termékei közül részletesen mértük a NO_2 befolyását. Néhány kísérlet keretében szénhidrogének és N_2 jelenlétében is fotolizáltunk salétromsavat.

A reakció molekuláris termékei NO_2 , H_2O és O_2 voltak. A termékekből a



stöchiometriára következtethetünk. A stöchiometriai egyenlet igazolására végtermékanalizist végeztünk. Különbféle időig besugárzott reakcióelegyeket kifagyasztottunk és meghatároztuk a bennünk található salétromsav és nitrogén-dioxid mennyiségét. A talált anyagmennyiségekből visszaszámoltuk a reakcióedény térfogatában kifejtett nyomásokat. A termékanalizisek eredményei a III. táblázatban láthatók. A stöchiometriai egyenlet szerint a besugárzott elegyben talált HNO_3 és NO_2 együt-

tes nyomásának a kezdeti HNO_3 -nyomást kell adnia. A táblázat utolsó oszlopa az analiziseredmények alapján számított és a manométerrel bemért kezdeti nyomások különbségét tartalmazza az utóbbi százalékában kifejezve. A meghatározások bizonytalansági határain belül a talált NO_2 mennyisége egyenlő az elbomlott sav mennyiségével. (Az adott kísérleti körülmények között az NO_2 egy része N_2O_4 alakban van jelen, ez azonban nem befolyásolja a fenti megfontolásokat.)

III. táblázat

Fotolizált HNO_3 -minta analiziseredményei

Kísérlet sor-száma	HNO_3 mg	HNO_3 torr	NO_2 mg	NO_2 torr	Számított HNO_3 torr	Bemért HNO_3 torr	Eltérés %
1.	13,00	30,0	0,04	0,10	30,1	30,7	-2
2.	12,54	29,0	0,02	0,05	29,1	29,8	-2
3.	20,04	46,2	0,42	1,30	47,5	47,3	+0,5
4.	19,9	45,8	0,046	0,14	45,9	46,5	-1,2
5.	15,14	31,6	1,52	4,8	36,4	36,0	+1
6.	12,44	28,7	0,42	1,32	30,0	30,6	-2
7.	19,35	45,2	0,36	1,14	46,2	45,4	+1,8
8.	19,30	45,2	0,21	0,68	45,9	45,0	+2
9.	17,15	40,2	0,71	2,29	42,5	41,6	+2
10.	16,11	41,1	0,15	0,48	41,6	41,0	+1,5



A NO_2 fotolíziséből esetleg keletkező NO kimutatására végeztünk néhány kvalitatív vizsgálatot. A fotolízis megszakitása után kb. félórán át figyeltük a reakcióelegy fényelnyelését. A megfigyelés időtartama alatt nem észleltünk változást. Esetleges fényelnyelésnövekedés az elegyben levő NO és O_2 reakciójáról tanuskodott volna. Hasonló megfigyelést végeztünk úgy is, hogy a besugárzást megszüntetve, a reakcióedényt O_2 -nel 1 atm-ra töltöttük és egy órán keresztül figyeltük az elegy fényelnyelését. Most sem tapasztaltunk változást. Ebből arra következtettünk, hogy a végtermékek között NO számottevő mennyiségben nem található.

A termékanalizisek és a kiegészítő megfigyelések szerint a mért NO_2 -mennyiség minden időpontban megfelel az elbomlott HNO_3 mennyiségének. Ezért a továbbiakban a mért NO_2 -koncentrációkat egyben mint elbomlott HNO_3 -mennyiséget fogjuk kezelni.

A. A "tisztá" salétromsav fotolízise

1. A reakció kísérleti körülményeinek megválasztása

A salétromsav termikus bomlásának vizsgálata során megállapították, hogy 300°C alatt a reakció nagyrészt az edény felületén folyik le [4]. Észlelésünk szerint 130°C -on a heterogén termikus bomlás sebessége még mindig többszörösen meghaladta a fotolízis sebességét az ál-

talunk használt fényintenzitások mellett. 70°C -on a termikus reakció sebessége némileg még meghaladta a fotolízis sebességét, szobahőfokon pedig az előbbi kétszer, háromszor lassabb volt. (Megjegyezzük, hogy a fenti összehasonlításban a külön-külön mért termikus és fotolitikus reakciók sebességét vetettük össze.) Szobahőmérsékleten azonban a reakcióelegyben akár termékként, akár szennyezésként jelenlevő víz képes volt késleltetni, sőt teljesen meggátolni a heterogén termikus bomlás lefolyását. Vizgőzzel előkezelt reakcióedényben a sötétreakció órák alatt sem indult meg. Egyszer vízmentesített savval végzett kísérleteknél mintegy száz perces "time lag" volt észlelhető (kezdeti savkoncentráció 20 torr); kétszer vízmentesített sav esetében már 8 - 10 perc elteltével megindult a termikus reakció. 10 - 12 perc fotolízis után a besugárzást megszüntetve, órák alatt sem lehetett "sötétreakciót" észlelni. Ugyanis ez alatt a rövid megvilágítás alatt annyi víz keletkezett, amely elegendő volt a heterogén reakció teljes gátlásához.

Az előbbieket összefoglalva megállapítható, hogy a heterogén termikus reakciót - a vizsgált körülmények között - "time lag" vezet be. Ennek időtartamát a salétromsav kezdeti koncentrációja mellett, a víz (és nitrogén-dioxid) mennyisége határozza meg. Amennyiben

a fotolízis megindítása a heterogén reakció "time lag" periódusára esik, a keletkező víz a termikus reakció teljes inhibícióját eredményezi. Ezt igazolja az, hogy a besugárzott elegyben termikus reakció órák alatt sem észlelhető szobahőmérsékleten. Ezt a jelenséget kihasználva, a salétromsav közismert termikus instabilitása ellenére, a fotolitikus reakciót 25°C hőmérsékleten a termikus reakciótól nem zavarva tanulmányozhattuk. (Viznyomok jelenléte a fotolizálandó mintában nem befolyásolja a fotolitikus reakció kinetikáját.) A fotokémiai és termikus reakció fent tárgyalt érdekes egymásra hatása formailag mint az indukált reakciók ellentéte fogható fel.

Magasabb hőfokon a termékek e gátló hatása nem volt teljes, ezért valamennyi kísérletünket szobahőfokon ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) végeztük.

A reakcióedény felület/térfogat viszonyát változtatni nem tudtuk, ennek ellenére több kísérleti tapasztalat alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a fotolitikus reakció homogén:

a/ Az inert gáz hatásának vizsgálata folyamán tapasztaltuk, hogy a reakció sebességét fél atmoszféránál nagyobb mennyiségben jelenlevő nitrogén sem változtatta meg mérhetően.

b/ A felületre vizgőzt adszorbeáltatva a reakció sebességében semmi változást nem észleltünk. Bizonyos

kísérleti tapasztalatok arra mutatnak (lásd a "tisztá" HNO_3 -fotolízis görbéjének lefutásánál), hogy a reakció felületén jelentős mennyiségű nitrogén-dioxid adszorbeálódik. Az ilyen módon megkötött dioxid eltávolításához nyilvánvalóan hosszabb szivadási idő szükséges, mint a gáztérben levő anyagok elszívásához. Ennek ellenére azt találtuk, hogy a reakció sebessége az előző reakció termékeinek eltávolítására alkalmazott szivadási idő hosszától függetlenül jól reprodukálható.

c/ A reakcióedényt levegővel vagy oxigénnel egy atmoszféra nyomásig feltöltve, majd a gázt kiszívva, az ezután következő kísérlet sebességében semmiféle változást nem észleltünk.

d/ A kísérletek folyamán a reakcióedényt néhány alkalommal kimostuk. A mosást követő első kísérletek sem mutattak eltérést a mosást megelőző mérésektől.

Ezekből a megfigyelésekből nagy valószínűséggel következik, hogy a HNO_3 fotolízisében a sebességmeghatározó lépés(ek) homogén(ek).

Az alkalmazható kezdeti salétromsav koncentrációk felső határát a sav gőznyomása szabta meg. Irodalmi adatok szerint 25°C -on a salétromsav tenziója mintegy 60 torr [1]. A reakcióedényt és a vezetékeket a termikus reakció veszélye miatt nem fűthettük, ezért a be-

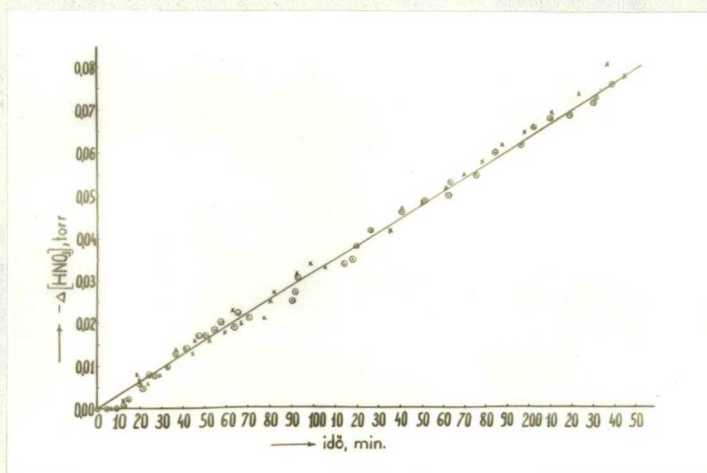
vihető salétromsav koncentrációk felső határa 60 torr. A kezdeti koncentráció legkisebb értéke 4-5 torr, ilyen nyomás mellett ugyanis a reakció sebessége még kényelmesen mérhető volt. A salétromsav „tisztá” fotolízisének vizsgálata folyamán a sav nyomása a kísérletek többségében 4 - 40 torr között változott, tehát a kezdeti koncentráció értékét 10-szeres tartományban változtattuk.

A savkoncentráció maximális értékének kiválasztásánál még egy szempontot kellett figyelembe venni. A salétromsav 40 torr nyomáson, a reakcióedény rétegvastagsága mellett (11,6 cm), a beeső fényintenzitásnak kerekén 30 %-át elnyelte. Ilyen mértékű fényabszorpció számottevő intenzitáskülönbségekhez vezet a fényut mentén. Nem egyenletes fényintenzitás-eloszlás esetén a reakcióedényben pontról-pontra változhat a reakciósebesség. Ha azonban a reakciósebesség arányos az elnyelt fényintenzitással, a helyi és az átlagsebesség akkor sem különbözik egymástól, ha a reakcióedényben a fényintenzitás nem egyenletes [22]. Méréseink szerint egyenes arányosság áll fenn a reakciósebesség az abszorbeált fényintenzitás között (lásd alább), ezért a helyi és az átlagsebesség különbözőségével nem kellett számolni.

2. A reakció lefutásának általános jellemzése

A mérések folyamán a fotolízis termékeként képződő nitrogén-dioxid mennyiségét mértük a megvilágítási idő függvényében. Mint a fejezet bevezető részében kimutattuk, a NO_2 mért mennyisége az elbomlott savmennyiség mértéke. Ezt a következőkben ismételtelen felhasználjuk.

Az elbomlott sav mennyisége "tiszta" HNO_3 fotolízisének, arányos a besugárzási idővel, vagyis az elbomlott savkoncentrációt az idő függvényében ábrázolva egyenest kapunk. A 8. ábrán két közel azonos kezdeti HNO_3 nyomás mellett felvett kísérlet kinetikai görbéje látható. Az összefüggés a kísérleti bizonytalanságok határaink belül a reakcióidő nagy részében egyenes; a meredekség megadja a sebességet. Az egyenestől a kísérlet végénél, 1 % konverzió közelében tapasztalható eltérés. Ez a felgyülemelő NO_2 hatásának tulajdonítható.



8. ábra

A "tiszta" salétromsav fotolízisének jellemző konverzió--idő görbéje

× $[\text{HNO}_3]_0 = 4,5$ torr

○ $[\text{HNO}_3]_0 = 4,6$ torr

Az ábráról képet kaphatunk a mérések reprodukálhatóságáról is. A mérési pontok több mint 90 %-a egy 0,005 torr szélességű sávban fekszik. A reakciósebesség meghatározásának bizonytalanságát úgy jellemezhetjük, hogy ezt a sáv szélességet a kísérlet végén mért átalakult savkoncentrációval osztjuk. A kapott hányados az egyenes meredeksége meghatározásának bizonytalanságát adja. Ábránkon ez a hányados $\frac{0,005}{0,08} = 0,06$ (6 %). Az ábrán felrajzolt mérési eredményekből tehát ± 3 % reprodukálhatósággal kaphatjuk meg a sebességet. A mérések bizonytalansága nemcsak a bemutatott kísérleteknél, hanem általában is ± 3 %-ban adható meg. Az ingadozás nagyrészt a fényintenzitás instabilitásának eredménye.

A "tisztá" salétromsav fotolízisének savfogyás-idő görbéinek kezdetén, rendszeresen rövid látszólagos indukciós periódus figyelhető meg. Kezdetben alig tapasztalható NO_2 -képződés, majd a nitrogén-dioxid koncentráció viszonylag rövid idő (3 - 4 perc) alatt, mintegy $5 \cdot 10^{-3}$ torr nyomásig emelkedett. Ezután a NO_2 mennyisége a reakcióidővel arányosan növekszik. Az indukciós periódus alatt 0,02 - 0,05 %-os konverzió történik (a képződő NO_2 mennyisége $< 0,05$ torr). Az NO_2 jelenlétében végzett kísérleteknél ezt a jelenséget nem észleltük.

Véleményünk szerint az "indukciós periódus" látszólagos és nem a reakció kemizmusának következménye.

Johnston és munkatársai [4] megemlítik, hogy NO_2 és víz gátolja a salétromsav heterogén termikus bomlását, valószínűleg a reakcióedény felületén adszorbeálódva. Greig és Hall [33] az NO oxidációját vizsgálták igen alacsony NO és NO_2 nyomásoknál. Megállapították, hogy néhány század torr parciális NO_2 nyomásoknál a reakcióedény falán a nitrogén-dioxid számottevő hányada adszorbeálódik. A mi kísérleteink szóbaforgó kezdeti szakaszában keletkező dioxid mennyisége éppen ebben a nyomástartományba esik. Greig és munkatársa szerint H_2O és NO jelenléte az adszorpció mértékét növeli.

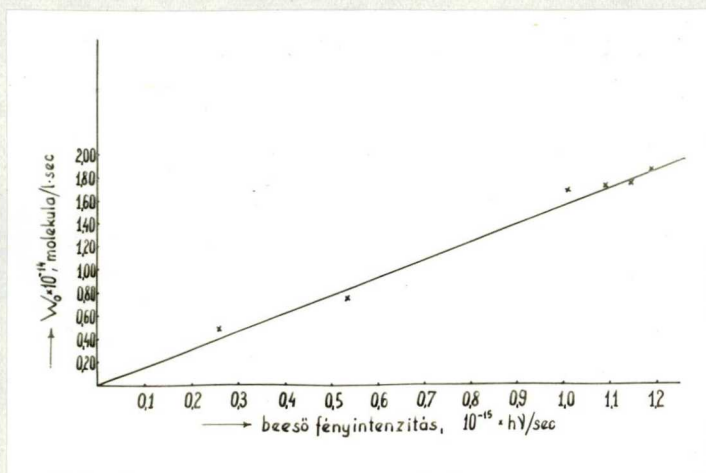
A reakciót kis, 1 %-ig terjedő konverzióig követtük. Célunk ezzel az volt, hogy a sav fotolízisét "tiszán", a keletkező termékek befolyásoló hatását kikapcsolva, egy kísérleten belül közel állandó reagáló anyagkoncentrációnál vizsgálhassuk. A reakció követését ilyen kis konverzióknál érzékeny fotometriás követési módszerünk tette lehetővé. A stöchiometriai egyenlet szerint 1 torr HNO_3 elbomlásának 0,75 torr nyomásnövekedés felel meg. 1 %-os konverzió esetén az átalakult savmennyiség 0,05 torr (5 torr kezdeti nyomás) és 0,4 torr (40 torr kezdeti nyomás) között változott, a stöchiometriai egyenlet szerint várható nyomásnövekedés pedig 0,04 - 0,30 torr között van. A tapasztalt nyomásváltozások kvalitatíve megfelelnek a stöchiometriáról mondottaknak. Együttal az is nyilvánvaló, hogy ekkora konverzióknál a re-

akciót nem célszerű nyomásméréssel követni.

3. A reakciósebesség függése a fényintenzitástól

A kísérletek többségében a beeső fényintenzitás a reakcióedény teljes felületére számítva $(1,3 \pm 0,20) \cdot 10^{15}$ kvantum/sec, azaz $(1,27 \pm 0,20) \cdot 10^{14}$ kvantum/cm² sec volt. Az intenzitás mind egy kísérleten belül, mind pedig egyik kísérletről-kísérletre legfeljebb a megadott határok között ingadozott. Az ingadozás fő oka a fényforrásként használt higanylámpa ivének instabilitása volt.

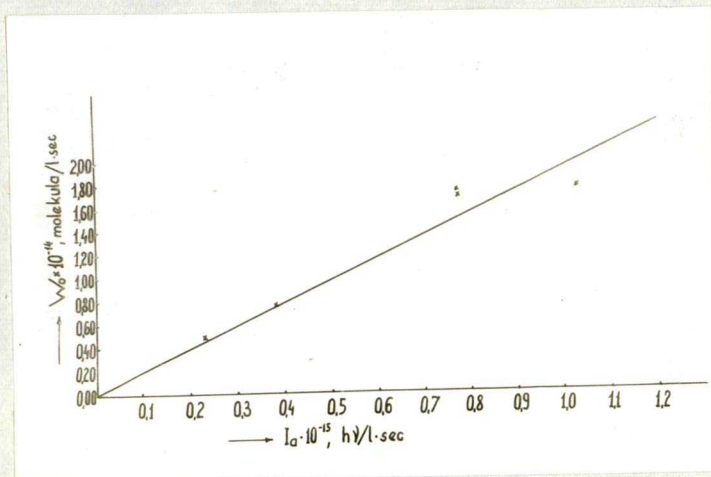
A beeső fényintenzitást fénygyengítő fémszíták alkalmazásával a teljes értéknek mintegy 20 %-áig csökkenttük. Ezekben a vizsgálatokban a kezdeti HNO_3 nyomás kb. 10 torr volt. (A kezdeti koncentrációk két kísérletnél 10 torr-tól kissé különböztek. Ezeknél a sebességeket 10,0 torr kezdeti koncentrációra extrapoláltuk.) A beeső fényintenzitás és a fotolízis kezdeti sebessége között, amint azt a 9. ábra mutatja, egyenes arányosság tapasztalható.



9. ábra

A "tisztá" salétromsav fotolízis-sebességének függése a beeső fényintenzitástól

A 10. ábra a sebesség és az elnyelt fényintenzitás összefüggését mutatja. Bár az abszorbeált fényintenzitás meghatározásának hibája nagy, a bemutatott görbe alapján nyilvánvaló, hogy a sebesség inkább I_{a1} első, mint $1/2$. vagy $3/2$. hatványával arányos.



