

Kinetikai mérések egyedi és együttes értékelésének összehasonlító vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Kormányos Balázs

Témavezetők:

Dr. Peintler Gábor egyetemi docens
Dr. Horváth Attila egyetemi adjunktus

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Kémia Doktori Iskola
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2010

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	1
1.1. Kinetikai mérések értékelése régen és napjainkban	1
1.1.1. Kezdeti sebességek módszere, egyedi exponenciális görbeillesztés	1
1.1.2. A nemlineáris paraméterbecslés	3
1.2. Célkitűzés	6
2. A vizsgált kémiai rendszerek irodalmi háttere	7
2.1. A vas(III) – szulfát rendszer	7
2.1.1. A hagyományos módszerrel végzett keresés eredményei	7
2.1.2. A IUPAC adatbázisában végzett keresés eredményei	10
2.1.3. Az STN Online adatbázisban elvégzett keresés eredményei	11
2.2. A hipoklórossav – kloritron rendszer	12
3. Kísérleti rész	17
3.1. A vas(III) – szulfát rendszer	17
3.1.1. A mérések során használt anyagok, műszerek és analitikai módszerek	17
3.1.2. A vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyának vizsgálata	18
3.1.3. A vas(III)–szulfát rendszer egyensúlyi viszonyainak vizsgálata	19
3.1.4. Kinetikai mérések a vas(III)–szulfát rendszerben	19
3.2. A hipoklórossav – kloritron rendszer	22
3.3. Szimulációs kísérletek	23
3.3.1. Koncentráció vs. idő görbék szimulálása ismert reakciómechanizmus alapján.	24
3.3.2. A rendszer	24
3.3.3. B rendszer	25
3.3.4. C rendszer	25
3.3.5. D rendszer	25
4. Értékelés és eredmények	27
4.1. Az alkalmazott értékelési módszerek	27
4.1.1. Mátrixrang-analízis (MRA)	27
4.1.2. Modellmentes-modellezés mátrixokkal (M^3)	28
4.1.3. Nemlineáris paraméterbecslés egyensúlyi együtthatók meghatározására.	28

4.1.4.	Nemlineáris paraméterbecslés sebességi együtthatók kiszámítására.	29
4.2.	A vas(III) – szulfát rendszer	29
4.2.1.	A vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyi mérésének értékelése	29
4.2.2.	A vas(III) – szulfát rendszer egyensúlyi vizsgálatának értékelése . .	31
4.2.3.	A vas(III) – szulfát rendszerben végzett kinetikai vizsgálatok értékelése	37
4.3.	A hipoklórossav – klorition rendszer	46
4.4.	Szimulációs kísérletek	56
4.4.1.	A rendszer	56
4.4.2.	B rendszer	57
4.4.3.	C rendszer	61
4.4.4.	D rendszer	64
4.4.5.	A négy modell vizsgálatával kapcsolatos általános megjegyzések . .	65
	Összefoglalás	67
	Summary	68
	Irodalomjegyzék.	70

Táblázatok jegyzéke

2.1. Fe(III) és szulfát tartalmú vizes oldatban előforduló részecskék képződési állandói 25°C-on.	10
3.1. A mérésekhez használt törzsoldat koncentrációk	18
3.2. A vas(III) hidrolitikus egyensúlyának méréséhez használt oldatok koncentrációi.	19
3.3. A vas(III) – szulfát egyensúly vizsgálatához használt oldatok koncentrációi . .	19
3.4. A nátrium-nitrátos közegű „stopped-flow” mérés törzsoldat-koncentrációi . . .	20
3.5. A nátrium-nitrátos közegben végzett „stopped-flow” mérés oldatainak összetételei	20
3.6. A NaClO ₄ -os közegben elvégzett kinetikai mérésorozat oldatainak összetétele	22
4.1. A vas(III) – szulfát rendszer egyensúlyi értékelése során számításba vett részecskék.	36
4.2. A vas(III) – szulfát komplexek képződésének javasolt mechanizmusa.	41
4.3. A mért és számított adatok átlagos abszorbanciaeltérése (σ) a különböző időparaméter modellek alkalmazásával. A számértékek értelmezését a szövegben adom meg.	41
4.4. A kinetikai modell sebességi állandói. A k_{f6} sebességi állandót a 2.18 egyenletben definiáltam.	53

Ábrák jegyzéke

3.1. A nátrium-nitrátos közegben végzett kinetikai mérések spektrumai	21
4.1. A vas(III) hidrolitikus egyensúlyának tanulmányozásához mért spektrumok . .	29
4.2. A vas(III) hidrolitikus egyensúlyának tanulmányozása MRA-val	30
4.3. A vas(III) – szulfát rendszer egyensúlyi vizsgálata során felvett spektrumok .	32
4.4. Az egyensúlyi mérések maradékabszorbancia görbéi	33
4.5. A vas(III) – szulfát rendszerben meghatározott részecskék moláris abszorban- cia spektrumai	35
4.6. A mért és számított spektrumok összehasonlítása	36
4.7. A legrosszabb exponenciális illeszkedést adó kinetikai görbe	37
4.8. A 304 és 274 nm-en mért abszorbanciák parametrikus ábrázolása	38
4.9. Pszeudo–elsőrendű sebességi állandók a teljes szulfát-ion koncentráció függvé- nyében	39
4.10. A kísérleti és a javasolt mechanizmus alapján számított görbék	42
4.11. A számított időfüggő reakcióhányadosok a 13-as minta esetén	44
4.12. A számított koncentráció <i>vs.</i> idő görbék a Fe^{3+} (lent), FeSO_4^+ (középen) és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ (fent) részecskékre	45
4.13. Mért és számított abszorbanciák a kiindulási klorid-koncentráció függvényé- ben HOCl feleslegben	47
4.14. Mért és számított abszorbanciák a különböző kiindulási klorid-koncentrációnál ClO_2^- feleslegben	48
4.15. Mért és számított abszorbanciák különböző pH-n HOCl feleslegben	49
4.16. Mért és számított abszorbanciák különböző pH-n ClO_2^- feleslegben	50
4.17. „Mért” és számított kinetikai görbék $B_0 = 0,001$ M koncentrációnál, egyedi görbeillesztés esetén. (<i>A</i> rendszer)	57
4.18. A látszólagos sebességi állandók logaritmusai a $\log A_0$ függvényében. (<i>A</i> rendszer)	58
4.19. „Mért” és számított kinetikai görbék $B_0 = 0,001$ M koncentrációnál, együttes görbeillesztés esetén. (<i>A</i> rendszer)	58
4.20. „Mért” és számított kinetikai görbék egyedi görbeillesztés esetén $M_0 = 0,3$ M koncentrációnál (<i>B</i> rendszer)	59
4.21. A látszólagos sebességi állandó ligandum-koncentráció függése. (<i>B</i> rendszer) .	60
4.22. „Mért” és számított kinetikai görbék együttes görbeillesztés esetén $M_0 = 0,3$ M koncentrációnál (<i>B</i> rendszer)	60

4.23. „Mért,, és számított kinetikai görbék $L_0= 10,0$ mM koncentrációnál egyedi görbeillesztés alkalmazásával. (C rendszer).	61
4.24. A látszólagos sebességi állandó függése a fémion koncentrációtól. (C rendszer)	62
4.25. A kinetikai modell alapján számított koncentráció–idő görbék. (C rendszer) .	63
4.26. „Mért” és számított kinetikai görbék $L_0=10,0$ mM koncentrációnál együttes görbeillesztés alkalmazásával. (C rendszer).	63
4.27. „Mért” és számított kinetikai görbék $A_0=1,5$ mM és $B_0=0,1$ mM koncentrációknál egyedi görbeillesztés alkalmazásával. (D rendszer)	64
4.28. A másodrendű látszólagos sebességi állandó H^+ koncentrációfüggése. (D rendszer)	65

1. Bevezetés és célkitűzések

A reakciókinetikai kísérleti adatok értékelése régóta széleskörben elfogadott értékelési módszerek alapján történik. A kezdeti sebességek módszere, illetve a kinetikai görbék egyedi exponenciális függvényekkel történő illesztése már a tudományterület fejlődésének kezdetén is majdnem kizárólagosan alkalmazott értékelési technikának számítottak reakciórendszerek mechanizmusának felderítésére. Ahhoz, hogy ezekre az exponenciális jellegű függvényekre matematikai egzaktsággal lehessen görbét illeszteni, szükségessé vált az elsődleges kísérleti adatok transzformációja. Hiszen ha el lehetett érni, hogy különböző matematikai módszerekkel a mért jel és a koncentráció között fennálló nemlineáris függvénykapcsolatot lineárisra alakítsák, akkor az így kapott adatsorra az egyenesillesztés sokkal egyszerűbben kivitelezhető volt a rendelkezésre álló egyszerű eszközökkel, ami az esetek többségében a vonalzót jelentette. Ezt a lineáris függvénykapcsolatot azután visszaalakítva az eredeti formájába az illesztés során meghatározott paraméterek transzformáltjai, illetve kombinációi adták meg a kísérletben keresett sebességi állandót vagy állandókat. A kezdetben vizsgált egyszerű kémiai rendszerek mechanizmusának leírását ezekkel a módszerekkel nagy biztonsággal meg lehetett adni.

Egy irodalmi kutatás rávilágított arra a tényre, hogy maguk a kinetikával foglalkozó kémikusok is túlnyomó többségben a fent említett egyszerűsített eljárásokat használják. Azonban ezek nem kellően körültekintő alkalmazásával nagyon könnyen kelepcebe eshetnek, és az így kapott eredmények közzétételével meglehet, hogy másokat is téves következtetések levonásához segíthetnek hozzá. Olyan neves kinetikával is foglalkozó folyóiratok közleményeit vizsgáltam át "pseudo-first order" és "initial rate" keresőszavak alapján, mint a *Journal of the American Chemical Society*, a *Journal of Physical Chemistry A* és *B* és az *Inorganic Chemistry* 1997-től 2007-ig. A keresés több mint 3000 találatot eredményezett, ami szintén alátámasztja azt a tényt, hogy a reakciómechanizmusok felderítésében napjainkban is ezek az egyszerűsített értékelő eljárások játszik a fő szerepet.

1.1. Kinetikai mérések értékelése régen és napjainkban

1.1.1. Kezdeti sebességek módszere, egyedi exponenciális görbeillesztés

A személyi számítógépek megjelenése előtt a kémiai reakciókat leíró közönséges differenciálegyenlet rendszerek (KDE) megoldása csak jelentős egyszerűsítések és megkötések esetén volt lehetséges. A vizsgált rendszerek bonyolultságának növekedésével az anali-

tikus megoldás megtalálásának esélye is drasztikusan lecsökkent, az esetek többségében lehetetlenné vált. Ilyen egyszerűsítő feltételek a „steady state” közelítés, mely a reaktív köztitermékek koncentrációváltozásának eliminálásával teszi lehetővé a KDE egyszerűsítését,

$$\frac{d[K]}{dt} \approx 0, \quad (1.1)$$

ahol K = bármely köztitermék;

illetve a pszeudo nulladrend módszere, mely egy kivétellel az összes reaktáns koncentrációváltozását azok nagy feleslegben való alkalmazásával küszöböli ki.

$$\frac{d[J]_i}{dt} = 0 \quad (1.2)$$

ahol $i = 1 \dots (k - 1), (k + 1) \dots n$, és $i=k$ -ra az (1.3) érvényes

$$\frac{d[J]_k}{dt} \neq 0 \quad (1.3)$$

Ezek a megkötések azonban óhatatlanul behatárolták a rendszer vizsgálata során alkalmazható koncentrációtartományokat. Ahhoz ugyanis, hogy adott reaktánsok koncentrációjának változását kiküszöbölhessük, azokat a vizsgált reaktáns kezdeti koncentrációjához képest legalább egy nagyságrenddel nagyobboknak kell választani. Ez alapvetően kizárja olyan jelenségek tanulmányozásának lehetőségét, amelyek akkor léphetnek fel, amikor a reaktánsok összemérhető koncentrációban vannak jelen. Egy másik korlátozó tényező például, hogy egyes rendszerekben bizonyos reaktánsokkal pl. bomlékonyságuk miatt nem teljesíthető a fenti feltétel.

A másik kínálkozó lehetőség a számítási kapacitás hiányának kiküszöbölésére a kezdeti sebességek módszere volt. Ebben az esetben az egyszerűsítő feltétel egy jelentős elhanyagolást tartalmaz, mégpedig azt, hogy a reakció mechanizmusa a teljes reakcióidő alatt ugyanaz. Mint azt később bemutatom ez az elhanyagolás a reakció mechanizmusának súlyos félreértelmezéséhez is vezethet, amennyiben nem körültekintően végezzük az értékelést. Láthatjuk majd azt is, hogy kellő óvatossággal alkalmazva az egyszerűsített értékelő eljárással bonyolultabb reakció mechanizmusa nem, vagy csak aránytalanul nagy nehézségek árán határozható meg. Ami tehát azt jelenti, hogy azok az egyszerűsítő feltételek, melyek egyszerű rendszerek és számítási kapacitás hiánya esetén hasznosnak bizonyultak, bonyolult rendszerek vizsgálata esetén hátráltató, vagy éppen félrevezető megkötéseké válnak. Fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy a fentebb említett egyszerűsítő feltételeket azért vezették be a reakciókinetikában, mert a vizsgált rendszerek koncentráció-idő görbéit meghatározó KDE rendszerek analitikus megoldása nem volt lehetséges.

A PC korszak előtt a függvényillesztések túlnyomó többségében a grafikus egyenesil-

lesztésre korlátozódtak. Ahhoz, hogy ez a módszer alkalmazható legyen, mind a matematikai oldalról, mind a kémiai oldalról fontos feltételeknek kellett teljesülni. A kémiai feltételeket az előzőekben röviden bemutattam. A matematikai feltétel, hogy a koncentráció - idő adatsorokat, feltétlenül lineáris függvénykapcsolattá kellett transzformálni, hogy az egyenesillesztés kivitelezhető legyen. Ez a transzformáció általában az egyik vagy mindkét változó logaritmizálásával történik. Ezután görbénként el kell végezni az egyenesillesztést, és a kapott paraméterhalmaz megfelelő elemeit a hozzájuk tartozó koncentrációértékek megfelelő transzformáltjainak függvényében ábrázolva meghatározhatók a keresett sebességi állandók.

A fentiekben tárgyalt értékelési eljárások mindegyike egy alapvető hátrányt hordoz magában. Alkalmazásuk során elhanyagolásokkal, illetve közelítésekkel élünk, melyeket minél többször alkalmazunk, annál jobban képesek a végeredményt jelentős mértékben eltorzítani. Ha az eljárásokat alkalmazó kémikus nem kellő körültekintéssel vizsgálja a kapott végeredményt, akkor óhatatlanul kelepcebe fut, illetve téves végkövetkeztetést von le. Ezek a kelepcek elkerülhetők, ha olyan értékelési eljárást alkalmazunk, melyek során nincs szükség elhanyagolásokra. Ezt mutatom be a következő részben.

1.1.2. A nemlineáris paraméterbecslés

A személyi számítógépek fejlődésével egyre több olyan matematikai eljárás vált elérhetővé az „egyszerű” kémikus számára, melyek addig a nagy számítási teljesítményigényük miatt csak „nagy” számítógépeken voltak futtathatók. Napjaink PC-i az évtizedekkel ezelőtti mainframe gépek számítási kapacitását már többszörösen meghaladták, tehát nem ütközik korlátokba olyan eljárások alkalmazása, mint a numerikus integrálás, differenciálás, illetve egyéb iteratív módszerek.

1.1.2.1. Kémiai reakciók matematikai formalizmusa

A kémiai reakciómechanizmusok felírhatók egy közöséges differenciálegyenletrendszerként. Ez a differenciálegyenletrendszer a következő általános alakban adható meg:

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{f}(t, \vec{k}, \vec{y}), \quad t_0 \leq t \leq t_v \quad (1.4)$$

$$\vec{y}(t_0) = \vec{y}_0 \quad (1.5)$$

ahol:

t idő (független változó),
 \vec{y} a függő változók n -elemű oszlopvektora, ahol n a skaláris elsőrendű differenciálegyenletek száma,
 \vec{k} a paraméterek vektora,
 $\frac{d\vec{y}}{dt}$ \vec{y} t szerinti deriváltja,

\vec{f} n elemű oszlopvektora t , \vec{y} és \vec{k} szerinti függvényeknek,
 t_0 t kezdeti értéke,
 t_v az integrálás végértéke,
 \vec{y}_0 a függő változók kezdeti értékeinek n -elemű vektora.

A fenti KDE független változója az idő, az i -edik függő változó pedig a koncentráció, vagy annak függvénye, paraméterei pedig az egyes kémiai reakciók sebességi állandói.

1.1.2.2. Az illesztés matematikája

Ha egy adott reakció mechanizmusának leírására törekszünk, először is a lehető legtöbb mérési adattal kell rendelkezniünk, melyek tartalmazzák mindazt a kémiai információt, amely a rendszer adott körülmények közötti jellemzéséhez szükséges. Ha nincs elegendő információ, ez a hiány semmilyen számítási módszerrel nem pótolható. A mérési módszertől függetlenül a kísérleti információt kinetikai görbék formájában kapjuk, melyek megadják egy vizsgált részecske koncentrációjának időbeli függését. Ezeket az értékeket mért karakterisztikának, vagy mért pontoknak, míg ennek analógiájára a reakció modellje alapján kapott értékeket számított karakterisztikának, vagy számított pontoknak nevezük. A koncentráció–idő függvény kiszámítható a javasolt mechanizmus alapján és tetszés szerint transzformálható a kísérleti görbék számított megfelelőjévé. A két görbesereg közötti eltérés mutatja meg, hogy az adott mechanizmus milyen mértékben képes jellemezni a vizsgált kémiai reakció viselkedését.

Kizárólag a KDE rendszer megoldó rutinjának használatával az adott mechanizmust akár megfelelőnek is ítélni lehet, azonban a paraméterek helyessége, szórása és egymás közötti korreláltsága nem határozható meg. Ezek nélkül lehetetlen feladat két olyan mechanizmus megkülönböztetése, melyek hasonló eredményeket adnak, de eltérő kémiai megfontolásokból indulnak ki. Például a paraméterek értékei nem hasonlíthatók össze megbízhatóan a szórások hiányában, ha ugyanaz a mechanisztikus lépés fordul elő két eltérő reakciómechanizmusban.

Ezt a problémát a kinetikai adatok illesztése oldja meg. A legkisebb hibanégyzetek módszerével végzett illesztés azt jelenti, hogy az 1.6 egyenletben definiált függvény minimumát keressük.

$$S(\vec{k}) = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{c_i} \sum_{l=1}^{n_{i,j}} \left(\left(y(t_{i,j,l}^{expr}, \vec{k})_j^{calc} - y_{i,j,l}^{expr} \right) \cdot W_{i,j,l} \right)^2 \quad (1.6)$$

$$S(\vec{k}_{\min}) = \min(S(\vec{k})), \quad \vec{k}_{\min} = ? \quad (1.7)$$

ahol:

- $S(\vec{k})$ a reziduálok négyzetösszege, melyet minimalizálunk a paraméterek függvényében. A reziduálok a kísérleti és számított pontok közötti különbségek. \vec{k} -t az 1.4 egyenletben definiálom,
- q a különböző kezdeti koncentrációknál mért kísérleti görbék száma,
- c_i az i -edik kísérleti görbe mért karakterisztikáinak száma,
- $n_{i,j}$ az i -edik kísérleti görbe, j -edik karakterisztikája pontjainak száma,
- $t_{i,j,l}^{expr}$ az i -edik kísérleti görbe, j -edik karakterisztikájának l -edik időpontja,
- $y_{i,j,l}^{expr}$ az i -edik kísérleti görbe, j -edik karakterisztikájának l -edik mért értéke,
- $y(t_{i,l}^{expr}, \vec{k})_j^{calc}$ az i -edik számított görbe, j -edik karakterisztikájának l -edik számított értéke,
- $W_{i,j,l}$ a reziduálok súlyfaktora.

Az illesztési módszer összefoglalása

A kinetikai adatok illesztéséhez a ZiTa programcsomagot használtam. A program a nemlineáris paraméterbecslés során a Gauss-Newton-Marquardt módszert használja. Iterációs formulája az 1.8 egyenlettel adható meg:

$$\vec{k}_{i+1} = \vec{k}_i + \left(\mathcal{J}^T(\vec{k}_i) \cdot \mathcal{W}^2 \cdot \mathcal{J}(\vec{k}_i) + \lambda_i \cdot \mathbf{I} \right)^{-1} \cdot \mathcal{J}^T(\vec{k}_i) \cdot \mathcal{W}^2 \cdot \left(\vec{Y} - \vec{F}(\vec{k}_i) \right) \quad (1.8)$$

ahol

- \vec{k}_{i+1} a paraméter vektor az $i+1$ -edik iteráció után,
- \vec{k}_i a paraméter vektor az i -edik iteráció után
- \vec{Y} egy vektor, mely tartalmazza $y_{i,j,l}^{expr}$ értékeit (melyek az 1.6 egyenletben szerepelnek). Az adatok sorrendje tetszőleges, azonban a vektoroknak és a mátrixok oszlopainak ugyanabban a sorrendben kell azokat tartalmazniuk.
- $\vec{F}(\vec{k}_i)$ egy vektor, mely minden karakterisztika számított értékét tartalmazza. Az adatok sorrendje megegyezik az \vec{Y} -ban megadottal.
- \mathbf{W} egy diagonális mátrix, melynek rendje megegyezik a kísérleti pontok számával. Az i -edik diagonális elem az i -edik számított és mért pontok közötti eltérés súlyfaktora az 1.6 egyenletben.
- \mathbf{I} egy egységmátrix, melynek rendje megegyezik \mathbf{W} rendjével
- λ_i az i -edik iteráció Marquardt paramétere. λ nagyobb értéke kisebb relatív eltéréseket ad a paraméterek között két egymást követő iterációs lépésben. λ értéke nullához tart, ahogy az illesztés közelíti az 1.6 függvény minimumát.
- $\mathcal{J}(\vec{k}_i)$ egy mátrix, melynek j -edik sora és p -edik oszlopának eleme a j -edik számított pont p -edik illesztett paraméterre vonatkozó differenciahányadosát tartalmazza. Ezeket az értékeket a program numerikus differenciálással határozza meg.
- $\mathcal{J}^T(\vec{k}_i)$ $\mathcal{J}(\vec{k}_i)$ transzponáltja

1.2. Célkitűzés

Disszertációm célja, hogy valós kémiai rendszerek vizsgálatán keresztül, illetve valós rendszerek alapján felállított modellek segítségével bebizonyítsam, hogy az egyszerűsített kinetikai értékelő eljárások használata kémiailag helytelen eredményekhez vezethet, vagy ezen eljárásokkal nem lehetséges a vizsgált kémiai rendszer reakciómechanizmusára megbízható javaslatot tenni.

2. A vizsgált kémiai rendszerek irodalmi háttere

2.1. A vas(III) – szulfát rendszer

A munka megkezdésekor az eredeti céloom a rendszer vizsgálatával az volt, hogy a kutatócsoportban nemrégiben stopped-flow spektrofotométerekhez kifejlesztett új kalibrációs eljáráshoz a mechanizmus felderítése után tesztreakcióként tudjuk alkalmazni az ionpár képződési reakciót. Mivel a két ion (Fe(III) és SO_4^{2-}) régóta tanulmányozott, azt vártam, hogy közlemények tömegét fogom találni. Mint az az alábbiakban is látszani fog, az eredmények nem igazolták ezt a várákozásomat. Az irodalmazást háromféle módon végeztem: (1) a Chemical Abstracts című folyóiratban hagyományos módon gyűjtöttem össze a témával kapcsolatos kivonatokat, (2) a stabilitási állandók IUPAC adatbázisából [1] kerestem vissza a vas(III)-szulfáttal foglalkozó cikkeket, és (3) az STN Online kereskedelmi adatbázisaiban elektronikus kereséssel is próbálkoztam.

2.1.1. A hagyományos módszerrel végzett keresés eredményei

A Fizikai Kémiai Tanszéken megtalálható Chemical Abstracts című folyóirat 1907-től 1996-ig terjedő számait vizsgáltam át az „ionpárképződés”, a „vas(III)-szulfát” és a „vas(III)-szulfát képződésének kinetikája” keresőszavak angol megfelelői alapján. Az így megtalált összefoglalók alapján kilenc közleményt ítéltam fontosnak.

Sykes cikkében [2] a különböző ionok befolyásoló hatását vizsgálta a vas(III)–jodid reakcióra. A mérések állandó vas(III) és jodid koncentrációk mellett történtek ($1,67 \cdot 10^{-3}$ M és $5,0 \cdot 10^{-3}$ M). A szulfátion esetén azonban kevés fontos információt közöl a mérési körülményekről. Az egyetlen tény, amit nekünk is fontos volt szem előtt tartani, hogy a szulfátion savas közegben nagymértékben protonált állapotban van, ami az ionerősség, a pH állandó értéken tartása, valamint a kinetika szempontjából sem elhanyagolható. A szerző említést tesz arról is, hogy a rendszert addig még nem tanulmányozták, de szükséges lenne az állandók ismerete.

Jones közleménye [3] középpontjában a H_2O_2 katalitikus bomlásának vizsgálata áll, melyet a vas(III)-perklorát katalizál. Több anion stabilizáló (inhibiáló) szerepét kimutatták e kutatás során, többek között a szulfátionét is, melynek hatását a valószínűsített ionpárképződésnek tulajdonították, de erre további méréseket nem végeztek.

Khoe és munkatársai [4] a vas(III)-ion komplexképzését vizsgálták szulfát-, foszfát- és arzenationokkal. Méréseiket 25 °C-on potenciometriásan végezték kombinált üvegelektroddal. Az ionerősséget 1,0 M-nak választották, és NaNO₃-tal állították be. A közleményben megtalálhatók a fent leírt módon meghatározott stabilitási állandók a következő részecskékre: Fe(OH)²⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe₃(OH)₄⁵⁺, Fe(SO₄)⁺, Fe₃(OH)₄(SO₄)³⁺. A méréseket pH=1,7–3,3 közötti oldatokkal végezték. Emiatt az eredményeket nem tartom megbízhatónak, mert az üvegelektrod linearitási tartománya pH=2–11 közé esik. E határokon kívül a pH mérés bizonytalansága jelentősen nő.