10. ábra
A fotolízissebesség
és az abszorbeált
fényintenzitás össze-
függése

4. A kvantumhasznosítási tényező

A fotolízis kezdeti sebességének és a fényelnyelés kezdeti sebességének hányadosa a HNO_3 fogyás kvantumhasznosítási tényezőjét adja meg. Kvantumhasznosítási tényező meghatározásokat 5 - 40 torr kezdeti HNO_3 nyomásoknál végeztünk. Az eredményeket a IV. táblázatban foglaltuk össze.

A HNO_3 elhasználódás kvantumhasznosítási tényezője,

a táblázat adatai szerint, $0,20 \pm 0,03$. Értéke a mérések bizonytalanságának határain belül független a salétromsav kezdeti nyomásától és a beeső fényintenzitás abszolút értékétől. Mivel egy kísérlet folyamán mind a reakciósebesség, mind pedig a fényabszorpció sebessége állandó, az is megállapítható, hogy a kvantumhasznosítási tényező 1 %-os konverzióig a mérések hibahatárain belül állandó.

IV. táblázat

A "tisza" HNO_3 fotolízisének kvantumhasznosítási tényezője

Kísérlet sorszama	$[\text{HNO}_3]_0$ torr	$W_0 \cdot 10^{-13}$ molekula/l.sec	$I_{a1} \cdot 10^{-14}$ kvantum/l.sec	Φ_1
38	4,5	8,62	5,16	0,17
36	4,6	9,71	5,16	0,19
32	10,0	17,0	7,77	0,22
33	10,3	17,0	7,77	0,22
58	9,9	17,4	10,20	0,17
57	12,1	9,16	4,60	0,20
59	10,0	4,86	2,30	0,21
35	19,2	33,1	17,7	0,19
50	20,9	36,7	19,6	0,19
37	40,1	73,0	31,2	0,23

középérték:

0,20

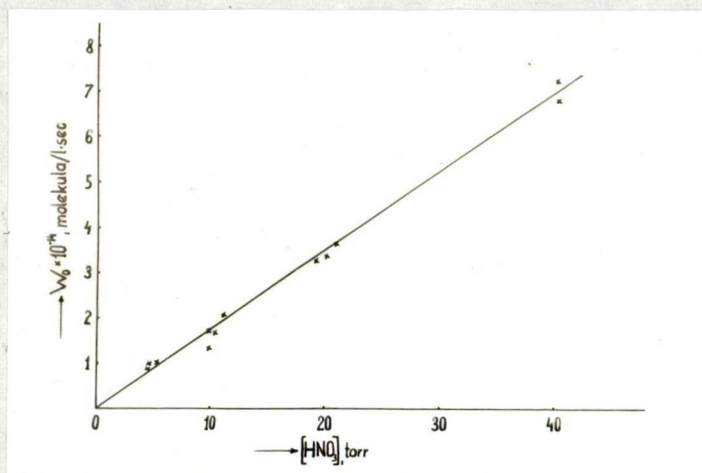
5. A fotolizissebesség függése a sav kezdeti koncentrációjától

A savkoncentráció hatásának tanulmányozásakor a beeső fényintenzitás állandó volt és a salétromsav kezdeti koncentrációja 5 - 40 torr között változott. A különböző kezdeti nyomásoknál mért sebességeket táblázatban foglaljuk össze (V. táblázat). Az összefüggést jobb áttekinthetőség céljából grafikusan is bemutatjuk (11. ábra). Az ábrázolásból megállapítható, hogy 5 - 40 torr kezdeti HNO_3 nyomástartományban a reakció sebessége egyenesen arányos a sav kezdeti koncentrációjával.

V. táblázat

A salétromsavfogyás sebessége különböző kezdeti nyomásokon

Kísérlet sorszama	$[\text{HNO}_3]_0$ torr	$W_0 \cdot 10^6$ torr/sec	$W_0 \cdot 10^{10}$ mól/l.sec	$W_0 \cdot 10^{-14}$ molekula/l.sec	Megjegyzés
38	4,5	0,266	1,43	0,862	
36	4,6	0,300	1,61	0,971	
57	11,1	0,633	3,41	2,06	
33	10,3	0,525	2,82	1,70	
39	10,0	0,533	2,89	1,74	
48	9,9	0,416	2,24	1,35	
39	10,0	0,533	2,89	1,24	86 torr N_2 jelenlétében
58	9,9	0,533	2,89	1,74	
35	19,2	1,02	5,5	3,31	
34	20,4	1,05	5,56	3,40	
50	20,9	1,13	6,09	3,67	
37	40,1	2,25	12,1	7,30	
55	40,2	2,12	11,4	6,86	
57	12,1	0,283	1,52	0,916	csökkentett intenzitás (kb. $I_0/2$)
59	10,0	0,150	0,807	0,486	csökkentett intenzitás (kb. $I_0/4$)



11. ábra

A reakciósebesség
függése a kezdeti
savkoncentrációtól

6. Semleges gáz hatása a reakció sebességére

Végeztünk néhány kísérletet annak megállapítására, hogy milyen hatása van az össznyomás változtatásának a sebességre. Inert gázként nitrogént alkalmaztunk. A kísérletek eredményeit a következő táblázatban közöljük (VI. táblázat). A táblázat 2. és 3. oszlopa a salétromsav, illetve az N₂ kiindulási parciális nyomását mutatja, a negyedik oszlopban az össznyomásokat tüntettük fel. Az utolsó oszlopban az inert gázt tartalmazó elegy és a megegyező HNO₃ koncentrációnál kimért un. "tisztá" HNO₃ fotolízis sebességeinek hányadosa található.

VI. táblázat

Semleges gáz hatása a "tisztá" salétromsav fotolízisének sebességére

Kísérlet sorszama	[HNO ₃] ₀ torr	[N ₂] torr	Össznyomás torr	$\frac{W_{N_2}}{W}$
39	10,0	86,3	96,3	1,00
40	5,3	102,6	107,9	1,01
1a	36,4	472,6	509,0	0,99

Az összeállításból jól látható, hogy a fotolízis sebességét 1 % konverzióig fél atmoszféra N_2 jelenléte sem befolyásolja.

7. A reakciótermékek befolyása

A termékanalizisek és az analízist kiegészítő kísérletek eredményei szerint (lásd a fejezet bevezető részét) a salétromsav fotolízisének végtermékei viz, oxigén és nitrogén-dioxid.

A savakkal szemben igen ellenálló "Fluorube W" zsír - amellyel a savnak kitett csapokat kentük - vízzel szemben meglehetősen kis ellenállást mutatott. A víz és csapzsír intenzív érintkezésekor olyan anyagokkal szennyeződött a vizgőz, amelyek a reakcióedénybe kerülve jelentősen katalizálták a salétromsav termikus bomlását. Ez a zavaró jelenség korlátozta a vizgőz hatásának részletesebb tanulmányozását, ezért csak az alábbi kvalitatív vizsgálatokat végeztük.

A reakcióedénybe mintegy 20 torr vizet engedtünk, miközben arra törekedtünk, hogy a vizgőz csak rövid ideig érintkezhessék a csapzsírral. Ezután 10 - 15 perces rövid szivattyúzás következett. Ekkor feltehetően csak a falon adszorbeálódott víz maradt a reakcióedényben. Ezután vittük a reakciótérbe a fotolizálandó savat. A felület kezelésének egyetlen eredménye az volt, hogy a hetero-

gén termikus reakciót teljesen elnyomta (lásd még a III. 1. pontban leírtakat). A fotolízis kezdeti sebessége és a reakció lefutása ilyen módon kezelt reakcióedényben teljesen azonos volt a vízzel nem kezelt, jól leszívott edényben mért reakcióéval.

Fotolizáltunk olyan savat is, amely kb. 1 %-nyi vizet tartalmazott. Az ilyen víztartalmu savval végzett fotolitikus kísérletek mindenben megegyeztek a gondosan vízmentesített anyaggal nyert eredményekkel (eltekintve a termikus reakció indukciós periódusának már tárgyalt befolyásolásától). Itt említjük meg, hogy a sav szokásos víztelenítése (ismételt elegyítés és kidesztillálás koncentrált kénsavból) után megmaradó víztartalom sem befolyásolta a reakció sebességét, mint ezt ismételt szárítás hatástalansága igazolja.

Az a tény, hogy a koncentráció—idő összefüggés a vizsgált teljes reakciótartományban közel egyenes, közvetve szintén arra utal, hogy a vizgőz nem befolyásolja kimutatható mértékben a folyamat sebességét.

Hasonlóképpen hatástalannak bizonyult a reakcióedény szívatási idejének meghosszabbítása a szokásos idő (1/2 óra) husszorosára.

A salétromsav kezdeti nyomásával egyenlő mennyiségű oxigén a fotolízis sebességét közel kétszeresére növelte. (Az adalékolt és a megegyező kiindulási savkoncentrációnál végzett adalékolatlan kísérlet sebességének viszonya

1,91.) A fotolizált elegy összetétele ebben a kísérletben 37 torr sav és 43 torr oxigén volt.

A salétromsav kezdeti koncentrációjához képest kicsiny - néhány tized torr-nyi - mennyiségű oxigén jelenlétében kísérletileg kimutatható befolyásolást nem észleltünk. A reakcióban képződő oxigén hatása (a vizsgált 1 %-ot meg nem haladó konverzióknál) a kísérleti hibahatárokat nem haladja meg.

A nitrogén-dioxid hatását a víz és az oxigén hatásánál részletesebben tanulmányoztuk; az eredményeket a későbbiekben részletesen ismertetjük.

Néhány kísérlet keretében propán és bután tartalmu szénhidrogén-elegy jelenlétében is tanulmányoztuk a salétromsav fotolizisét. A fotolizis megindítása előtt és azt követően, mérhető sebességű termikus reakciót nem észleltünk. Egy ilyen kísérletben az elegy összetétele 45,4 torr salétromsavból és 37,0 torr szénhidrogénből állt (a vonatkoztatási tiszta kísérlet 45,0 torr kezdeti nyomásnál történt). Az adalékolt és a tiszta fotolizis kezdeti sebességeinek hányadosa 3,55 volt.

8. A "tisztá" salétromsav fotolizisének empirikus sebességi egyenlete

Vizsgálataink szerint 2450 - 2750 Å hullámhossztartományban a salétromsav gőzfázisu fotolizisét (5 - 40 torr kezdeti koncentrációknál és 1 %-ot meg nem haladó konver-

zióknál) a következő főbb összefüggések jellemzik:

Állandó kezdeti salétromsavkoncentráció mellett a sebesség mind a beeső, mind az elnyelt fényintenzitással arányos.

Állandó fényintenzitásnál a fotolízis sebessége arányos a salétromsav kezdeti koncentrációjával.

A salétromsavfogyás kvantumhasznosítási tényezője 0,20, amely a kezdeti savkoncentrációtól és a fényintenzitástól független.

Figyelembe véve, hogy a kvantumhasznosítási tényező definíciószerűen a savfogyás és a fényelnyelés sebességeinek hányadosa, $\Phi_1 = \frac{W}{I_{a1}}$, fentiek szerint a sebesség kifejezése:

$$W = I_{a1} \Phi_1 \quad (III.2)$$

A mérési adatok szerint a sebesség arányos a beeső fényintenzitással és a savkoncentrációval is. Ezek a tapasztalatok akkor egyeztethetők össze az előbbi sebességi egyenlettel, ha feltesszük, hogy a fényelnyelés sebessége arányos a salétromsav koncentrációjával.

$$I_{a1} = \alpha_1 I_0 [\text{HNO}_3] \quad (III.3)$$

A (III.3) összefüggés figyelembevételével az empirikus sebességi egyenletet

$$W = \alpha_1 \Phi_1 I_0 [\text{HNO}_3] \quad (III.4)$$

alakban kapjuk, ahol I_0 a reakcióedény teljes keresztmetszetére beeső fényintenzitás, Φ_1 a savfogyás kvantumhasz-

nosítási tényezője, $[\text{HNO}_3]$ a salétromsav koncentrációja, α_1 a reakcióedény geometriai adatait és a salétromsavnak a fotolizáló fény hullámhosszánál mért extinkciós koefficiensét tartalmazó állandó. Mivel a salétromsavfogyás sebessége egy kísérleten belül állandó, az empirikus egyenlet nemcsak a reakciók kezdeti sebességét, hanem az egész reakciót (1 % konverzióig) jó közelítéssel leírja.

B. A Salétromsav fotolizise nitrogén-dioxid jelenlétében

A nitrogén-dioxid fotolizisében a rövidebb hullámhosszaknál, közel 1-es kvantumhasznosítási tényezővel oxigénatom képződik. Mivel az oxigénatom a salétromsavval reagálhat, a nitrogén-dioxid-hozzáadás a HNO_3 fotolitikus bomlássebességét befolyásolhatja. A nitrogén-dioxid ezenkívül a rendszerben jelenlevő OH-gyökökkel kombinálódhat salétromsavvá. Elvileg tehát a nitrogén-dioxid a vizsgált reakcióban kettős hatást fejthet ki. Ezek alapján szükségesnek látszott az NO_2 adalékolás hatásának részletes vizsgálata.

1. A kísérleti körülmények megválasztása

A vizsgálatok mindenekelőtt a nitrogén-dioxidnak a "tiszt" fotolizis körülményei között játszott szerepének értelmezésére irányultak. Ezek a vizsgálatok azonban szükségszerűen érintik a nitrogén-dioxid által foto-

szenzibilizált salétromsavbomlás kérdését. Az utóbbi kérdéssel azonban csak olyan mértékben foglalkozunk, amennyiben a "tisztá" salétromsavfotolízis kinetikájának értelmezése indokolja. Ezért nem vizsgáltuk nagyobb NO_2 koncentrációknál (és csak kivételesen a kezdeti salétromsavkoncentrációkkal összemérhető NO_2 koncentrációknál) a fotolízis kinetikáját.

A nitrogén-dioxid jelenlétében végzett vizsgálatok is szobahőmérsékleten történtek, a tiszta HNO_3 fotolízisénél már említett sötétreakció miatt.

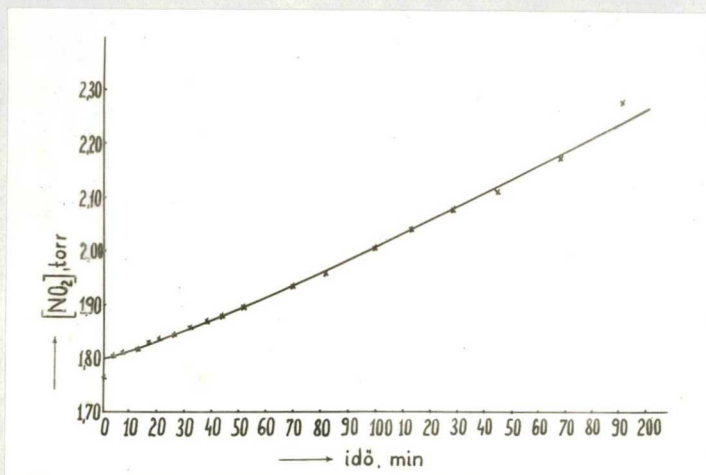
Vizmentes salétromsav és tiszta nitrogén-dioxid egymással gázfázisban, sötétben, szobahőfokon nem reagál.

A fotolizáló fény spektrális összetétele és intenzitása megegyezett a "tisztá" salétromsav fotolízisénél megadottakkal.

A reakcióelegy elkészítése a reakcióedényben történt; a savat a szokásos módon manométerrel mértük be, a nitrogén-dioxid pontos mennyiségét a bevezetés után fotometriás méréssel állapítottuk meg. Ezután megkezdtük a besugárzást és az idő függvényeként mértük a fényelnyelés változását. Egy adott időpontban mért dioxidkoncentráció és a kezdeti dioxidnyomás különbsége adja az adott időhöz tartozó savfogyást.

2. A reakció lefolyásának általános jellemzése

A 12. ábrán egy átlagos koncentrációviszonyok mellett felvett dioxidnyomás--idő-görbét mutatunk be. A bemutatott görbe alakja a $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]}$ arány széles határok között változó értékei mellett (0,05 - 1,5) lényegében ugyanilyen lefutást mutatott. A dioxidkoncentráció az aránynál gyorsabban nő a fotolízis idejével.



12. ábra
A dioxid-adalékolt
kísérletek jellegze-
tes $[\text{NO}_2]$ -idő görbéje

A kísérletek értékelésénél általában a görbék kezdeti meredekségét használtuk, ezt az értéket 5 - 10 %-os bizonytalansággal tudtuk meghatározni.

Egy-egy reakció időtartama 180 - 240 perc volt. A savkonverzió a reakcióelegy kezdeti dioxid/sav arányától függően 1,5 - 50 % között változott.

A reakció a dioxid-adalékolt fotolíziseknél is nyomásváltozással járt, a változás a kezdeti nyomástól és a

konverziótól függően, 0,1 - 1 torr között mozgott.

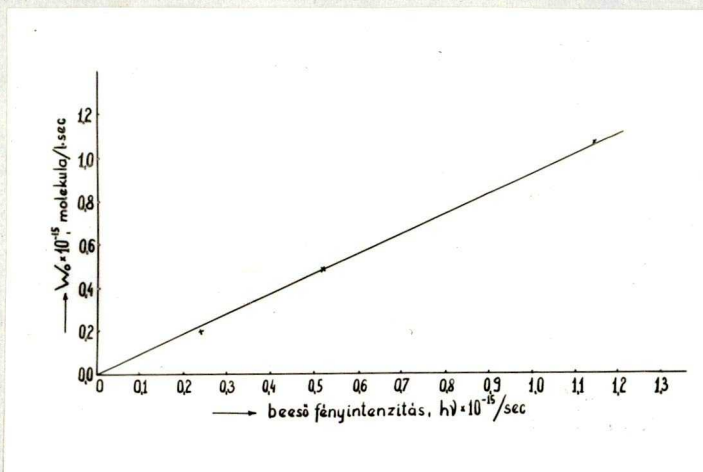
A stöchiometria i egyenlet szerint 1 torr HNO_3 elbomlása 0,75 torr-ral növeli az össznyomást. NO_2 jelenlétében végzett fotoliziseknél a talált nyomásnövekedés közelítőleg ugyancsak megegyezett - a hibahatárokon belül - a stöchiometria i egyenlet alapján várható változással.

3. A nitrogén-dioxid-adalékolt sav fotolizissebességének függése a fényintenzitástól

A méréseket általában $(1,20 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$ kvantum/sec beeső fényintenzitás mellett végeztük. (A felületegységre beeső fényintenzitás: $(1,19 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$ kvantum/sec cm^2).