Feng cikkét [5] áttanulmányozva nem sikerült megértenem mit ért a szerző a „true stability constant” és az „absolute stability constant” fogalmakon. A további próbálkozásaimat az akadályozta, hogy nem találtunk utalást az elsődleges kísérleti adatokra a közleményben, tehát az elvégzett számításokat és a kapott eredményeket nem tudtuk még közelítőleg sem ellenőrizni. Ezek után a cikket nem hasznosítottam.

Sapieszko és munkatársai közleményét [6] nagy várakozással kezdtem vizsgálni, mert kivonata szerint éppúgy spektrofotometriával végezték a méréseket, ahogy mi is terveztük. A cikk azonban több ízben tesz említést NaSO₄⁻ ionpárról. A megadott egyensúlyi koncentrációkból visszszámolva a stabilitási állandóját azt kaptuk, hogy például K_{HSO₄⁻} = 13,7 és K_{NaSO₄⁻} = 2,69 25 °C-on. Ilyen nagy stabilitási állandót vezetésméréssel is ki lehetne mutatni, amit egyik témavezetőm korábbi kísérleti tapasztalatai nem igazoltak. További kizáró ok volt, hogy a hidrogénszulfát protonálódási állandóit visszszámolva az egyensúlyi koncentrációkból, az a hőmérséklet növekedésével növekedést mutatott. Például 25 °C-on K_{HSO₄⁻} = 13,7 míg 55 °C-on K_{HSO₄⁻} = 41,7. Mindez ellentétben áll az elfogadott tapasztalattal, hogy a protonálódási állandók a hőmérséklet növekedésével csökkennek.

Nyikolajeva cikke [7] elektrokémiai területen foglalkozik a vas(III)–szulfát rendszerrel. Nagy hőmérséklettartományban (25–150 °C) végzett vizsgálatokról közöl eredményeket, azonban nem említi a mérés során alkalmazott pH-t. Emiatt az eredményeket nem tudtam hasznosítani.

Brown és Sylva cikke [8] elméleti alapon közelíti meg a komplexképződést, amelyre már a cikk címe is utal. A közleményben található utalás a vas(III)-szulfát ionpárra, de csak példaként. Ez a részecske is egy volt azok között, amelyekre különböző matematikai módszerekkel meghatározták a stabilitási állandót. A cikkben mérési körülményekre nem találtam utalást.

Az első biztos kiindulópontot szolgáltató forrásnak Whiteker cikke [9] bizonyult. Meglepő módon már köztudott tényként említi a szerző az ionpár képződést, ami az előző cikkekből nem mindig tűnt ki, holott azok többsége később született, mint ez a cikk. Az 1953-ban megjelent közleményben részletes és pontos leírást találtam a spektrofotometriás egyensúlyi mérés körülményeiről éppúgy, mint az így kapott kísérleti adatok értékelésé-

ról. A méréseket 1,0 M ionerősség mellett, $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ hőmérsékleten hajtották végre. A használt Fe(III)-perklorátot Fe(III)-kloridból állították elő, feleslegben lévő perklórsavval történő melegítéssel. Az így nyert terméket kétszeri átkristályosítással tisztították. A mérés során a vas(III) koncentráció $3 \cdot 10^{-4}$ M volt, a szulfátion koncentrációja 0,1–0,9 M között változott, a H^+ koncentrációja pedig $4 \cdot 10^{-3}$ M volt.

A második közlemény, mely alapján elindulhattam Baker és Smith [10] cikke volt. Ez az írás a vas(III) – szulfát rendszerben megállított áramlás módszerével végzett kinetikai kísérletek eredményeit mutatja be. A mérések során a vas(III) koncentráció 0,02175 M, a szulfátion koncentráció pedig $0,75 \cdot 10^{-3}$ M, $1,5 \cdot 10^{-3}$ M és $3,0 \cdot 10^{-3}$ M volt. A mérések 15°C , 25°C és 35°C -on történtek. Az ionerősség minden esetben 0,5 M volt. A cikkel kapcsolatban felmerült még egy momentum. A bevezetőben hivatkozást találtam három olyan közleményre, melyek szintén a vas(III) – szulfát rendszer kinetikai vizsgálatával foglalkoznak, de sem a hagyományos, sem az elektronikus keresés során nem találtam meg őket. Ezen cikkeket is utólag megkerestem és elemeztem.

Davis és Smith [11] közleményében folytonos áramlási (ún. „continuous-flow”) módszerrel végzett kinetikai mérésorozat leírását és annak értékelését találtam. A kísérleti körülményeket nagyon pontosan megadták a cikkben: 0,5 M ionerősség mellett, 0,05 – 0,30 M H^+ -ion koncentráció tartományban és 0,01 M vas(III)-ion koncentrációnál végezték a méréseket. Az értékelő részből azonban nem tudtam megérteni, milyen logika szerint végezték el a méréseket, mert a mérések során alkalmazott koncentrációkat a már összekevert oldatokra adták meg, és nem a kiindulási két oldatra.¹ Az értékelés második részében Davis és Smith termodinamikai adatokat is megadtak, méréseik alapján (ΔH , ΔS), de azok szórása igen nagy. Ezen adatokból visszaszámolva az egyensúlyi állandót, több nagyságrendnyi eltérést tapasztaltam annak függvényében, hogy a termodinamikai adatok szórását pozitív, vagy negatív irányban vettem figyelembe.

Az előbbi cikkel azonos évben jelent meg Wendt és Strehlow [12] közleménye, mely nyomásugrás („p-jump”) módszerrel vizsgálta a vas(III) – szulfát reakciót. A cikkben megjelölt koncentrációtartomány mind a vas(III)-ionra, mind a szulfátionra közel megegyezett a Davis és Smith által megadottal, a mérések alapján számított sebességi együtthatók azonban eltértek, mi több Wendt és Strehlow mérései szerint az ionpár képződése fordítottan arányos a H^+ -ion koncentrációval, amit Davis és Smith nem tudott kimutatni.

Ezt az ellentétet emeli ki a harmadik közlemény. Cavasino [13] ennek eldöntésére végezte el újra a rendszer kinetikai vizsgálatát, a hőmérsékletugrás módszerét („T-jump”) alkalmazva. Az elvégzett kísérletek során alkalmazott teljes vas(III)-ion, szulfátion és H^+ -ion koncentrációk alapján a reakciósebesség pH-függése kimutatható, de az alkalmazott kísérleti módszer miatt a meghatározott sebességi állandók bizonytalansága nagy. Ugyanis a hőmérsékletugrás során bekövetkező abszorbanciaváltozás igen csekély, mind-

¹A vas(III)-ion és a szulfátion esetén egyértelmű a megadás, de a teljes hidrogénion szempontjából már nem!

össze néhány század, vagy néhány ezred abszorbanca egység (AU). Az abszorbanciamérés bizonytalansága azonban nem kisebb, mint 0,002–0,005 AU. Ezt figyelembe véve a mérések során eredményül kapott adatok jelentős mértékben hibával terheltek.

2.1.2. A IUPAC adatbázisában végzett keresés eredményei

A keresés során először megadtam a fémiont, majd a ligandumot, ebből a rendszer kiírta, milyen cikkeket talált ezen keresőfeltételeknek megfelelően. Az eredményül kapott 21 találat közül tizenháromat a kivonat alapján elvettem, mert nem tartalmazott fontos információt. A fennmaradó nyolc cikkből mindössze kettőben közöltek kinetikai mérést. Mi több, a többi egyensúllyal foglalkozó közleményből az derült ki, hogy a rendszerben a részecskeeloszlás sem tisztázott. Mindkét kinetikát említő cikk az 1950-es években jelent meg és az egyikben csak elkerülni [2], a másikban pedig alkalmazni [3] próbálták az ionpár képződését.

Az irodalmazás során talált stabilitási állandók értékeit a mérési körülményekkel együtt a 2.1. táblázatban foglaltam össze.

2.1. táblázat. Fe(III) és szulfát tartalmú vizes oldatban előforduló részecskék képződési állandói 25°C-on. A β -kat a 2.1–2.5 egyenletekben definiálom.

$\lg \beta_1^H$	$\lg \beta_2^H$	$\lg K_{HSO_4^-}$	$\lg \beta_1^S$	$\lg \beta_2^S$	Közeg	Hiv.
–	–	–	2.03	3.00	~1 M NaClO ₄	[9]
–2.83	–	1.22	–	–	1.0 M NaClO ₄	[6]
–2.93	–3.22	1.14	1.92	–	2.7 M NaClO ₄	[6]
–3.01	–3.09	1.10	0.41	–	1.0 M NaNO ₃	[4]
–	–	–	2.58	–	0.4 M NaClO ₄	[5]
–2.52	–	1.76	2.78	5.03	~0.075 M NaClO ₄	[12]
–2.73	–	1.36	2.31	–	0.5 M NaClO ₄	[13]
–2.81	–	1.17	2.12	–	1.2 M NaClO ₄	[13]
–2.85	–	1.08	2.04	–	2.0 M NaClO ₄	[13]
–2.72	–	1.36	2.31	–	0.5 M NaClO ₄	[10]
–2.77	–2.81	–	–	–	0.5 M NaClO ₄	[14]
–2.72	–2.86	–	–	–	1.0 M NaClO ₄	[15]
–2.84	–2.88	1.17	2.32	3.83	1.0 M NaClO ₄	saját mérés

$$\beta_1^S = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (2.1)$$

$$\beta_2^S = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2} \quad (2.2)$$

$$\beta_1^H = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (2.3)$$

$$\beta_2^H = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \quad (2.4)$$

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}. \quad (2.5)$$

2.1.3. Az STN Online adatbázisban elvégzett keresés eredményei

Az adatbázisnak két része van. Az egyikben 1907 és 1966 között megjelent közlemények közül lehet keresni, a másik részben pedig 1966 és napjaink között megjelentekre. A keresést ebben az adatbázisban pontosan meg kellett tervezni azért, mert a hozzáférés költségét letöltött szavanként számították ki, és az általunk felhasználható összeg előre meghatározott volt.

Az 1907-1966 között megjelent cikket tartalmazó részben végzett keresés a legszélesebben megadott kritériumok használatával is csak nyolc találatot eredményezett. Az 1966 és napjaink között megjelent közleményeket tartalmazó adatbázisban végzett keresés több találatot hozott ki, mint amennyit a felhasználható összegből finanszírozni tudtunk volna, ezért a következő keresési feltételeket állítottuk fel. Először sorra vettük a vas(III) legtöbb fellelhető formáját és ezekre készítettünk egy keresési kritériumot, mely a fenti formákat vagylagos kapcsolattal kötötte össze (ez lett az L5 jelű feltétel). Ezután összegyűjtöttük a szulfátion cikkekben fellelhető leírt formáit és ezekre is létrehoztunk egy másik keresési kritériumot a vas mintájára (ennek jele L10 lett). A harmadik és negyedik feltétel a „reaction” és a „kinetic” szavakat tartalmazta, melyeket a keresés során vagylagos kapcsolatban használtunk (jelük L11 és L12, melyek kapcsolása az L13-ban történt). A végső keresőkérdés tehát az L14 jelű így állt össze: (L5 és L10) és L13. Ennek kipróbálása során összesen 110 találatot kaptunk volna, azonban ez költségeit tekintve túl sok volt, tehát még egy feltételt bevettünk ami az volt, hogy csak az angol nyelvű közleményeket fogadjuk. Így jutottunk összesen 44 találathoz, melynek letöltését elvégeztük.

Az összesen 52 találatból egy sem egyezett meg a klasszikus keresésből, vagy a IUPAC adatbázisából származó találatokkal! Ennek magyarázata, hogy a keresőszavak és a cikkekben megadott kulcsszavak nem egyeztek meg. Az STN Online-on belül végzett keresés során nem használtuk az „equilibrium” és hasonló keresőszavakat, mert az költségtúllépést eredményezett volna. Valamint, továbbra is elsődleges célunk volt a rendszer kinetikai tanulmányozásával kapcsolatos közleményeket keresni.

A kivonatokat átvizsgálva azt találtam, hogy a kapott közlemények közül 39 teljesen érdektelen volt számomra. 13 cikkben szükség lett volna a rendszerben pontosan megmért képződési állandókra [16–28], és mindössze egy cikk volt az, amely szorosabban a témánkhoz kapcsolódott, de ez csak japán nyelven volt elérhető [29]. E cikk használhatóságát azonban megkérdőjelezte a kivonatában közölt egyenlet, mellyel a képződési állandó és az ionerősség kapcsolatát adták meg.

$$\lg(K) = 3,854 - \left[\frac{6 \cdot \sqrt{\mu}}{(1 - 1,7 \cdot \sqrt{\mu})} \right] + 0,222 \cdot \mu \quad (2.6)$$

Az összefüggést a 0,10-1,0M ionerősség (μ) tartományban alkalmazták. Az egyenletről látszik, hogy aszimptotája van a $\sqrt{\mu} = \frac{1}{1,7}$ helyen.

A keresések során kapott találatok érdekessége, hogy elenyészően kevésben esik szó kinetikai mérésről. Ez magyarázható lenne azzal, hogy az ionpár keletkezése — annak gyorsasága miatt — csak a napjainkban rendelkezésre álló technikai háttér mellett vizsgálható kielégítő eredménnyel. Ezt azonban cáfolja az, hogy az első kinetikai vizsgálatot már 1962-ben közzétették [11]. Így valószínűbb az az ok, hogy a rendszer kinetikai vizsgálatához elengedhetetlen ismerni a pontos oldategyensúlyi viszonyokat. Hogy esetünkben ez mennyire nincs így, azt mutatja a [30]-ból vett idézet:

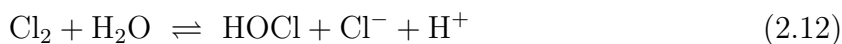
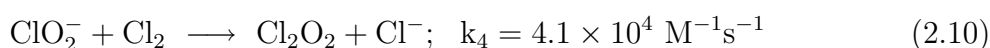
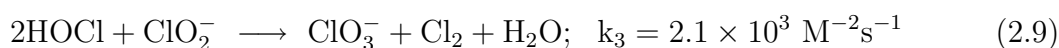
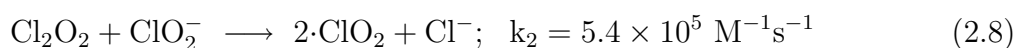
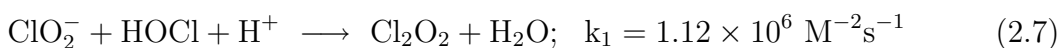
„... the results are most sensitive to the method of calculating single-ion activity coefficients. Model calculations are less sensitive to equilibrium constant uncertainties for ion pairs with hydroxide, sulfate and bisulfate. Of these, uncertainty in the stability constant for FeSO_4^+ has the greatest effect.”

2.2. A hipoklórossav – klorition rendszer

A klorition reakciója a hipoklórossavval és (alacsonyabb pH-n) az oldott klórgázzal gyakorlati szempontból nagy jelentőségű a víz- és szennyvízkezelésben [31] valamint a papírgyártásban a cellulózpép fehéritése során [32]. Ezen gyakorlati alkalmazások mellett a reakció kinetikája és mechanizmusa nagy fontossággal bír az elméleti megfontolások oldaláról, elég csak a szisztematikusan tervezett klorit alapú kémiai oszcillátorokat vizsgálat alá vennünk [33–35]. Mindezek alapján a ClO_2^- – HOCl reakció sztöchiometriája, kinetikája és mechanizmusa évtizedekig a kémikusok érdeklődésének és vizsgálatainak középpontjában állt [36–40].

A hipoklórossav a klorition savas bomlásakor képződő köztitermékek egyike. Emiatt a klorition és a hipoklórossav reakciójából származó termékek (klór-dioxid és kloration) megjelenésére mindig számítani lehet a klorition jelenlétében gyengén savas közegben lejátszódó redoxi reakciók esetén. A kloration általában végtermék, míg a klór-dioxid továbbalakulásának útja erősen függ az alkalmazott reaktánsok sztöchiometriai arányától.

Klorit feleslegben általában végtermék, míg redukálószer felesleg esetén köztitermék, hiszen a klór-dioxid erős oxidálószer. Emiatt a $\cdot\text{ClO}_2$ képződése indikátorreakciónak tekinthető annak következtében, hogy a többi halogéntartalmú oxoanionhoz képest 360 nm-en azoknál jóval nagyobb fényelnyelést mutat. A $\cdot\text{ClO}_2$ koncentráció mérése egy kézenfekvő eszköz a klorition redoxi reakcióinak vizsgálatára. A klórossav bomlásának [41] és a szuperkatalitikus tetracionát–klorit reakciónak viselkedését [42, 43] nemrégiben vizsgálták és értelmezték laboratóriumunkban a fent bemutatott technika alkalmazásával. A klorit–hipoklórossav rendszer Peintler és munkatársai által meghatározott kinetikai modelljét és a megfelelő sebességi állandókat [44] kiegészítő adatokként felhasználtuk vizsgálataink értékelése során. A javasolt modellben hat lépést adnak meg 4 független sebességi állandóval.



$$v_1 = k_1[\text{ClO}_2^-][\text{HOCl}][\text{H}^+] \quad (2.13)$$

$$v_2 = k_2[\text{Cl}_2\text{O}_2][\text{ClO}_2^-] \quad (2.14)$$

$$v_3 = k_3[\text{HOCl}]^2[\text{ClO}_2^-] \quad (2.15)$$

$$v_4 = k_4[\text{ClO}_2^-][\text{Cl}_2] \quad (2.16)$$

$$v_5 = k_5[\text{Cl}_2\text{O}_2] \quad (2.17)$$

$$v_6 = k_{f6}[\text{Cl}_2] = k_{b6}[\text{HOCl}][\text{Cl}^-][\text{H}^+] \quad (2.18)$$

A Cl_2O_2 és a Cl_2 reaktív köztitermékek. Mindkettő két különböző úton alakulhat tovább, emiatt csak a két reakcióutat jellemző sebességi állandók aránya számítható ki. A fent leírt kinetikai modellt felhasználva $k_2/k_5 = 5,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ és $k_4/k_{f6} = 3,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ adható meg k_1 és k_3 mellett a paraméterek 87 kísérleti görbe által meghatározott adathalmazra történő precíz együttes illesztésével. Azt feltétlenül meg kell jegyezni, hogy a harmadrendű 2.7 egyenlet helyettesíthető a következő egyenlettel:



$$v_1 = k'_1[\text{HClO}_2][\text{HOCl}]; \quad k'_1 = K_d \times k_1; \quad K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]}.$$

Másszóval feltételezzük, hogy a reaktív részecske ebben az esetben a klórossav és nem a klorit ion.

Legjobb tudomásom szerint ez volt az első kísérlet kinetikai görbék együttesen történő precíz illesztésére, egy komplex kinetikai rendszer sebességi állandóinak meghatározásához. A ClO_2^- –HOCl reakciót övező általános érdeklődés és a precíz együttes görbeillesztés kinetikai kísérletek értékelésében történő alkalmazásának lassú terjedése magyarázza, hogy ez az eredmény több, mint 75 független hivatkozást kapott. Mindezek ellenére a kinetikai kísérletek értékelésének általános gyakorlata az egyedi görbék illesztése és a kapott paraméterek kezdeti koncentrációtól való függésének vizsgálata maradt.

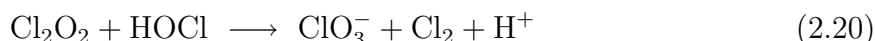
Az elmúlt két évtizedben a ClO_2^- –HOCl reakcióval kapcsolatban olyan eredmények láttak napvilágot, melyek szükségessé tették a reakció kinetikájának és mechanizmusának újbóli vizsgálatát; a 20 évvel ezelőtt felállított modell módosítását, illetve kiterjesztését más koncentrációtartományokra. A vizsgálatok során öt fontos kérdésre kerestük a választ: (1) a harmadrendű reakció értelmezése (2.9 egyenlet), (2) a klorát képződése Cl_2O_2 -ből, (3) a sztöchiometriából eredően vártnál nagyobb mennyiségű $\cdot\text{ClO}_2$ képződés, (4) a kloridion hatása, és (5) a $\cdot\text{ClO}_2$ további reakciója a hipoklorit ionnal.

A reakciósebesség HOCl koncentrációtól való másodrendű függését a 2.9 egyenletben először egy feltételezett gyenge asszociációs kölcsönhatással magyarázták amely a ClO_2^- és a HOCl között jött létre. Majd ez az asszociátum reagál a HOCl molekulával. Beach és Margerum [46] meghatározta az Cl_2O képződésének egyensúlyi állandóját és a képződési reakció sebességi állandóját vizes HOCl oldatban.



Az egyensúlyi állandó, a képződés sebességi állandója a nem katalizált és az ecetsav katalizált reakciókra rendre $1,15 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, $0,12 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, és $280 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Fábíán és Gordon [47] a 2.9 egyenletbeli [HOCl] másodrendű függésének egy alternatív értelmezését adták meg, feltételezve, hogy a reaktív köztitermék a Cl_2O és nem a hidrogénkötéssel kialakuló asszociátum.

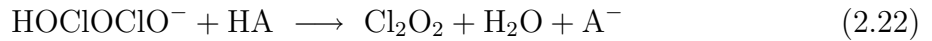
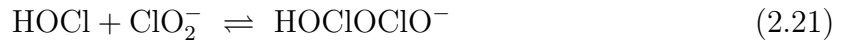
Gordon és Takiyashiki [48] 0,1 M koncentrációjú foszfát pufferben tanulmányozta a reakciót a pH 6–10 tartományban, ahol fő termékként klorát jelenik meg. Ők egy gyors előegyensúlyt javasoltak a nem megfordítható 2.7 egyenlet helyett, és a



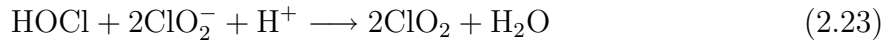
lépést a Cl_2O_2 spontán elsőrendű hidrolízise helyett (2.11 egyenlet).

Jia és munkatársai [49] pH 5,5–7,5 között foszfát pufferben valamint 1 M ionerősségű (NaClO_4 -tal állítva) 1:1 acetát/ecetsav pufferben vizsgálták a folyamatot nagy klorit feleslegben, hogy a pszeudo elsőrend feltételei teljesüljenek. Eredményeik szerint a reaktív

részecske a klorit ion, és a Cl_2O_2 egy általános savkatalízisnek megfelelő reakcióban termelődik a következő egyenlet szerint:



Azt szintén feltételezték, hogy a Cl_2O_2 továbbalakulásának fő irányai a 2.8 és a OH^- és A^- részvételével ClO_3^- -ot és Cl^- -ot termelő reakciók a 2.11 egyenletben látható spontán hidrolízis helyett. Arra is sikerült fényt deríteniük, hogy az acetátion nagy mértékben felgyorsítja a $\cdot\text{ClO}_2$ képződését. Ezt a tapasztalatot azzal magyarázták, hogy egy acetilhipoklorit képződik, melynek koncentrációjára érvényes a steady-state közelítés, amely azután tovább reagál. Azt is kimutatták, hogy egyes esetekben amikor a HOCl volt a sztöchiometriailag korlátozó reagens még akkor is több, mint 100%-ban képződött $\cdot\text{ClO}_2$ ha a



egyenlet szerinti sztöchiometriát feltételezték. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy a feleslegben lévő ClO_2^- egy része a



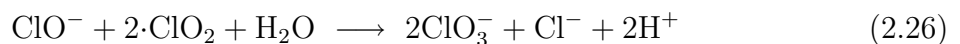
egyenlet szerint átalakul HOCl-vá. Ezt a lépést a klórossav bomlásának vizsgálata során [41] szintén kulcsfontosságúnak találták Nagypál és munkatársai a kinetikai modell felállításához. Az derült ki, hogy az – egyébként renyhe reakcióképességűnek ismert – kloridion a klorit ion redoxi reakcióinak több lépésében aktív részecskeként jelenik meg [41–43].

Nicoson és Margerum szintén tanulmányozta a klór reakcióját klorit ionnal klorid jelenlétében ecetsav/acetát pufferben [50]. A háttér klorid koncentráció általában 1 M volt, de egyes kísérletekben ezt akár 0,5 M-ig acetáttal helyettesítették. A javasolt mechanizmusban a kloridion nem jelenik meg reaktánsként, hanem a

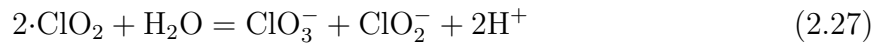


egyenleten és a 2.12 egyensúlyon keresztül érvényesül a hatása.

Csordás et al. [51] a klór-dioxid és a hipoklorit ion kölcsönhatását vizsgálta pH 6,5–10,5 között 1,0 M ionerősségnél, melyet NaClO_4 -tal állítottak be. Ők arra az érdekes következtetésre jutottak, hogy a hipoklorit pH=6,5–8,1 tartományban a következő sztöchiometria szerint reagál a klór-dioxiddal



és pH=9 felett katalizálja a $\cdot\text{ClO}_2$ bomlását az alábbi egyenletnek megfelelően:



Végül – hosszabb időskálán – a ClO_2^- reagál a OCl^- -tal és Cl^- valamint ClO_3^- képződik, azaz valójában a 2.26 egyenletben megadott sztöchiometria érvényesül magas pH-n is.

Yin és Li a $\cdot\text{ClO}_2$ előállítás több gyakorlati aspektusát vizsgálta [52–54]. Vizsgálataik során kiderítették, hogy a kezdeti sebesség jelentősen növekszik, ha a reaktánsok oldata kloridot is tartalmaz. 2:1-es $[\text{ClO}_2^-]_0/[\text{HOCl}]_0$ koncentrációarány esetén a kezdeti sebességet a

$$\frac{d[\cdot\text{ClO}_2]}{dt} = (k_1 + k_1'[\text{Cl}^-])[\text{ClO}_2^-][\text{HOCl}][\text{H}^+] \quad (2.28)$$

egyenlettel fejezik ki, melyben a sebességi állandók értékei a következők: $k_1=1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ és $k_1'=1,1 \times 10^9 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ 25 °C-on, 0,2 M NaAc ionerősségnél. Ezen kísérleti adatok alapján 0,001 M kezdeti klorid koncentráció a kezdeti sebességet kétszeresére növeli. A szerzők másik fontos tapasztalata, hogy 4,5 M-os kénsavoldatban nem képződik klór-dioxid [54].

A fentebb bemutatott új eredmények arra ösztönöztek, hogy a vizsgált rendszerrel további kísérleteket végezzek klorid jelenlétében, és együtt újraértékeljem a korábbi és az új kísérletek adatait.

3. Kísérleti rész

3.1. A vas(III) – szulfát rendszer

A méréseket három csoportra osztottam. Először a vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyi viszonyait, azután a vas(III) – szulfát egyensúlyt vizsgáltam, végül az előző két mérés eredményei alapján elvégeztem egy kinetikai méréssorozatot a megállított áramlás módszerével. A vas(III)-ion oldatbeli egyensúlyai lassan állnak be, ezért az egyensúlyi méréssorozatok során az oldatok összeállítása és a mérés megkezdése között mindig négy nap telt el, hogy a körülmények egyezőségét minél jobban biztosíthassam.

3.1.1. A mérések során használt anyagok, műszerek és analitikai módszerek

A vas(III)-tartalmú oldatok pontos koncentrációjának meghatározása a következő módon történt. A rendelkezésre álló $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH alt.) nagyon higroszkópos anyag, melyből nem lehetett pontos beméréssel oldatot készíteni. Ezért először egy „durva” titrálással meghatároztam az anyag kristályvíztartalmát. Ennek ismeretében számítottam ki a bemérendő tömeget, és az így elkészített törzsoldat vas(III) koncentrációját komplexometriás titrálással pontosan meghatároztam.

A komplexometriához szükséges etilén-diamin-tetraacetát (a későbbiekben EDTA) oldatot a következőképpen állítottam elő. Mivel a H_4EDTA sói higroszkóposak, ezért a pontosan bemérhető H_4EDTA -t (Koch Light Ltd. alt.) használtam. Ez az anyag azonban nehezen oldódik vízben, ezért a pontos tömegmérés után, ismert koncentrációjú NaOH -oldat akkora térfogatában oldottam fel, hogy a molekulán található négy protonból átlagosan 2,5-et semlegesítsek. Így a H_4EDTA feloldódott, és pontosan ismert koncentrációjú mérőoldat volt készíthető.

A perklórsav (MERCK alt.) mérőoldat koncentrációját sav-bázis titrálással határoztam meg KHCO_3 -ra (Reanal alt.). Az ionerősség beállításához szükséges adott koncentrációjú NaClO_4 -oldatokat (MERCK alt.) tömény oldatból hígítással készítettem. A tömény oldatot úgy készítettem, hogy a lehető legkevesebb desztillált vízben feloldottam a $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -t. Ebből az oldatból 10 cm^3 -es részleteket pontosan lemért tömegű főzőpoharakba pipettáztam, majd a főzőpoharakat 120°C -os szárítószekrénybe tettem. Egynapi szárítás után a kihűlt poharak tömegét lemérve kiszámítottam az adott térfogatú mintában oldott anyagmennyiséget.

A Na_2SO_4 -oldatot vízmentes Na_2SO_4 -ból (Reanal alt.) pontos beméréssel készítettem, tehát a koncentrációja számítható volt.

3.1. táblázat. A vas(III) hidrolízisének (a), a vas(III)-szulfát asszociátumok képződésének egyensúlyi (b), illetve kinetikai (c) tanulmányozásához használt törzsoldatok teljes koncentrációi.

	$T_{\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3}/\text{M}$	$T_{\text{HClO}_4}/\text{M}$	$T_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{M}$	$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{M}$	$T_{\text{NaClO}_4}/\text{M}$
Fe(ClO ₄) ₃ -oldat (a)	0,003148	0,008	–	–	0,968
HClO ₄ -oldat (a)	–	0,200	–	–	0,8
NaClO ₄ -oldat (a)	–	–	–	–	1,0
Fe(ClO ₄) ₃ -oldat (b)	0,002156	0,004	–	–	–
HClO ₄ -oldat (b)	–	1,495	–	–	–
NaClO ₄ -oldat (b)	–	–	–	–	5,050
Na ₂ SO ₄ -oldat (b)	–	–	–	0,5207	–
H ₂ SO ₄ -oldat (b)	–	–	0,578	–	–
Fe(ClO ₄) ₃ -oldat (c)	0,002590	0,004	–	–	–
HClO ₄ -oldat (c)	–	1,514	–	–	–
NaClO ₄ -oldat (c)	–	–	–	–	4,315
Na ₂ SO ₄ -oldat (c)	–	–	–	0,5038	–
H ₂ SO ₄ -oldat (c)	–	–	0,517	–	–

Az egyensúlyi mérést ZEISS Specord S10 UV/VIS spektrofotométeren végeztem 190–1018 nm hullámhossztartományon, 1 cm-es kvarcküvetében.

A kinetikai méréseket egy HI-TECH SF-61 típusú „stopped-flow” spektrofotométeren végeztem.

3.1.2. A vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyának vizsgálata

A mérésorozatok tervezését a PSEQUAD [55] programmal végeztem. Erre a mérésorozatra a vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyi állandóinak pontos meghatározása miatt volt szükség, ugyanis 1 M-os ionerősségre nem volt adatom, csak 0,5 M-ra [14]. A mérésből megtudtam, mekkora vas(III)-ion koncentráció és mekkora pH mellett kerülhető el a Fe₂(OH)₂⁴⁺ részecske megjelenése. Ez azért volt fontos, mert a vas(III)-hidroxid-dimer nagy moláris abszorbanciával rendelkezik a kérdéses hullámhossztartományban. Ha nem elhanyagolható koncentrációban van jelen szulfátiont is tartalmazó oldatban, akkor a mért abszorbancia jelentős hányadát a Fe₂(OH)₂⁴⁺ részecske szolgáltatja, ezáltal elfedve más, számomra fontosabb részecskék hatását.

Az oldatokat 1,0 M ionerősségű törzsoldatokból állítottam össze, a pontosan számított térfogatok additivitását feltételezve. A törzsoldatok pontos koncentrációit a 3.1. táblázat mutatja. A mérésorozathoz összeállított oldatok összetételét a 3.2. táblázat tartalmazza. A táblázatban feltüntetett teljes vas(III)-ion és teljes H⁺-ion koncentrációk minden lehetséges kombinációjának megfelelően összesen 45 oldatot készítettem a méréshez.

3.2. táblázat. A vas(III) hidrolitikus egyensúlyának méréséhez használt oldatok teljes koncentrációi. A mért oldatokat a táblázatban szereplő adatok lehetséges kombinációi adják.

$1 \cdot 10^4 T_{\text{Fe}^{III}}/M$	1,574 2,361 3,148 4,722 6,296
T_{H^+}/M	0,001 0,002 0,003 0,005 0,01 0,02 0,03 0,05 0,1

3.3. táblázat. A vas(III) – szulfát egyensúly tanulmányozásához használt oldatok teljes koncentrációi. A mért oldatokat a táblázatban szereplő adatok lehetséges kombinációi adják.

$T_{\text{Fe}^{III}}/M$	0,0001618 0,0003236
T_{H^+}/M	0,02 0,06 0,2
$T_{\text{SO}_4^{2-}}/M$	0,0 0,003 0,006 0,01 0,015 0,022 0,035 0,05 0,08 0,12 0,2 0,34

3.1.3. A vas(III)–szulfát rendszer egyensúlyi viszonyainak vizsgálata

A következő egyensúlyi mérésorozatot a vas(III) – szulfát rendszer egyensúlyi viszonyainak tisztázására és az állandók pontos értékeinek meghatározására végeztem. A mérés megtervezésekor felhasználtam kiindulási értékeként a Whiteker [9] és Baker [10] cikkeiben közölt stabilitási állandókat a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ feltételezett részecskékre vonatkozóan. A mérésorozat 6 darab tizenkét tagú oldatsorozatból tevődött össze. Ez úgy adódik, hogy kétféle $T_{\text{Fe}^{III}}$ koncentráció mellett, három T_{H^+} koncentráció esetén, tizenkét különböző teljes szulfátion koncentrációjú oldatot mértem meg. Az oldatok pontos összetételét a 3.3. táblázat mutatja. Mivel az 1,0 M-os ionerősség betartása magas szulfátion koncentráció esetén nehéz, ha a szulfátion teljes mennyiségét Na_2SO_4 formájában visszük be az oldatba, ezért a mérendő oldatokat ötféle törzsoldatból állítottam össze, melyek koncentrációit a 3.1. táblázat tartalmazza.

A tervezéskor az elsődleges szempont az volt, hogy ahol csak a pH lehetővé teszi a savat kénsav formájában (Carlo Erba alt.) adjam a rendszerhez. Így egyszerre beállíthattam az adott oldatban a számított szulfátion koncentrációt is. Ha a pH további sav hozzáadását tette szükségessé, azt perklórsavval állítottam be. Az oldatok között olyan is előfordult, melyben a szükséges pH eléréséhez adagolt kénsavból származó szulfátion kevesebb volt a tervezés során számítottnál. Ekkor Na_2SO_4 -oldatot is adtam a mérendő oldathoz. Az oldatok összemérését a hidrolitikus egyensúly mérése során használt módszerrel nem lehetett kivitelezni, ezért egy króm kénsavval zsírtalanított 25 cm³-es lombikban állítottam össze az egyes oldatokat, amelyek azután tárolóedényekbe kerültek a mérés megkezdéséig.

3.1.4. Kinetikai mérések a vas(III)–szulfát rendszerben

A kinetikai mérésorozat tervezésekor felmerült egy probléma, hogy az összelövéshez használt oldatokban a teljes hidrogénion koncentráció egyezzen-e meg, vagy a pH. Ez kü-

3.4. táblázat. A nátrium-nitrátos közegű „stopped-flow” méréskor használt törzsoldatok koncentrációi.

törzsoldat	$T_{\text{Fe}^{\text{III}}}$	T_{H^+}	$T_{\text{SO}_4^{2-}}$	$T_{\text{NO}_3^-}$
I.	0,01 M	0,02 M	–	0,03 M
II.	–	1,021 M	–	1,021 M
III.	–	–	1,0 M	–
IV.	–	–	–	3,0 M

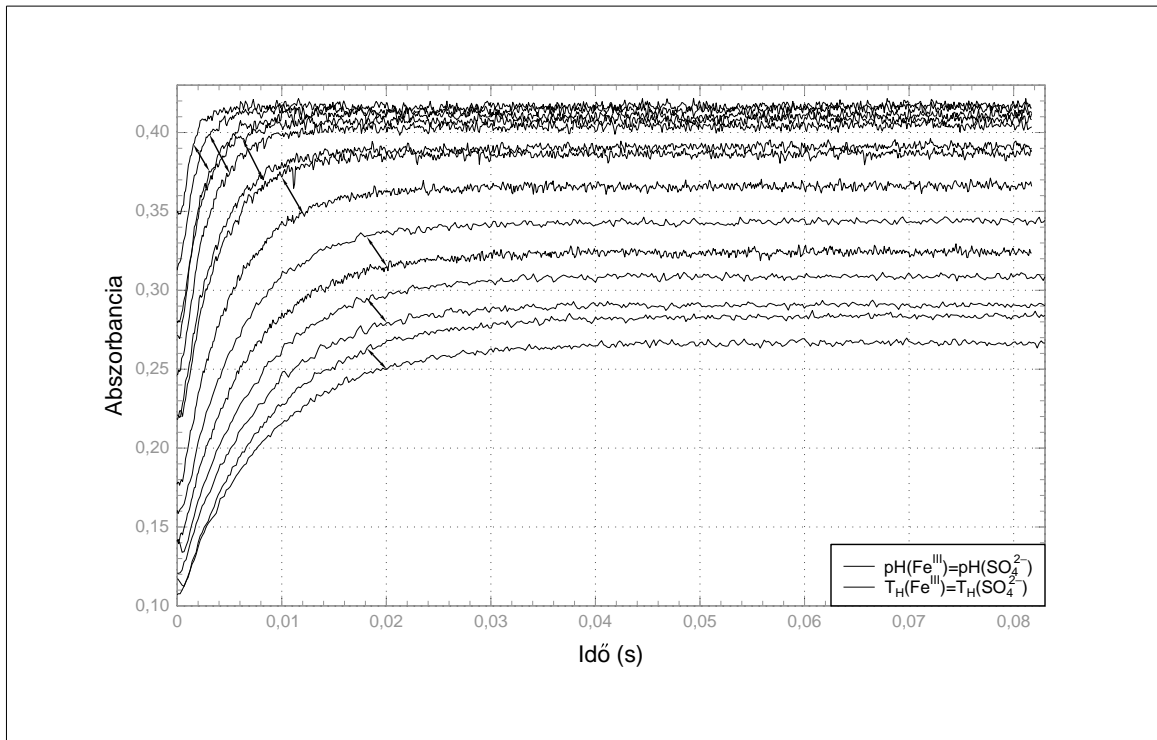
3.5. táblázat. A nátrium-nitrátos közegű „stopped-flow” mérés során összelőtt oldatok összetételei.

	F		SA		SB	
$T_{\text{Fe}^{\text{III}}}$	0,001		–		–	
$T_{\text{SO}_4^{2-}}$	–		0,2		0,2	
minta száma	T_{H}	pH	T_{H}	pH	T_{H}	pH
1	0,02 M	1,70	0,02 M	2,31	0,07 M	1,70
2	0,03 M	1,52	0,03 M	2,12	0,10 M	1,52
3	0,05 M	1,30	0,05 M	1,87	0,14 M	1,30
4	0,10 M	1,00	0,10 M	1,50	0,23 M	1,00
5	0,20 M	0,70	0,20 M	1,08	0,35 M	0,70
6	0,30 M	0,52	0,30 M	0,81	0,47 M	0,52
7	0,40 M	0,40	0,40 M	0,62	0,57 M	0,40

lönösen a szulfátion tartalmú oldatokban jelent gondot, mert a szulfátion protonálódása egyáltalán nem elhanyagolható mértékű ($\text{pK}_d \approx 1,2$). Ennek eldöntésére egy méréssorozatot terveztem, melyet még NaNO_3 -os közegű oldatokkal végeztem el.

3.1.4.1. Nátrium-nitrátos közegű mérés

A méréssorozat oldatainak összeállítását az előkísérletek során megmaradt törzsoldatok felhasználásával végeztem, természetesen a hiányzó törzsoldatokat frissen készítettem. A nitrátion nagy ultraibolya tartománybeli elnyelése miatt a kinetikai mérést 340 nm-en végeztem. Három oldatsorozatot készítettem. Ezekből egyben csak vas(III)-ion volt adott koncentrációban adott pH mellett (F oldatok), két sorozatban pedig csak szulfátion volt adott koncentrációban. Az utóbbi két sorozat abban tért el, hogy az egyikben a teljes hidrogénion koncentráció egyezett meg a vas(III)-ion tartalmú oldatban levő teljes hidrogénion koncentrációval (SA oldatok), míg a másikkban a tervezés során kiszámított pH-nak megfelelő hidrogénion koncentrációt állítottam be (SB oldatok). A felhasznált törzsoldatok összetételét a 3.4. táblázat mutatja. A mérések során az F oldatokkal összelőttem, mind az SA, mind az SB oldatokat. Az összekeverendő oldatok összetételei a 3.5. táblázatban láthatók.



3.1. ábra. A nátrium-nitrátos közegben elvégzett kinetikai mérés során kapott görbék. A nyilak a megegyező vas(III) koncentráció alapján összetartozó görbékét jelölik. Minél gyorsabb felfutású egy görbe, annál nagyobb a pH, ill. annál kisebb a T_{H+} .

A nátrium-nitrátos közegű mérésekből az derült ki számomra, hogy a mért kinetikai görbék jelentősen eltérnek az F és SA, valamint F és SB oldatpárookra, mint azt a 3.1. ábra mutatja. Az ábrán vastag vonallal a teljes hidrogénion koncentrációban megegyező oldatok összekeverésével kapott görbékét, vékony vonallal pedig a pH-ban megegyező oldatok összelövésével kapott görbékét jelöltem. A párok közül felül futó görbékhez tartozó oldatokban magasabb a pH, ezért gyorsabb a reakció. Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy az összekeverendő oldatokat minden esetben azonos pH-ra kell beállítani, és ez ebben az esetben mást jelent, mint a teljes hidrogénion koncentrációk azonossága. Ezt a tapasztalatot a NaClO_4 -os közegű méréseknél fontos volt figyelembe venni [15].

3.1.4.2. Nátrium-perklorátos közegű mérés

A nátrium-perklorátos közegű kinetikai mérésorozat megtervezésekor az előző, nátrium-nitrátos közegű mérések eredményeire támaszkodtam. Ezek alapján a PSEQUAD program segítségével úgy terveztem meg a szükséges oldatokat, hogy mind az összekeverendő, mind az összekeverés után a kapott oldatok azonos pH-n legyenek. Ebből adódóan a szulfátiont tartalmazó oldatokban a teljes H^+ -ion koncentráció lényegesen magasabb, mint a vas(III)-iont tartalmazó oldatokban. Összesen 18 oldatpárt állítottam elő, amelyek összetételét a 3.6. táblázat tartalmazza. Egy állandó vas(III)-ion koncentrációnál és három különböző pH-értéknél végeztem el a mérést. Az egyes sorozatok hat különböző szulfation koncentrációt tartalmaztak. A méréseket két hullámhosszon is elvégeztem. Ekkor

3.6. táblázat. A NaClO_4 -os közegben végrehajtott kinetikai mérésorozat oldatainak összetétele. Az „F” és „S” oszlop az oldatok összekeverése előtti, míg az utolsó oszlop az összekevert oldatokban érvényes teljes koncentrációkat tartalmazza.

pH	F			S			F+S		
	$T_{\text{Fe}^{\text{III}}}$	$T_{\text{SO}_4^{2-}}$ /M	T_{H^+}	$T_{\text{Fe}^{\text{III}}}$	$T_{\text{SO}_4^{2-}}$ /M	T_{H^+}	$T_{\text{Fe}^{\text{III}}}$	$T_{\text{SO}_4^{2-}}$ /M	T_{H^+}
0,70			0,198	0,006		0,202		0,003	
0,72			0,193	0,020		0,207		0,010	
0,73			0,185	0,040		0,215		0,020	
0,78			0,165	0,100		0,235		0,050	0,20
0,87			0,134	0,200		0,266		0,100	
0,97			0,108	0,300		0,292		0,150	
1,23			0,0586	0,006		0,0614		0,003	
1,26			0,0555	0,020		0,0645		0,010	
1,29			0,0514	0,040		0,0686		0,020	
1,39	$6 \cdot 10^{-4}$	0	0,0412	0		0,0788	$3 \cdot 10^{-4}$	0,050	0,06
1,53			0,0296	0,200		0,0904		0,100	
1,65			0,0225	0,300		0,0975		0,150	
1,62			0,0242	0,006		0,0258		0,003	
1,65			0,0225	0,020		0,0275		0,010	
1,69			0,0204	0,040		0,0296		0,020	
1,81			0,0156	0,100		0,0344		0,050	0,025
1,96			0,0109	0,200		0,0391		0,100	
2,08			0,0083	0,300		0,0417		0,150	

már rendelkezésemre állt a vas(III) – szulfát rendszerben elvégzett egyensúlyi mérésorozat eredménye. A moláris abszorbancia spektrumok felhasználásával határoztam meg a kétféle hullámhosszt. A 304 nm-es hullámhossz kiválasztását az indokolta (lásd a 4.5. ábrát részletesen később), hogy itt volt a legnagyobb a Fe^{III} , a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ és a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ moláris abszorbanciájának különbsége, és a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ moláris abszorbanciája relatíven kicsi. A 274 nm-es hullámhosszra pedig azért esett a választás, mert ezen a hullámhosszon a vas(III)-ion és a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ moláris abszorbanciája közel egyenlő, ami lehetővé tette, hogy az esetlegesen képződő $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ részecskéről függetlenebb információt kapjunk.

3.2. A hipoklórossav – klorition rendszer

A kísérletek során a kereskedelmi forgalomban elérhető legjobb minőségű vegyszereket használtam. Mivel a kereskedelmi forgalomban elérhető NaClO_2 Na_2CO_3 -ot is tartalmaz, ezért az anyagot a következő módszerrel tisztítottam: A NaClO_2 telített oldatához

telített BaCl_2 -oldatot adtam, amivel a CO_3^{2-} ionok csapadékba vihetők, majd a Ba^{2+} ionokat sztöchiometrikus mennyiségben adagolt Na_2SO_4 oldattal távolítottam el az oldatból. Mivel a csapadékos oldatban nehéz volt megállapítani, hogy újabb lecsapószer adagolása okoz-e még csapadékkiválást, ezért a folyamat végén az oldat egy részletének centrifugálása után addig adagoltam újabb lecsapószerrel, amíg a centrifugált oldatrészlet felülúszójában csapadékkiválás (opálosodás) már nem volt megfigyelhető.

A kinetikai méréseket 0,5 M nátrium-acetátos közegben hajtottam végre, melynek pH-ját szükséges mennyiségű ecetsavval állítottam be ($\text{pK}_d^{\text{HAc}} = 4,55$). A hőmérséklet a kísérletek során $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ volt. A reakcióelegyeket egy 10 mm-es teflon fedővel ellátott kvarcküvetében állítottam össze. Az oldatok homogenizálását a küvetébe helyezett mágneses keverő végezte. Az utolsó komponens (HOCl törzsoldat 0,5 M nátrium-acetátos közegben) a küvetta lezárása előtti pillanatban adtam a rendszerhez automata pipetta segítségével. A reakcióelegyek térfogata így $3,2 \text{ cm}^3$ -volt, ami biztosította, hogy minimális légtér maradt csak az oldatok fölött. Ebben az elrendezésben a fejlődött $\cdot\text{ClO}_2$ kevesebb, mint 0,5 % illanhatott el az oldatból.

A reakció előrehaladását egy Zeiss S10 diódasoros UV-VIS spektrofotométerrel követtem a látható tartományban. A kinetikai görbék megjelenítésére a 360 nm-en mért abszorbanciát használtuk, mert ezen a hullámhosszon a klór-dioxidnak erős abszorpciós maximuma van ($\epsilon_{\text{ClO}_2} = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). A hipoklórossavnak és a kloritnak is tapasztalható itt gyenge elnyelése, amit az alábbi állandókkal vettünk figyelembe az értékelés során ($\epsilon_{\text{HOCl}} = 7,0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{\text{ClO}_2^-} = 2,0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 21 kísérleti görbét vettem fel $[\text{ClO}_2^-] = 4,74 \text{ mM}$ és $[\text{HOCl}] = 0,15 \text{ mM}$ kiindulási koncentrációnál 3 pH-n (5,25, 5,55, 5,95) és minden pH-n 0,00, 1,00, 2,00, 4,00, 6,00, 8,00 és 10,00 mM kiindulási klorid koncentrációnál. A második kísérletsorozatban szintén 21 kinetikai görbét regisztráltam az előbbieken megadott pH-kon és kiindulási klorid koncentrációnál, azonban itt a HOCl volt feleslegben, a pontos értékek $[\text{ClO}_2^-] = 0,568 \text{ mM}$ és $[\text{HOCl}] = 3,00 \text{ mM}$ voltak.

3.3. Szimulációs kísérletek

A disszertációm címében megfogalmazott összehasonlítást megtehetjük valós kémiai rendszerek vizsgálatán, illetve egyszerűsített modellek használatával is. A valós kémiai rendszerek vizsgálata során minden esetben számításba kell venni, hogy az adott rendszer mechanizmusát nem ismerhetjük teljes bizonyossággal. Fennáll továbbá az is, hogy egy valós rendszer esetén a sok lépés és reagáló részecskék nagy száma nehezíti az áttekintést. Az egyszerűsítések során viszont elvész a kapcsolat a valós rendszerben mért kísérleti adatokkal. Szükségessé válik az egyszerűsített mechanizmusnak megfelelő „kísérleti adatok” előállítását, amit legegyszerűbben szimulációval oldhatunk meg.

A szimulációs modellrendszerek kidolgozásakor arra törekedtem, hogy a rendszer minden esetben valós kémiai rendszeren alapuljon. Ennek következtében a kapott eredmények

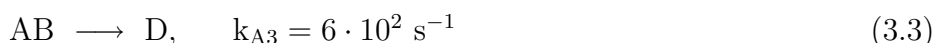
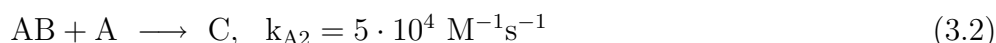
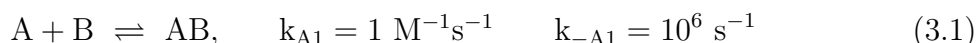
méginkább meghökkenítő bizonyítékot szolgáltatnak arra, hogy az egyszerűsített értékelő eljárások nem kellő körültekintéssel történő alkalmazása milyen kelepcebe vezetheti az óvatlan kémikust.

3.3.1. Koncentráció vs. idő görbék szimulálása ismert reakciómechanizmus alapján.

A szimulációhoz a ZiTa programot használtam [56]. A program számára bemeneti adatként megadtam a modellrendszert leíró sztöchiometriai mátrixot, és rendűségmátrixot, mely egyértelműen definiálja a reakcióegyenleteket és a sebességi egyenleteket. Ezt követően az egyes sebességi együtthatók megadása után a program futása során pontosan kiszámítja a megadott paramétereknek megfelelő koncentráció–idő, illetve abszorbancia–idő görbéket. Az adatsorok szimulációja után a görbékre 0,5%-os Gauss eloszlású hibát szuperponáltam, hogy méginkább hasonlítsanak valós kísérleti adatokra. A hiba generálásához Turbo Pascal nyelven írtam programot, mely tetszőleges adatokat tartalmazó szövegfájl megadott oszlopára képes elvégezni a hiba szuperponálását.

3.3.2. A rendszer

A modellrendszert elágazó mechanizmussal leírható kémiai rendszer alapján alkottam meg. A valós rendszerhez képest jelentősen egyszerűsítettem a rendszert leíró mechanizmust, mely az alábbi három lépésben foglalható össze.

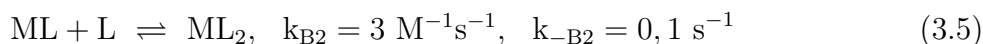
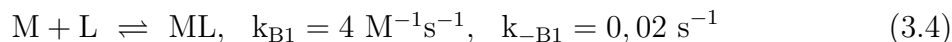


Minden reakció elemi reakciónak tekinthető. A **B** reaktáns koncentrációját (0,001 M) állandónak tekintettem és az **A** reaktáns kezdeti koncentrációját változtattam 0,03 M és 0,2 M között hogy a pszeudo–elsőrend feltételei teljesüljenek. A **B** reaktáns koncentrációját követtem a „kísérletek” során. A fent bemutatott modell emlékeztet több különböző, a kutatócsoportban korábban vizsgált [57,58], illetve más kutatócsoportok által tanulmányozott [59–61] kémiai rendszerek javasolt mechanizmusára.