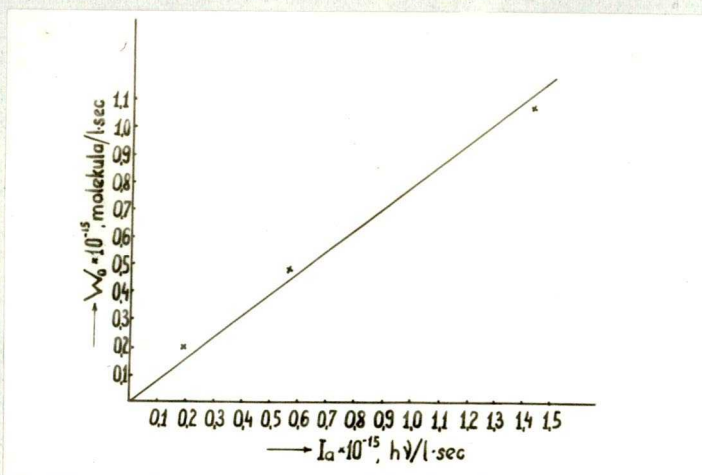
Fénygyengítő szitákat alkalmazva vizsgáltuk a beeső és az elnyelt fényintenzitás hatását a reakciósebességre. Ezeket a kísérleteket állandó kiindulási reakcióelegy összetétel mellett végeztük (10 torr HNO_3 + 1,7 torr NO_2). A beeső fényintenzitás hatását a 13. ábrán grafikusan mutatjuk be. Az összefüggés a tiszta kísérletekben nyert eredményekhez hasonlóan lineáris. A 14. ábrán látható, hogy állandó kiindulási reakcióelegy összetétel mellett, az előbbihez hasonló összefüggés van a fényelnyelés sebessége és a kezdeti sebességek között. Bár az összefüggés megállapítására csak három mérést végeztünk, nyilvánvaló, hogy a reakciósebesség a fényabszorpció sebességének in-

kább az első, mint az $1/2$. vagy $3/2$. hatványával arányos.



13. ábra

A dioxid-adalékolt
fotolizissebesség
függése a beeső fény-
intenzitástól



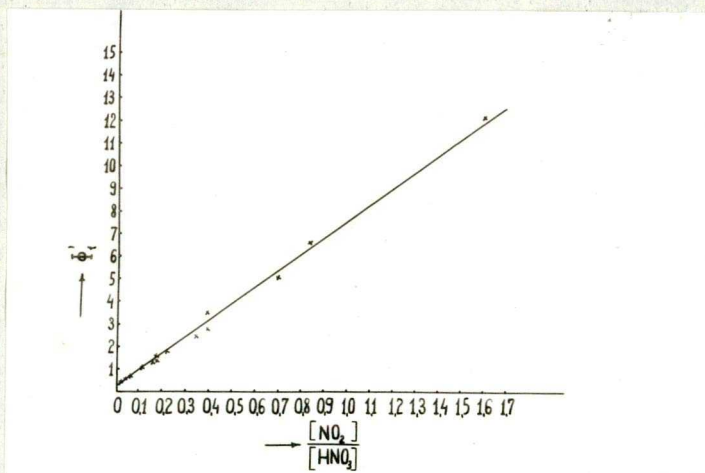
14. ábra

A dioxid-adalékolt
fotolizissebesség
függése a fényelnye-
lés sebességétől.

4. A kvantumhasznosítási tényező NO_2 jelenlétében

A salétromsavfogyás kvantumhasznosítási tényezője NO_2 adalékolás mellett végzett fotoliziseknél minden esetben nagyobb, mint a sav tisztán mért bomlásánál, és az adalé-

kolt nitrogén-dioxid mennyiségével rohamosan nő. 1,5 dioxid/sav koncentráció-aránynál már közel két nagyságrenddel nagyobb a tiszta sav fotolízise esetén megállapított értéknél. A NO_2 -adalékolt kísérletek kvantumhasznosítási tényezőit a VII. táblázat tartalmazza. A táblázatban található értékeket úgy számítottuk, hogy a kezdeti sebességeket elosztottuk a kezdeti reakcióelegyben jelenlevő sav fényelnyelésének sebességével. Az így definiált kvantumhasznosítási tényező (Φ_1') az $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ koncentrációviszonnyal arányosan nő, ezt az összefüggést a 15. ábrán be is mutatjuk. A Φ_1' értéke változatlan dioxid/sav koncentráció-viszony mellett független a fényintenzitástól.



15. ábra

A nitrogén-dioxid-adalékolt sav fotolízisének kvantumhasznosítási tényezője az elegy összetételének függvényében

VII. táblázat

Nitrogén-dioxid jelenlétében mért kvantumhasznosítási tényezők

Kísérletek sorszama	$[\text{HNO}_3]_0$ torr	$[\text{NO}_2]_0$ torr	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]}$	$I_{a1} \cdot 10^{-15}$ kvantum/l.sec	$W \cdot 10^{-14}$ molekula/l.sec	Φ_1
66	10,1	0,177	0,0175	0,79	3,50	0,44
64	9,7	0,364	0,0375	0,74	4,21	0,57
63	9,3	0,507	0,0545	0,78	5,12	0,66
62	9,8	1,086	0,111	0,75	8,13	1,09
65	10,3	1,790	0,179	0,77	10,8	1,40
67	9,9	2,145	0,217	0,75	13,5	1,80
68	11,7	3,79	0,342	0,925	22,7	2,45
75	10,0	1,605	0,161	0,805	10,8	1,34
71	0,8	0,557	0,695	0,0601	3,01	5,06
69	1,6	0,624	0,390	0,1180	3,78	3,50
70	2,1	1,760	0,840	0,179	11,8	6,59
72	1,8	2,870	1,600	0,146	17,8	12,2
74	32,0	1,761	0,055	2,25	11,0	0,502
73	25,0	1,695	0,068	1,85	11,3	0,610
76	9,7	1,680	0,173	0,320	4,87	1,51
77	9,5	1,695	0,179	0,147	1,95	1,33

5. A fotolizissebesség függése a salétromsav és nitrogén-dioxid koncentrációjától

A salétromsav koncentrációjának hatása

A salétromsav koncentrációja befolyásának mértéke a fotolizis sebességére a nitrogén-dioxid-koncentráció növekedésével gyorsan csökkent. Kis ($0,01$ alatti) $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ arányoknál a sebesség gyakorlatilag csak a sav koncentrációjától függött és azzal arányos volt (lásd a "tisztá" sav fotolizissebességének koncentrációfüggését).

Az $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ viszony $0,01 - 0,05$ közötti értékei mellett rendszeresen nem vizsgáltuk, hogy állandó dioxid-koncentráció esetén hogyan függ a reakciósebesség a savkoncentrációtól. Méréseinkből azonban megállapítható, hogy ilyen koncentrációviszonyok mellett, a sebesség még nő a savkoncentráció növekedésével.

Vizsgálatainkban állandó ($1,7$ torr) dioxid-koncentráció mellett a salétromsav kezdeti koncentrációját $2 - 35$ torr között változtattuk. Amint a VIII. táblázat adataiból látható, $1,7$ torr dioxid-koncentrációnál a sebesség a mérés bizonytalansági határain belül független a salétromsav koncentrációjától.

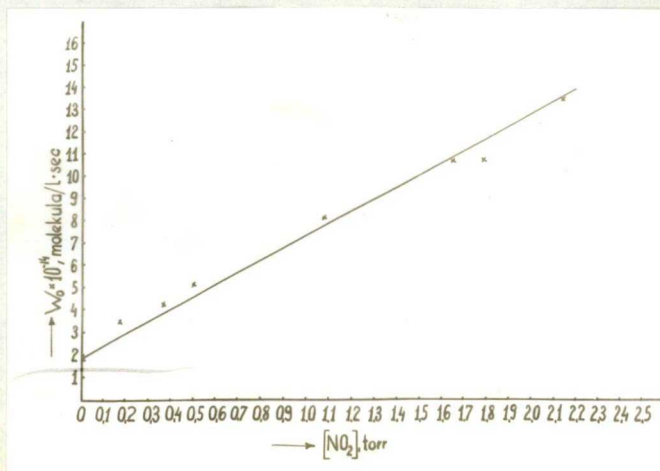
VIII. táblázat

A nitrogén-dioxid jelenlétében mért fotolízis-
sebességek függése a salétromsav kezdeti kon-
centrációjától nagy dioxidnyomásoknál

Kísérlet száma	$[\text{HNO}_3]_0$ torr	$[\text{NO}_2]_0$ torr	$W_0 \cdot 10^{-15}$ molekula/l.sec
70	2,1	1,760	1,18
65	10,3	1,790	1,08
73	25,0	1,695	1,13
74	32,0	1,761	1,13

A nitrogén-dioxid-koncentráció hatása

Egy méréssorozatban állandó, 10 torr kezdeti nyomásu salétromsavat fotolizáltunk 0,2 - 2 torr között, változó mennyiségő nitrogén-dioxid jelenlétében. A reakciósebesség és a dioxid-koncentráció összefüggésének megállapítására a kezdeti sebességeket a megfelelő kezdeti dioxid-nyomások függvényében ábrázoltuk, a kapott görbe a 16. ábrán látható. Az ábra szerint a sebesség és a dioxidkoncentráció között lineáris összefüggés van.



16. ábra

A fotolízis sebesség
és a kiindulási di-
oxid-koncentráció
összefüggése

A befolyásolási faktor

A nitrogén-dioxid hatását a salétromsavfotolízis sebességére egy ún. "befolyásolási faktor" segítségével lehet szemléltetve bemutatni. A befolyásolási faktort a következőképpen definiáljuk. Legyen egy adott kezdeti salétromsavkoncentráció mellett a "tisztá" fotolízis sebessége $\underline{W}$, míg megegyező kezdeti savkoncentráció mellett, de előre hozzáadott NO_2 esetében legyen a sebesség $\underline{W}_{[\text{NO}_2]}$. Ekkor a befolyásolási faktor az
$$F = \frac{W_{[\text{NO}_2]}}{\underline{W}}$$
 hányadossal adható meg. A befolyásolási faktor tehát azt mutatja, hogy hányszorosára növeli a nitrogén-dioxid-adalékolás a "tisztá" fotolízis sebességét. Az eddigi kísérleti eredményekből könnyen belátható, hogy értéke függ mind a dioxid, mind pedig a sav koncentrációjától.

A befolyásolási faktor értékét különböző kezdeti salétromsav- és nitrogén-dioxid-koncentrációk mellett a IX. táblázatban közöljük.

Az $\underline{F}$ értékének kiszámításához a dioxid-adalékolt sav fotolízissebességét a megegyező savkoncentrációnál felvett "tisztá" fotolízis sebességéhez kell viszonyítani. Mivel az ún. "tisztá" fotolízis sebességek a kívánt savkoncentrációknál nem minden esetben álltak rendelkezésre, ezért azokat a kísérletileg igazolt (III.4) egyenlet alapján számítottuk ($\alpha_1 = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ torr}^{-1}$; $\Phi_1 = 0,20$; $I_0 = 1,14 \cdot 10^{15} \text{ kvantum/sec.}$).

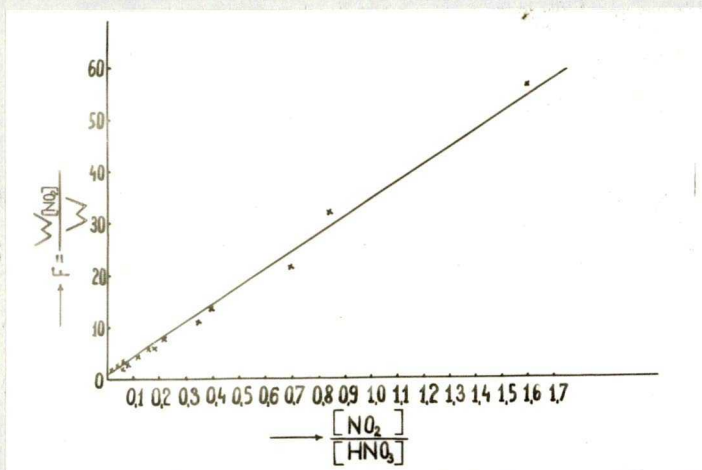
IX. táblázat

A befolyásolási faktor értékei a HNO_3 NO_2 -adalekolt fotolízisének

Kísér- letek sorszáma	$[\text{HNO}_3]_0$ torr	$[\text{NO}_2]_0$ torr	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]}$	$W_{[\text{NO}_2]} \cdot 10^{-14}$ molekula/l.sec	$W \cdot 10^{-14}$	F
66	10,1	0,177	0,0175	3,50	1,76	1,99
64	9,7	0,364	0,0375	4,21	1,69	2,50
63	9,3	0,507	0,0545	5,12	1,62	3,16
62	9,8	1,086	0,111	8,13	1,71	4,75
65	10,3	1,790	0,179	10,8	1,29	6,04
67	9,9	2,145	0,217	13,5	1,72	7,85
68	11,7	3,790	0,342	22,7	2,04	11,1
75	10,0	1,605	0,161	10,8	1,74	6,20
71	0,8	0,557	0,695	3,01	0,139	21,7
69	1,6	0,624	0,390	3,28	0,278	13,6
70	2,1	1,760	0,840	11,8	0,365	32,3
72	1,8	2,870	1,600	17,8	0,313	56,8
74	32,0	1,761	0,055	11,3	5,56	2,03
73	25,0	1,695	0,068	11,3	4,35	2,54

A befolyásolási faktor arányosan nő a $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ koncentrációviszonnyal (17. ábra). Az egyenes az ordinátatengelyt $F = 1$ értéknél metszi (F értéke itt definíciója szerint 1). Az egyenes meredeksége 33,6, azaz ekvimoláris NO_2 - HNO_3 elegy fotolízisének a salétromsav fogyási sebessége 33,6-szerese a megfelelő kezdeti nyomású "tisztá" HNO_3

fotolizissebeségének.



17. ábra

A befolyásolási faktor a nitrogén-dioxid viszonylagos mennyiségének függvényében

6. A salétromsav nitrogén-dioxid-adalékolt fotolizisének sebességi egyenlete

A befolyásolási faktor általános egyenlete ezek után a következőképpen írható fel:

$$F = \frac{W_{[NO_2]}}{W} = 1 + \varphi \frac{[NO_2]}{[HNO_3]} \quad , \quad (III.5)$$

ahol $\varphi = 33,6$.

Ebből az összefüggésből a salétromsavfogyás sebességének egyenlete

$$W_{[NO_2]} = FW = W + \varphi W \frac{[NO_2]}{[HNO_3]} \quad , \quad (III.6)$$

ahol W a "tiszt" salétromsav fotolizissebessége. Az utóbbról megállapítottuk, hogy arányos a salétromsav kezdeti koncentrációjával és a beeső fényintenzitással (lásd

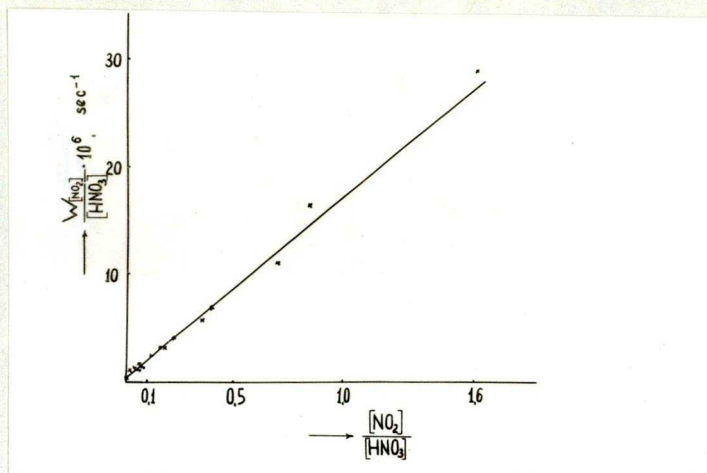
a (III.4) egyenletet) és így

$$W_{[NO_2]} = I_0 \Phi_1 \alpha_1 [HNO_3] + I_0 \rho \Phi_1 \alpha_1 [NO_2], \quad (III.7)$$

ahol I_0 a beeső fényintenzitás, Φ_1 a "tisztá" salétromsav fotolízisének kvantumhasznosítási tényezője, α_1 és ρ pedig állandók. A (III.7) egyenlet egyszerű módon lineáris alakra hozható. Az egyenletet $[HNO_3]$ -val végigosztva

$$\frac{W_{[NO_2]}}{[HNO_3]} = I_0 \Phi_1 \alpha_1 + \Phi_1 I_0 \alpha_1 \rho \frac{[NO_2]}{[HNO_3]} \quad (III.8)$$

összefüggést kapjuk. Ha a baloldali, könnyen kiszámítható mennyiséget az $[NO_2]/[HNO_3]$ viszony függvényében ábrázoljuk, az empirikus sebességi egyenlet érvényessége esetén egyenest kell kapnunk. Az ábrázolást a 18. ábrán mutatjuk be.



18. ábra
Az empirikus sebességi
egyenlet érvényességé-
nek igazolása

(III.8) szerint az egyenes tengelymetszete $I_0 \Phi_1 \alpha_1$, meredeksége pedig $I_0 \Phi_1 \alpha_1 \rho$. I_0 és az állandók értékeinek fel-

használásával a tengelymetszet és a meredekség kiszámítható. A 18. ábrából nyert és a számított adatok jól egyeznek.

Az empirikus sebességi egyenlet érvényessége (III.8) alakjának felhasználásával egy kísérleten belül is kimutatható. $W_{[NO_2]}$ -t az $[NO_2]$ -idő görbe érintőjének meredeksége adja, $[NO_2]$ az érintési ponthoz tartozó dioxid-koncentráció. Az ugyanazon ponthoz tartozó savkoncentrációt

$$a \quad [HNO_3] = [HNO_3]_0 + [NO_2]_0 - [NO_2]$$

összefüggésből kaphatjuk meg (az indexben levő 0 a kezdeti koncentrációkra utal). Az (III.8) összefüggés az érintő meredeksége meghatározásának nagy bizonytalansága ellenére jól teljesül.

A salétromsav fotolízisének sebessége NO_2 jelenlétében tehát egy savkoncentrációval arányos és egy NO_2 koncentrációjával arányos tag összege. Kevés (néhány század torr) NO_2 jelenlétében (fotolízis NO_2 hozzáadása nélkül) a sebességet a savkoncentrációval arányos tag határozza meg. 1 torr feletti parciális NO_2 -nyomásoknál a dioxid-koncentrációt tartalmazó tag szerepe lesz domináló. Néhány tized torr NO_2 jelenlétében a két tag hozzájárulása a sebességhez összemérhető.

Az előbbiek alapján következik, hogy a (IV.7) egyenlet a reakció sebességét nemcsak előre hozzáadott NO_2 jelenlétében írja le, hanem az un. tiszta és adalékolt fotolízissebesség általános megfogalmazásának tekinthető.

IV. fejezet

A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE. A REAKCIÓ MECHANIZMUSA.