Ha megfigyeljük a [60]-ban megadott mechanizmust, könnyen felismerhető hogy **A** megfelel a ClO_2^- -nak, **B** a BrCl -nak, **AB** a BrOClO -nak, **C** a $\cdot\text{ClO}_2$ -nak és **D** a ClO_3^- -nak. Az elágazás ebben az esetben a klór-dioxid képződés irányába tolódott el. Margerum és munkatársai vizsgálatuk során a **C** ($\cdot\text{ClO}_2$) koncentrációjának változását követték. A kinetikai mérések mellett ionkromatográfias módszerrel termékanalízist is végeztek, amivel az elágazás ténye felfedezhető.

3.3.3. B rendszer

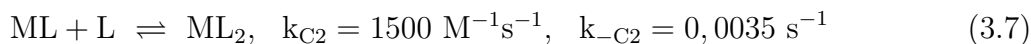
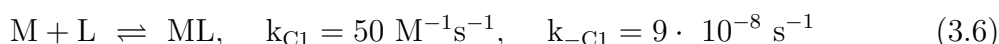
A modell a korábbi fejezetekben már bemutatott vas(III)-szulfát komplexképződési reakción alapul. A valós kémiai rendszer feltételezett mechanizmusát egy kétlépéses folyamatra redukáltam, amely alább látható.



Az egyenletekre érvényes a tömeghatás törvénye. A „vizsgálatok” során a fémion (M) koncentrációját követtük az idő függvényében.

3.3.4. C rendszer

Ebben a modellrendszerben szintén érvényes a reakciókra a tömeghatás törvénye. A modellrendszer alapjául a Fábián és munkatársai által korábban T-jump relaxációs technikával tanulmányozott Cu^{2+} - bipiridil rendszer szolgált [62]. A sebességi állandókat hat nagyságrenddel csökkentettem, hogy az adatok „stopped-flow” időskálán megfelelően vizsgálható tartományba essenek.



A ligandum kiindulási koncentrációját 0,01 M állandó értéken tartottam és a fémion koncentrációját változtattam 0,05 – 0,30 M között, hogy a pszeudo-elsőrendű körülmények teljesüljenek. A „kísérletek” során a ligandum koncentrációját követtem, de az adatokat csak 0,007 M-os koncentrációtól értékeltem, mivel a reakció gyors. A valóságban egy ilyen rendszer kényelmesen vizsgálható stopped-flow technikával. Az így nyert adatok feldolgozása során pedig bevett gyakorlat a jól ismert készülékparaméterek (holtidő, keverési idő) miatt a kísérleti görbék elejének elhanyagolása [63].

A kiindulási Cu^{2+} - bipiridil rendszer eredetileg 3 lépcsős komplexképződési folyamat, melynek kinetikájában a bipiridil protonálódási egyensúlya is szerephez jut. A protonált bipiridil ligandum részvételével zajló reakció sebességi állandója a monokomplex képződése esetén kb. 2 nagyságrenddel, míg a bisz komplex esetén kb 3 nagyságrenddel kisebb, mint a deprotonált ligandummal történő komplexképződés megfelelő állandói.

3.3.5. D rendszer

Egy elágazó mechanizmus modelljét vizsgáltam, melyben a sebességmeghatározó lépés pH-független, de az elágazási arány erősen függ a pH-tól.



Az **A** és **B** reaktánsok kezdeti koncentrációját állandó értéken tartottam $[A]_0=0,0015 \text{ M}$ és $[B]_0=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, miközben a $[H^+]$ -t változtattam $(3-100) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ között. Mindemellett az egyes mérések során a $[H^+]$ -t állandó értéken tartottam a teljes időtartam alatt. A reakciót a **C** termék képződésének kezdeti sebességével követtem. A végső modell alapját a jodid és perjodát között lejátszódó reakció nemrégiben részletesen közölt javasolt mechanizmusa képezte [64]. Könnyen észrevehető, hogy a fent bemutatott modellek közül **A** és **D** valamint **B** és **C** nagyon hasonlóak egymáshoz. A fő különbség **A** és **D** között, hogy **A**-t egyedi görbeillesztéssel értékeltem, míg **D**-t a kezdeti sebességek módszerével. **A**, **B** és **C** rendszer egyrészt az adatok időskálájában különbözik, hiszen a **C** esetben a görbék kezdeti szakaszát instrumentális paraméterek (dead-time, mixing-time) miatt elhanyagoltam, továbbá abban, hogy az előbbi esetén a fémion, utóbbinál a ligandum koncentrációját követtem a „kísérletek” során.

4. Értékelés és eredmények

4.1. Az alkalmazott értékelési módszerek

Az értékelés során céлом volt a lehető legkevesebb elhanyagolással és az elsődlegesen kapott kísérleti adatok minél kevesebb transzformációjával végezni az értékelést. Ugyanis, ha a kísérleti adatainknak ismerjük a hibáját, akkor egy esetlegesen hibás eredményt könnyebben fel lehet ismerni, ha az adatokat nem transzformáljuk.

Az egyensúlyi mérések értékelése során először lineáris algebrai módszerekkel, kémiai modell feltételezése nélkül határoztuk meg az abszorbeáló részecskék számát az MRA [58] és M^3 [65] programok segítségével. Ezután nemlineáris paraméterbecslő eljárás (PSE-QUAD) [55] használatával kipróbáltam különböző modelleket a mért adatok együttes illesztésével. E modellek közül azt fogadtam el, ahol a mért és a számított abszorbancia legkevésbé tért el egymástól, és a többi statisztikai paraméter sem mutatott valamilyen problémára.

A kinetikai mérések értékelése során szintén nemlineáris paraméterbecslést alkalmaztam, csak a felhasznált program különbözött. Ez a program (ZiTa [56]) sem igényli a kísérleti adatok transzformációját, és lehetőséget nyújt a kinetikai görbék együttes illesztésére.

4.1.1. Mátrixrang-analízis (MRA)

A mátrixrang-analízis algoritmusá azon alapul, hogy a vizsgálandó mátrixból kiválasztjuk az abszolút értékben legnagyobb elemet, majd ezt az elemet egy oszlop- és sorcserével a mátrix (1,1) helyére mozgatjuk. Ezután a mátrixon elvégzünk egy transzformációt, mely az (1,1) elem kivételével az első sor és oszlop minden elemét nullává teszi:

$$A_{i,j}^* = A_{i,j} - \frac{A_{i,1}}{A_{1,1}} \cdot A_{1,j}.$$

Ezután a fentebb leírt műveletsort addig ismételjük,¹ amíg a kiválasztott főelem nullává nem válik. A mátrix rangja az a szám, melyet a nem nulla értékű főelemek száma ad meg (ami abszorbanciamátrix esetén például az abszorbeáló részecskék feltételezett számával lesz egyenlő).

¹Az ismétlések száma egyben az eliminációs lépések száma is.

A kémiai alkalmazás során a kísérleti hibák megnehezítik e módszer alkalmazását. Felmerülhet, hogy nem tudjuk eldönteni, egy-egy főelem kémiai értelemben nullának tekinthető-e, vagy sem. Ekkor, ha összehasonlítjuk a mérési adataink tapasztalati hibáját az adott elemmel, és azt találjuk, hogy az nagyobb, mint a kérdéses elem, akkor az nullának vehető. Ha még így sem tudunk dönteni, akkor rendelkezésre áll még egy módszer [58]. Feltételezzük az abszorbeáló részecskék számát, végrehajtunk ennek megfelelő számú eliminációs lépést és a hullámhossz, vagy a koncentrációk függvényében megvizsgáljuk az ún. maradékabszorbanciákat (vagyis az eredeti mátrix nem eliminált sorainak és oszlopainak elemeit). Ha ezek szisztematikusan nagyobbak, mint a kísérleti hiba, akkor a részecskék feltételezett száma nem elegendő, növelni kell.

4.1.2. Modellmentes-modellezés mátrixokkal (M^3)

Ez egy mostanában kifejlesztett módszer [65], amelynek előnye az MRA-val szemben, hogy egyáltalán nem igényli a kísérletileg meghatározott abszorbanciamátrix transzformációját. A módszer lényege, hogy definiálni kell egy koncentrációmátrixot \mathbf{C} , és egy moláris-abszorbancia mátrixot \mathbf{E} . Ezek szorzata adja azt a mátrixot, melynek vizsgáljuk az eltérését a kísérletileg meghatározott abszorbanciamátrixtól \mathbf{A} .

$$\mathbf{A}(p \times q) = \mathbf{C}(p \times n) \times \mathbf{E}(n \times q)$$

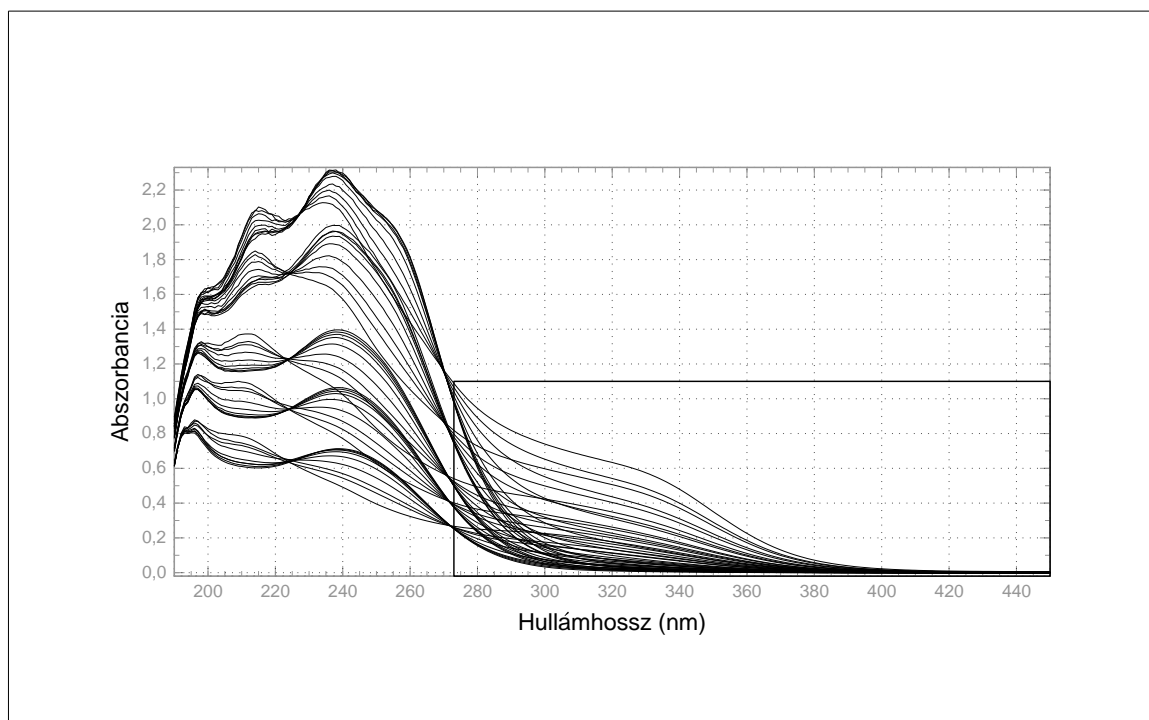
A létrehozott koncentráció és moláris-abszorbancia mátrixok elemeit változtatva csökkenteni a program a két mátrix eltérését, hogy az alábbi kifejezés minél közelebb essen nullához.

$$Sn(C(n), E(n)) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q \left| A_{i,j} - \sum_{k=1}^n c_{ik} \epsilon_{kj} \right|$$

A fenti képletekben p az eltérő koncentrációjú oldatok száma, q a felhasznált hullámhosszak száma és n a színes részecskék feltételezett száma. A döntés módszere ugyanaz, mint a maradékabszorbanciák esetében: feltételezzük az abszorbeáló részecskék számát, kiszámítjuk a mért és számított abszorbanciák közötti eltéréseket és azt a minimális részecskeszámot fogadjuk el, amelynél már a kísérleti hibánál jóval nagyobb szisztematikus eltérés nem tapasztalható.

4.1.3. Nemlineáris paraméterbecslés egyensúlyi együtthatók meghatározására

Erre a célra a PSEQUAD nevű programot használtam [55] A program potenciometrikan, konduktometrián, vagy spektroszkópiai módszerekkel mért adatokból kapott mátrixok alapján határoz meg stabilitási állandókat. Az illesztendő paraméterek kezdeti értékeinek finomítását Gauss-Newton módszerrel végzi, a mért és számított adatok kü-



4.1. ábra. A vas(III) hidrolitikus egyensúlyának tanulmányozásához mért spektrumok a 3.2. táblázatban megadott teljes koncentrációk mellett. A kilenctagú sorozatok állandó vas(III) koncentrációhoz tartoznak (300 nm-en a nagyobb abszorbancia kisebb hidrogénion-koncentrációhoz tartozik egy sorozaton belül). A nagyobb abszorbanciáknál látható sorozatok nagyobb vas(III) koncentrációt jelentenek. A keretezett rész a számításokhoz felhasznált tartományt mutatja.

lönbségei négyzetösszegének (a továbbiakban reziduál) minimalizálásával. A program a stabilitási együtthatók mellett a moláris abszorbanciákat is kiszámítja.

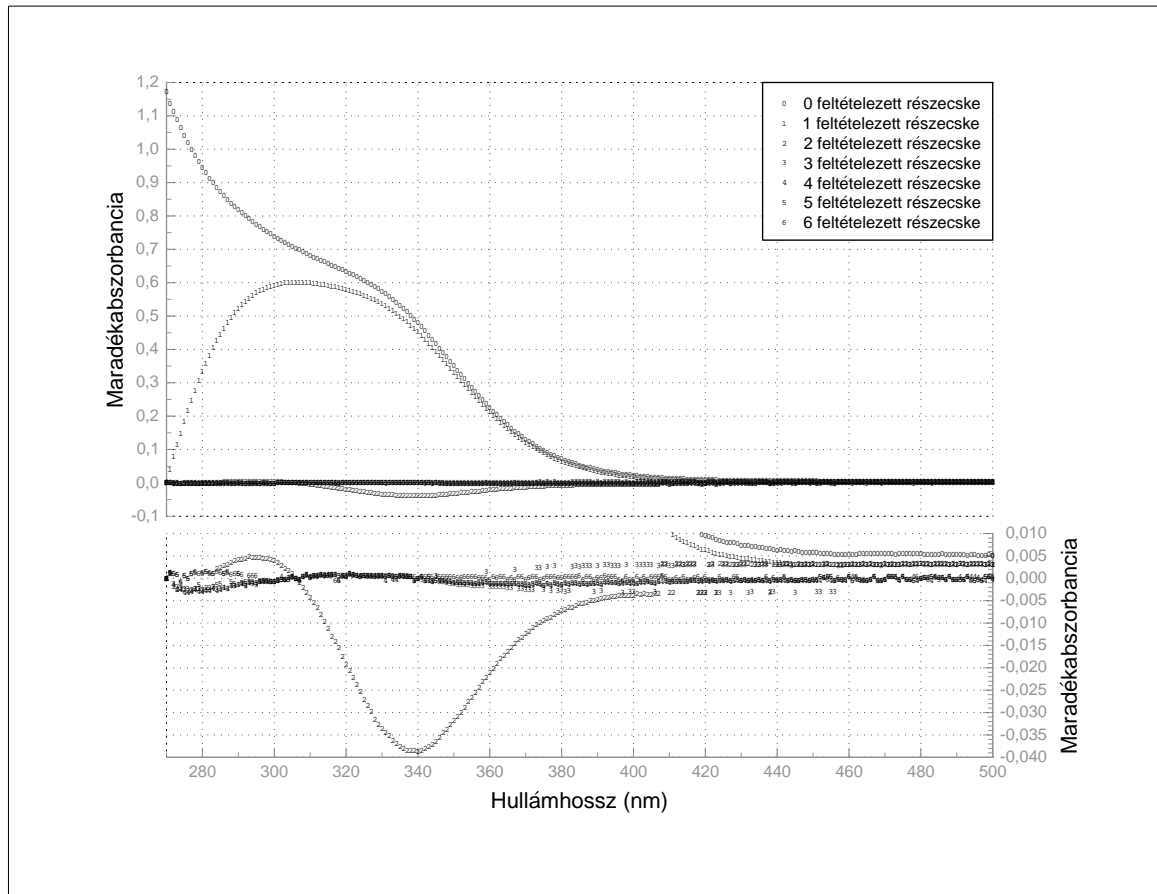
4.1.4. Nemlineáris paraméterbecslés sebességi együtthatók kiszámítására.

A számításokat a ZiTa programmal végeztem [56], amely képes több kinetikai görbét együttesen integrálni és illeszteni, valamint képes a sebességi együtthatókkal egyidőben más paraméterek (pl. moláris abszorbanciák, alapvonalak, reakció pontos kezdeti ideje, stb.) illesztésére is. Fontos funkciója volt még számomra az is, hogy a paraméterek között tetszőleges bonyolultságú kényszerkapcsolatokat lehet definiálni.

4.2. A vas(III) – szulfát rendszer

4.2.1. A vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyi mérésének értékelése

A mérések során felvett spektrumokat a 4.1. ábra mutatja. Az ábrán látható, hogy az ultraibolya tartományban van a részecskék elnyelésének jelentős része. Az ábrázolásból kihagytam a látható tartomány 450 nm-től 1018 nm-ig terjedő részét, mert ott nem mutatkozott semmilyen jel, ami értékelhető lett volna. Az értékelés során fontos szempont volt az adatok kiválasztása során az abszorbanciamérés bizonytalanságából eredő



4.2. ábra. A vas(III) hidrolitikus egyensúlyának tanulmányozása MRA-val.

tényező. A napjainkban elérhető spektrofotométerek linearitása 1,0-1,4-es abszorbancia felett kvantitatív értékelés szempontjából nem elfogadható mértékben csökken. Felső határnak óvatosságból 1,1-et választottam, ezért az értékeléshez felhasznált tartomány kiválasztásánál egyik szempontom az volt, hogy egyik görbéből se essen 1,1-es abszorban-
ciaérték felett futó szakasz az értékelésre használt tartományba. Emiatt, az értékeléshez felhasznált rész alsó határaként 273 nm-t választottam, a felső határ pedig 450 nm lett.

A mátrixrang-analízissel végzett értékelés eredményét a 4.2. ábra szemlélteti. A módszer alkalmazása során feltételeztem bizonyos számú abszorbeáló részecskét, melyekkel megpróbáltam leírni a kísérletileg kapott abszorbanciamátrixot. Az ábra felső részén látható, hogy a 0, illetve 1 részecske feltételezésével jelentős maradékabszorbancia mutatkozik, ami arra utal, hogy az említett számú részecskével nem írható le megfelelő pontossággal az adott rendszer. Az ábra alsó részén az x tengely körüli tartomány kinagyított része látható. A két részecske feltételezésével kapott maradékabszorbancia görbéről is látható, hogy jelentős és szisztematikus eltérést mutat az abszorbanciamérés kísérletileg tapasztalt bizonytalanságához ($\approx 0,002-0,003$ AU) képest. Ez az eltérés megszűnik három részecske feltételezésével, és a maradékabszorbancia görbe minden esetben a kísérleti adatok szórásán belüli tartományban fut. Ez azt jelenti, hogy a rendszert három lineárisan független abszorbeáló részecskével lehet leírni, ami jelen esetben az irodalmi adatok

alapján a vas(III)-ion, a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ és a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ lehet. Mindez nem jelenti azt, hogy csak három részecske lehet jelen a rendszerben. A felhasznált módszer csak lineárisan független részecskéket képes ilyen módon megkülönböztetni, tehát ha kettő, vagy több részecske között lineáris korreláció van, akkor azokat a mátrixrang-analízis nem képes külön kimutatni.

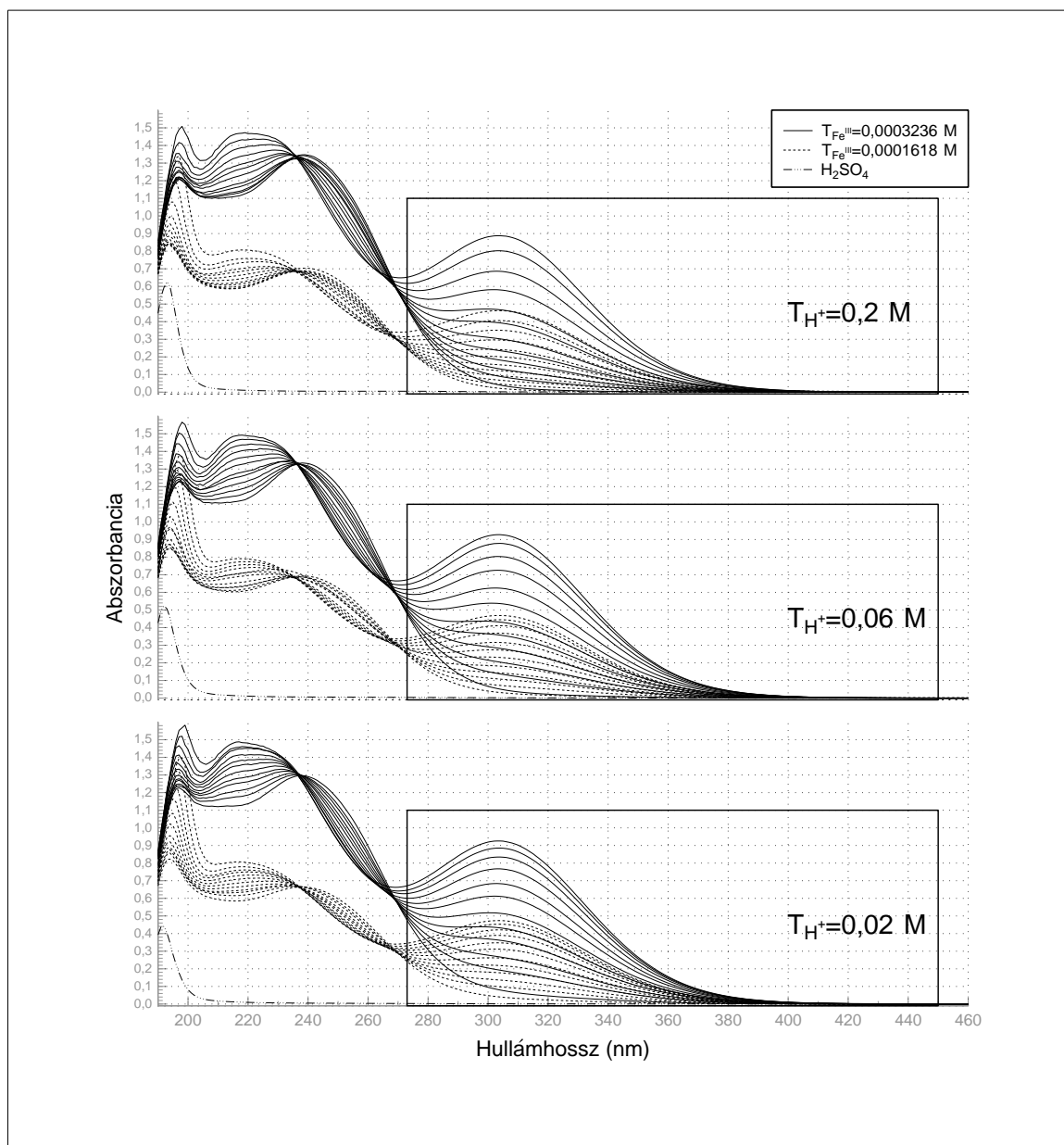
A további értékelésre a PSEQUAD [55] programot használtam. Ezzel a programmal illeszteni tudtam a megadott részecskék egyensúlyi állandóit. Több kísérletet tettem az MRA program által esetlegesen meg nem talált részecskék felderítésére. Az elvégzett számítások során a $\text{Fe}(\text{III})$, a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ és a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ mellett kipróbáltam minden olyan, az irodalomban feltételezett részecskét, melynek képződésére esélyt láttam. Ezek a következők voltak: $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_3^{5+}$ és $\text{Fe}_4(\text{OH})_4^{8+}$. A próbálkozások azonban sorra sikertelenek voltak, vagy a feltételezett részecskék közötti teljes korreláció, vagy az adott részecske illesztett stabilitási állandójának elhanyagolható volta miatt. Ebből azt állapítottam meg, hogy a rendszerben mérhető mennyiségben csak három részecske van jelen. A program az $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ és a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ stabilitási állandóját is kiszámította:

$$\beta_1^H = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 10^{-2,836 \pm 0,010} \quad (4.1)$$

$$\beta_2^H = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 10^{-2,939 \pm 0,074} \quad (4.2)$$

4.2.2. A vas(III) – szulfát rendszer egyensúlyi vizsgálatának értékelése

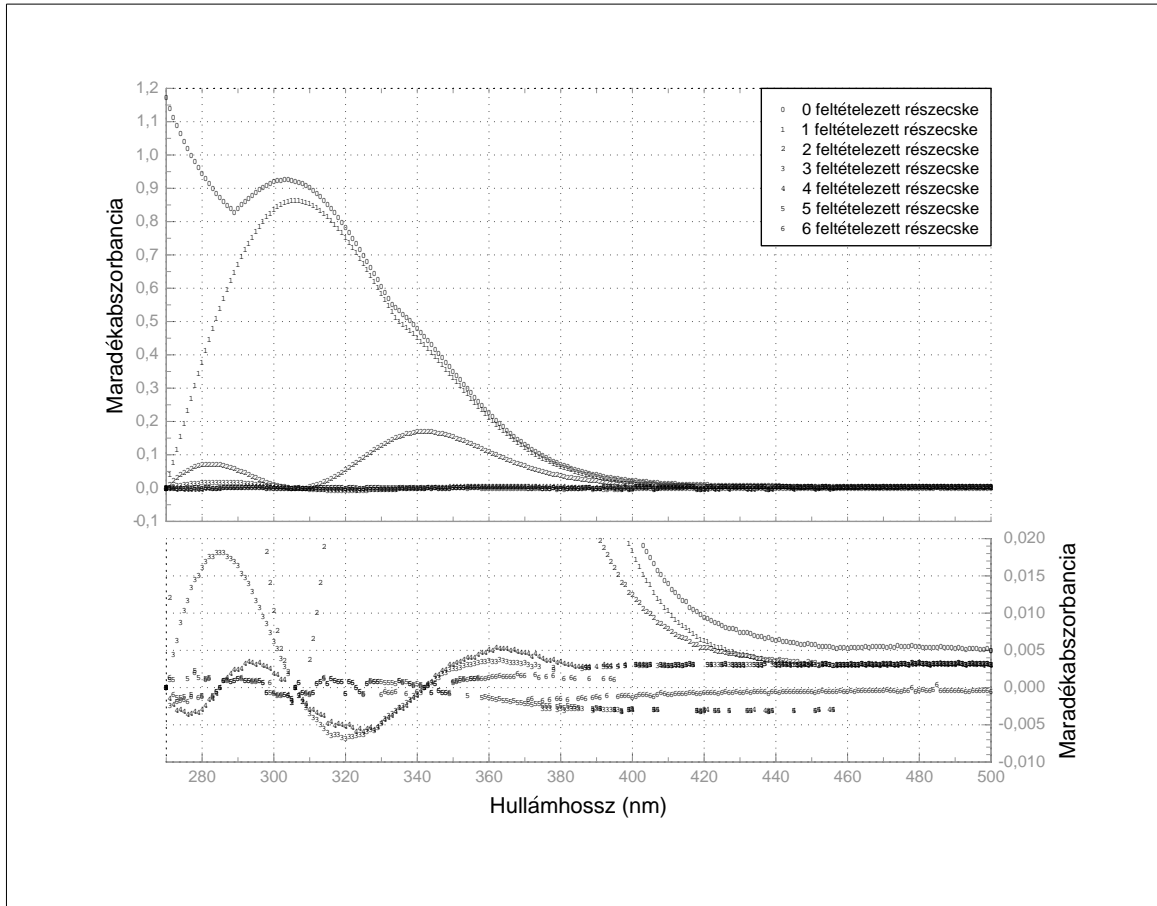
A megvizsgált oldatokról (lásd 3.3. táblázat) készült spektrumokat a 4.3. ábrán mutatom be. A könnyebb átláthatóság érdekében az egyes pH-kon, két különböző vas(III)-ion koncentráció mellett kapott spektrumokat ábrázoltam együtt. Így jól látható a hullámhossztartomány 300 nm körüli részén, hogy a pH, illetve a szulfátion koncentráció növekedésével a görbék a legmagasabb szulfátion koncentráció felé haladva sűrűsödnek. Ez azt mutatja, hogy gyakorlatilag telítést értem el. A mérésorozat tervezése során céлом volt az is, hogy amennyiben lehetséges, bizonyítsam, vagy kizárjam a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ mellett más részecske, vagy részecskék jelenlétét. Elmondható a spektrumok alapján, hogy kettőnél több részecske képződik, mert a görbesorozatokon nincs izobesztikus pont (ld. 260–280 nm-es tartomány). Az értékeléshez felhasznált tartományt szemlélve felmerülhet a kérdés, hogy miért nem vettük be a 273 nm alatti hullámhossztartományt is az értékelésbe. Ennek egyik magyarázata, hogy az ultraibolya tartományban a hullámhossz csökkenésével jelentősen növekszik az abszorbanciamérés bizonytalansága. A másik, hogy az összes egyensúlyi mérés értékelése egyszerre történt és a használt program csak akkor tudja kezelni a görbéket együttesen, ha azok pontosan ugyanabban a hullámhossztarto-



4.3. ábra. A vas(III) – szulfát rendszer egyensúlyi vizsgálata során felvett spektrumok. A kerettel kiemelt tartomány az értékelésnél felhasznált részletet jelöli.

mányban vannak. A hidrolitikus egyensúly értékelése során már bemutattam, hogy nem tudtam 273 nm alá menni.