A. A "tisztá" salétromsav fotolizise

1. A reakció primer lépése

Azok a molekulák, amelyek fénykvantumot nyelnek el, a felvett energiát (részben vagy teljesen) reemittálhatják, más molekulákkal ütközve kinetikus energiává alakíthatják át vagy pedig (ha az elnyelt fény energiája elegendő) kémiai reakcióra fordíthatják. Annak a valószínűségét, hogy az elnyelt fénykvantum kémiai változást idéz elő, a kvantumhasznosítási tényezővel szokás kifejezni. Az elemi reakció, amelyben a fényelnyelés közvetlen eredményeként az elnyelő molekula átalakul vagy disszociál, a fotokémiai változás primer lépése. A fotokémiai reakcióknál, csakugy mint a termikus reakcióknál, a végtermékek gyakran nem egyetlen lépésben keletkeznek, a fotokémiai reakciók nagy része összetett. Ilyen esetekben a primer lépésben keletkező termékek egymással, a kiindulási anyaggal vagy az adalékanyagokkal reagálva több elemi lépésben (esetleg láncreakcióban) alakulnak át végtermékké. A fentiek alapján nyilvánvaló, hogy a primer aktusban képződő atomok vagy gyökök minősége és reaktivitása meghatározó jelentőségű a fotokémiai átalakulás irányára, természetére és sebességére nézve.

Adott fénycsuhullámhossz mellett a fotolitikus reakció primer termékeire nézve bizonyos megállapítások tehetők az elnyelő molekula kötésereősségeinek vizsgálata alapján.

A salétromsavmolekulában három olyan kötés található, melyek mindegyikének felhasadásakor más és más disszociációs termékek keletkeznek. Az irodalomban található termokémiai adatok felhasználásával kiszámítottuk ezeknek a kötéseknek a disszociációs energiáit:

$$D(\text{HO}-\text{NO}_2) = 49,2 \text{ kcal/mól}$$

$$D(\text{H}-\text{ONO}_2) = 101,1 \text{ kcal/mól}$$

$$D(\text{HNO}_2-\text{O}) = 73,0 \text{ kcal/mól}$$

A kötésdisszociációs energiák értékei 25°C-ra, ideális gázállapotra vonatkoznak. A számoláshoz a salétromsav standard képződéshőjét Forsythe és Giaque munkájából vettük [34]. Az NO₂, NO₃, H, O és OH standard képződéshői Benson cikkéből valók [35], a salétromsav képződéshője pedig Ashmore és Tyler munkájából [36].

A fotolizáló sugárnyaláb 2450 - 2750 Å közötti hullámhosszu komponenseket tartalmazott. A hullámhossztartomány határai az alábbi energiáknak felelnek meg:

$$2450 \text{ Å} \quad 117 \text{ kcal/mól}$$

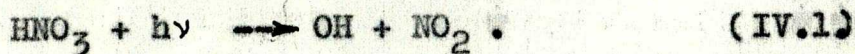
$$2750 \text{ Å} \quad 103,7 \text{ kcal/mól}$$

A kísérletekben használt fény energiája tehát elegendő a kérdéses három kötés bármelyikének felszakítására. Energetikai megfontolásokkal nem dönthető ugyan el

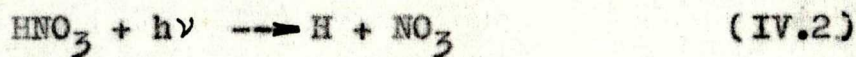
a primer lépés mibenlétének kérdése, mindenestre megállapítható, hogy a salétromsav-molekulában az O--N-kötés a leggyengébb.

A jelen vizsgálatokhoz hasonló hullámhosszaknál, de vizes közegben végzett kísérletekkel következtetni lehetett a salétromsav-fotolízis primer lépésére [2]. Az említett vizsgálatban egyrészt megállapították, hogy a salétromsav és hidrogén-peroxid fotolízisében keletkező gyök (vagy gyökök) reaktivitása szénhidrogénekkel szemben megegyező. Másrészt kimutatták, hogy a kérdéses gyök (vagy gyökök) szelektivitása kicsiny (reaktivitása nagy), amely a klóratomok gázfázisban részletesen tanulmányozott szelektivitásával összemérhető. Figyelembe véve, hogy vizes közegben a solvatació miatt kisebb mértékű reaktivitás várható, mint gázfázisban, megállapítható, hogy a salétromsav fotolízisében döntő szerepet játszó gyökféleség a (szénhidrogénekkel szemben) legreaktívabb ismert részecskefajták közé tartozik. Ez a gyök - a salétromsav- és hidrogén-peroxid-fotolízis fent hivatkozott kvantitatív analógiája alapján - nagy valószínűséggel az OH-gyökkel azonosítható.

Kinetikai és energetikai megfontolások alapján egyaránt az OH-gyök képződése tekinthető a salétromsav fotolízis legvalószínűbb primer folyamatának.



Sem az eddigi, sem pedig más meggondolásokkal teljes biztonsággal ki nem zárható azonban, hogy emellett kisebb kvantumhasznosítási tényezővel végbemehetnek olyan primer folyamatok, amelyekben a salétromsavmolekuláról hidrogén-, illetve oxigénatomok hasadnak le:



Az irodalomból ismert sebességi állandókat és a kísérleti körülményeket tekintetbe véve könnyen kimutatható, hogy a vizsgált koncentrációk, össznyomások és konverziók mellett a (IV.2), ill. (IV.3) primer folyamatok és a szekunder reakciók figyelembevételével olyan sebességi kifejezésekhez jutunk, amelyek formálkinetikailag megkülönböztethetetlenek a (IV.1) primer lépéssel levezethető (és az előbbieken kísérletileg igazolt) kifejezéstől. Ez az állítás külön levezetés nélkül, közvetlenül is belátható. (Az alábbi megfontolásokban felhasználtuk azokat a következtetéseket is, amelyek az egyes elemi reakciók relatív sebességére nézve megállapíthatók, de amelyeket csak később tárgyalunk.)

a/ A (IV.2) primer lépésben képződő H-atom legnagyobb valószínűséggel a salétromsavmolekulával reagál végtermékek képződése mellett. Az ebből következő bruttó reakciósebesség a fényelnyelés sebességével arányos. Másrészt a hidrogénatom nitrogén-dioxiddal is reagálhat

- amely ugyan valószínűleg csak nagyobb konverzióknál vagy NO_2 -adalékolt kísérletekben lehet számottevő - miközben OH-gyök képződik és ezáltal a (IV.2.) primer és azt követő szekunder reakció együttesen a (IV.1.) primer reakciótól formálkinetikailag ismét megkülönböztethetetlen.

b/ A (IV.3.) primer lépésben képződő oxigénatomok a salétromsav-molekulával reagálva ekvivalens számú OH-gyököt adnak. Ezzel a reakciómechanizmus és sebességi kifejezés ebben az esetben is megegyezik a (IV.1.) primer lépés alapján várható viszonyokkal.

A reakciómechanizmus tárgyalása és a kísérleti eredmények értelmezése szempontjából - a fent mondottak alapján - a (IV.2.) és (IV.3.) primer lépések a tárgyalás egyszerűsítése érdekében figyelmen kívül hagyhatók. Bár a (IV.2.) és (IV.3.) elemi reakciók az (IV.1.) mellett valószínűleg alárendelt jelentőségűek a vizsgált hullámhossztartományban, addig, míg további bizonyítékok nem állnak rendelkezésre, ki nem zárhatók. Ezért a következőkben a H- és O-atomok részvételével végbemenő szekunder reakciókkal is foglalkozunk.

A reakció egyik végterméke, a nitrogén-dioxid, szintén jelentős fényelnyelést mutat a fotolizáló fény hullámhosszán. Az elnyelt fénykvantum energiája a NO_2 -ot NO-ra és O-atomra hasítja:



Ezért ennek a reakciónak is helyet kell kapnia a lehetséges primer reakciólépések között. Bár ennek a folyamatnak 1-hez közel áll a kvantumhasznosítási tényezője, a keletkezett gyökök hatása a reakció sebességére csak 1 %-os konverzió közelében válik észrevehetővé a HNO_3 primer disszociációs termékeinek hatása mellett. Ezért ezt a primer lépést a "tisztá" HNO_3 fotolízisének mechanizmusában nem szerepeltetjük. Ennek a primer lépésnek a szerepe a nitrogén-dioxid jelenlétében végzett méréseknél válik jelentőssé. Tehát a (IV.4.) primer lépésnek a tiszta fotolízis körülményei között játszott szerepét a NO_2 -adalékolt kísérletek értelmezésével kapcsolatban célszerű részletesen megvizsgálni.

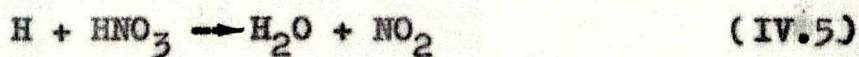
2. Szekunder reakciók

A salétromsav "tisztá" fotolízisének kísérleti eredményei azt mutatják, hogy a reakció kinetikája viszonylag egyszerű és a lehetséges szekunder reakciók közül a vizsgált kísérleti körülmények között feltehetően csak néhány lépés jut szerephez. A mechanizmus tárgyalása jelentősen egyszerűsíthető, ha elhagyjuk azokat a lépéseket, amelyekről - irodalmi adatok alapján - kimutatható, hogy az adott feltételek mellett nem jelentősek. Mindenekelőtt ezt a kiválasztást végezzük el.

A H-atom reakciói

A hidrogénatom reakcióival csak annyiban kell számol-

nunk, amennyiben a (IV.2) primer lépés a (IV.1), ill. a (IV.1) és (IV.3) reakciók mellett számottevő. Kevés kvantitatív adat áll rendelkezésre a hidrogénatom és nitrogéntartalmu molekulák reakcióival kapcsolatban. A



reakciónak Ashmore és Levitt a hidrogén NO_2 által szenzibilált égésének tanulmányozása során [37] alárendelt szerepet tulajdonítottak, mivel a vizsgálataik körülményei között a salétromsav mint köztitermék csak igen alacsony koncentrációban fordult elő. Jelen vizsgálatokban azonban a HNO_3 koncentrációja legalább két nagyságrenddel nagyobb minden egyéb anyag koncentrációjánál, ezért ha hidrogénatomok egyáltalán keletkeznek, akkor az exoterm (IV.5) reakció képezheti elreagálásuk egyik (ha nem egyetlen) lehetőségét.

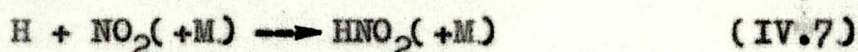
A HNO_3 -hoz képest legalább két nagyságrenddel kisebb koncentrációban található a rendszerben NO_2 , amely hidrogénatommal szintén reagál:



A (IV.6) reakcióval a "tisztá" fotolízis kapcsán csak azért kell foglalkoznunk, mivel Rosser és Wise mérései szerint [38] a sebességi állandó értéke nagy, 500 és 540°K között $10^{10,5} \text{ l.mól}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ és a hőmérséklettől gyakorlatilag független. Ennek következtében azt vár-nánk, hogy 1 %-os konverzióknál (ahol $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3] < < 10^{-2}$) a (IV.5) és (IV.6) reakciók sebessége már ösz-

szemérhető, hacsak a (IV.5.) reakció aktiválási energiája szintén nem nagyon kicsiny.

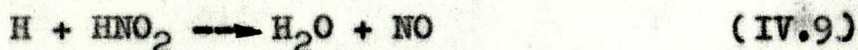
A kísérleti eredményeink kizárnák a (IV.5.) és (IV.6.) reakciók kompetíciójának számottevő szerepét a fotolízis kinetikájának meghatározásában abban az esetben, ha az OH-gyök jelentős mértékben résztvenne olyan reakcióban is, amelyben salétromsav-molekula elbontása nélkül megsemmisül (például kombinálnának NO_2 -vel). Ekkor ugyanis a hidrogén-atomokkal kapcsolatos sebességkomponens függne az $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ aránytól, ami ellentmond a kísérleti tapasztalatoknak. Mint később kimutatjuk, az OH-gyököknek olyan reakciójával, amelyben a gyök HNO_3 elbontása nélkül megsemmisül, a vizsgált kísérleti körülmények közt nem számolni. Ezért mérési eredményeink alapján a (IV.5.) és (IV.6.) reakciók kompetíciójának lehetősége nem várható ki. A



és



reakciókat Ashmore és Levitt [37] kísérleteik körülményei közt kevésbé valószínűeknek tartják. Az általunk tanulmányozott feltételek mellett (a lényegesen kedvezőtlenebb koncentráció- és nyomásviszonyok miatt) kizárhatók. Hasonlóképpen kizárható a



reakció is, amelyben (az alkalmazott kis fényintenzitások mellett) két, legfeljebb igen kis koncentrációju gyök re-

agál egymással.

Végül a H-atom reagálhat a reakció végtermékeként keletkező oxigénmolekulával. A hidrogén égési reakciójának mechanizmusában szerepel a



reakciólépés. Baldwin és Malvin szerint [39] a reakció aktiválási energiája magas (16,5 kcal), preexponenciális faktora $10^{14,3}$, ezért a sebességi állandó értéke szobahőfokon igen alacsony. Az adott koncentrációviszonyok között ez a reakció biztosan elhanyagolható.



A elemi reakció sebességi állandója Ashmore és Tyler [36] mérései szerint $10^{10,12} \cdot \text{mól}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ nagyságrendű ($\text{M} = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{He}$). Ez a reakció mind a reagáló anyagok, mind pedig M alacsony koncentrációja miatt nem kaphat jelentős szerepet az adott rendszerben.

Az O-atom reakciói

Az adalékolatlan kísérletekben - amelyekben a végtermék NO_2 fotolízise elhanyagolható - az oxigénatom reakcióival csak annyiban kell számolnunk, amennyiben a (IV.3) primer reakció számottevő.

Az O-atom és a hidrogéntartalmu vegyületek reakciói közül főként szénhidrogének reakcióit vizsgálták [10, 40]. Avery és Cvetanovic [41] az acetáldehid reakcióját

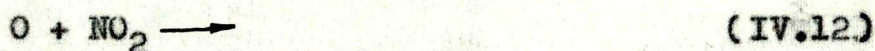
tanulmányozták O-atomokkal. Az O-atom e reakcióinak a lefolyása nem teljesen tisztázott; mind a H-absztrakciós reakcióirány, mind pedig a C—H- vagy C—C-kötésbe történő beékelődés mellett találhatók állásfoglalások. A sebességi állandó értéke is igen különböző az előbb említett molekulafajták reakcióinál, így egyáltalán nem várható, hogy ezekből reális becslést nyerhetünk az O és a HNO_3 reakciójának sebességére.

Az oxigénatom gyorsan reagál a salétromsavval (lásd az adalékolt kísérletek viszonylag nagy reakciósebességét) valószínűleg hidrogéntranszfer-reakcióban:



Eltekintve az adalékolt kísérletektől, az adott feltételek mellett az oxigénatomnak aligha lehetségesek olyan reakciói, amelyek összemérhetők a (IV.11) reakció sebességével.

Az oxigénatom és nitrogén-dioxid közötti reakciók

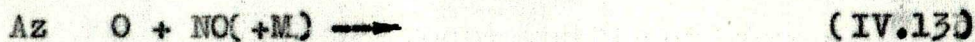


viszonylag sokat tanulmányozottak. (A (IV.12) reakció az O-atom és NO_2 összes lehetséges reakcióit szimbolizálja, melyek részletes tárgyalására az adalékolt kísérletekkel kapcsolatban térünk ki.) A reakciók sebességi állandói $10^9 \text{ l.mól}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ nagyságrendűek.

A (IV.11) és (IV.12) reakciók kompetíciója szempontjából valószínűleg döntő a HNO_3 és NO_2 2-3 nagyságrend-

nyi koncentrációkülönbsége. Mivel azonban a (IV.11) reakció sebességi állandója nem ismert, ezen az alapon egyértelmű következtetésekre nem juthatunk. Kísérletileg kimutatható azonban, hogy a (IV.11) és (IV.12) reakciók kompetíciójának nincs szerepe a "tiszta" fotolízis kinetikájának meghatározásában. A (IV.12) reakciókban az oxigénatom megsemmisül, anélkül, hogy a salétromsavat elbontaná. Ezért amennyiben a (IV.11) és (IV.12) reakciók kompetíciója jelentős lenne, azt várnánk, hogy az oxigénatommal kapcsolatos sebességkomponens a $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ koncentrációviszony növekedésével csökken. Ez azonban ellent mond az adalékolt és "tiszta" kísérletek tapasztalatainak egyaránt, ezért következik, hogy az ún. "tiszta" kísérletekben a (IV.12) reakciók szerepe feltétlenül elhanyagolható.

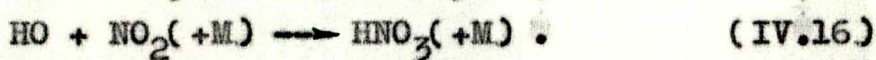
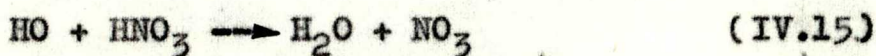
A fentieket összegezve megállapítható, hogy a salétromsav "tiszta" fotolízisében - a kísérletileg tanulmányozott körülmények között - az oxigénatomoknak vagy semmi szerepük nincs, vagy egyetlen reakciólehetőségük a fent tárgyalt (IV.11) elemi reakció.



reakciók a reakciópartnerek alacsony koncentrációi miatt feltétlenül elhanyagolhatók.

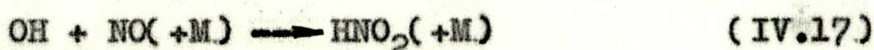
Az OH-gyök reakciói

Az OH-gyök legfontosabb reakciói a "tisza" salétromsav-fotolízis kísérletileg tanulmányozott körülményei között az alábbi reakció kompetícióval adhatók meg:



A sebességi állandók viszonyára nézve a termikus salétromsavbomlás vizsgálatából bizonyos kvantitatív következtetések tehetők. (Ennek a reakció-kompetíciónak kérdésével az empirikus és ^alevezetett sebességi kifejezések összevetésénél, a későbbiekben, részletesen foglalkozunk.)

Az OH-gyök egyéb reakciói közül az



reakció, az OH részvételével végbemenő, közbülső termékek kölcsönhatását feltételező reakciók, mint pl. a



reakció, valamint az OH heterogén megsemmisülése



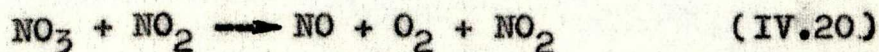
az alacsony gyökkoncentrációk, illetve a reakciósebességnek az össznyomástól való függetlensége miatt elhanyagolhatóak.

Az NO₃-gyök reakciói

Az NO₃-nak adott feltételek mellett szóba jöhető reakciói főként a nitrogén-oxidok termikus és fotokémiai

reakcióinak kiterjedt tanulmányozása alapján ismertek.

A



reakció ($k = 2,5 \cdot 10^5 \text{ l.mól}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) Schott és Davidson adatai szerint [16] az NO_3 gyök és NO_2 egyik reakciólehetősége, amelyet a

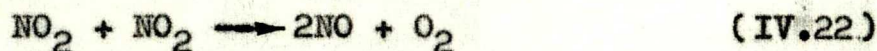


elemi lépés követ ($k = 6 \cdot 10^9 \text{ l.mól}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, 300°K -en)

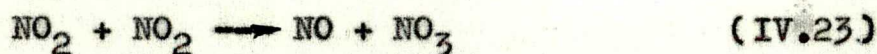
[42]. Irodalmi tapasztalatokra támaszkodva megállapítható, hogy az NO_3 további reakcióit a vizsgált koncentrációtartományban nem szükséges tárgyalni.

Az NO_2 további reakciói

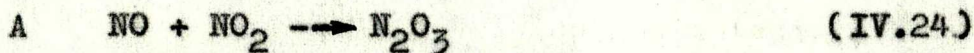
Az NO_2 bimolekulás reakcióinak



és



sebességi állandói Ashmore és Burnett megállapítása szerint [43] szobahőmérsékleten olyan kicsinyek, amelyeknél az NO_2 eddig tárgyalt egyéb reakciói az adott koncentrációviszonyok mellett nagyságrendekkel gyorsabbak.



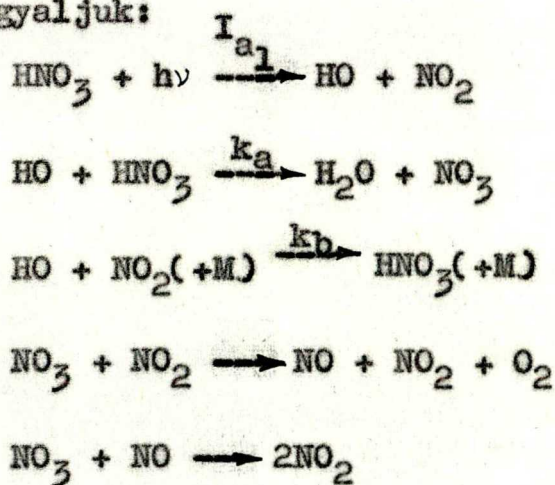
reakciót (pontosabban a reakció termékét, az N_2O_3 -t)

Greig és Hall [33] 0,2 torr NO-és 0,06 torr NO_2 koncentrációknál nem tudták kimutatni.

A (IV. 24.) reakciónál az adott koncentrációk mellett még lassabb az NO és NO₂ reakciója víz részvételével [44]. Mindkét reakció a (IV. 22) és (IV. 23) reakciókkal együtt elhanyagolható.

3. A "tisztá" salétromsav fotolízisének mechanizmusa és sebességi egyenlete

A lehetséges lépések számbavétele és várható szerepük megfontolása után a "tisztá" salétromsav fotolízisének mechanizmusát az alábbi lépések figyelembevételével tárgyaljuk:



A salétromsavfogyás sebessége ebből a mechanizmusból következő alakban írható fel:

$$-\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = I_{a1}\phi_1 + k_a[\text{HO}][\text{HNO}_3] - k_b[\text{HO}][\text{NO}_2][\text{M}] \quad (\text{IV. 25})$$

ahol ϕ_1 a primer folyamat kvantumhasznosítási tényezője I_{a1} pedig a fényabszorpció sebessége. Az OH-gyökre a sta-

cionárius koncentrációk elvét alkalmazva megkaphatjuk annak stacionárius koncentrációját:

$$I_{a1}\phi_1 = k_b[\text{HO}][\text{NO}_2][\text{M}] + k_a[\text{HO}][\text{HNO}_3];$$

$$[\text{OH}] = \frac{I_{a1}\phi_1}{k_b[\text{M}][\text{NO}_2] + k_a[\text{HNO}_3]} \quad (\text{IV.26})$$

A salétromsavfogyás sebessége ennek az összefüggésnek a felhasználásával

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} &= I_{a1}\phi_1 + I_{a1}\phi_1 \frac{k_a[\text{HNO}_3] - k_b[\text{M}][\text{NO}_2]}{k_a[\text{HNO}_3] + k_b[\text{M}][\text{NO}_2]} = \\ &= I_{a1}\phi_1 \left[1 + \frac{k_a[\text{HNO}_3] - k_b[\text{M}][\text{NO}_2]}{k_a[\text{HNO}_3] + k_b[\text{M}][\text{NO}_2]} \right] \quad (\text{IV.27}) \end{aligned}$$

Az egyenletet átrendezve kapjuk a reakció sebességi kifejezését:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} &= 2I_{a1}\phi_1 \frac{k_a[\text{HNO}_3]}{k_a[\text{HNO}_3] + k_b[\text{M}][\text{NO}_2]} = \\ &= \frac{2I_{a1}\phi_1}{1 + \frac{k_b[\text{M}][\text{NO}_2]}{k_a[\text{HNO}_3]}} \quad (\text{IV.28}) \end{aligned}$$

A "tisza" salétromsav fotolízis sebességére 1 %-os konverzióig kísérletileg megállapított sebességi egyenletünk a következő:

$$-\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = I_{a1}\phi_1 \quad (\text{III.2})$$

illetve:

$$-\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = I_0 \alpha_1 \bar{\Phi}_1 [\text{HNO}_3] \quad (\text{III.4})$$

Az összefüggés utóbb felírt alakjában kifejezésre jut az a megállapításunk, hogy a fényelnyelés sebessége a kísérleteinkben alkalmazott savkoncentrációk mellett arányos a savkoncentrációval. Az empirikus egyenletben $\bar{\Phi}_1$ a salétromsavfogyás kísérletileg mért kvantumhasznosítási tényezője. Az empirikus (III.2) és a mechanizmusból levezetett (IV.28) sebességi egyenlet összevetéséből látható, hogy a kifejezések megegyeznek, ha

$$\frac{k_b [\text{DM}] [\text{NO}_2]}{k_a [\text{HNO}_3]} \ll 1 \quad (\text{IV.29})$$

Ebben az esetben az empirikus és az elméleti sebességi egyenlet alakja megegyezik. A két egyenlet összevetéséből az is következik, hogy $\bar{\Phi}_1 = 2\phi_1 = 0,20$, vagyis a primer folyamat kvantumhasznosítási tényezője 0,10.

Az OH-gyök és NO_2 (IV.15) rekombinációs és a $\text{HO} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ (IV.16) hidrogénabsztrakciós reakciók relatív sebességi állandói szobahőfokon nem ismeretesek.

A $\frac{k_b}{k_a}$ sebességi állandóviszonyt a HNO_3 termikus bomlásának vizsgálatában, 300°C felett azonban meghatározták. Johnston és munkatársai szerint $[\text{6}] \frac{k_b}{k_a}$ értéke 397°C -on

1 atm. össznyomáson, N_2 jelenlétében 3,8. A k'_b pszeu-
do-másodrendű állandó [8] és értéke 1 atm. nyomásnál
még függvénye az össznyomásnak. (Johnston és munkatár-
sai általában nagy nyomásoknál dolgoztak és nem kísé-
relték meg a $k'_b = k_b[M]$ pszeudo-másodrendű állandó nyo-
másfüggésének különválasztását.) Első közelítésben fel-
tehetjük, hogy $\frac{k'_b}{k_a}$ arányos az össznyomással. Ezzel a fel-
tevéssel a k_b és k_a hányadosának értéke 397°C -on

$$\frac{k'_b}{k_a} \cdot \frac{1}{760} = \frac{3,8}{760} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ torr}^{-1}. \quad (\text{IV.30})$$

k_b/k_a hőmérsékletfüggéséről adatok az irodalomban nem
találhatók, azonban jó közelítéssel megbecsülhető a két
aktiválási energia különbsége. Az OH és NO_2 kombiná-
lódási reakció aktiválási energiája valószínűleg közel
0 vagy 1 - 2 kcal. Ismeretes ezen kívül, hogy az OH-
gyök szénhidrogénekkel szemben igen reaktív [2]. Ez
alapján a (IV.16) hidrogénabsztrakciós reakció aktivá-
lási energiájára nem várható 1 - 2 kcal/mól-tól lénye-
gesen eltérő érték. Tehát a két OH-gyök reakció aktivá-
lási energiájának különbségére megadható legvalószínűbb
becslés, $E_b - E_a = -1 \pm 2$ kcal/mól.

A becsült aktiválási energia-különbséggel a k_b/k_a
sebességi állandó viszony szobahőmérsékletre átszámolt
értéke:

$$\left(\frac{k_b}{k_a}\right)_{298^\circ\text{K}} = \left(\frac{k_b}{k_a}\right) e^{\frac{(E_b - E_a)}{R} \left(\frac{1}{670} - \frac{1}{298}\right)} =$$

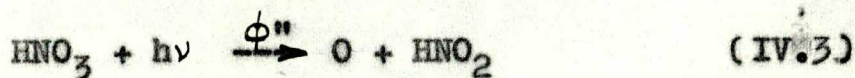
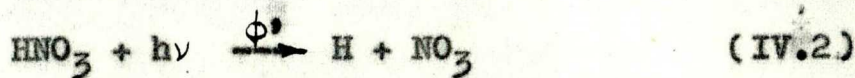
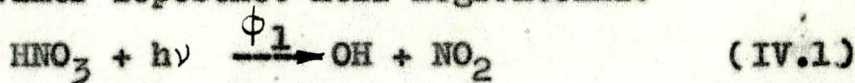
$$= 5 \cdot 10^{-3} \cdot e^{0,94} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ torr}^{-1} \quad (\text{IV.31})$$

"Tiszta" HNO_3 fotolízisében az alkalmazott legnagyobb össznyomás 40 torr volt, az $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]}$ viszony pedig nem haladta meg a 0,01-et, ezért

$$\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{NO}_2][\text{M}]}{[\text{HNO}_3]} < 5,2 \cdot 10^{-3}$$

A HNO_3 pirolíziséből származó adat tehát alátámasztja a fotolitikus kísérleti eredmények alapján levont azon következtetésünket, hogy $\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{NO}_2][\text{M}]}{[\text{HNO}_3]}$ elhanyagolható az 1 mellett.

A "tisza" HNO_3 fotolízisének sebességhatározó lépése tehát a fényabszorpció sebessége. A Φ_1 kvantumhasznosítási tényező (lásd a (IV.28), ill. (III.2) és (III.4) egyenleteket) a lehetséges primer fotodisszociációs lépések kvantumhasznosítási tényezőinek egy "súlyozott" összegét adja. Mint már tárgyaltuk, a következő primer lépéseket kell megfontolni:



A salétromsav bomlás kvantumhasznosítási tényezőjének kifejezése aszerint alakul, hogy a (IV.1) primer lépés mellett a (IV.2) és (IV.3) reakciók is végbemennek-e. A viszonyokat az alábbi összeállítás alapján lehet áttekinteni.

Primer lépés	Kvantumhasznosítási tényező
(IV.1)	$\bar{\Phi}_1 = 2\phi_1$
(IV.1) és (IV.2)	$\bar{\Phi}_1 = 2\phi_1 + 2\phi'$
(IV.1) és (IV.3)	$\bar{\Phi}_1 = 2\phi_1 + 3\phi''$ (vagy $4\phi''$) [≡]
(IV.1) és (IV.2) és (IV.3)	$\bar{\Phi}_1 = 2\phi_1 + 2\phi' + 3\phi''$ (vagy $4\phi''$) [≡]

Valószínűnek tartjuk, hogy a salétromsav kizárólagos primer lépése a (IV.1) reakció (lásd előbb) és így $\bar{\Phi}_1$ a primer kvantumhasznosítási tényező kétszerese. Azonban a fotolízis primer folyamatának tisztázása további vizsgálatokat igényel.

Szólnunk kell még a "tisztá" HNO_3 szénhidrogének jelenlétében történt fotolíziséről. A kísérleti eredmények leírásánál megemlítettük, hogy 1 : 1 kezdeti sa-

[≡]A ϕ'' koeficiensének értéke 3 ill. 4 attól függően, hogy a (IV.3) reakcióban képződő HNO_2 nem reagál salétromsavval, illetve elbont egy molekula HNO_3 -at, például a $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban.

létromsav : szénhidrogén koncentrációarányu elegy fotolizissebessége mintegy 3,5-szöröse volt az azonos kezdeti nyomásu "tisztá" sav fotolizissebességének (lásd a III.A.7. pontban). Ha a szénhidrogén hatása egyszerűen az OH-gyökök elfogásában állna, a sebesség $I_{a_1}\phi_1$ lenne az elméletileg várható $2I_{a_1}\phi_1$ helyett, tehát sebességcsökkenést kellene tapasztalnunk. Hasonló problémával találkoztak Godfrey és társai [9] a salétromsav szénhidrogének jelenlétében végzett pirolizisénél. A sebességnövekedést alkilgyökök részvételével kialakuló rövid reakciólánc felvételével magyarázták. Valószínűnek tartjuk, hogy esetünkben is ilyen reakciólánc okozza a sebességnövekedést.

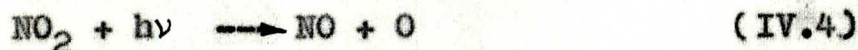
B. A salétromsav fotolizise NO_2 jelenlétében

A NO_2 -adalékolt salétromsav fotolizise sok hasonlatosságot mutat a "tisztá" HNO_3 fotolizisével. A fő különbség nyilvánvalóan az, hogy az előbbi esetben a folyamat elejétől kezdve jelentős nitrogén-dioxid-koncentrációval kell számolni. Ez a tény a reakciómechanizmust két szempontból is érinti. Az adalékolt kísérletek koncentrációviszonyai mellett a nitrogén-dioxid fényelnyelése összemérhető a salétromsav fényelnyelésével. 2450 - 2750 Å hullámhosszu fény a NO_2 -ot

fotolizálja. Ezenkívül jelentős szerepet játszhatnak olyan reakciók, amelyek sebessége NO_2 -adalékolás nélkül jelentéktelen volt az NO_2 alacsony koncentrációja miatt.

1. A NO_2 -adalékolt salétromsav fotolízisének primer reakciói

A nitrogén-dioxid jelenlétében történt salétromsav fotolízisekben a savkoncentráció hasonló volt a "tisztá" HNO_3 fotolízisének előforduló savkoncentrációkhoz. Az NO_2 -adalékolás mértéke olyan tartományban mozgott, amelynél a dioxid és a sav által elnyelt fényintenzitás összemérhető volt. Emiatt az adalékolt fotolízis mechanizmusában feltétlenül szerepet kap a "tisztá" sav fotolízisének primer lépése (esetleg lépései). A HNO_3 részvételével végbemenő primer lépések relatív fontosságára nézve nyilván változatlanul érvényesek a "tisztá" fotolízissel kapcsolatban kifejtettek. A "tisztá" sav fotolízis primer lépésének diszkussziójában kifejtett okok miatt a mechanizmus tárgyalásánál csak a (IV.1) primer reakciót szerepeltetjük. E mellett természetesen szerepeltetni kell még a nitrogén-dioxid fotolízisének primer lépését is. Ez a folyamat az NO_2 szétesése NO - és O -atomra [12]:

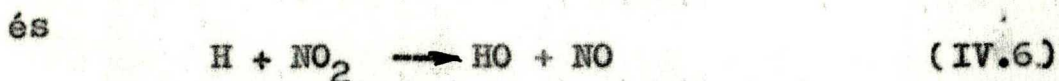
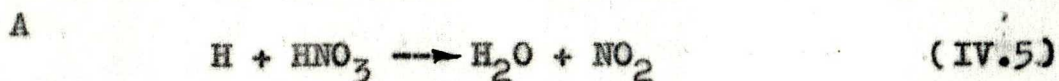


2. Szekunder reakciók a salétromsav NO₂-adalékolt fotolízisében

A NO₂-adalékolás a "tisztá" fotolízishez viszonyítva nem teremt teljesen új reakciólehetőséget, a megnövekedett dioxidkoncentráció miatt azonban egyes nitrogén-dioxid részvételével végbemenő reakciók, amelyek "tisztá" esetben a koncentrációviszonyok miatt el lehetett hanyagolni, most szerepet kaphatnak.

A H-atom reakciói

A hidrogénatomoknak csak akkor lehet szerepük, ha a (IV.2) primer folyamat végbemegy. A H-atom lehetséges reakciói közül a NO-, HNO₂- és O₂- részvételével lejátszódók az NO₂-adalékolt kísérletek körülményei között is kizárhatók ugyanazon az alapon, mint a "tisztá" kísérletek esetében (figyelembe véve az adott koncentrációkat, az össznyomást és a sebességi állandókat).



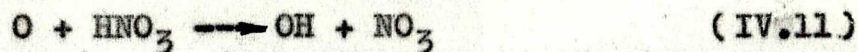
reakciók kompetícióját a NO₂-adalékolt kísérletekkel kapcsolatban újra fel kell veni. A kompetíció lehetőségét mérési adataink alapján kizárni nem tudjuk, mivel a H-atom mind a (IV.5), mind a (IV.6) reakció uton

egy savmolekulát bont el (az utóbbi reakcióban OH-gyök közbejöttével). A savfogyás sebessége ugyanaz akár a (IV.5), akár a (IV.6) egyenlet szerint reagál a H-atom. Energetikai megfontolások és más szerzők adatai alapján azonban valószínű, hogy a H-atom legfeljebb alárendelt szerepet játszik a HNO_3 fotolizisében.

Az O-atom reakciói

A NO_2 jelenlétében történő salétromsavfotolizis körülményei közt meghatározó szerephez jutnak az O-atom reakciói, mivel az NO_2 fotolizisének primer lépésben (ha a besugárzás rövid hullámhosszu fénnel történik) 1-hez közeli kvantumhasznosítási tényezővel O-atomok képződnek [11].

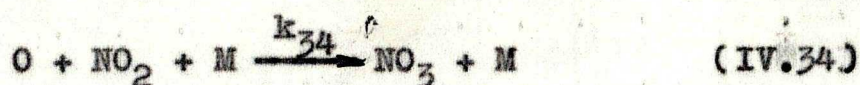
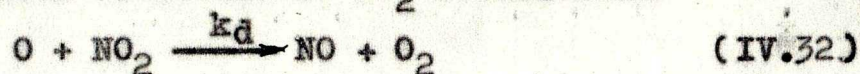
Az O-atom a salétromsavval valószínűleg a "tiszta" fotolizis tárgyalásánál már említett



reakcióba lép. A (IV.11) elemi lépés az egyetlen észszerű reakció, amellyel a nitrogén-dioxid-adalékolás kísérletileg észlelt gyorsító hatását értelmezni lehet. A kvantumhasznosítási tényező ismeretében könnyen kimutatható (lásd később), hogy a (IV.11) reakció igen gyors, mivel a primer lépésben képződött O-atomok gyakorlatilag csak salétromsavval reagálnak.