Az értékelés első lépéseként a hidrolitikus egyensúly értékeléséhez hasonlóan mátrixrang-analízist végeztem azzal a különbséggel, hogy a mérési adatok mátrixához a hidrolitikus egyensúly során kapott abszorbanciamátrixot is hozzáillesztettem. Az így kapott maradékabszorbancia görbék a 4.4. ábrán láthatók. Az ábra felső részén látható, hogy még 2 részecske feltételezésével is igen durva szisztematikus eltérést kaptam, tehát további részecskéket kellett bevezetni, hogy a maradékabszorbanciákat csökkentsem. Az ábra alsó részén az látható, hogy 3, illetve 4 részecske feltételezésével a maradékabszorbancia jelentősen csökken. Viszont még a 4 részecske feltételezésével kapott maradékabszor-



4.4. ábra. Az egyensúlyi mérések mátrixrang-analízissel történő értékelésének maradékabszorbanca görbéi.

banca görbén is jól észlelhető menetet figyelhetünk meg, tehát továbbra sem elegendő a részecskék feltételezett száma a teljes abszorbanciamátrix leírásához. Az 5 részecske feltételezésével kapott maradékabszorbanca görbéről eltűnt az előző görbék jellemző szisztematikus eltérés és a pontok mindegyike a 0,003 AU abszolút értéken belül található. 6 részecske feltételezésével ez a kis eltérés kis mértékben tovább csökkenthető, de a kialakult görbealak nem változik. Ebből arra következtettem, hogy a rendszer öt lineárisan független részecskével írható le. Ezek közül három a hidrolitikus egyensúly során már ismertetett vas(III)-ion, a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ és a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. A negyedik részecske lehet a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$, az ötödik pedig a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ vagy a $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^{2+}$ nagy valószínűséggel, de ezek a feltételezések természetesen már nem számításokból következnek, hanem a kémiai ismeretekből.

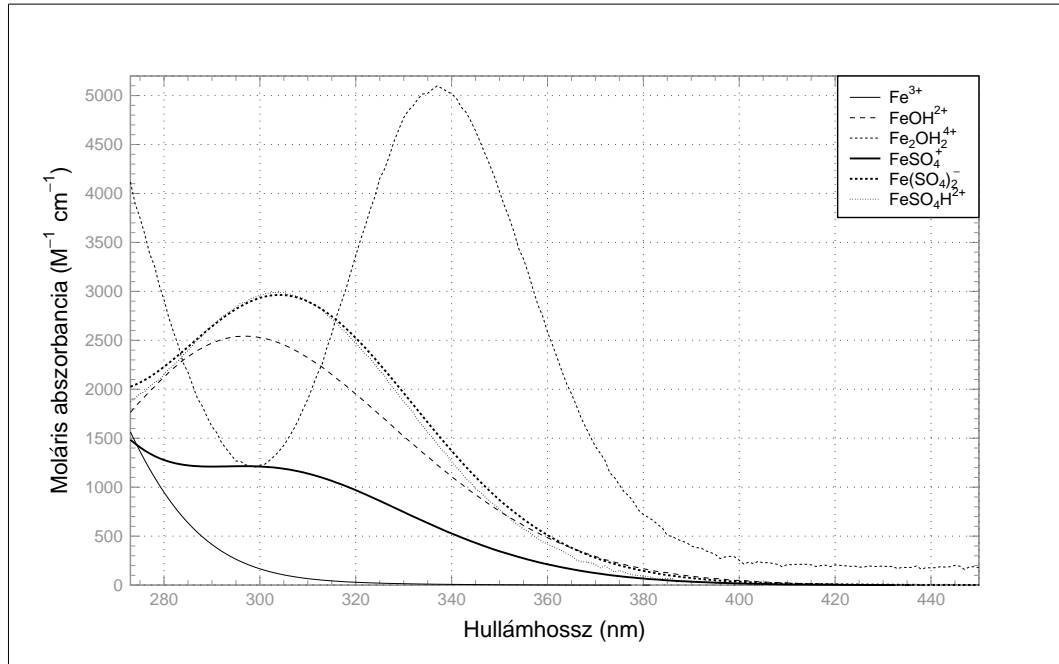
A másik modellmentes lineáris programozási módszerrel (lásd [65]) ugyanerre az eredményre jutottam, így a további számításokban biztos pontként szerepelt az öt részecske feltételezése.

A stabilitási állandók kiszámítására most is a PSEQUAD programot használtam. Az értékelést az előző bekezdésben bemutatott két abszorbanciamátrix egyesítéséből kapott mátrixon végeztem. Az illesztésbe először a hidrolitikus egyensúly során már megha-

tározott részecskék stabilitási állandói mellett csak a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ -ot vettem be. Az így kapott illesztési paraméterhez² ($\sigma = 0,00424$ AU) viszonyítottam a további részecskék bevitelével kapott illesztési paramétereket. Második lépésként az előbb leírt részecskék mellé egyenként bevettem a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{H}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^-$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_4^{5-}$ és $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)^{2+}$ részecskéket. Ezek közül a $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$ és a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)^{2+}$ esetén nem tudott a program stabilitási állandót számítani, tehát ezek alapján azt mondhatom, hogy az adott kísérleti körülmények között mérhető koncentrációban nem keletkeznek. A legnagyobb illesztési paraméter csökkenést a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ hozzávitelével kaptam ($\sigma = 0,00267$ AU), ezért a további illesztések során az alapmodellbe ezt a részecskét is bevettem. Ha a HSO_4^- stabilitási állandóját is illesztettem a σ értéke 0,00202-re csökkent, miközben az irodalomból vett protonálódási állandója ($\lg K = 1,225$ [1]) 0,04-dal, tehát elhanyagolható mértékben változott. Ezek után megpróbáltam még egy részecske bevitelével tovább csökkenteni az illesztési paraméter értékét. A $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ illesztésével ugyanez 0,00182-nek adódott. A $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{H}^{2+}$ vagy a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_4^{5+}$ bevitelével 0,00187 illetve 0,00186 adódott az illesztési paraméterre, de az utóbbi részecske esetén az eredmény elfogadhatóságát megkérdőjelezi a tény, hogy a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3+}$ részecskét egyáltalán nem tudta illeszteni a program. A $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ részecske lehet, hogy jelen van, de a beviteléből eredő σ változás nem olyan jelentős (kb. tized része a kísérleti bizonytalanságnak), mint az előző részecskék bevételekor tapasztalt csökkenés. Ahhoz, hogy dönteni tudjak, a PSEQUAD egy másik funkcióját is igénybe kellett venni.

A program képes az illesztett stabilitási állandók, a teljes koncentrációk és az abszorbanciamátrix ismeretében moláris abszorbanciákat számítani. A kérdéses részecske létezésének eldöntésére ezeket a moláris abszorbancia spektrumokat ábrázoltam a 4.5. ábrán úgy, hogy a $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ illesztése nélkül az eddig elfogadott részecskékre kiszámított moláris abszorbanciák mellett felrajzoltam a $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ illesztésekor a kérdéses részecskére számított moláris abszorbanciákat. Az ábrán látható, hogy a $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ spektruma szinte teljesen együtt fut a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ spektrumával. A többi görbe egyáltalán nem változott a $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ hatására. Ebből arra következtettem, hogy csak a kísérleti hibára illeszti a program a részecske stabilitási állandóját, hiszen kémikusként nehezen lenne elfogadható, hogy a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ és a $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{H}^{2+}$ moláris abszorbancia spektruma megegyezzen. A fentiek alapján a következő stabilitási állandókat határoztam meg:

²Köznapin nyelven ez a mért és számított adatok átlagos eltérése abszorbancia egységben (AU) kifejezve.



4.5. ábra. A PSEQUAD által kiszámított moláris abszorbanciák a Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ együttes illesztéséből meghatározott stabilitási állandók alapján. A $\text{FeSO}_4\text{H}^{2+}$ moláris abszorbanca spektrumát az előbb említett részecskékkel együtt történt illesztésből meghatározott stabilitási állandó alapján kaptuk.

$$\beta_1^S = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{2,324 \pm 0,020} \quad (4.3)$$

$$\beta_2^S = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2} = 10^{3,834 \pm 0,030} \quad (4.4)$$

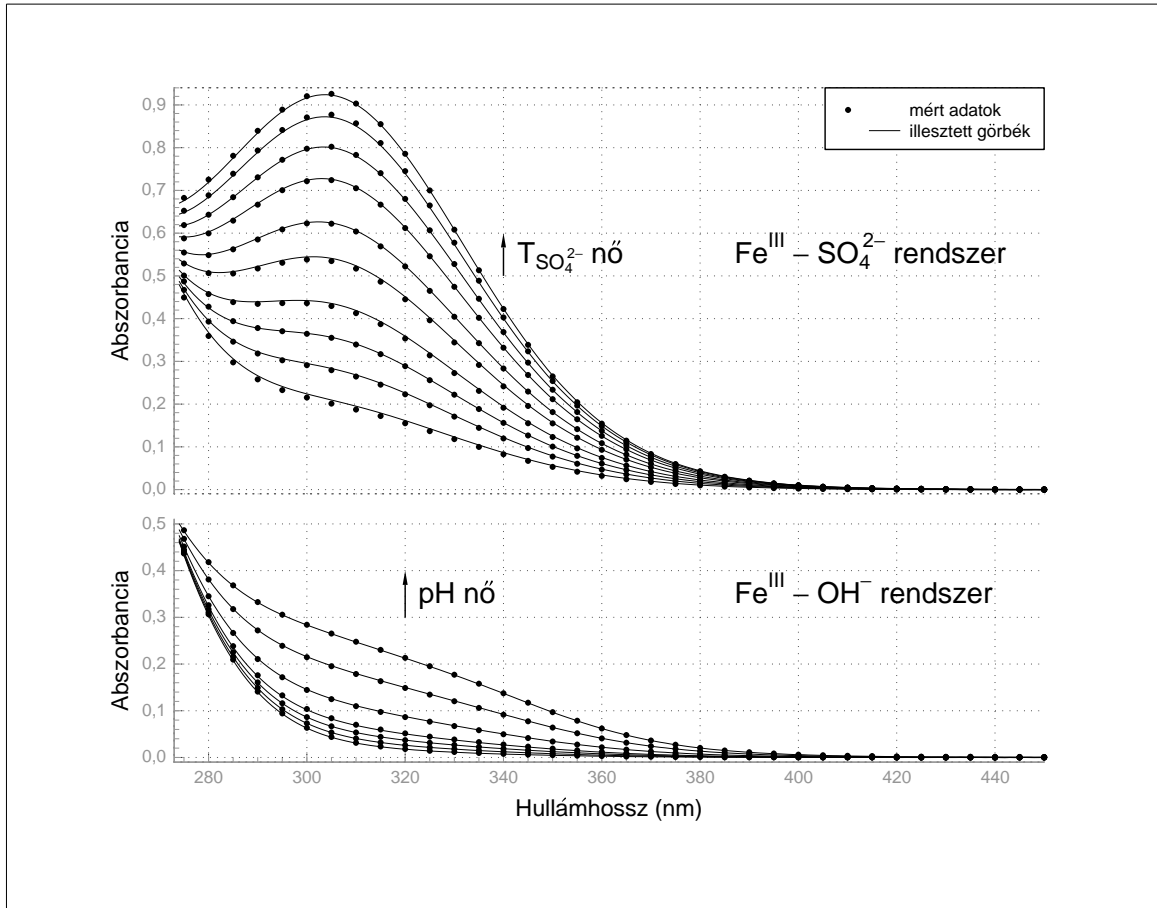
$$\beta_1^H = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 10^{-(2,843 \pm 0,012)} \quad (4.5)$$

$$\beta_2^H = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 10^{-(2,880 \pm 0,080)} \quad (4.6)$$

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = 10^{1,174 \pm 0,003} \quad (4.7)$$

A végső lépés az elfogadott részecskék stabilitási állandói alapján a spektrumok kiszámítása volt, mellyel az illesztés jóságát vizuálisan is ellenőriztem. A 4.6. ábrán látható az eredmény. Pontokkal jelöltem a mért adatokat, és folytonos vonallal az illesztett állandók alapján kiszámított spektrumokat. Az ábrán látszik, hogy mind a hidrolitikus egyensúly, mind a szulfátos egyensúly esetén nagyon jó egyezést mutat a számított görbesorozat a mért adatokkal. Az ábrán a jobb láthatóság miatt csak minden ötödik hullámhosszon mért adatot tüntettem fel.

Az irodalmi adatokkal (2.1. táblázat) ellentétben protonált/deprotonált vas(III)-szulfát komplex nem azonosítható (lásd 4.1. táblázat) az általam alkalmazott kísérleti körülmé-



4.6. ábra. Az illesztett stabilitási állandók és a teljes koncentrációk alapján kiszámított spektrumok, valamint a mérés során kapott spektrumok összehasonlítása. Az ábrán a hidrolitikus egyensúlyból a közepső vas(III) koncentrációhoz tartozó sorozatot, a szulfátos egyensúlyból a nagyobb vas(III)-ion koncentrációhoz és közepső pH-értékhez tartozó sorozatot ábrázoltam.

4.1. táblázat. Az egyensúlyi számítások során figyelembe vett részecskék összetétele. A félkövér számok a végső modellbe bevett részecskéket jelölik.

$\text{Fe}_x\text{H}_y^{(3x+y)+}$	<i>x</i>	1	0	1	2	1	2	2	3	3	4
	<i>y</i>	0	1	-1	-2	-2	-1	-3	-3	-4	-4
$\text{Fe}_x\text{H}_y(\text{SO}_4)_z^{(3x+y-2z)+}$	<i>x</i>	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
	<i>y</i>	0	1	0	0	1	1	-1	0	0	-2
	<i>z</i>	1	1	1	2	1	2	1	3	4	1

nyek között. A mért spektrumsorozatokról (lásd 4.3. ábra) ugyanakkor világosan leolvasható, a komplexképződés pH-függetlensége a T_{H} függvényében. Összehasonlítva a $T_{\text{H}^+}=0,2, 0,06$ és $0,02$ M koncentrációknál mért spektrumsorozatokat nyilvánvaló, hogy a legnagyobb $T_{\text{SO}_4^{2-}}$ -hoz tartozó görbék gyakorlatilag azonosak függetlenül a T_{H^+} értékétől. Ez nem lenne lehetséges, ha (de)protonálódás lépne fel.

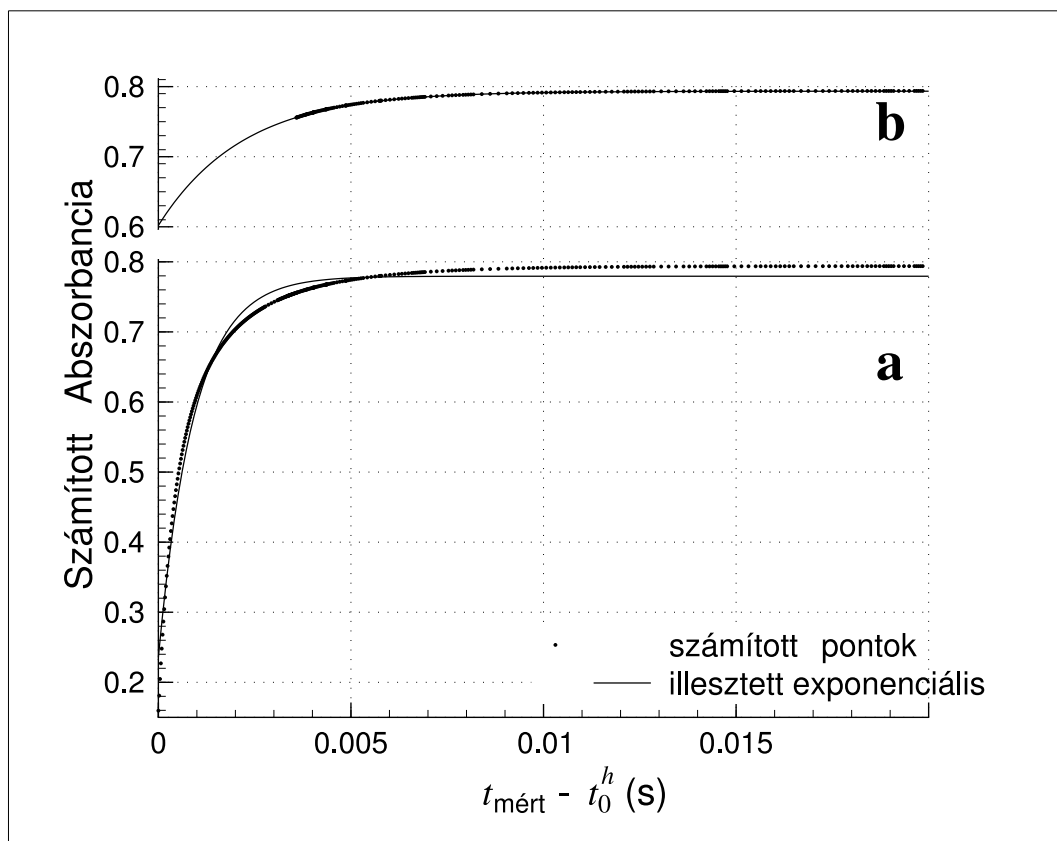
A gyakorlatilag nem abszorbeáló $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ egyensúlyi állandóját szintén kiszámí-

totta a PSEQUAD [55] a kompetitív fotometria elvét alkalmazva [66]. Fontos megemlíteni, ha ennek az állandónak az értékét nem illesztettem, hanem 1,224 értéken rögzítettem 1,174 helyett, akkor egy 'új részecske' pl. FeHSO_4^{2+} vagy $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2$ jelenlétét kaphattam eredményül. Mindez azt bizonyítja, milyen veszélyes az irodalomból közvetlenül átvenni más kísérleti körülmények között mért, kiegészítő egyensúlyi állandó(ka)t, ha komplex egyensúlyi rendszert vizsgálunk.

4.2.3. A vas(III) – szulfát rendszerben végzett kinetikai vizsgálatok értékelése

Az értékeléshez minden egyes minta tízszeri összelövéséből kapott görbék mediánját használtam. Legelőször exponenciális görbeillesztéssel értékeltem a kísérleti adatokat. A görbék az adott körülmények között pszeudo-elsőrendűnek tekinthetők, ahogy az a 4.7. ábra **b** részábráján is látható.

Második lépésként a 274 és 304 nm-en felvett görbék abszorbanciáit ábrázoltam egymás függvényében. Ez az ábrázolás egyenest adott (lásd 4.8. ábra), ami arra utal, hogy a két hullámhosszon kapott mérési adatok nem hordoznak független kinetikai információt, azaz mindkét hullámhossz értékelésével gyakorlatilag ugyanahhoz a végeredményhez



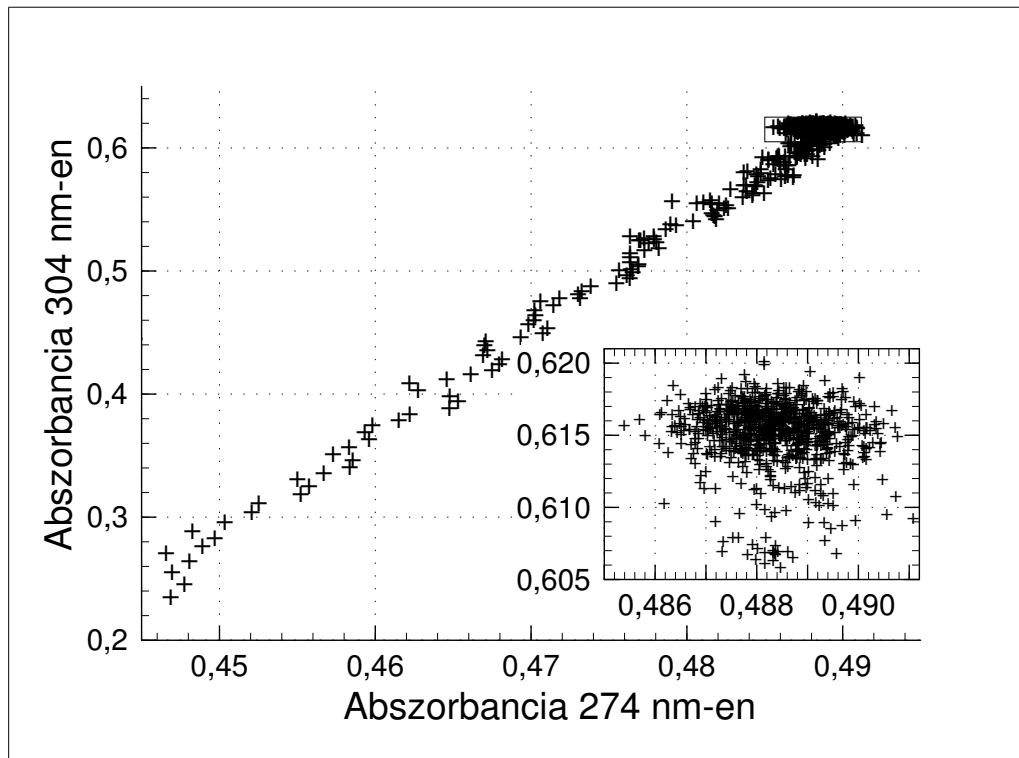
4.7. ábra. A legrosszabb exponenciális illeszkedést adó (18-as számú) kinetikai görbe egyedi exponenciális illesztés alkalmazása esetén. A számított abszorbancia – idő görbe elejét elhanyagoltam (**b** ábra). Ugyanezen görbe teljes adatsorára illesztett exponenciális az **a** ábrán látható. Az x tengely feliratában szereplő t_0^h definícióját a 40. oldal 5. felsoroláspontjában adom meg.

juthatunk. A legrosszabb exponenciális illeszkedést adó görbe a 4.7. ábrán látszik. Eről az ábráról leolvasható továbbá az is, hogy a kísérleti bizonytalanság a mérések során 0,003 AU.