Az oxigénatomért esetleg csak a nitrogén-dioxid

versenyezhet sikeresen a salétromsavval. Az adalékolt kísérletekben az O-atom és NO₂ reakcióinak



valószínűsége lényegesen nagyobb összevetve a "tisztá" kísérletekkel, tekintettel a kedvezőbb koncentrációviszonyokra. E reakciók sebességi állandói szobahőmérsékleten ismertek:

$k_d = 2,1 \cdot 10^9 \text{ l.mól}^{-1}\text{sec}^{-1}$; $k_e = 6,0 \cdot 10^9 \text{ l.mól}^{-1}\text{sec}^{-1}$ és nitrogén hármasütközéses partnerrel $k_{34} = 10^{11,2} \text{ l.mól}^{-2}\text{sec}^{-1}$ [13]. A (IV.34) reakció sebessége a vizsgált nyomástartományban legalább 1 nagyságrenddel lassabb az előzőknél. Külön kell foglalkozni viszont a (IV.32) és (IV.33) reakciók szerepével az NO₂-adalékolt kísérletek körülményei között.

Ha az oxigénatom és nitrogén-dioxid reakcióinak sebessége összemérhető a (IV.11.) reakció sebességével, akkor az O-atommal kapcsolatos sebesség-komponens (adalékolt esetben ez dominál) - a vizsgált kompetíció miatt - függvénye a [NO₂]/[HNO₃] viszonynak. Ilyen függést azonban kísérletileg nem találtunk. Mivel sem a "tisztá", sem az adalékolt kísérletekben (miközben az

$[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ viszony széles határok között változott) a várt függés (csökkenő reakciósebesség növekvő $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ arányokkal) nem teljesül, megállapítható, hogy a (IV.11.) reakció sokkal gyorsabb, mint a (IV.32.), (IV.33.) és (IV.34.) elemi lépések. Ezért a vizsgált kísérleti feltételek mellett (beleértve az NO_2 adalékolt kísérleteket is), az O-atom reakciólehetőségei szempontjából a (IV.11.) mellett a (IV.32.), (IV.33.) és (IV.34.) reakciók elhanyagolhatók.

Az alacsony koncentrációk miatt szintén elhanyagolhatók az atomok, gyökök és köztitermékek egymás közötti reakciói.

Az OH-gyök reakciói

Az OH-gyök számbajöhető legfontosabb reakciói közül a

$$\text{OH} + \text{NO}_2(+\text{M}) \xrightarrow{\quad} \text{HNO}_3(+\text{M}) \quad (\text{IV.15})$$

és

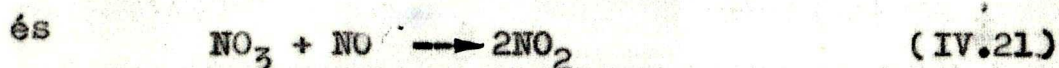
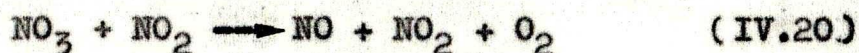
$$\text{OH} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\quad} \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3 \quad (\text{IV.16})$$

elemi lépések által kialakuló reakciókompetícióval a felvett mechanizmusból levezethető sebességi egyenlet és az empirikus sebességi kifejezés összevetésénél foglalkozunk. Az OH egyéb reakciói - ugyanugy mint a "tisztá" kísérleteknél - figyelmen kívül hagyhatók (lásd ott).

Az NO_3 -gyök reakciói

Az NO_3 -gyökök várhatóan még nagyobb szerepet

kapnak a sok nitrogén-dioxidot tartalmazó rendszerben, mivel az O-atom részvételével végbemenő (IV.11.) hidrogénabsztrakciós reakcióban is képződnek NO_3 -gyökök. A gyöknek a "tisza" sav fotolízisének említett



reakciólehetőségei változatlanul fennállnak.

Irodalmi adatok szerint valószínű, hogy az



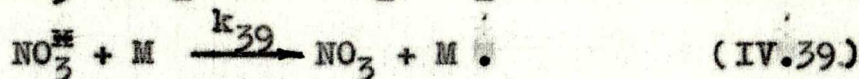
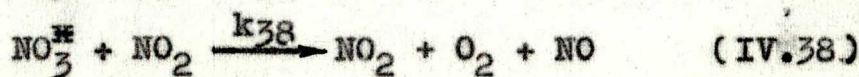
egyensúly lehetőségét is fel kell vennünk, Feltehető, hogy a kísérleti körülményeink mellett egyensúly áll be az NO_3 , NO_2 és N_2O_5 között. A nitrogén-pentoxid disszociációs egyensúlyára vonatkozó ismeretek szerint a reakció mindkét irányban gyors. A disszociációs egyensúlyi állandó irodalmi értékei ellentmondásosak, a legvalószínűbbnek tartott értékkel végzett megfontolások is ellentmondásokhoz vezetnek [45]. Valószínűnek tartjuk, hogy a kísérleteinkben uralkodó NO_3 - és NO_2 -koncentrációk mellett az egyensúly a disszociáció oldalára van eltolva.

A gerjesztett NO_3 -gyök, az NO_3^* elbomlása

Az oxigénatom reakcióit tárgyalva említettük, hogy az O-atom és NO_2 bimolekulás kombinálódási reakciójában NO_3^* képződhet, amely az új kötés kialakulásá-

nak megfelelően, jelentős energiafelesleggel rendelkezik. Az $\text{NO}_3^{\#}$ stabilitásának tárgyalása különösen indokolt azért, mert mint energiadus és reaktív képződménynek más reakciói is lehetnek, mint az NO_3 -nak.

Az $\text{NO}_3^{\#}$ főbb reakciólehetőségei nyilvánvalóan a szétesés, ill. stabilizálódás:



Blacet, Hall és Leighton munkájából [15] ismeretes, hogy

$$\frac{k_f}{k_{38}} = 0,01 \text{ mól/l} \quad \text{és} \quad \frac{k_{39}}{k_{38}} = 0,003 - 0,06 \cdot$$

Az általunk vizsgált körülmények közt az össznyomás $< 2 \cdot 10^{-3}$ mól/l, ezért a (IV.39) és (IV.38) reakciók sebességviszonyának felső határára:

$$\frac{w_{39}}{w_{38}} = \frac{k_{39}[\text{M}]}{k_{38}} < 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot \quad (\text{IV.40})$$

A nitrogén-dioxid koncentrációjának kísérleteinkben előfordult legnagyobb értéke $\sim 10^{-4}$ mól/l, így (IV.37) és (IV.38) viszonylagos sebessége:

$$\frac{w_{37}}{w_{38}} = \frac{k_f}{k_{38}[\text{NO}_2]} > 100 \cdot \quad (\text{IV.41})$$

Klein és Herron [18] megadták a NO_3^{II} kétféle uni-molekulás bomlásának relatív sebességét:

$$\frac{W_{36}}{W_{37}} = \frac{k_g}{k_f} = 0,52 \quad (\text{IV.42})$$

Ugyanebből a munkából ismert, hogy

$$k_{38} = 5 \cdot 10^8 \text{ l.mól}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (\text{IV.43})$$

Igy tehát

$$k_f = 5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \text{ és } k_g = 2,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}. \quad (\text{IV.44})$$

Ezek alapján megállapítható, hogy a vizsgált kísérleti körülmények között a (IV.38) és (IV.39) elemi lépések elhanyagolhatók az NO_3^{II} -gyöknek a (IV.36) és (IV.37) reakciók szerint történő elbomlása mellett, az utóbbi két reakció sebessége pedig összemérhető.

Az NO_3^{II} képződési és elbomlási reakcióit, (valamint a fent tárgyalt elhanyagolást) figyelembe véve, könnyen belátható (a Bodenstein-elvet alkalmazva az NO_3^{II} -ra),

$$\frac{[\text{NO}_3^{\text{II}}]_{\text{stac}}}{[\text{O}]_{\text{stac}}} = \frac{k_e}{k_g + k_f} [\text{NO}_2] \quad (\text{IV.45})$$

A sebességi állandókat és az előfordult legmagasabb NO_2 koncentrációt ($\sim 10^{-4}$ mól/l) figyelembe véve:

$$\frac{[\text{NO}_3^{\text{II}}]_{\text{stac}}}{[\text{O}]_{\text{stac}}} \leq 8 \cdot 10^{-2} \quad (\text{IV.46})$$

Az NO_3^{II} stacionárius koncentrációja tehát nagyságrendileg kisebb az oxigénatom koncentrációjánál. Az utóbbi

reaktivitása is nyilvánvalóan nagyobb. Ezért joggal feltehető, hogy az $\text{NO}_3^\ddagger$ esetleges reakciója HNO_3 -mal jelentéktelen.

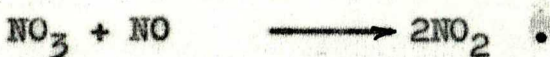
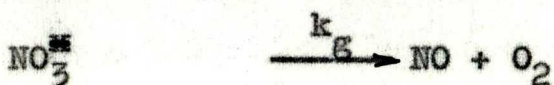
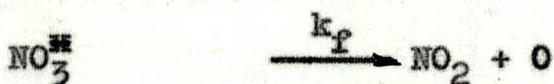
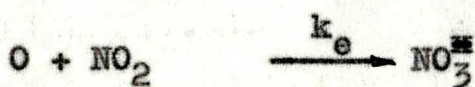
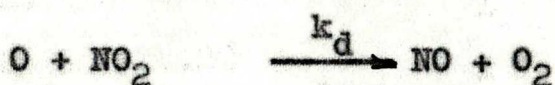
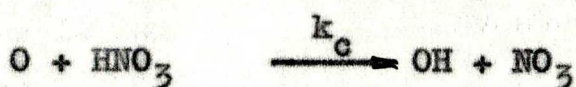
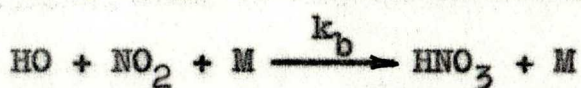
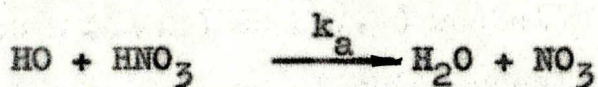
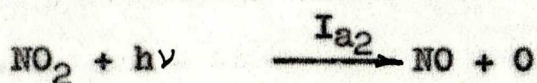
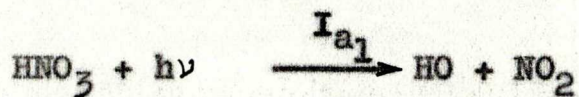
Irodalmi adatok alapján azonban nem zárható ki, hogy az $\text{NO}_3^\ddagger$ képződése és elbomlása - az aoxigénatomok stacioner koncentrációjának befolyásolása révén - lecsökkenti a fotolízis bruttó sebességét. Ennek alapján az $\text{NO}_3^\ddagger$ -nak ezen reakcióit a mechanizmus felírásánál figyelembe kell venni.

Az NO_2 egyéb reakciói

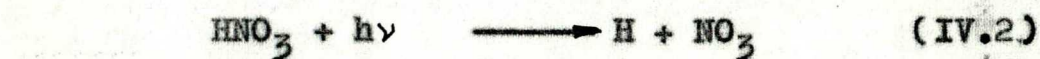
Az NO_2 (IV.22), (IV.23) és (IV.24) reakciói, amelyeket a "tisztá" fotolízis lehetséges lépéseinek tárgyalásánál már említettünk, az ott részletezett okok miatt nem kaphatnak az NO_2 -adalékolt fotolízisben sem jelentős szerepet. Ugyanez áll a $\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{HNO}_2$ reakcióra is.

3. A nitrogén-dioxid-adalékolt fotolízis mechanizmusa és sebességi egyenlete

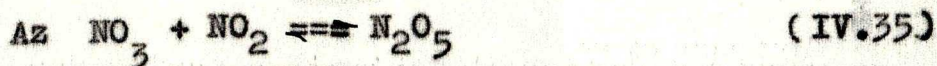
Irodalmi adatok és saját kísérleti eredmények alapján elvégezve az NO_2 -adalékolt salétromsav-fotolízis lehetséges reakciólépéseinek kiválasztását, az alábbi reakciómechanizmus írható fel:



A feltüntetett primer lépések mellett - mint ki-
mutattuk - legfeljebb kis mértékben lehetségesek a



lépések is. Ezeket azonban csekély szerepük és a pri-
mer lépések tárgyalásánál megadott formákinetikai meg-
gondolások miatt a mechanizmus felírásánál és a sebes-
ségi kifejezés levezetésénél mellőzzük.



egyensúlyról feltételeztük, hogy a disszociáció oldalára tolódott el, és a reakció mindkét irányban gyors (lásd a IV.B.2. pontban az NO_3 -gyök reakciójánál). Az utóbbi feltételezésből az következik, hogy a rendszerben a (IV.35) egyensúly beállt, s így a reakció kinetikáját nem befolyásolja.

E mechanizmusból a salétromsav fogyására a következő egyenlet adódik:

$$-\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = I_{a1}\phi_1 + k_a[\text{HO}][\text{HNO}_3] + k_c[\text{O}][\text{HNO}_3] - k_b[\text{HO}][\text{NO}_2][\text{M}]. \quad (\text{IV.47})$$

Feltételezve, hogy az $\text{NO}_3^{\cdot}$, O-, OH-gyökökre alkalmazható a "kvázi-stacionárius gyök-koncentrációk" elve, három további összefüggés írható fel:

Az $\text{NO}_3^{\cdot}$ stacionárius koncentrációja a

$$k_e[\text{O}][\text{NO}_2] = (k_f + k_g)[\text{NO}_3^{\cdot}] \quad (\text{IV.48})$$

egyenletből

$$[\text{NO}_3^{\cdot}] = \frac{k_e}{k_f + k_g}[\text{O}][\text{NO}_2] \quad (\text{IV.49})$$

összefüggéssel adható meg.

Az O-atom stacionárius koncentrációja az

$$I_{a2}\phi_2 = k_c[\text{O}][\text{HNO}_3] + k_d[\text{O}][\text{NO}_2] + k_e[\text{O}][\text{NO}_2] - k_f[\text{NO}_3^{\cdot}] \quad (\text{IV.50})$$

egyenlőségéből (IV.49) felhasználásával

$$[O] = \frac{I_{a2}\phi_2}{k_c[HNO_3] + \left(k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}\right)[NO_2]} \quad (IV.51)$$

Hasonló módon kapjuk az OH-gyök stacionárius koncentrációját az

$$I_{a1}\phi_1 + k_c[O][HNO_3] = k_b[HO][NO_2][M] + k_a[HO][HNO_3] \quad (IV.52)$$

egyenletből:

$$[OH] = \frac{I_{a1}\phi_1 + k_c[O][HNO_3]}{k_a[HNO_3] + k_b[NO_2][M]} = \frac{I_{a1}\phi_1}{k_a[HNO_3] + k_b[NO_2][M]} +$$

$$+ \frac{I_{a2}\phi_2 k_c[HNO_3]}{(k_c[HNO_3] + \left(k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}\right)[NO_2]) \times k_a[HNO_3] + k_b[NO_2][M]} \quad (IV.53)$$

A gyökkoncentrációk kifejezéseit a (IV.47.) egyenletbe helyettesítve a reakció sebessége

$$W_{[NO_2]} = I_{a1}\phi_1 + I_{a1}\phi \frac{k_a[HNO_3] - k_b[NO_2][M]}{k_a[HNO_3] + k_b[NO_2][M]} +$$

$$+ \frac{I_{a2}\phi_2 k_c[HNO_3](k_a[HNO_3] - k_b[NO_2][M])}{(k_c[HNO_3] + \left(k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}\right)[NO_2]) \times k_a[HNO_3] + k_b[NO_2][M]} +$$

$$+ \frac{I_{a2}\phi_2 k_c[HNO_3]}{k_c[HNO_3] + \left(k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}\right)[NO_2]} \quad (IV.54)$$

Ebből az egyenletből egyszerű átrendezésekkel

$$W_{[NO_2]} = I_{a1} \phi_1 \left\{ 1 + \frac{k_a [HNO_3] - k_b [NO_2] [M]}{k_a [HNO_3] + k_b [NO_2] [M]} \right\} + \quad (IV.55)$$

$$+ \frac{I_{a2} \phi_2 k_c [HNO_3]}{k_c [HNO_3] + (k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}) [NO_2]} \left\{ \frac{1 + \frac{k_a [HNO_3] - k_b [NO_2] [M]}{k_a [HNO_3] + k_b [NO_2] [M]}}{1 + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g} \frac{[NO_2]}{[HNO_3]}} \right\}$$

illetve a

$$W_{[NO_2]} = \left\{ 1 + \frac{k_a [HNO_3] - k_b [NO_2] [M]}{k_a [HNO_3] + k_b [NO_2] [M]} \right\} \left\{ I_{a1} \phi_1 + \frac{I_{a2} \phi_2 k_c [HNO_3]}{k_c [HNO_3] + (k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}) [NO_2]} \right\} \quad (IV.56)$$

kifejezéseket nyerjük. Végül közös nevezőre hozás és egyszerűsítés után megkapjuk a reakciósebesség alábbi, egyszerű kifejezését:

$$W_{[NO_2]} = \frac{1}{1 + \frac{k_b}{k_a} \frac{[NO_2] [M]}{[HNO_3]}} \left\{ 2I_{a1} \phi_1 + \frac{2I_{a2} \phi_2}{1 + \frac{k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g} \frac{[NO_2]}{[HNO_3]}} \right\} \quad (IV.57)$$

4. Az empirikus és az elméleti sebességi egyenlet összehasonlítása

Az NO_2 -adalékolt kísérletek és az un. "tisztá" kísérletek sebességeinek összefüggése a következő egyszerű empirikus sebességi kifejezéssel adható meg (lásd a III.B.6. pontot):

$$W_{[NO_2]} = W + \rho W \frac{[NO_2]}{[HNO_3]} \quad (III.6)$$

ahol $W_{[NO_2]}$ és W megegyező savkoncentrációnál, NO_2 előzetes hozzáadásával, ill. anélkül végzett kísérletek sebességeit jelentik, míg a ρ állandó (a befolyásolási faktor kontra $[NO_2]/[HNO_3]$ lineáris összefüggés meredeksége).