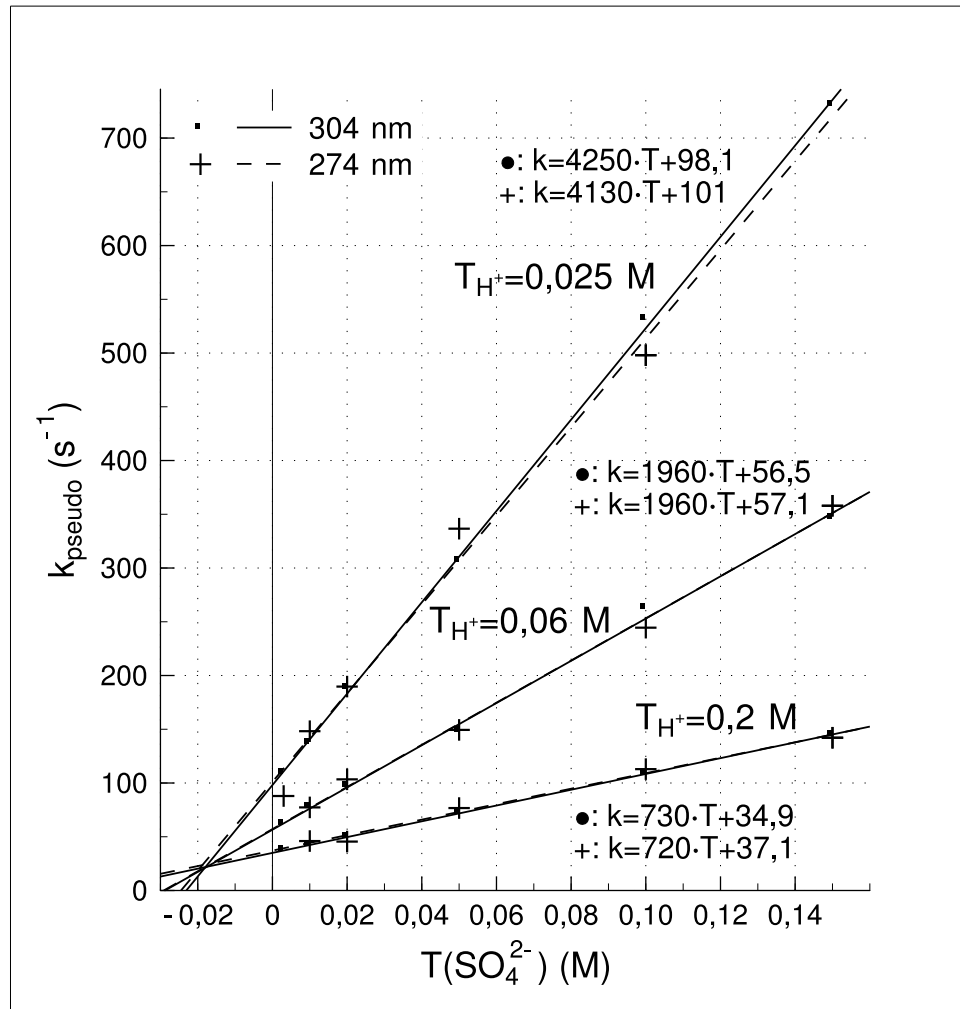
A meghatározott pszeudo-elsőrendő sebességi állandókat a teljes szulfátion koncentráció függvényében ábrázolva a 4.9. ábrához jutottam. Az állandó T_{H^+} értékekhez tartozó pontokra egyenes illeszthető. Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a használt hullámhossztól függetlenül érvényes a lineáris függvénykapcsolat, valamint az is, hogy a pH növekedésével nő az egyenesek meredeksége és a tengelymetszete is. Ennek az egyszerű leírásnak megfelelően – ha csak $FeSO_4^+$ képződését feltételezzük egy egyensúlyra vezető folyamatban – a β_1^S meghatározható a kinetikai adatokból. Ennek számértéke azonban lényegesen eltér az egyensúlyi mérések korán meghatározott értéktől, amire később még kitérek az értékelés során. Az ábrán látható még egy különleges jelenség, nevezetesen az illesztett egyenesek olyan közös metszésponttal rendelkeznek, mely nem az origóba esik ($T_{SO_4^{2-}} = -0,018 \pm 0,002 M$ és $k_{pseudo} = 22 \pm 4 s^{-1}$). Ezen megfigyelések nem szokványos kinetikai viselkedésre utalnak.

A komplexképződés kinetikájának meghatározására a ZiTa [56], multifunkciós kinetikai programcsomagot használtam.

A számolás gyorsítására a kísérleti görbéken található pontok számát egy szűrő algoritmus segítségével csökkentettem. Azt fontos megjegyezni, hogy a szűrést úgy végeztem, hogy kémiai információ ne vesszen el a pontok számának redukálása során. Mivel az algoritmus a szűrést ívhossz arányosan végzi, ezért a görbék felfutási szakaszában tárolt



4.8. ábra. A 304 és 274 nm-en felvett abszorbanciák ábrázolása egymás függvényében.



4.9. ábra. Pszeudo-elsőrendű sebességi állandók a teljes szulfát koncentráció függvényében. A szimbólumok a görbéként illesztett pszeudo-elsőrendű állandók. Az ábrafeliratokban az illesztett egyenesek paraméterei láthatók.

információ megmarad, viszont az eljárás ezáltal jelentősen csökkenti a görbék plató szakaszának túlhatározottságát, mely az adatgyűjtési rendszer ekvidisztáns mintavételezésének velejárója. A kinetikai görbék így a szűrés után 50 adatpárt tartalmaznak, melyek kielégítően reprezentálják az elsődleges kísérleti adatok 1024 adatpárt tartalmazó görbéit. Az értékeléshez így összesen 1800 adatpár állt rendelkezésemre (18 kísérleti görbe, 2 hullámhosszon), melyeket együttesen kezeltem a további értékelés során.

Az illesztések során kb. 50 kinetikai modellt próbáltam ki. Ezek a modellek olyan kémiai elfogadható egyensúlyi lépések különböző kombinációit tartalmazták, mint az egyensúlyi rendszerben megtalálható részecskék, illetve a lehetséges köztitermékek (például a FeHSO_4^{2+} , $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2^{2+}$ és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}$) reakciói. A számításokat az alábbi körülmények között:

- A Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, FeSO_4^+ és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ moláris abszorbancia értékeit meghatároztam és a kinetikai számítások során végig rögzített paraméterként szerepeltek. A lehetséges köztitermékek moláris abszorbanciáit ha lehetett illesztettem,

vagy ha nem, akkor nem számoltam velük.

- Az összekeverendő oldatokban a kezdeti koncentrációkat a teljes koncentrációk és a képződési állandók alapján számítottam ki.
- Az E1–E5 egyensúlyokban definiált képződési állandók minden számítás során rögzített értékkel szerepeltek.
- Mivel egy egyensúlyra vezető reakció két sebességi állandója nem független egymástól, ezért mindig a visszairányú (k_b -k) reakció sebességi állandóját illesztettem. Az előreirányú sebességi állandót (k_f -ek) pedig a képződési állandó és a visszairányú sebességi állandóból számítottam. A számításokhoz használt képletet a 4.2. táblázat utolsó oszlopában adtam meg.
- Azt már korábban bizonyították [14], hogy a stopped-flow spektrofotométerek kalibrációjának holtidő-elmélete nem alkalmazható, ha a görbéket együttes illesztéssel értékeljük. A holtidő helyett két másik paraméter alkalmazható: a küvetta feltöltési ideje (filling time) és a reakció feltételezett kezdeti ideje (hypothetical starting time) (t_0^h). A feltöltési idő fizikai módszerekkel mérhető [14], melyet az értékelés során a korábban a készülékünkre mért 0,0035 s értéken rögzített paraméterként vettünk figyelembe. A reakció feltételezett kezdeti ideje egy időkülönbség az áramlás megállításának ideje és a homogén reakció elindulásának visszaextrapolált időpontja között. Ennek értéke nem határozható meg függetlenül, ezeket a t_0^h értékeket a sebességi állandókkal együtt illeszteni kell.

Az illesztések alapján végül elfogadott mechanizmus lépéseit és a kiszámított sebességi állandókat a 4.2. táblázatban mutatom be. A visszairányú sebességi állandók szórásait a ZiTa [56] programmal számítottam ki. Az előreirányú sebességi állandók szórásait a k_b -k és a képződési állandók (β -k) szórásaiból számítottam ki, figyelembe véve a hibaterjedést [67].

Az R1 és R2 lépések gyors előegyensúlyok, emiatt sebességi állandójuknak csak a minimális értéke adható meg.

Az R3, R4 és R5 lépések során FeSO_4^+ képződik [68]. A komplexképződés kinetikájában az R3 lépés a sebességhatározó lépések egyike. A FeSO_4^+ képződésének pH függését az R4 lépés magyarázza az R2 gyors előegyensúllyal együtt. Az R5 lépésnek nagyon gyorsnak kell lenni az R4-hez képest, mivel ekkor az R5 reakció pH függése nem járul hozzá a mérhető reakciósebességhez. Az Fe(OH)SO_4 -nak nincs jelentős hozzájárulása sem az abszorbanciához, sem a teljes vas(III) koncentrációhoz. Az R4 a második sebességhatározó lépés.

Az R6,R7 lépés felelős az $\text{Fe(SO}_4)_2^-$ képződésért. Az R6 lassú, tehát ez a harmadik sebességhatározó lépés, míg az R7 gyors, azaz csak a sebességi állandó minimális

4.2. táblázat. A vas(III) – szulfát komplexek képződésének javasolt mechanizmusa.

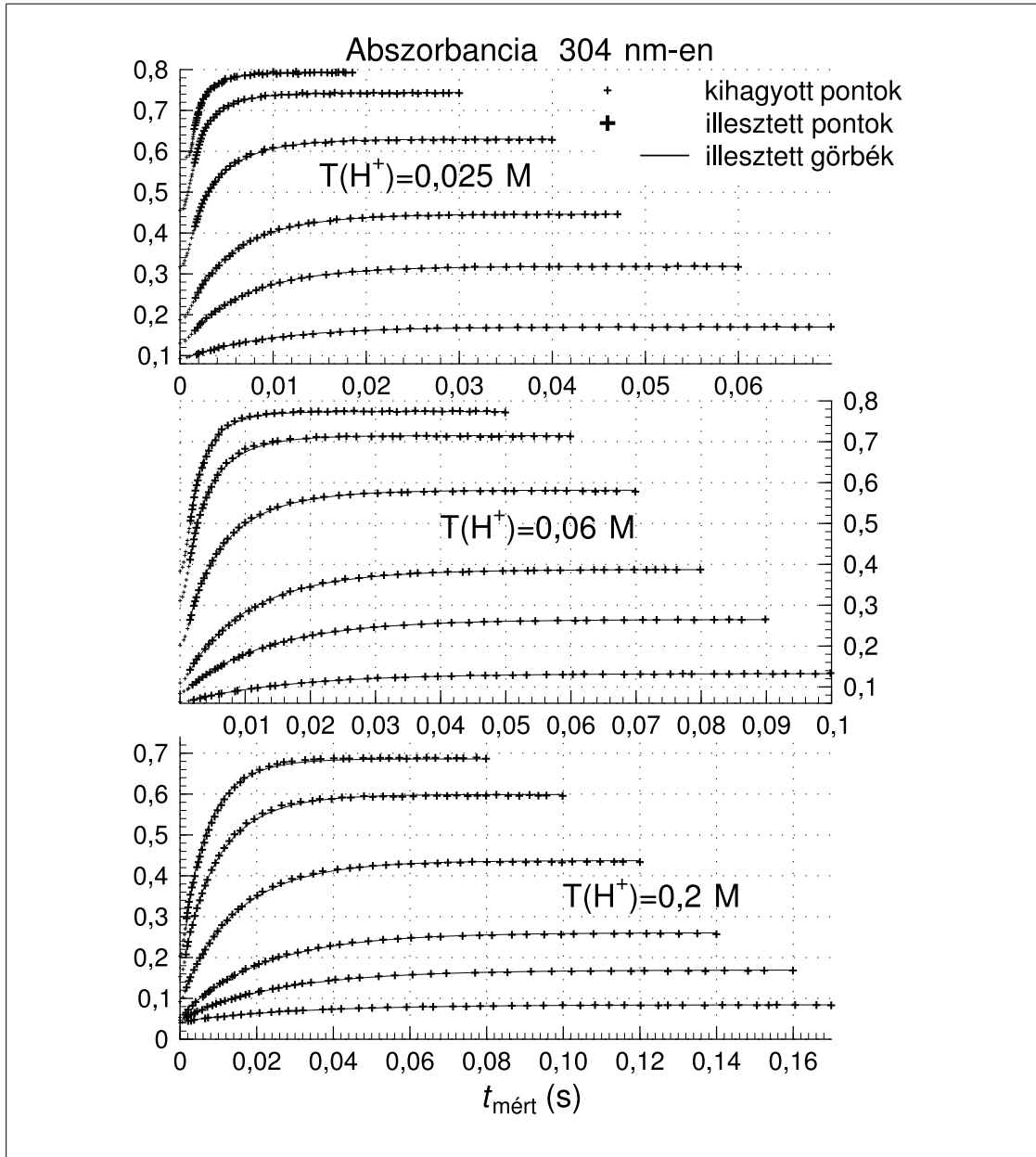
No.	reakciólépés	k_b (s ⁻¹)	k_f (M ⁻¹ s ⁻¹)	$k_f^i =$
(R1)	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{HSO}_4^-$	$\geq 10^5$	$\geq 1,5 \cdot 10^6$	$k_b^1 \cdot K_{\text{HSO}_4^-}$
(R2)	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Fe}^{3+}$	$\geq 10^5$	$\geq 7,0 \cdot 10^7$	k_b^2 / β_1^H
(R3)	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeSO}_4^+$	$20,8 \pm 0,3$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$k_b^3 \cdot \beta_1^S$
(R4)	$\text{FeOH}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Fe(OH)SO}_4$	$\frac{1,81 \pm 0,02}{k_b^5 / k_f^5}$	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$k_b^4 \cdot \frac{k_b^5}{k_f^5} \cdot \frac{\beta_1^S}{\beta_1^H}$
(R5)	$\text{Fe(OH)SO}_4 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeSO}_4^+$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4 \cdot k_b^5$	
(R6)	$\text{FeSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Fe(SO}_4)_2^-$	$34,2 \pm 0,9$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$k_b^6 \cdot \frac{\beta_2^S}{\beta_1^S}$
(R7)	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe(SO}_4)_2^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} 2\text{FeSO}_4^+$	$\geq 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$	$\geq 1,3 \cdot 10^8$	$k_b^7 \cdot \frac{\beta_1^{S2}}{\beta_2^S}$
(R3b)	$\text{FeOH}^{2+} + \text{HSO}_4^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeSO}_4^+$	$\equiv k_b^3$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$k_b^{3b} \cdot \frac{\beta_1^S}{\beta_1^H \cdot K_{\text{HSO}_4^-}}$
(R7b)	$\text{FeOH}^{2+} + \text{Fe(SO}_4)_2^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Fe(OH)SO}_4 + \text{FeSO}_4^+$	$\geq 10^{10} \text{ M}^{-1}$	$\geq 4,5 \cdot 10^{13} \cdot \frac{k_b^5}{k_f^5}$	$k_b^{7b} \cdot \frac{k_b^5}{k_f^5} \cdot \frac{\beta_1^{S2}}{\beta_2^S \cdot \beta_1^H}$

értéke határozható meg [69]. Az R7 egy új lépés, melyet eddig nem közöltek korábbi publikációkban. A szimulációs kísérletek azt mutatták, hogy az R6 lépés csak a folyamat kezdeti szakaszában játszik szerepet a $\text{Fe(SO}_4)_2^-$ képződésében, míg az R7 lépés a későbbi szakaszban bír jelentőséggel.

4.3. táblázat. A mért és számított adatok átlagos abszorbananciaeltérése (σ) a különböző időparaméter modellek alkalmazásával. A számértékek értelmezését a szövegben adom meg.

időparaméter modell:	σ (AU)					
$t_{\text{filling}} + t_0^h$	0.0028	0.0050	0.0078	0.0038	0.0056	
t_{dead}	0.0051	0.0092	0.0164	0.0052	0.0090	
kihagyott lépés(ek):	—	(R3)	(R4) (R5)	(R6)	(R7)	

A 4.10. ábrán a 304 nm-en felvett kísérleti adatok és az illesztett görbék láthatók. Az ábra alapján és az illesztések során számított statisztikai paraméterek figyelembe vételével elmondható, hogy a javasolt mechanizmus meggyőzően leírja a kísérleti görbéket. Az egyes lépések fontossága úgy ellenőrizhető, hogy egyesével elhagyjuk őket a mechanizmusból. A 4.3. táblázat első két sora foglalja össze az eredményeket az átlagos eltérés figyelembevételével. Az első érték a javasolt mechanizmus alapján végzett illesztés σ értékét mutatja, mely megfelel a kísérleti bizonytalanságnak. A 4.10. ábrán az is látható, hogy ez az eltérés egyenletesen oszlik el a görbéken, nincs szisztematikus eltérés sem az



4.10. ábra. A kísérleti és a javasolt mechanizmus alapján számított görbék. A kezdeti koncentrációkat a 3.6 táblázatban adtam meg. $\sigma=0,0028$ AU ebben a számolásban.

időskála mentén, sem a teljes koncentrációkban. Bármely lépés kihagyása a mechanizmusból jelentősen növeli a hibát a kísérleti bizonytalanságon felül. Ezen felül a növekvő hiba szisztematikus eltérésként jelenik meg a görbéken. A táblázatban feltüntetett σ értékek világosan mutatják ugyanakkor azt is, hogy az R7 lépés fontosabb, az $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ képződése szempontjából, mint az egyébként kézenfekvőbbnek tűnő R6.

Az általam meghatározott kinetikai paramétereket csak a FeSO_4^+ képződésre tudtam összehasonlítani irodalmi adatokkal, mivel a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ képződésre nem állt rendelkezésre irodalmi adat. Davis és Smith [11] $k_f^3 = 6,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket határoztak meg, de nem tapasztaltak pH függést a $T_{\text{H}^+} = 0,05\text{--}0,3 \text{ M}$ tartományban. Wendt és Strehlow [12] ugyanakkor a k_f^3 -nak csak közelítő értékét adta meg ($\sim 10^3$). Cavasino két állandót

határozott meg $k_f^3 = 3,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_f^4 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Baker és Smith [10] $k_f^3 = 5,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_f^4 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékeket határozott meg. Figyelembe véve a kissé eltérő kísérleti körülményeket az előbb bemutatott k_f^3 és k_f^4 értékek nagyon jó egyezést mutatnak. A $\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeHSO}_4^{2+}$ lépést Cavasino megtalálta [13] ugyan, de mint arra korábban utaltam, ennek a folyamatnak a hozzájárulása nem detektálható.

Elvben nincs szükség a $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ részecske jelenlétének feltételezésére ahhoz, hogy értelmezni tudjuk a pH függő reakciósebességet. Az (R4) és (R5) lépések helyettesíthetők a



lépésekkel. Ezzel a helyettesítéssel a módosított modell pontosan ugyanolyan görbét eredményezett, *csak* hogy $k_f^9 > 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ érték mellett, amely nyilvánvalóan nem elfogadható. Emiatt az (R4) és (R5) lépéseket javaslom az (R8) és (R9) lépések helyett. Az előbbieket illesztésével egyik másodrendű sebességi állandó értéke sem került a diffúziókontrollált határ fölé, ahhoz, hogy megfelelő illeszkedést érhessek el.

Az értékelés legmeghökkenőbb eredménye, hogy a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ képződés fő iránya a



gyors egyensúly. Ennek sebességi állandója nem adható pontosan meg, csak annak egy szükséges minimális értéke (4.2. táblázat). Más szóval a fenti folyamat reakcióhányadosa sokkal hamarabb megközelíti az egyensúlyi állandó értékét, mint ahogy az egész rendszer elérne az egyensúlyi állapotba (R7) nélkül. Ennek illusztrálására definiáltam a következő időfüggő reakcióhányadosokat:

$$Q_1 = \frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} Q_1 = K_1 \quad (\text{Q1})$$

$$Q_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]}{[\text{FeSO}_4^+][\text{SO}_4^{2-}]} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} Q_2 = K_2 \quad (\text{Q2})$$

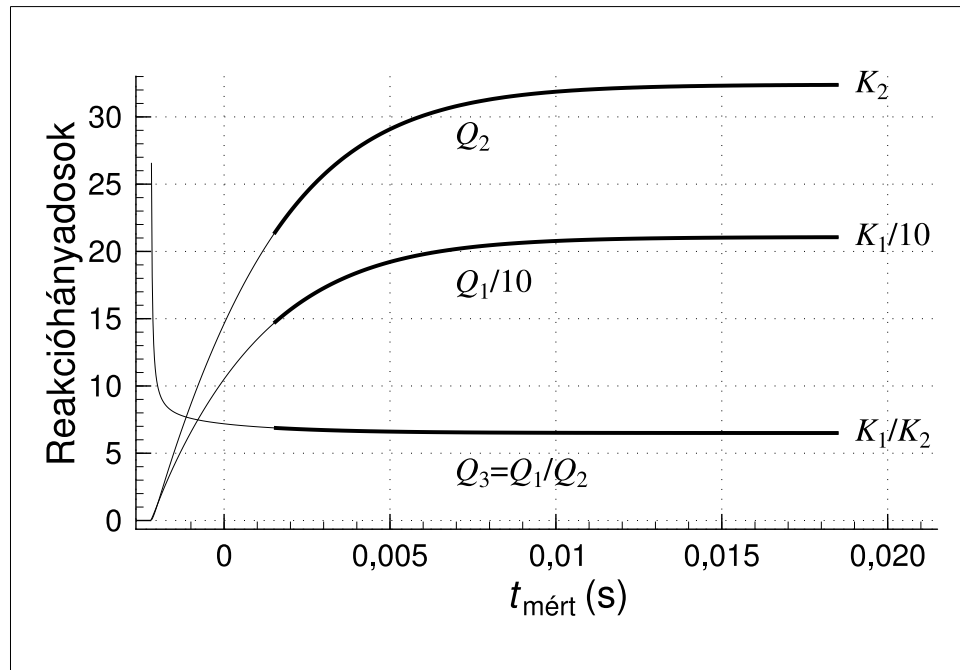
$$Q_3 = \frac{[\text{FeSO}_4^+]^2}{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-][\text{Fe}^{3+}]} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} Q_3 = \frac{K_1}{K_2} \quad (\text{Q3})$$

A 4.11. ábrán egy mintában kiszámított reakcióhányadosokat ábrázoltam. Látható, hogy a $Q_3 = K_3$ egyenlőség érvényes a teljes mérhető időtartományban. A gyors (R7) egyensúlynak egyenes következménye, hogy magasabb $T_{\text{SO}_4^{2-}}$ -nál a FeSO_4^+ koncentrációja az idő függvényében maximumgörbe szerint változik ahogy az a 4.12. ábrán látható.

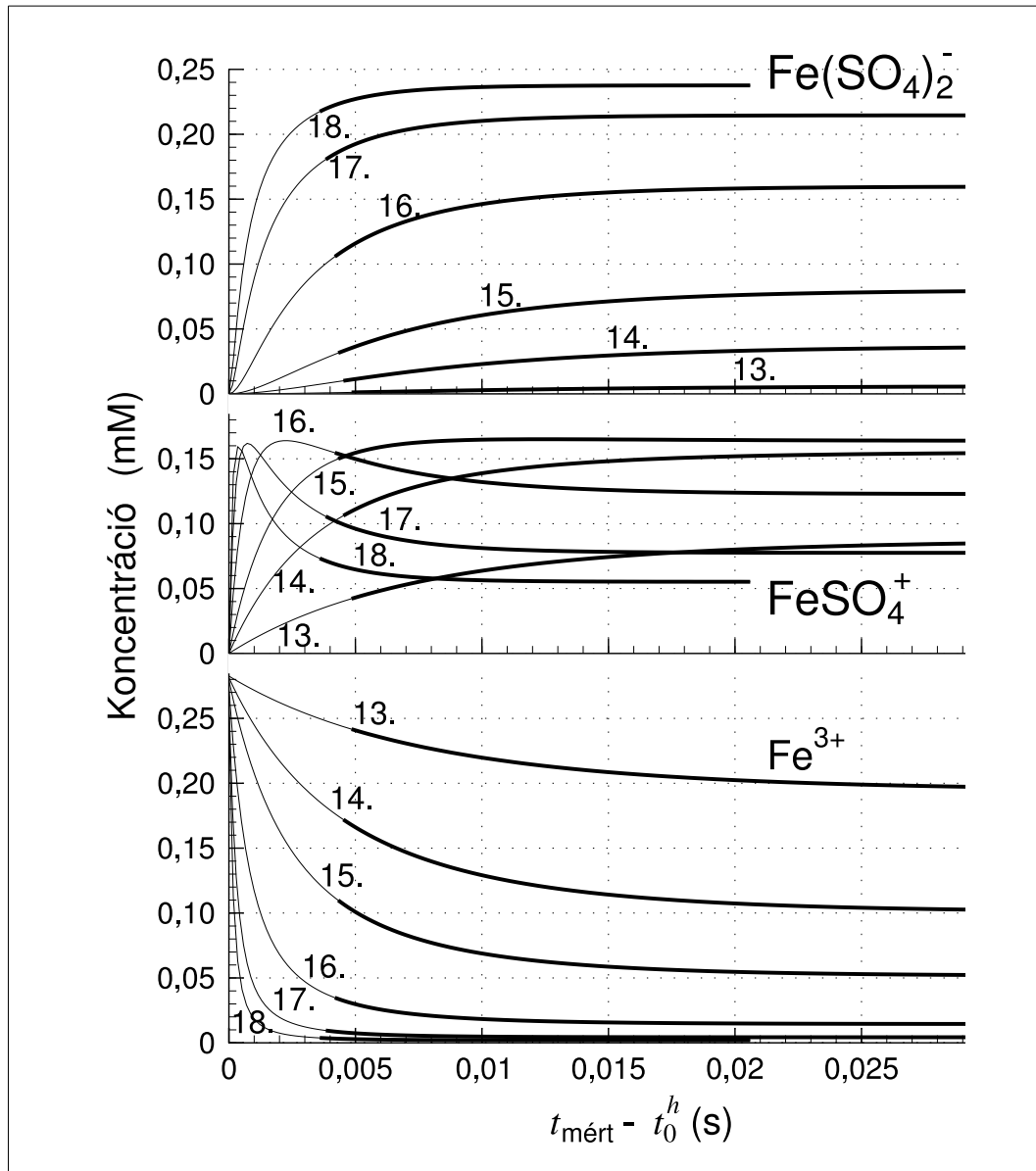
Általánosan elfogadott az a feltételezés, hogy egy lépcsőzetes egyensúly kinetikai viselkedésének leírásához elegendők a konzekutív komplexképződési lépések állandóit figyelembe venni. A fentebb javasolt mechanizmus ezzel az általános vélekedéssel szemben támaszt kételyt. A következőkben ennek a különleges kinetikai viselkedésnek egy lehetséges magyarázatát mutatom be.

A Fe^{3+} és SO_4^{2-} ionok esetén a FeSO_4^+ képződéséhez két szimmetrikus hidrátburok feltörésére van szükség. Emiatt a folyamat viszonylagosan lassú, az elektrosztatikus vonzás ellenére is. Noha a FeSO_4^+ formális töltése +1, valójában ez a részecske dipólusnak tekinthető parciális pozitív és negatív részekkel, azaz a pólusok környékén a vízmolekulák eltérően helyezkednek el, ami egy gyengén kötött hidrátburkot eredményez. Amikor ezek a dipoláris ionok megfelelő orientációban találkoznak, a köztük fellépő elektrosztatikus vonzás még mindig kellő mértékű ahhoz, hogy átmeneti terméként egy kétmagvú $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2^{2+}$ képződjön, mely azután disszociáció útján Fe^{3+} -ionra és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ -ionra bomlik. A $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ magától értetődően sokkal kevésbé hidratált, mint a SO_4^{2-} , tehát a Fe^{3+} sokkal gyorsabban reagál a biszulfát komplexszel, mint a szulfáttal. Ez magyarázza, hogy az (R7) egyensúly mindkét irányba gyors.