Mivel a reakciósebesség, W empirikus kifejezése a

$$W = I_{a_1} \Phi_1 \quad (III.2)$$

alakban adható meg, $W_{[NO_2]}$ a következőképpen írható fel:

$$W_{[NO_2]} = I_{a_1} \Phi_1 + I_{a_1} \Phi_1 \rho \frac{[NO_2]}{[HNO_3]} \quad (IV.58)$$

Mint kimutattuk, a salétromsav fényelnyelésének sebessége a savkoncentrációval arányos:

$$I_{a_1} = I_0 \alpha_1 [HNO_3] \quad (III.3)$$

Hasonlóképpen kézenfekvő gondolat, hogy a nitrogén-dioxid rényelnyelésének sebessége is arányosnak vehető a dioxid koncentrációjával (a metodikai részben kimutattuk, hogy ez a feltevés az intenzitásmérések bizonytalanságánál jóval kisebb hibával teljesül is):

$$I_{a_2} = I_0 \alpha_2 [NO_2] \quad (IV.59)$$

A (III.3) és (IV.58) egyenletek felhasználásával az I_{a_1} kifejezhető I_{a_2} segítségével. Ezt a kifejezést a (IV.58) második tagjába behelyettesítve a reakció-

sebesség nitrogén-dioxid jelenlétében a következő alakban fogalmazható meg:

$$W_{[NO_2]} = I_{a1} \bar{\Phi}_1 + I_{a2} \bar{\Phi}_1 \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (IV.60)$$

A (IV.60.) egyenlet a

$$W_{[NO_2]} = I_{a1} \bar{\Phi}_1 + I_{a2} \bar{\Phi}_2 \quad (IV.61)$$

igen egyszerű alakra redukálódik a

$$\bar{\Phi}_2 = \bar{\Phi}_1 \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (IV.62)$$

helyettesítés bevezetésével. A $\bar{\Phi}_2$, amelybe állandókat foglaltunk össze, lényegében kvantumhasznosítási tényező-jellegű mennyiség. A (IV.61.) egyenlet alapján könnyen belátható, hogy $\bar{\Phi}_2$ a NO_2 által elnyelt fénykvantum hatására elbomló savmolekulák száma.

A felvett mechanizmusból származtatott (IV.57.) sebességi egyenletet vessük össze a NO_2 -adalékolt kísérletek sebességének (IV.61.) empirikus kifejezésével. Mint látható, a levezetett egyenlet

$$W_{[NO_2]} = \frac{1}{\frac{k_b}{k_a} \frac{[NO_2][M]}{[HNO_3]}} \left\{ 2I_{a1} \bar{\Phi}_1 + \frac{2I_{a2} \bar{\Phi}_2}{1 + \frac{k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g} [NO_2]}{\frac{k_c}{[HNO_3]}}} \right\} \quad (IV.57)$$

csak akkor egyeztethető össze az empirikus egyenlettel, ha feltesszük, hogy

$$\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{NO}_2][\text{M}]}{[\text{HNO}_3]} = 1 \quad \text{és} \quad \frac{k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}}{k_c} \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{HNO}_3]} = 1 \quad (\text{IV.63})$$

Vizsgáljuk meg ezeknek a feltételezéseknek jogosultságát. A $\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{NO}_2][\text{M}]}{[\text{HNO}_3]}$ -ről a "tisztá" sav-fotolízisénél már kimutattuk, hogy 1 mellett elhanyagolható. Itt ismét foglalkozni kell ezzel az elhanyagolással, mert az NO_2 -adalékolt kísérletekben az $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ viszony lényegesen nagyobb.

NO_2 -adalékolt kísérleteinkben az előfordult szélső koncentrációviszonyok a következők voltak:

a/ a maximális össznyomás 35 torr volt, $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3] = 0,06$ értékkel; ekkor

$$\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{M}][\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 35 \cdot 6 \cdot 10^{-2} = 10^{-2}, (\text{IV.64})$$

b/ $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ maximális értéke 1,6 volt, a megfelelő össznyomás pedig 3 torr; ekkor

$$\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{M}][\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 1,6 = 2,5 \cdot 10^{-2}. (\text{IV.65})$$

A számolásból látható, hogy $\frac{k_b}{k_a} \frac{[\text{NO}_2][\text{M}]}{[\text{HNO}_3]}$ kísérleteinkben várható legnagyobb értéke is jó közelítéssel elhanyagolható 1 mellett. A számításnál ugyanugy, mint a "tisztá" kísérletek mechanizmusának tárgyalásánál is, a termikus

salétromsavbomlás vizsgálatából származó $\frac{k_b}{k_a}$ értéket használtuk (amelyet természetesen alacsony hőmérsékletre extrapoláltunk és az alacsonyabb nyomásoknak megfelelően átszámoltunk) (lásd a (IV.30) és (IV.31) egyenleteket). Méréseinkből tehát a két reakció viszonylagos sebességére olyan következtetéshez jutottunk, amely összhangban áll a HNO_3 termikus bomlásából kapott viszsonnyal. Ez a tény közvetve a mechanizmusunk alátámasztásaként fogható fel.

Az empirikus és a levezetett sebességi egyenlet megegyezése azt is megköveteli, hogy

$$\frac{k_d + \frac{k_e k_g}{k_f + k_g}}{k_c} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]} = \frac{4 \cdot 10^9}{k_c} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]} \ll 1 \quad (\text{IV.66})$$

legyen, a kísérleteinkben előforduló összesen $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ értéknél.

Ezt az összefüggést számítással kimutatni nem tudjuk, mert a k_c sebességi állandó nem ismert. A kísérleti eredményekből azonban az következik, hogy a (IV.66) egyenlőtlenség teljesül, feltéve természetesen, hogy az elméleti sebességi egyenletet helyes mechanizmusból származtatjuk.

Méréseink hibahatárait figyelembe véve, a (IV.66) kifejezés értéke feltétlenül kisebb kell, hogy legyen 0,1-nél, ellenkező esetben ugyanis az empirikus és az elméleti sebességi egyenlet nem egyeztethető össze. Te-

kintetbe véve a k_d , k_e , k_f és k_g sebességi állandók ismert értékét, valamint a kísérletekben előfordult legnagyobb $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ viszony értékét, a (IV.66.)-ből a következő egyenlőtlenséget kapjuk:

$$\frac{4 \cdot 10^9}{k_c} \cdot 1,6 < 0,1 \quad (\text{IV.67})$$

Ebből az összefüggésből $k_c > 6 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mól}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ becslés adódik.

A fent tárgyalt egyszerűsítések után a felvett mechanizmusunkból végeredményben a

$$W_{[\text{NO}_2]} = 2I_{a1}\phi_1 + 2I_{a2}\phi_2 \quad (\text{IV.68})$$

sebességi egyenletet kapjuk. Ezt összevetve az empirikus sebességi egyenlettel

$$W_{[\text{NO}_2]} = I_{a1}\Phi_1 + I_{a2}\Phi_2 \quad (\text{IV.61})$$

következik a primer folyamatok kvantumhasznosítási tényezőire, hogy

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\Phi_1 \quad \text{és} \quad \phi_2 = \frac{1}{2}\Phi_2 \quad (\text{IV.69})$$

A salétromsav-elbomlás kvantumhasznosítási tényezője "tisztá" HNO_3 fotolizisekor Φ_1 (IV.69) szerint a primer folyamat kvantumhasznosítási tényezőjének kétszerese és így: $\phi_1 = 0,10$.

A nitrogén-dioxid-adalékolt sav fotolizisének a

salétromsavbomlás kvantumhasznosítási tényezője alatt a sebesség és salétromsav fényelnyelési sebességének hányadosát értettük. Ezt a mennyiséget a sebességi egyenletből kifejezve

$$\Phi_1' = \frac{W[\text{NO}_2]}{I_{a_1}} = 2\phi_1 + \frac{2I_{a_2}}{I_{a_1}} \phi_2 \quad (\text{IV.70})$$

egyenletet kapjuk. A kapott kifejezés szerint Φ_1' -et $\frac{2I_{a_2}}{I_{a_1}}$ -gyel szemben ábrázolva egyenest kell kapnunk. Az egyenes meredeksége ϕ_2 , tengelymetszete $2\phi_1$. Ezt az ábrázolást a 19. ábrán mutatjuk be. A tengelymetszetből

$$2\phi_1 = 0,20, \text{ azaz } \phi_1 = 0,10 \quad (\text{IV.71})$$

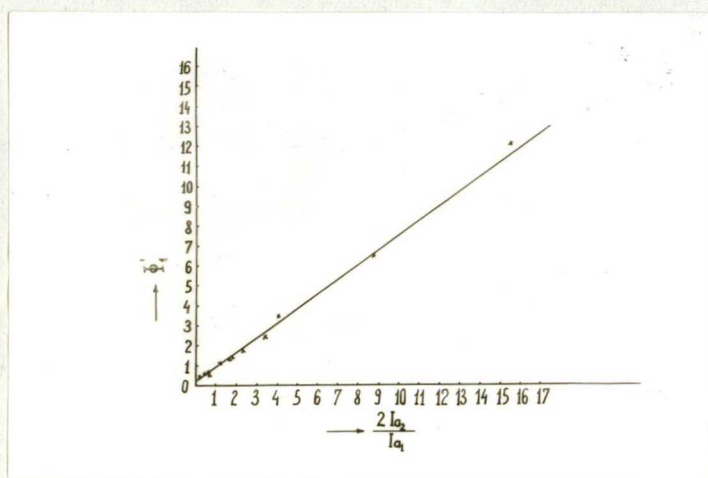
teljes egyezésben az előzőekkel. Az egyenes meredeksége, $\phi_2 = 0,74$, a nitrogén-dioxid fotolízis primer kvantumhasznosítási tényezője. Minthogy I_{a_1} arányos a HNO_3 , I_{a_2} pedig a nitrogén-dioxid koncentrációjával, a (IV.70) egyenletbe a (III.3) és (IV.59) kifejezéseket helyettesítve kapjuk, hogy

$$\Phi_1' = 2\phi_1 + \frac{2I_{a_2}}{I_{a_1}} \phi_2 = 2\phi_1 + \frac{2\alpha_2}{\alpha_1} \phi_2 \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]} \quad (\text{IV.72})$$

A kísérleti részben megállapítottuk, hogy az adalékolt fotolízis körülményei között Φ_1' egyenesen ará-

nyos $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ -mal (lásd a 15. ábrát).

Tehát mind a levezetett egyenlet, mind pedig a kísérleti tapasztalatok a Φ_1 -nak a $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ viszonytól való függésére nézve megegyeznek.



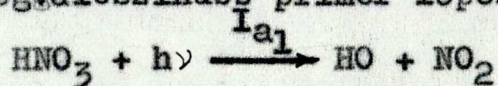
19. ábra
A nitrogén-dioxid jelenlétében mért kvantumhasznosítási tényezők $2I_{a2}/I_{a1}$ függvényében

C. A HNO_3 -fotolízis általános mechanizmusa

1. Az általános mechanizmus

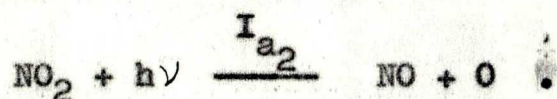
Eredményeink értékelése alapján az alábbiakban a salétromsav fotolízisének kinetikáját egy valószínű általános mechanizmussal írjuk le.

A legvalószínűbb primer lépésnek a



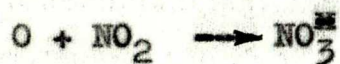
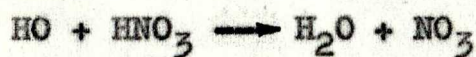
fotodisszociációt tartjuk (amely mellett lényegesen ki-

sebb kvantumhasznosítási tényezővel egy vagy két további primer lépés lehetőségét kell még esetleg megengedni). Nitrogén-dioxid jelenlétében még egy primer lépés végbemegy, amely az NO_2 fotolízisének vizsgálatából jól ismert:

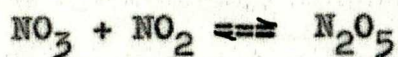
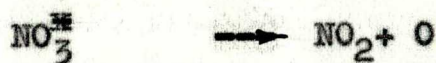
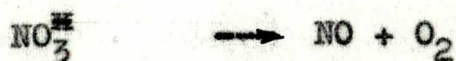


Ha $I_{a2} \phi_2 \ll I_{a1} \phi_1$ ("tisztá" HNO_3 fotolízise kis konverzióknál), akkor ennek a primer lépésnek a szerepe elhanyagolható.

A primer köztitermékek (gyökök) a



utakon reagálnak. Az itt képződött anyagfajták pedig a



lépésekben alakulnak át végtermékekké.

2. Az általános sebességi egyenlet összehasonlítása a kísérleti adatokkal

Az előző, 1. pontban ismertetett mechanizmusból levezethető (IV.68) sebességi egyenlet leírja a reakció kinetikáját az általunk vizsgált koncentrációtartományban, ahol $[NO_2]/[HNO_3] = 0 - 1,6$ volt, 2450 - 2750 Å hullámhosszhatárok között. Az egyenlet speciális esetként magában foglalja a "tisztá" HNO_3 fotolízisének esetét ($[NO_2]/[HNO_3] \leq 0,01$) és az "adalékolt" fotolízis esetét is ($0,02 < [NO_2]/[HNO_3] \leq 1,6$). Bár az egyenletet a kezdeti sebességek felhasználva származtattunk, nemcsak a reakciók kezdeti sebességeit kell helyesen leírnia, hanem egy-egy folyamat időbeli lefolyását is (a vizsgált kis konverzióknál). Ha ez nem teljesül, akkor a mechanizmus hibás.

A (IV.68) sebességi egyenletet alkalmazhatóságát egy kísérleten belül legkényelmesebben integrális alakjában ellenőrizhetjük.

A reakciósebesség általános kifejezése (IV.68), (III.3) és (IV.59) felhasználásával

$$-\frac{d[HNO_3]}{dt} = \frac{d[NO_2]}{dt} = 2I_0 \alpha_1 \phi_1 [HNO_3] + 2I_0 \alpha_2 \phi_2 [NO_2] \quad (IV.73)$$

alakban adható meg. A (IV.73) egyenletet könnyebbkezelhetőség céljából a

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = A [\text{HNO}_3] + B[\text{NO}_2] \quad (\text{IV.74})$$

alakban írjuk fel, ahol az A és B állandók nyilvánvaló jelentése:

$$A = 2I_0\alpha_1\phi_1, \text{ illetve } B = 2I_0\alpha_2\phi_2. \quad (\text{IV.75})$$

A salétromsav koncentrációja egy adott t időben nem más, mint a kezdeti savkoncentráció és a t időpillanatig mért savfogyás (=dioxidképződés) különbsége:

$$[\text{HNO}_3] = [\text{HNO}_3]_0 - \{[\text{NO}_2] - [\text{NO}_2]_0\} = [\text{HNO}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2]. \quad (\text{IV.76})$$

(Az indexbe írt 0 a $t = 0$ időpillanathoz tartozó koncentrációra utal.) Ezt az összefüggést a (IV.74) differenciálegyenletbe helyettesítve átrendezés után kapjuk, hogy

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} - (B-A) [\text{NO}_2] = A \{[\text{HNO}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0\}. \quad (\text{IV.77})$$

Végül a (IV.77) egyenletet $[\text{NO}_2]$ -re megoldva, a dioxidkoncentráció és idő összefüggése:

$$[\text{NO}_2] = C e^{(B-A)t} - \frac{A \{[\text{HNO}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0\}}{B-A}. \quad (\text{IV.78})$$

A C integrációs állandó értékét azon határfeltétel figyelembevételével kaphatjuk meg, hogy a $t = 0$ időpillanatban $[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_0$. A C így nyert kifejezését a (IV.78) egyenletbe visszahelyettesítve

$$[\text{NO}_2] = \frac{B[\text{NO}_2]_0 + A[\text{HNO}_3]_0}{B - A} e^{(B-A)t} - \frac{A\{[\text{HNO}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0\}}{B - A}, \quad (\text{IV.79})$$

majd az A és B állandók kifejezéseit is beírva (IV.75) szerint, változók helyettesítésével kapjuk a NO_2 koncentrációjára a

$$[\text{NO}_2] = \frac{\alpha_2 \phi_2 [\text{NO}_2]_0 + \alpha_1 \phi_1 [\text{HNO}_3]_0}{\alpha_2 \phi_2 - \alpha_1 \phi_1} e^{2I_0(\alpha_2 \phi_2 - \alpha_1 \phi_1)t} - \frac{\alpha_1 \phi_1 \{[\text{HNO}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0\}}{\alpha_2 \phi_2 - \alpha_1 \phi_1} \quad (\text{IV.80})$$

egyenletet.

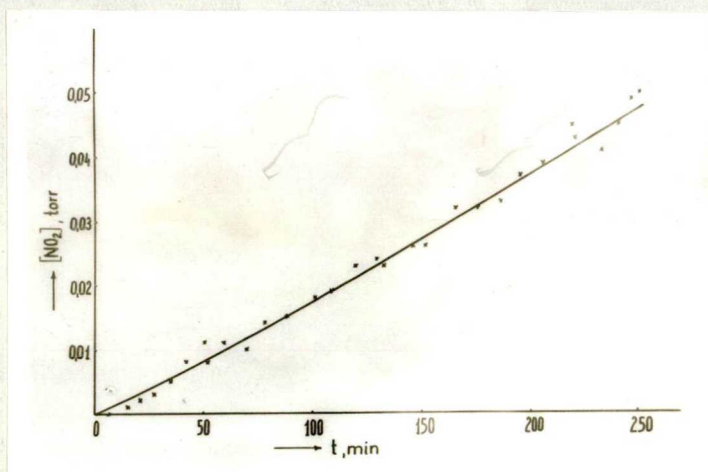
"Tiszta" salétromsav-fotolízis esetén $[\text{NO}_2]_0 = 0$ és így a (IV.80) egyenlet a következő alakra redukálódik:

$$[\text{NO}_2] = \frac{\alpha_1 \phi_1 [\text{HNO}_3]_0}{\alpha_2 \phi_2 - \alpha_1 \phi_1} \left\{ e^{2I_0(\alpha_2 \phi_2 - \alpha_1 \phi_1)t} - 1 \right\} \quad (\text{IV.81})$$

A (IV.80) és (IV.81) egyenletek írják le az adalékolt, illetve "tisztá" salétromsav-fotolízis körülményei közt az NO_2 -koncentráció időbeli változását. Az egyenletek ellenőrzését néhány esetben bemutatjuk (20-25. ábrák). A kísérletileg mért pontsorok és a (IV.80), ill. (IV.81) egyenletekkel számított görbék egyezésének bemutatására eltérő körülmények mellett lefolytatott kísérleteket választottunk ki. A bemutatott három "tisztá" kísérletnél a kezdeti savkoncentráció 5, 10, 40 torr volt. Az adalékolt kísérletek is széles $[\text{NO}]/[\text{HNO}_3]$ értékhata-

rok közé esnek. (Az ábrákon a folytonos vonal a (IV.80), illetve a (IV.81) egyenletből számított görbét, a x-tel jelölt pontok a mérési pontokat jelzik)

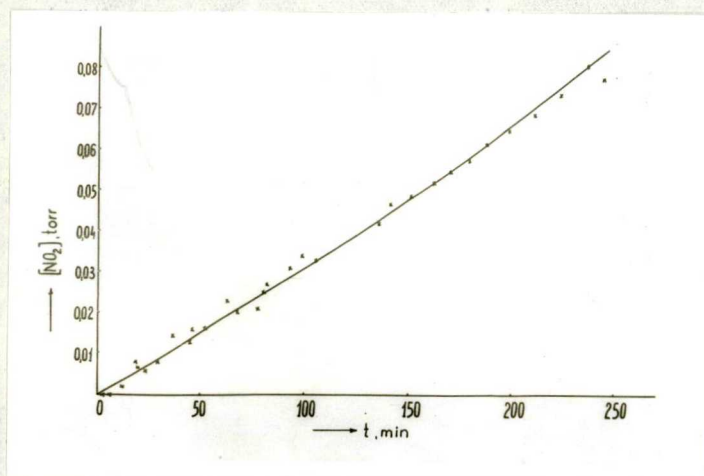
A kísérleti és elméleti görbék igen jó egyezést mutatnak. Az elméleti görbe néhol megfigyelhető eltolódása a kísérletileg mért pontsorhoz viszonyítva a fényintenzitások és az α -értékek meghatározásának hibáitól származik.