A jól ismert $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ részecske képződése detektálható koncentrációban szintén alátámasztja azt a feltételezést, hogy hasonló részecske képződhet OH^- ionok helyett szulfát ionok közreműködésével, melyek hídligandumként épülnek be két fémion közé. A fenti megfontolás alapján megpróbáltam a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2^{2+}$ -ot, mint hatodik színes részecskét beilleszteni a modellbe annak ellenére, hogy a lineáris algebrai értékelés csak 5 színes ré-



4.11. ábra. A számított időfüggő reakcióhányadosok a 13-as minta esetén. (3.6. táblázat). A Q_i -ket és K_i -ket a (Q1), (Q2) és (Q3) egyenletekben definiáltam. A vastagabb vonalak a mérhető időtartományt jelzik.



4.12. ábra. A számított koncentráció vs. idő görbék a Fe^{3+} (lent), FeSO_4^+ (középen) és $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ (fent) részecskékre. A görbék számozása a 3.6. táblázatnak felel meg. A görbék vastagabb szakaszai jelölik azt a tartományt, melyben kísérleti adat áll rendelkezésre.

szecske jelenlétét mutatta ki. A kísérleti adatok és a számított görbék közötti eltérés csak elhanyagolható mértékben csökkent. Más szóval nem találtam konkrét bizonyítékot a részecske jelentős koncentrációban való megjelenésére, azaz legjobb azt egy kinetikailag fontos tranziens részecskének tekinteni.

A mért görbék alakjának értelmezése

A koncentrációk változásának komplexitása (lásd 4.12. ábra), szemben a görbék szigorúan elsőrendű jellegével – azaz a látszólag egyszerű lehetőség, hogy a kinetikát a 4.9. ábra alapján értelmezzük – magyarázatot igényel. Az könnyen felismerhető, hogy alacsony szulfát koncentrációnál csak kis mennyiségű biszulfát komplex képződik. Mivel a pH állandó és az ilyen mintákban $[\text{SO}_4^{2-}] \gg T_{\text{Fe,III}}$ a várható abszorbancia – idő görbe elsőrendű

és a pszeudo–elsőrendű állandót csak az R3 és R4 határozza meg. Magasabb szulfát koncentrációknál a biszulfát képződés határozza meg az abszorbancia változását, de ez a gyors R7 reakción keresztül zajlik, azaz a sebességmeghatározó lépés továbbra is az R3 és az R4 marad. Ez szintén elsőrendű görbealakot eredményez.

Érdekes végigvinni az értékelést a pszeudo–elsőrendű adatok alapján a 4.9. ábra segítségével, különösen azért, mert a stopped-flow kísérletek többségét (pszeudo–)elsőrendű állandókkal írják le. A nem-nulla tengelymetszet és a pH függő meredekségek két egyen-súlyi folyamatra engednek következtetni:



Ha alkalmazzuk a következő közelítéseket: $[\text{SO}_4^{2-}] \gg T_{\text{FeIII}}$ és $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \ll [\text{Fe}^{3+}]$, akkor az alábbi egyenletet vezethetjük le a két reakcióból:

$$k_{\text{pseudo}} = k_{-10} + k_{-11} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{k_{10} + k_{11} \frac{\beta_1^{\text{H}}}{[\text{H}^+]}}{1 + K_{\text{HSO}_4^-} [\text{H}^+]} T_{\text{SO}_4^{2-}}$$

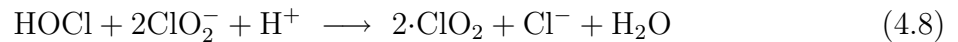
Az ebből számítható sebességi állandók azonban minden jelentés nélküli szám adatok. A k_{10}/k_{-10} és a k_{11}/k_{-11} arányok alapján számítható $\log \beta_1^{\text{S}} = 1,4$ és $0,9$ eltérően a többek által megadott és általam is meghatározott kb. $\log \beta_1^{\text{S}} = 2,3$ -tól [5, 10, 12, 13]. További érdekes tapasztalat, hogy az R10 és R11 lépésekkel elvégzett paraméterbecslés, alig valamivel adott nagyobb átlagos eltérést (0,0036 AU) mint az általunk javasolt modell (0,0028 AU). Ez esetben azonban a moláris abszorbanciákat és az alapvonal értékét is illeszthető paraméterként kezelte a program, és az illesztett értékek teljességgel elfogadhatatlannak bizonyultak (pl. az alapvonal értékének több mint 0,1 AU-t illesztett a rendszer). Az egyedi pszeudo–elsőrendű illesztés azonban ezen paraméterekre nem érzékeny.

Ez a példa meggyőző bizonyítéka annak, hogy a stopped-flow kísérletek (pszeudo–) elsőrendű értékelése inkorrekt eredményekhez vezethet, még akkor is ha minden feltételezés amit a (pszeudo–)elsőrendű közelítésnél alkalmaztunk helytálló.

4.3. A hipoklórossav – klorition rendszer

Az új kísérleti adatokat a 4.13.–4.16. ábrákon mutatom be. A 4.13. ábráról leolvasható, hogy a kezdeti klorid koncentráció növelése jelentősen gyorsítja a $\cdot\text{ClO}_2$ képződést és növeli a hozamot is HOCl feleslegben vizsgálva. Fontos azt is megjegyezni, hogy a maximális $[\cdot\text{ClO}_2]$ elérése után a klór-dioxid koncentráció kis mértékben csökkenni kezd.

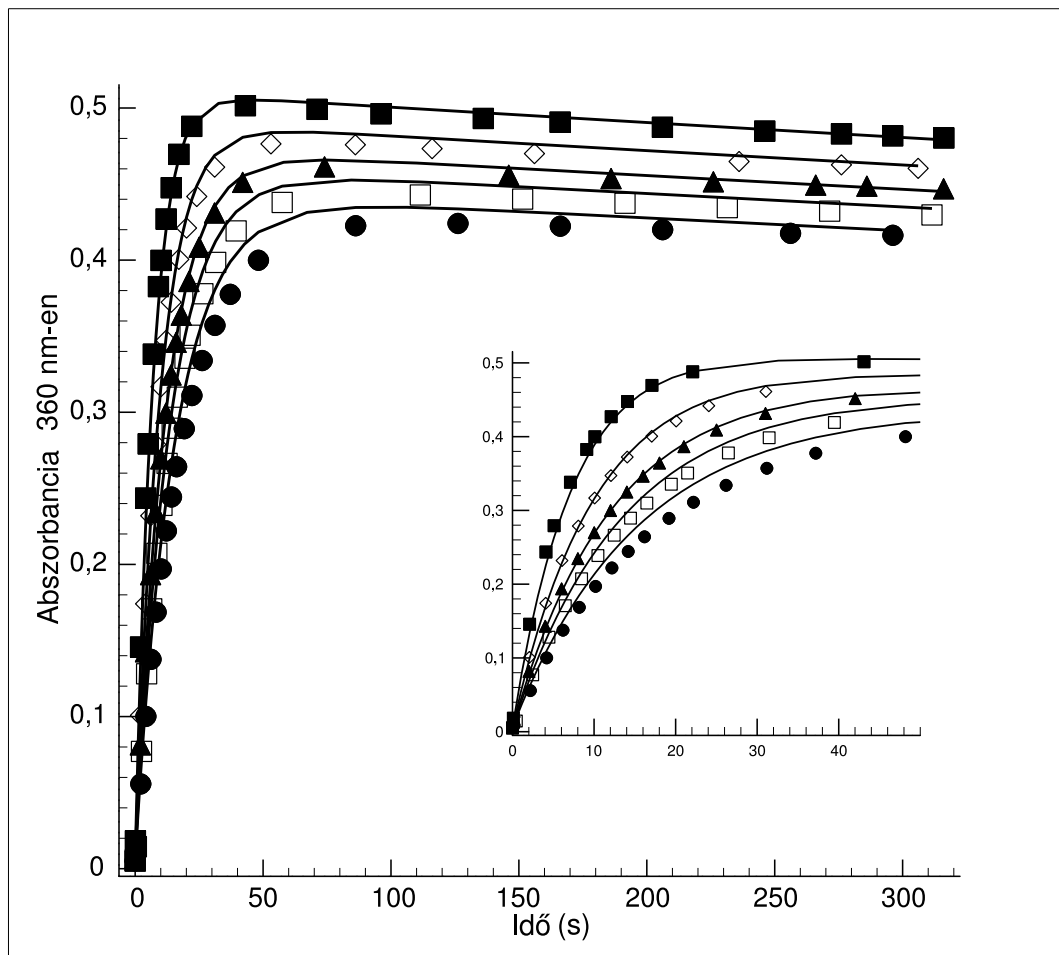
Az elméletileg elérhető legnagyobb abszorbancia a



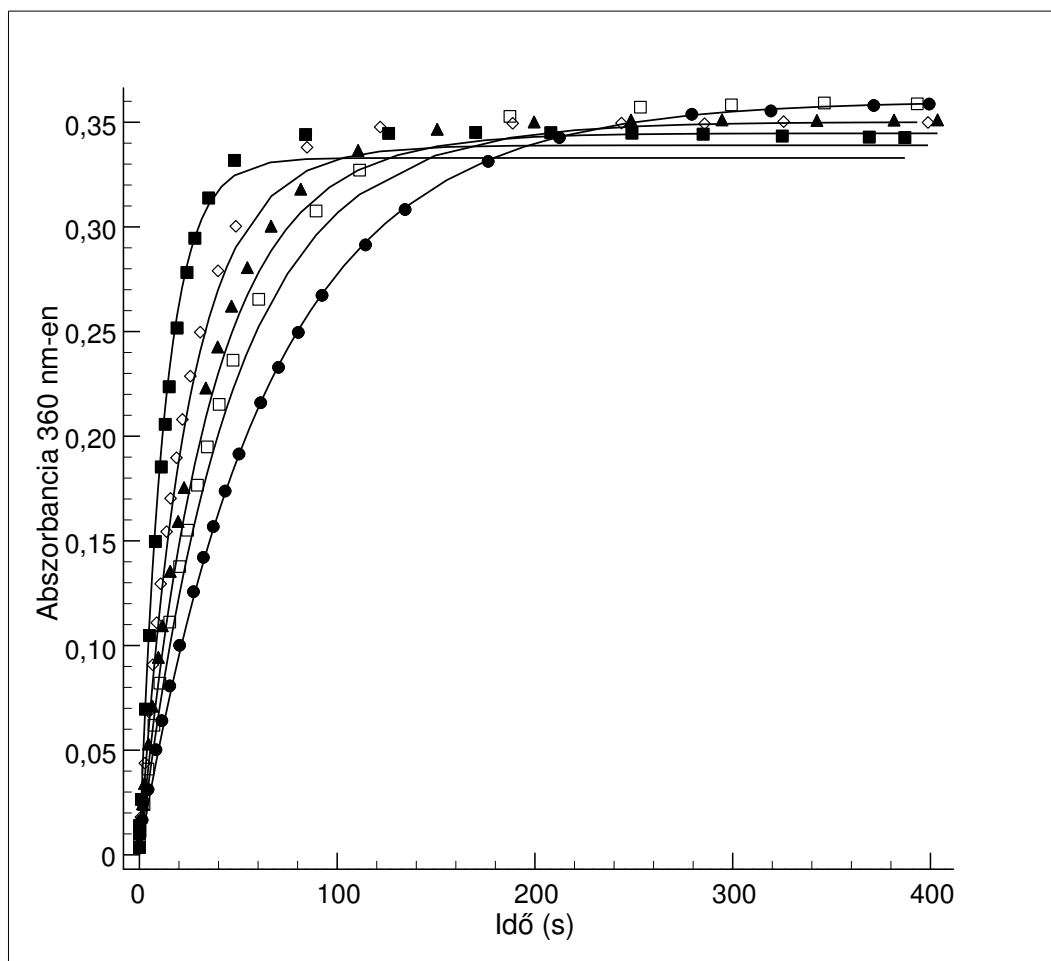
sztoichiometria feltételezése esetén 0,73 lenne 360 nm-en, azonban a tényleges maximum ennek az értéknek csak mintegy 70% -a. A 4.14. ábrán szintén a klór-dioxid képződés sebességének növekedése figyelhető meg a kezdeti klorid koncentráció növekedésével azonban a 4.13. ábrával ellentétben itt a maximális klór-dioxid koncentráció csökkenése tapasztalható a sebesség növekedésével párhuzamosan. A lehetséges maximális abszorbancia ezen koncentrációviszonyok között 0,384 AU lenne. A kísérleti görbék közül csak a 0 M klorid koncentrációjú görbe közelíti meg ezt az értéket. A 4.15. és 4.16. ábrákon feltűnik, hogy a pH növekedésével a reakció a ClO_3^- képződés irányába tolódik el $\cdot\text{ClO}_2$ termelés helyett.

A kinetikai modell felépítése

A kísérleti adatok értékelését a ZiTa [56] programcsomaggal végeztem. Érdekesség,



4.13. ábra. Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) abszorbanciák a kiindulási klorid-koncentráció függvényében HOCl feleslegben. $[\text{HOCl}]_0=0,00300$ M, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 0,000568$ M, $\text{pH}=5,55$. $[\text{Cl}^-]_0$ (M) = 0 (●), 0,001 (□), 0,002 (▲), 0,004 (◇), 0,008 (■). A trend jobb láthatósága érdekében a reakció kezdetén mért és számított abszorbanciákat nagyításban is feltüntettem.

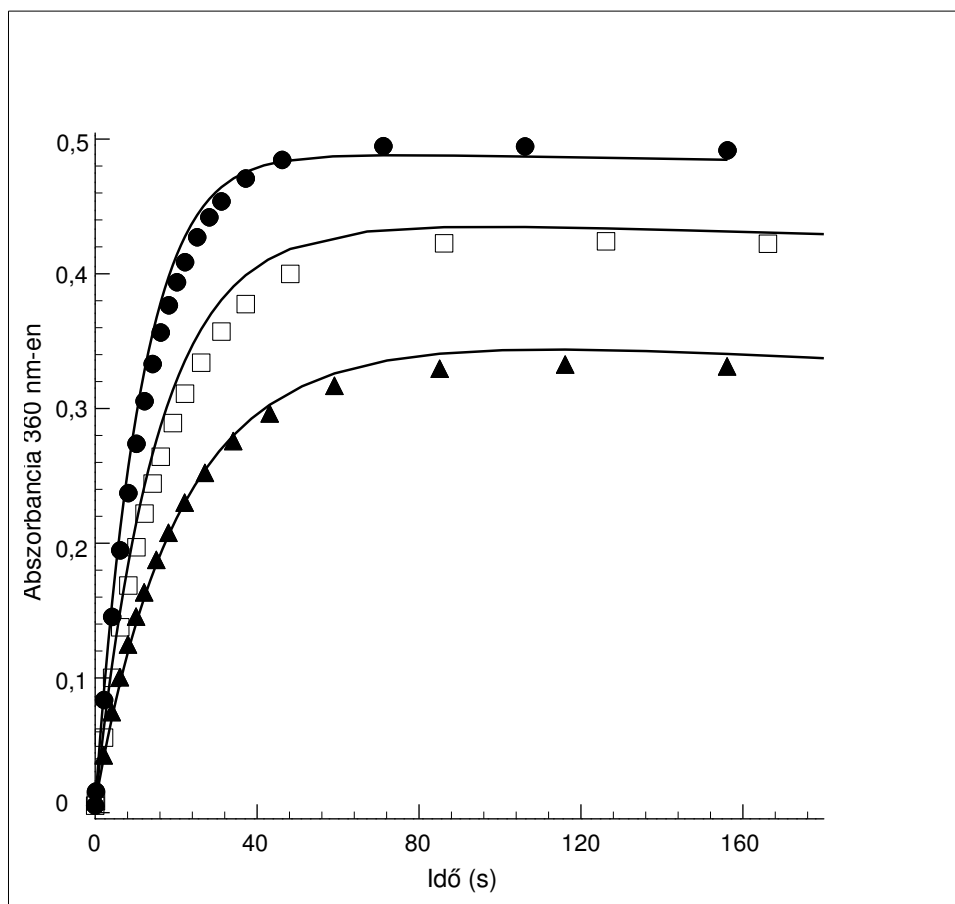


4.14. ábra. Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) abszorbanciák különböző kiindulási klorid-koncentrációknál ClO_2^- feleslegben. $[\text{HOCl}]_0=0,000150$ M, $[\text{ClO}_2^-]_0=0,00474$ M, $\text{pH}=5,25$. $[\text{Cl}^-]_0$ (M) = 0 (●), 0,0010 (□), 0,0020 (▲), 0,0040 (◇), 0,0100 (■).

hogy ugyanennek a programnak a legelső változatával végezték annak a 87 kísérleti görbének az értékelését, amelyek a mechanizmus 1-6 egyenleteinek alapját képezték. Az akkor felállított modell tökéletes összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal, beleértve a kezdeti sebességeket és a $[\text{HOCl}]_0/[\text{ClO}_2^-]_0$ koncentrációaránytal, valamint a pH-val együtt változó sztöchiometriát és reakciórendet. (Lásd 1-4. ábrák [44]-ben) A program legkorábbi verziója nem volt képes kezelni a pH kis mértékű változását pufferelt oldatban, valamint csak koncentrációkat tudott illeszteni és a számítások során azt feltételezték, hogy a $\cdot\text{ClO}_2$ az egyetlen színes részecske 360 nm-en $\epsilon_{\text{ClO}_2} = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ moláris abszorbanciával.

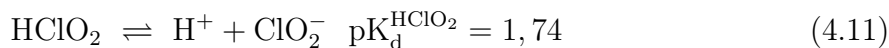
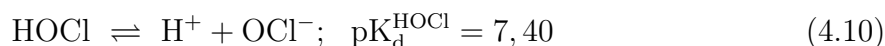
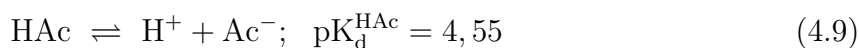
Az általam értékelésre használt legújabb programverzió már képes figyelembe venni a lehetséges gyors egyensúlyokat és előegyensúlyokat, sztöchiometriai megkötéseket. Nincsenek korlátok a bemenő kísérleti görbék, illetve a görbénként megadható pontok számát illetően.

Első lépésként a korábbi adatokat értékeltem újra a mért és számított abszorbanciák relatív eltéréseinek illesztésével. Itt figyelembe vettem a reaktánsok gyenge fényelnyelését

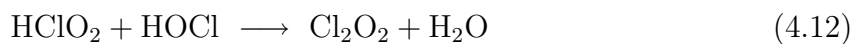


4.15. ábra. Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) abszorbanciák különböző pH-n HOCl feleslegben. $[\text{HOCl}]_0 = 0,00300 \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 0,000568 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 0,0040 \text{ M}$, $\text{pH} = 5,95$ (\blacktriangle), $5,55$ (\square), $5,25$ (\bullet)

360 nm-en valamint az alábbi gyors egyensúlyokat:



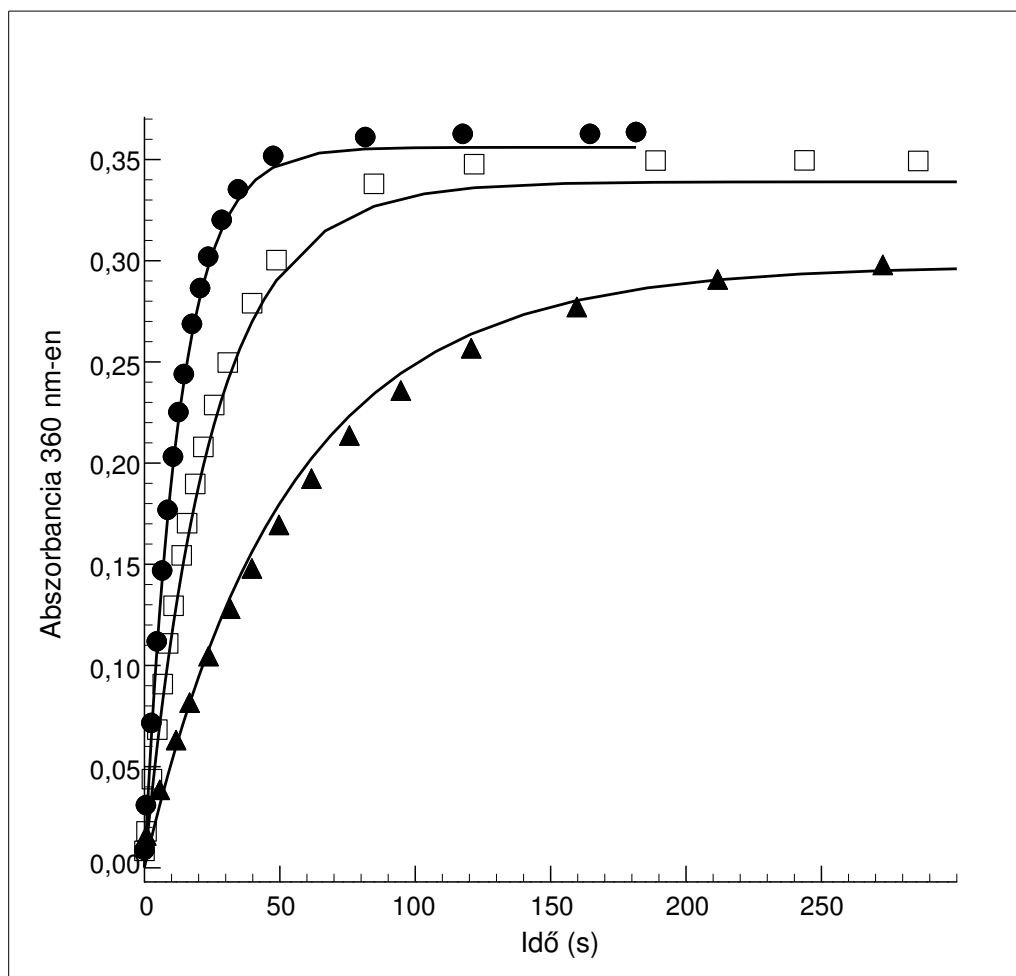
Ezen kívül a korábbi modellt annyiban módosítottam, hogy a 2.7 egyenletet az alábbi reakcióval



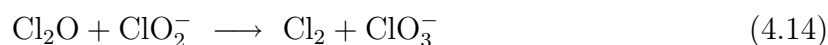
a 2.9 egyenletet pedig a következő előgyensúlyal



és reakcióval



4.16. ábra. Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) abszorbanciák különböző pH-n ClO_2^- feleslegben. $[\text{HOCl}]_0 = 0,000150 \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 0,00474 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 0,0040 \text{ M}$, pH = 5,95 (\blacktriangle), 5,55 (\square), 5,25 (\bullet).



helyettesítettem. Azért alkalmaztam Fábrián és Gordon [47] értelmezését, mert az kézenfekvőbb lehet, mint a korábban feltételezett gyenge hidrogénkötéses asszociátumon keresztül zajló folyamat. Ez ez eltérés azonban nincs hatással az illesztésre, mert valójában a 2.19 egyenlet egy gyors ecetsav katalizált előegyensúly. Másszóval a k_3 helyettesíthető $k'_3 = k_3 \cdot 0,0115$ értékkel ha a 2.9 egyenletet a klorit diklór-monoxiddal történő reakciójával helyettesítem.

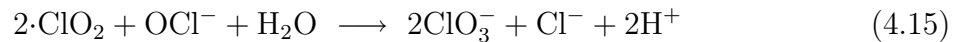
A 2.12 egyenletnek megfelelő előre- és visszairányú sebességi állandók értékeit ($k_{f6} = 11 \text{ s}^{-1}$ és $k_{b6} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$) Eigen és Kustin [70] munkájából használtam fel.

A függvény melynek minimumát kerestem az illesztés során az alábbi képlettel adható meg:

$$s = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{p_i} [(A_{ij}^e - A_{ij}^c) / A_{i,\max}^e]^2$$

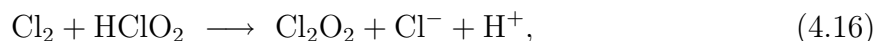
ahol N a kísérleti görbék száma (87), p_i = az i -edik görbét alkotó abszorbancia-idő párok száma A_{ij}^e és A_{ij}^c az i -edik görbe j -edik pontjában a kísérletileg mért illetve a számított abszorbancia és $A_{i,\max}^e$ a maximális abszorbancia a az i -edik kísérletben. A görbék súlyozása a maximális abszorbanciájuk reciprokéval azért indokolt, mert ez az érték több, mint egy nagyságrendet változik. Mindez azt eredményezi, hogy minden görbe közel egyenlő mértékben járul hozzá az átlagos eltéréshez, amely így százalékos értékként értelmezhető. A modell a bemutatott változtatásokkal gyakorlatilag ugyanazt az átlagos eltérést adta, amit a ZiTa legelső verziójával sikerült elérni. Az értékelés következő lépéseként a kísérleti adatokhoz hozzáadtam azokat az újonnan mért görbéket melyek nem tartalmaztak hozzáadott kloridot a kiindulási állapotban. Az átlagos eltérés így kissé csökkent, ami igazolta, hogy a két kísérleti adatsor értékelhető együttesen. Ezután szisztematikusan újra megvizsgáltam a hatlépéses mechanizmus egyes reakciólépéseinek szerepét.

Ezen vizsgálat során kiderült, hogy a 2.7 reakció nem megfordítható. Pontosabban a sebessége a vissza irányban sokkal lassabb, mint a Cl_2O_2 továbbalakulása. Azzal, hogy a Cl_2O_2 spontán hidrolízisét helyettesítettem a 2.20 reakcióval jelentősen javult az illeszkedés. Érdeemes megjegyezni, hogy a 2.20 reakció valójában a Cl_2O_2 HOCl katalizált hidrolízise, mert a Cl_2 gyors hidrolízise visszatermeli a HOCl-t. A

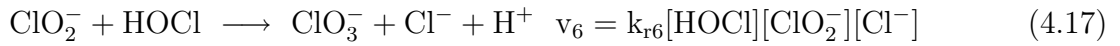


sztoichiometriájú és $v = k[\cdot\text{ClO}_2][\text{OCl}^-]$ sebességi egyenlettel jellemezhető reakció beillesztése Csordás et al. [51] közleménye alapján szintén javította az illeszkedést.