20. ábra

A (IV.81) egyenlet
kísérleti ellenőrzése
 $I_0 = 1,51 \cdot 10^{15}$ kvantum/
/sec

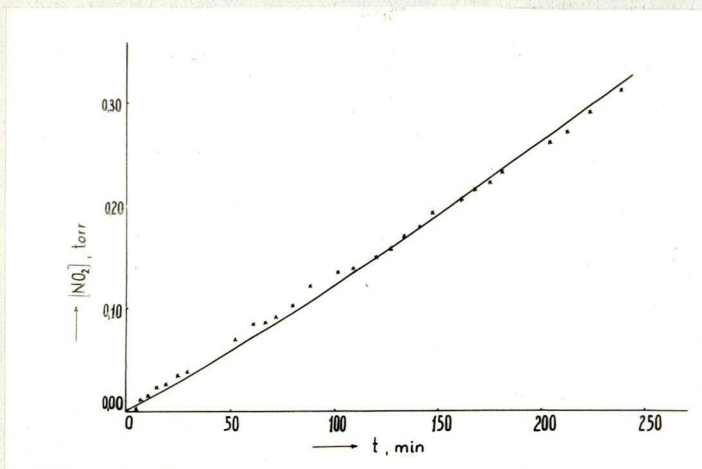
$[HNO_3]_0 = 4,6$ torr



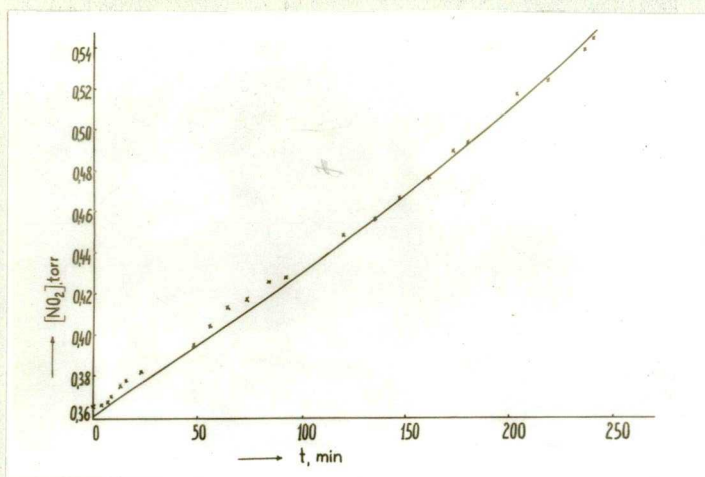
21. ábra

A (IV.81) egyenlet
kísérleti ellenőrzése
 $I_0 = 1,25 \cdot 10^{15}$ kvantum/
/sec

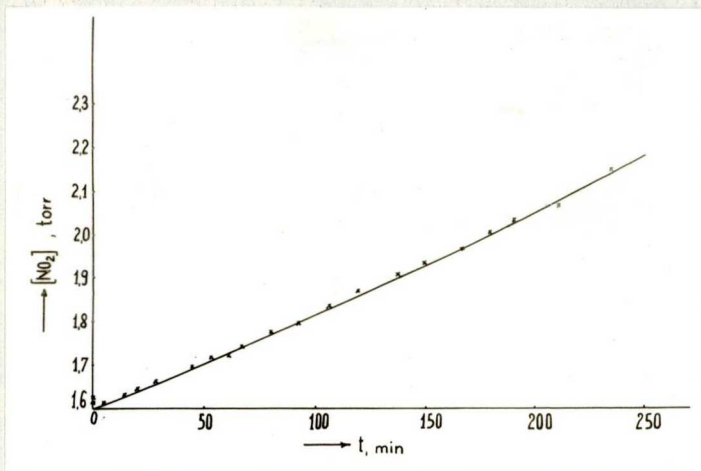
$[HNO_3]_0 = 10,0$ torr



22. ábra
A (IV.81) egyenlet
kísérleti ellenőrzése
 $I_0 = 1,25 \cdot 10^{15}$ kvantum/
/sec
 $[HNO_3]_0 = 40,1$ torr



23. ábra
A (IV.80) egyenlet
kísérleti ellenőrzése
 $I_0 = 1,19 \cdot 10^{15}$ kvantum/
/sec
 $[HNO_3]_0 = 9,7$ torr
 $[NO_2]_0 = 0,364$ torr

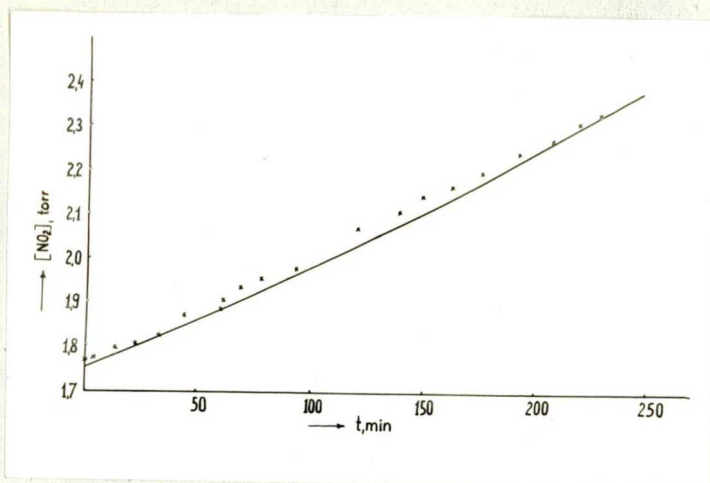


24. ábra

A (IV.80) egyenlet
kísérleti ellenőrzése
 $I_0 = 1,20 \cdot 10^{15}$ kvantum/
/sec

$[\text{HNO}_3]_0 = 9,9$ torr

$[\text{NO}_2]_0 = 1,606$ torr



25. ábra

A (IV.80) egyenlet
kísérleti ellenőrzése

$[\text{HNO}_3]_0 = 2,1$ torr

$[\text{NO}_2]_0 = 1,759$ torr

$I_0 = 1,33 \cdot 10^{15}$ kvantum/
/sec

D. A reakció további vizsgálatának iránya

A salétromsavfotolízis kinetikájának vizsgálata néhány olyan kérdést vetett fel, amelyek tisztázására további méréseket kívánunk végezni.

Különféle adalékanyagok jelenlétében végzett kinetikai mérésekkel megkísérelünk egyértelmű választ adni a salétromsavfotolízis primer folyamatainak relatív fontosságára nézve.

Inert gáz jelenlétében, 1 atm. körüli össznyomáson, NO_2 -adalékolás mellett mért fotolízis sebességekből feltehetően sikerül kísérleti adatokat nyerni a (IV.15) és (IV.16) reakciók viszonylagos sebességéről, szobahőfokon.

Várható, hogy az eddigieknél nagyobb $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ arányoknál az O-atom és NO_2



reakcióinak sebessége összemérhetővé válik a



reakció sebességével. Ilyen mérések további sebességi állandó értékek meghatározását tehetik lehetővé.

Az OH-gyökök keletkezése a HNO_3 -fotolízis fő primer lépése. Ez a megállapítás potenciálisan tartalmazza azt a lehetőséget, hogy az OH-gyök elemi reakcióit vizsgálni lehet olyan rendszerben, amelyben a gyökök előál-

litása salétromsav fotolizise révén történik. Megjegyzendő, hogy - a HNO_3 kis konverzióra korlátozódva - a salétromsav fotolizise, feltevésünk szerint "tisztá" OH-gyökforrásként szolgálhat ilyen vizsgálatokban.

ÖSSZEFOGLALÁS

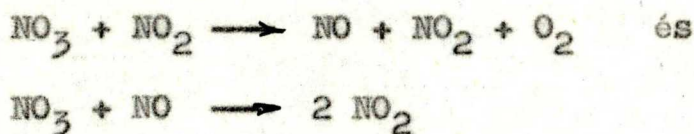
1. Jelen dolgozatban ismertetett vizsgálatok elsődlegesen a salétromsav fotolízis mechanizmusának megállapítására irányultak. Közismert hogy a nitrogén-dioxid – a sav fotolízis egyik terméke – UV fény hatására, magas kvantumhasznosítási tényezővel fotolizálódik, s fotolízistermékei reagálnak a salétromsavval, ezért tanulmányoztuk a salétromsav fotolízisének kinetikáját hozzáadott nitrogén-dioxid jelenlétében is.
2. A méréseket szobahőfokon végeztük, a fotolizáló fény hullámhossza 2450-2750Å tartományra terjedt ki.
3. A "tisztá" salétromsav fotolízisét kis, 1%-ot meg nem haladó konverzióig követtük, hogy a reakciót lehetőleg a termékek befolyásoló hatásától mentes körülmények közt tanulmányozhassuk.
4. Mérési eredményeink szerint a "tisztá" salétromsav fotolízisének sebessége arányos a fényelnyelés sebességével illetve a beeső fényintenzitás és savkoncentráció szorzatával. A salétromsavfogyás kvantumhasznosítási tényezője $\Phi_1 = 0,20$.
5. Az eredmények alapján a "tisztá" salétromsav fotolízisének empirikus sebességi egyenlete

$$W = I_{a_1} \Phi_1 \quad \text{illetve}$$

$$W = I_0 \alpha_1 \Phi_1 [\text{HNO}_3]$$

alakban adható meg. Ez az egyenlet a reakciósebes-
séget, a mérések bizonytalansági határain belül, a
vizsgált 1%-os konverzióig jól leírja.

6. Részletesen tárgyaltuk a "tisztá" sav fotolízisé-
nél szóba jöhető elemi reakciók szerepét (a parallel
reakciók relatív sebességét). A megfontolások alap-
ján felírtuk a savfotolízis valószínű mechanizmusát.
A mechanizmus szerint a legvalószínűbb primer lépés
a sav disszociációja OH-gyökre és NO₂-re, de kis
kvantumhasznosítási tényezővel egyéb primer folya-
matok is lejátszódhatnak. Az OH-gyök a salétromsav
molekulával hidrogénabsztrakciós reakcióban víz és
NO₃-gyök képződésével reagál. Az NO₃ a nitrogén-dioxid
fotolíziséből ismert



gyors lépésekben alakul végtermékké.

7. A mechanizmusból levezetett sebességi kifejezés ala-
kilag megegyezik az empirikus egyenlettel, feltéve
hogy egyes elemi reakciók sebességi állandóinak
nagyságviszonyára nézve bizonyos észszerű feltevé-
sek teljesülnek. Utóbbiak felhasználásával, a mecha-
nizmus alapján, levezethető sebességi kifejezés

$$W = 2 I_{a_1} \phi_1 = 2 I_0 \alpha_1 \phi_1 [\text{HNO}_3],$$

ahol ϕ_1 a savfotolízis primer lépésének kvantumhasznosítási tényezője.

8. A nitrogén-dioxid jelenlétében végzett kísérletekben a $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ arányt 0,02 - 1 határok között változtattuk. Ezeket a vizsgálatokat nem korlátoztuk kis konverziókra, hanem a $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3]$ viszonytól függően a reakciót 1,5 - 50%-os átalakulásig tanulmányoztuk.
9. A nitrogén-dioxid adalékolt salétromsav fotolízisének sebessége arányos az elnyelt fényintenzitással, ill. a beeső fényintenzitás és a koncentrációk alábbi kifejezésével:

$$W_{[\text{NO}_2]} = I_{a1} \Phi_1 + I_{a2} \Phi_2 \quad \text{illetve}$$

$$W_{[\text{NO}_2]} = I_0 \alpha_1 \Phi_1 [\text{HNO}_3] + I_0 \alpha_2 \Phi_2 [\text{NO}_2]$$

Az empirikus sebességi egyenletekkel mind a kezdeti sebességek, mind pedig a koncentrációk időbeli változása igen jól leírható.

10. A dioxid-adalékolt sav fotolízisének mechanizmusában a "tisza" sav fotolízisének elemi lépései mellett a



primer lépés és az



szekunder reakció is szerepel. Mérési eredményeink szerint ez az utóbbi reakció igen gyors, mivel $[\text{NO}_2]/[\text{HNO}_3] \geq 1$ körüli koncentráció-viszonynál is gyakorlatilag ez az oxigén-atom egyetlen reakció-

lehetősége.

11. Az irodalomban található sebességi állandók (és részben saját kísérleti tapasztalatok) alapján felírt mechanizmusból levezethető sebességi kifejezés

$$W_{[NO_2]} = 2 I_0 \alpha_1 \phi_1 [HNO_3] + 2 I_0 \alpha_2 \phi_2 [NO_2]$$

alakilag megegyezik az empirikus sebességi egyenlettel.

A két egyenlet összevetésével meghatároztuk ϕ_1 és ϕ_2 -t, a primer folyamatok kvantumhasznosítási tényezőit.

12. Eredményeinket általános mechanizmusba foglaltuk össze, amely egyaránt érvényes a "tisztá" és nitrogén-dioxid-adalékolt salétromsav fotolízisére.

Köszönetem fejezem ki dr. Szabó Zoltán professzor
urnak, a Magyar Tudományos Akadémia renges tagjának, aki
a vezetése alatt álló intézetben disszertációm elkészí-
tését lehetővé tette, s munkám feltételeit biztosítot-
ta. E helyen is köszönöm dr. Bérces Tibor kandidátusnak
munkám folyamán nyújtott sokoldalú, értékes segítségét.

I R O D A L O M J E G Y Z É K

1. Stern, S.Alexander, J.T.Mullhaupt és W.B.Kay, Chem. Revs., 60, 185 (1960).
2. Bérces, T. és A.F.Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc., 1961, 4281.
3. Husain, D. és R.G.W.Norrish, Proc.Roy.Soc., A 273, 165 (1963).
4. Johnston, H.S., L.Foering, Y.S.Tao és G.H.Messerly, J.Amer.Chem.Soc., 73, 2319 (1951).
5. Fréjaques, C., Compt.rend., 232, 2206 (1951).
6. Johnston, H.S., L.Foering és R.J.Thompson, J.Phys. Chem., 57, 390 (1953).
7. Johnston, H.S., L.Foering és J.R.White, J.Amer.Chem. Soc., 77, 4208 (1955).
8. Harrison, H., H.S.Johnston és E.R.Hardwick, J.Amer. Chem.Soc., 84, 2478 (1962).
9. Godfrey, T.S., E.D.Hughes és C.Ingold, J.Chem.Soc., 1965, 1063.
10. Sato, S. és R.J.Cvetanović, Can.J.Chem., 36, 279, 970, 1668 (1958).
11. Ford, H.W. és S.Jaffe, J.Chem.Phys., 38, 2935 (1963).
12. Pitts, J.N., J.H.Sharp és S.I.Chan, J.Chem.Phys., 40, 3655 (1964).
13. Ford, H.W. és N.Endow, J.Chem.Phys., 27, 1156 (1957).
14. Ford, H.W., Can.J.Chem., 38, 1786 (1960).
15. Blacet, F.E., T.C.Hall és P.A.Leighton, J.Amer.Chem. Soc., 84, 4011 (1962).
16. Schott, G.L. és N.Davidson, J.Amer.Chem.Soc., 80, 1841 (1958).

17. Ford, H.W., G.J.Doyle és N.Endow, J.Chem.Phys., 32, 1256 (1960).
18. Klein, F.S. és J.T.Herron, J.Chem.Phys., 41, 1285 (1964).
19. Benson, S.W., J.Chem.Phys., 38, 125 (1963).
20. Dalmon, R., Mém.serv.chim.état (Paris), 30, 191 (1941).
21. Hall, T.C. és F.E.Blacet, J.Chem.Phys., 20, 1745 (1952).
22. Noyes, W.A. és P.A.Leighton, The Photochemistry of Gases, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1941.
23. Bowen, E.J., The Chemical Aspects of Light, Oxford, 1946.
24. Melville, H. és V.G.Gowenlock, Experimental Methods in Gas Reactions, McMillan and Co. Ltd., New York, 1964.
25. Buckley, E. és E.Whittle, Trans.Faraday Soc., 58, 529 (1962).
26. Hatchard, C.G. és C.A.Parker, Proc.Roy.Soc., A 235, 518 (1956).
27. Baxendale, J.H. és N.K.Bridge, J.Phys.Chem., 59, 783 (1955).
28. Ashmore, P.G. és B.P.Levitt, Trans.Faraday Soc., 52, 830 (1956).
29. Waldorff, D.M. és A.L.Babb, J.Chem.Phys., 39, 432 (1963).
30. Snell, F.D. és C.T.Snell, Colorimetric Methods of Analysis, Volume II., Van Nostrand, 1949.
31. Szabó, Z.G. és L.Bartha, Analytica Chimica Acta, 5, 33 (1951).

32. Klemenc, A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Springer-Verlag, Wien, 1948.
33. Greig, J.D. és P.G.Hall, Trans.Faraday Soc., 62, 652 (1966).
34. Forsythe, W.R. és W.F.Giaque, J.Amer.Chem.Soc., 64, 48 (1942).
35. Benson, S.W., Chem.Educ., 42, 502 (1965).
36. Ashmore, P.G. és B.J.Tyler, J.Chem.Soc., 1961, 1017.
37. Ashmore, P.G. és B.P.Levitt, Trans.Faraday Soc., 53, 945 (1957).
38. Rosser, W.A. és H.Wise, J.Phys.Chem., 65, 532 (1961).
39. Baldwin, R.R. és A.Malvin, J.Chem.Soc., 1964, 1785.
40. Avramenko, L.J. és R.V.Kolesnikova, Advances in Photochemistry, p. 25, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
41. Avery, H.E. és R.J.Cvetanović, J.Chem.Phys., 43, 3727 (1965).
42. Davidson, N. és G.L.Schott, J.Chem.Phys., 27, 317 (1957).
43. Ashmore, P.G. és M.G.Burnett, Trans.Faraday Soc., 58, 253 (1962).
44. Wayne, L.G. és Yost, D.M., J.Chem.Phys., 19, 41 (1951).
45. Benson, S.W., The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill Book Co., New York, Toronto, London, 1960.