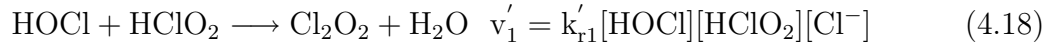
A modellalkotás következő lépése az új kísérleti adatok beillesztése volt. Ezen görbéken a közvetlenül mért pontok számát szűrővel csökkentettem úgy, hogy hasonló számú pont írjon le egy-egy görbét, mint a korábbi kísérletek esetén. Ezután szisztematikusan Cl^- katalizált lépéseket kezdtem keresni. Mivel a reakcióegyben a kloridion jelenléte növeli annak szerepét, ezért a klorid továbbalakulásának lehetséges útjait is kerestem. Eközben kiderült, ha helyettesítettem a 2.10 egyenletet a következő reakcióval:



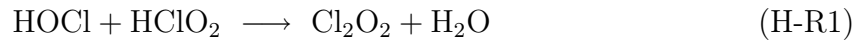
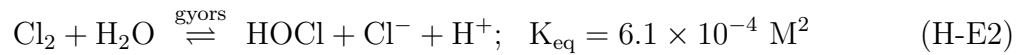
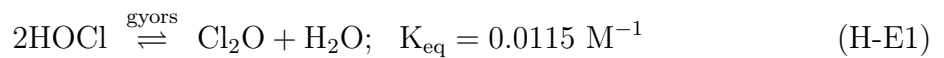
akkor az átlagos eltérés jelentősen csökkent. Ha azonban mindkét lépést azaz a 2.10 és a 4.16 egyenletet is illesztettem, akkor az átlagos eltérés mindössze alig további 4 % -kal csökkent, tehát a 2.10 egyenlet megtartása nem indokolt az illesztések eredménye alapján. Két további lépést találtam, melyek elegendőnek bizonyultak mind a korábbi, mind az általam végzett kísérletek együttes leírásához. Ezek a lépések a



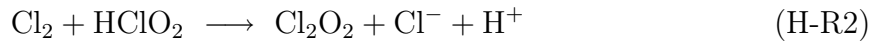
és



A mért és számított abszorbaneciák közötti átlagos eltérés a 129 kísérleti görbe összesen 1782 pontján 3.43 %. A javasolt kinetikai modell tartalmazza a protonálódási egyensúlyokat a hozzájuk tartozó állandókkal és a reakciólépéseket alább látható:



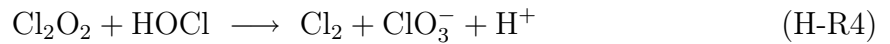
$$v_1 = k_{r1}[\text{HOCl}][\text{HClO}_2] + k'_{r1}[\text{HOCl}][\text{HClO}_2][\text{Cl}^-]$$



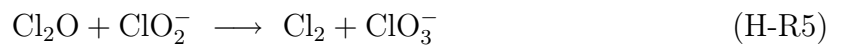
$$v_2 = k_{r2}[\text{Cl}_2][\text{HClO}_2]$$



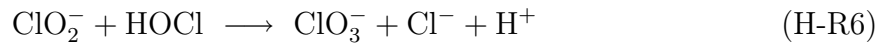
$$v_3 = k_{r3}[\text{Cl}_2\text{O}_2][\text{ClO}_2^-]$$



$$v_4 = k_{r4}[\text{Cl}_2\text{O}_2][\text{HOCl}]$$



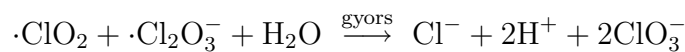
$$v_5 = k_{r5}[\text{Cl}_2\text{O}][\text{ClO}_2^-]$$



$$v_6 = k_{r6}[\text{ClO}_2^-][\text{HOCl}][\text{Cl}^-]$$



$$v_7 = k_{r7}[\cdot\text{ClO}_2][\text{OCl}^-]$$



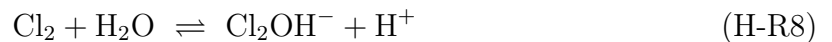
A meghatározott sebességi állandókat a 4.4. táblázatban foglaltam össze. Az egyes lépések fontosságát a 4.4. táblázat 2. oszlopában bemutatott átlagos eltérés növekedés

4.4. táblázat. A kinetikai modell sebességi állandói. A k_{f6} sebességi állandót a 2.18 egyenletben definiáltam.

sebességi állandó	átlagos eltérés	
	ha kihagytam és a többi volt illesztve (%)	irodalmi
$k_{r1} = (1,91 \pm 0,01) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	22,8	$2,3 \times 10^4$ [53], 10^5 [47]
$k'_{r1} = (7,8 \pm 0,4) \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	8,5	$2,1 \times 10^7$ [53]
$k_{r2}/k_{f6} = (6,6 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$	11,4	-
$k_{r3}/k_{r4} = 41 \pm 2$	-	-
$k_{r4} = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (fixed)	5,0	-
$k_{r5} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	7,9	-
$k_{r6} = (1,8 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	5,3	-
$k_{r7} = 3,5 \pm 0,3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	4,2	0,91 [52]

jellemzi, melyet úgy kaptam, hogy az adott lépést kihagytam a modelltől és az illesztést a megmaradt lépésekkel végeztem el. Ez a számolás a k_3 reakcióra értelmetlen, hiszen e lépés kihagyásával a modell szerint egyáltalán nem termelődik $\cdot\text{ClO}_2$. A H-E1 egyensúly gyors, HAc és H^+ katalizált [46].

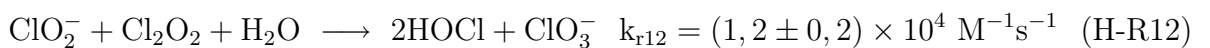
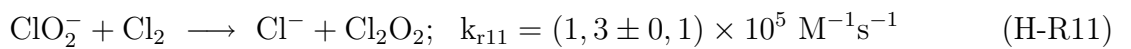
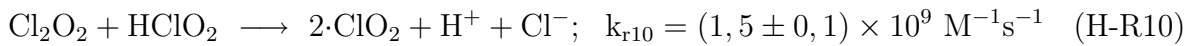
A modell érdekessége, hogy két különböző kezdeti lépést tartalmaz (k_{r1} és k_{r5}) ha a kiindulási reakcióelegyben nincs jelen hozzáadott klorid. Klorit felesleg esetén a k_{r1} a domináns út, és majdnem kizárólagosan ez vezérli a reakciót. A kiindulási klorid jelenléte további három kiindulási reakcióutat nyit meg: (k'_{r1} , k_{r2} és k_{r6}). Ezek közül az első kettő felelős a kezdeti sebesség növekedéséért, míg a harmadik a klorit feleslegben tapasztalt csökkent $\cdot\text{ClO}_2$ hozamért. A Cl_2O_2 egy reaktív köztitermék, mely három úton képződhet és két reakcióban alakulhat tovább. A számítások során a továbbalakulás két útjának sebességi állandói nem, csak azok aránya határozható meg. Ezért a k_{r4} értékét rögzítettem $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -re. Az ellenőrzés azt mutatta, hogy ennek értékét tetszőleges $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nél nagyobb értékre állítva ugyanaz a k_{r3}/k_{r4} arány adódott, függetlenül a rögzített paraméter pontos számértékétől. A Cl_2 szintén reaktív köztitermék, mely a H-E2 és H-R2 folyamatokban vesz részt. Emiatt szerepel a k_{r2}/k_{f6} arány a táblázatban. A 4.13. ábrán a reakció végső szakaszában megfigyelhető kis mértékű $\cdot\text{ClO}_2$ fogyásért a k_{r7} lépés a felelős. E lépés hiányában a 4.13. ábra illesztett görbéin tapasztalható enyhe csökkenés helyett telítési görbe jellegű lefutást látnánk. A modell legérdekesebb lépései a klorid-katalizált lépések k'_{r1} és k_{r6} . Mindkettő akkor jelenik meg, ha a HOCl az egyik reaktáns. A klorid-katalízis értelmezését Eigen és Kustin kézenfekvő javaslatára alapozom, mely szerint a klór hidrolízise ténylegesen kétlépéses folyamat



Könnyen belátható, ha $k_{f6} = k_{r8} = 11 \text{ s}^{-1}$, $k_{b6} = k_{-r9} = 1,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k_{-r8} =$

$k_{r9} > 10^5$, akkor az eredmény egyenértékű a H-E2 folyamattal mind egyensúlyi, mind kinetikai szempontból, viszont megjelenik egy köztitermék a rendszerben igen alacsony koncentrációban. Feltéve, hogy ez a reaktív köztitermék a Cl_2OH^- , a harmadrendű $v'_1 = k'_1[\text{HClO}_2][\text{HOCl}][\text{Cl}^-]$ sebességi egyenlet helyettesíthető a $v'_1 = k'_1 K_{\text{eq}}^{\text{R9}}[\text{HClO}_2][\text{Cl}_2\text{OH}^-]$ egyenlettel. A fentiek alapján hasonló transzformációnak vetettem alá k_{r6} -ot is. Mindez meggyőző feltételezésnek mondható a klorid-katalízis megjelenésének magyarázatára itt, és a klór oxoanionjainak más redoxi reakcióiban. Mivel a klorid termékként is szerepel legalább egy reakcióban, így valójában autokatalizátor. A nemkatalizált és az autokatalizált út közötti különbség nem nagy, így a termékképződés jellegzetes autokatalitikus jellege nem észlelhető a kísérleti görbéken. Numerikus számolások azonban azt mutatták, hogy magasabb kezdeti klorid koncentrációk ($> 0,1 \text{ M}$) esetén a stopped-flow időskálán megjelenhet.

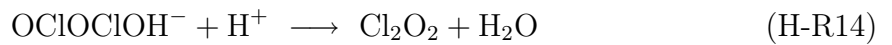
A 4.4. táblázatban összehasonlításként négy irodalmi adat is található. Figyelembe véve, hogy alapvetően eltérő kísérleti körülmények között mérték őket, az egyezés kielégítőnek mondható. A fentieken kívül több termodinamikailag és sztöchiometriailag elfogadható kinetikai lépést is teszteltem. Ezek közül egy sem csökkentette több, mint 5 %-kal, de hét csökkentette 1–5 % közötti mértékben az átlagos eltérést. Amikor mind a hetet a modellhez adtam, az illeszkedés 2,98 %-ra javult, és az alábbi három folyamat sebességi állandóját tudta a rendszer elfogadható hibával illeszteni.



Mindazonáltal lényeges megjegyezni, hogy ezen lépések mindegyikében reaktív köztitermékek vesznek részt. Tehát a számított adatok valójában $k_{r10}/k_{r4} = 1,5 \times 10^5$; $k_{r12}/k_{r4} = 1,2$ és $k_{r11}/k_{r4} = 13$. Mivel a további 3 lépés együttes bevétele a modellbe az átlagos eltérést mindössze 13 %-kal csökkentette (3,43 %-ról 2,98 %-ra), és a javasolt mechanizmus bármelyik lépésének elhagyása legalább 22 %-kal növelte (H-R7, 4.4. táblázat (3,43 %-ról 4,2 %-ra)), ezért a fenti lépések nem képezik részét a javasolt mechanizmusnak. Sokkal inkább tapogatózó lépéseknek tekinthetők, melyek hatását nem lehet elhanyagolni, viszont döntő szerephez csak alapvetően eltérő kísérleti körülmények között juthatnak. Azt is meg kell jegyezni, hogy a H-R12 reakció felelős a több mint 100 %-os $\cdot\text{ClO}_2$ hozamért. Az általunk alkalmazott körülmények között nem fedezhető fel ez a jelenség, ámbar a lépés bevétele a modellbe 3,43 %-ról 3,30 %-ra csökkentette az átlagos eltérést. Végül az is figyelmet érdemel, hogy a modellbe nem illeszthető be sem a spontán sem a hidroxid közreműködéssel lejátszódó Cl_2O_2 hidrolízis.

Az itt bemutatott modellben nem szerepel általános savkatalizált út. Mivel az acetát koncentráció (0,5 M), és ezáltal a $[H^+]/[HAc]$ koncentráció arány minden kísérletben állandó volt, ezért az adatok nem szolgáltatnak információt ahhoz, hogy az általános és a specifikus savkatalízis megkülönböztethető legyen. A feladat azonban még adott, hogy felderítsük az általános és specifikus savkatalízis szerepét ebben a rendszerben olyan széles koncentrációtartományt vizsgálva, melyben a korábbi és jelen vizsgálatok is történtek.

Ebben a modellben feltételeztem, hogy minden folyamatban, ahol Cl_2O_2 képződik a reagáló részecskék egyike a $HClO_2$. Ez a feltételezés összhangban áll azzal az általános meggyőződéssel, hogy a protonált halogéntartalmú oxianionok sokkal reaktívabbak, mint az anionok maguk, a protonálódás miatt bekövetkező egyik oxigén-halogén kötés rendjének csökkenése miatt. Ez az elv képezte az alapját 24 új frontreakció tervezésének [71]. Ahogy az irodalmi áttekintésben is említettem Jia és munkatársai [49] a ClO_2^- -ot tekintették reaktív részecskének a sebességmeghatározó lépésben (2.21 egyenlet). Meg kell jegyezni, hogy az általam megadott mechanizmus nem zárja ki ezt a lehetőséget. Ha azt feltételezzük, hogy a tranziens $OCIOClOH^-$ közvetlenül savval reagál klorid katalizált úton,



$$v_{14} = k_{r14}[OCIOClOH^-][H^+] + k'_{r14}[OCIOClOH^-][H^+][Cl^-]$$

akkor H-R1 lépés a következő kinetikailag ekvivalens lépésekké alakítható:

$$v_1 = v_{14} = \frac{K_{eq}^{R13} k_{r14}}{K_d^{HClO_2}} [HOCl]HClO_2 + \frac{K_{eq}^{R13} \cdot k'_{r14}}{K_d^{HClO_2}} [HOCl]HClO_2 [Cl^-] \quad (\text{H-R15})$$

azaz

$$k_{r1} = \frac{K_{eq}^{R13} \cdot k_{r14}}{K_d^{HClO_2}}; \quad k'_{r1} = \frac{K_{eq}^{R13} \cdot k'_{r14}}{K_d^{HClO_2}}.$$

Ez azt jelenti, hogy – számítások alapján – nem adható egyértelmű válasz arra a kérdésre, hogy a $HClO_2$ vagy a ClO_2^- a reaktív részecske a döntő kezdeti lépések esetén. Ha figyelembe veszem a Cl_2OH^- -on keresztül zajló klorid katalízis kézenfekvő értelmezését, illetve a protonált halogéntartalmú oxianionok jól ismert megnövekedett reaktivitását arra a következtetésre jutok, hogy $HClO_2$ reagál az első sebességmeghatározó lépésekben. A még fennálló kérdések megválaszolására azonban további munkára van szükség.

4.4. Szimulációs kísérletek

Ebben az alfejezetben az egyszerűsített kémiai modellek alapján szimulált kísérleti adatok értékelését mutatom be, melyet kétféle technikával végeztem. Ennek megfelelően először minden rendszernél az egyedi görbeillesztés alkalmazásával kapott eredményeket mutatom be. Ezután összevetem az eredményt azzal, amikor a korábban javasolt mechanizmus alapján együttes görbeillesztés alkalmazásával számítottam a görbéket.

4.4.1. A rendszer

Egyedi görbeillesztés:

A 4.17. ábrán látható a **B** reaktáns koncentrációjának csökkenése az idő függvényében a feleslegben lévő **A** reaktáns különböző koncentrációinál. A kinetikai görbékre egyedileg exponenciális görbéket illesztve az illeszkedés tökéletes. Az illesztett kitevők így a k_{app} pszeudo-elsőrendű állandókat adják. Az így kapott sebességi együtthatók logaritmusát ábrázoltam $\lg([A]_0)$ függvényében (lásd 4.18. ábra). A kapott pontokra illesztett egyenes meredeksége $1,88 \pm 0,04$, ami tisztán mutatja, hogy az **A** reaktáns részrendje 2. Az előbbi két ábra alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a reakció egy gyors előgyensúlyon keresztül játszódik le. Ebben **A** és **B** képez egyensúlyi reakcióban – mely balra tolódott – egy **AB** köztiterméket, amely tovább reagál **A**-val és **C** termék képződik, azaz:



Ezekből a kísérletekből csak a $k_2K_1 = (4,2 \pm 0,4) \times 10^{-2} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ szorzat határozható meg a 4.18. ábrán látható log-log ábrázolású pontokra illesztett egyenes tengelymetszetéből.

Együttes görbeillesztés

Az egyszerűsített értékelés során kapott adatra tekintve könnyen észrevehető, hogy k_2K_1 illesztett értéke $4,2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ kissé alacsonyabb, mint a $\frac{k_{A2}k_{A1}}{k_{-A1}} = 0,05 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ érték, mely a „kísérleti adatok” generálásához használt modelltől számítható. Annak ellenére, hogy a különbség nem meglehetősen nagy (mindössze 16%), azért elgondolkodtató, hogy olyan tökéletes illeszkedés, mely az egyedi görbeillesztés során tapasztalható, miért nem adja vissza a valós értéket „kísérleti hibán” belül? Viszont ha megpróbáltam az egyszerűsített eljárás segítségével meghatározott modellt együttes görbeillesztéssel a kísérleti adatokra illeszteni, akkor az elérhető legjobb illeszkedés a 4.19. ábrán látható. A jól látható szisztematikus eltérés világosan jelzi, hogy a modell nem működik kielégítően. További folyamat(ok) feltételezésére van szükség! Vegyük azonban észre, hogy valós kísérleti adatok értékelése során nem áll rendelkezésünkre „lezárt borítékban” a tényleges modell, hogy az illesztés végén ellenőrizhessük, sikerült-e a helyes eredményhez eljutni.

4.4.2. B rendszer

Egyedi görbeillesztés:

A 4.20. ábrán a fémion koncentrációjának időbeli változását ábrázoltam. A kísérleti rész adataiból látszik, hogy még negyvenszeres ligandumfelesleg sem vezet teljes komplexálódáshoz. Emiatt a kinetikai görbéket a következő egyensúlyi folyamatok figyelembevételével értékeltem:



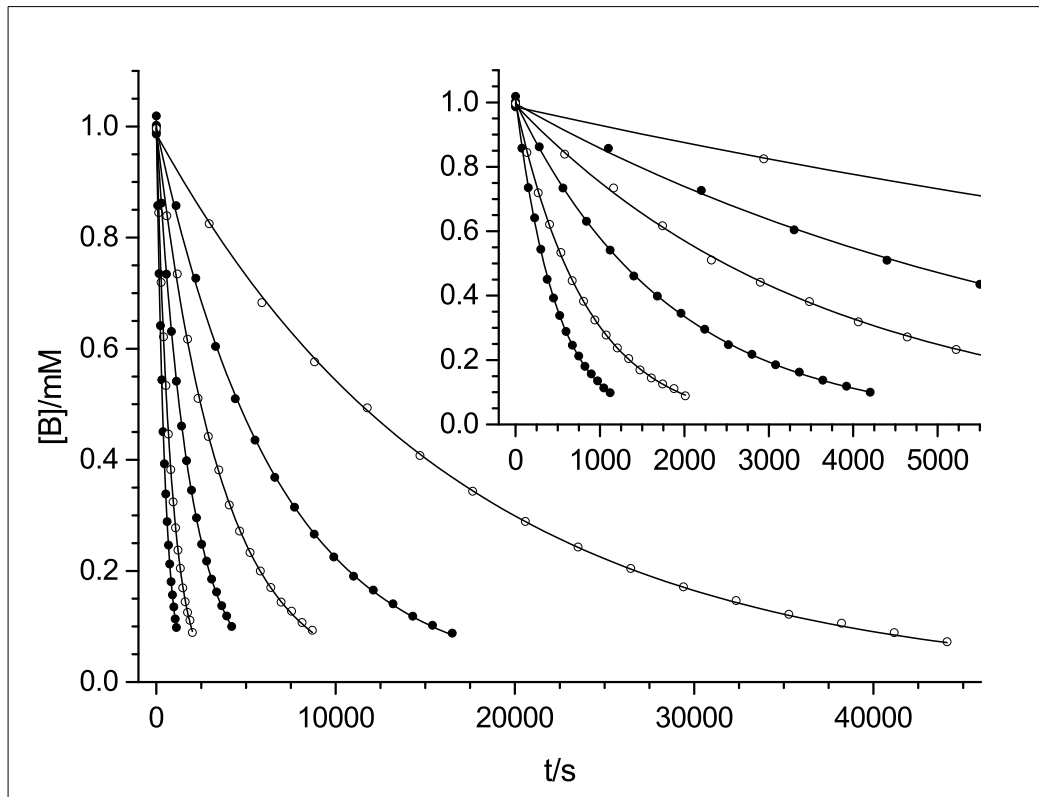
Ez az egyszerű modell akár analitikailag is megoldható, melynek eredménye az alábbi egyenlet:

$$[M]_t = \frac{T_M k_3 [L]}{k_3 [L] + k_{-3}} e^{-(k_3 [L] + k_{-3})t} + \frac{T_M k_{-3}}{k_3 [L] + k_{-3}}, \quad (\text{AS-4})$$

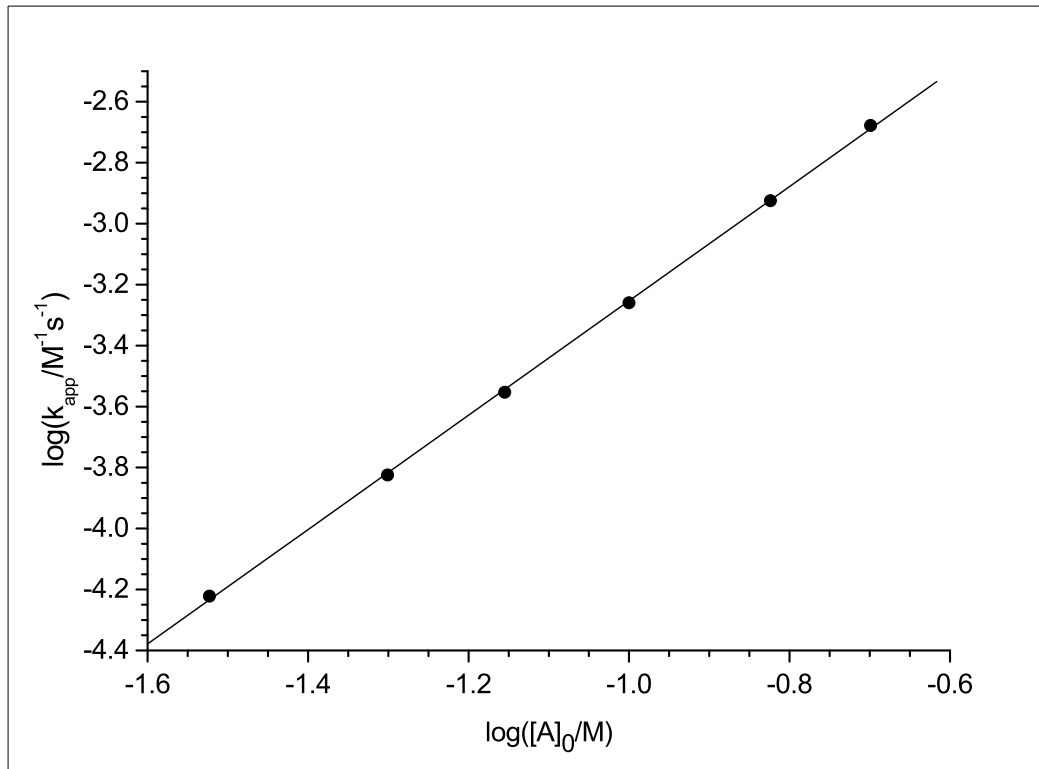
azaz,

$$[M]_t = a + b e^{-k_{app}t}, \quad (\text{AS-5})$$

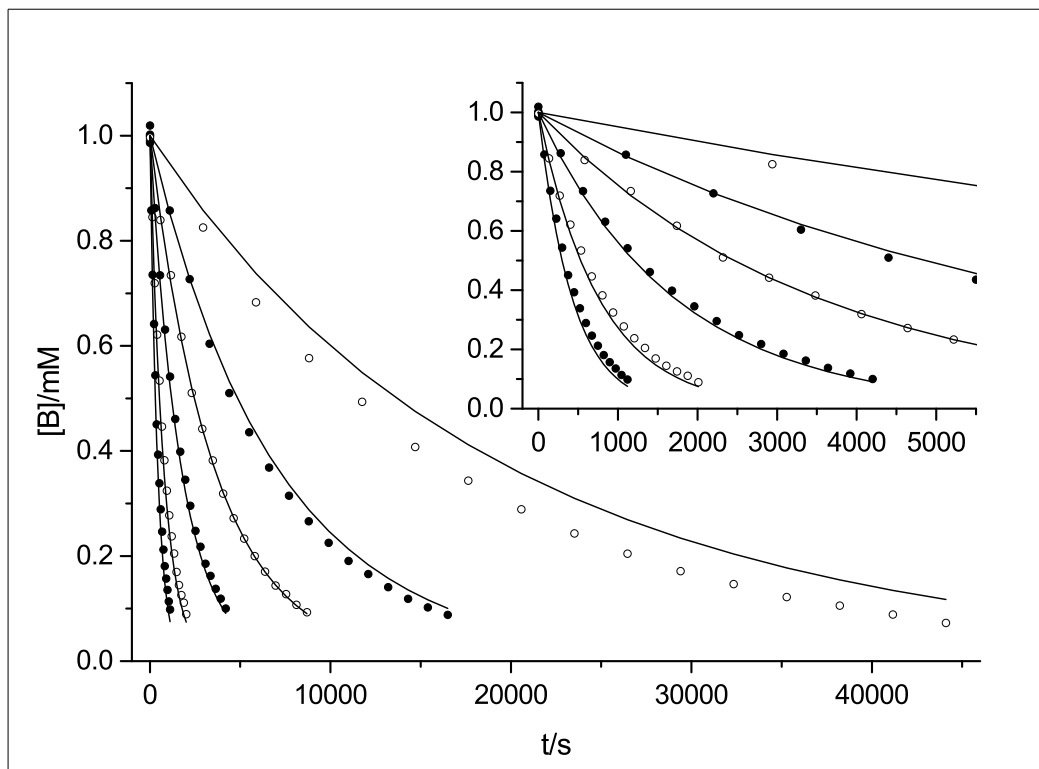
ahol $T_M = [M]_t + [ML]_t = 3 \times 10^{-4}$ M és $k_{app} = k_3 [L] + k_{-3}$. A 4.20. ábrán látható folytonos vonalak a legjobb illesztés eredményét mutatják, ha egyedi görbeillesztést alkalmaztam az AS-5 egyenlet alapján. Az így kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat (k_{app})



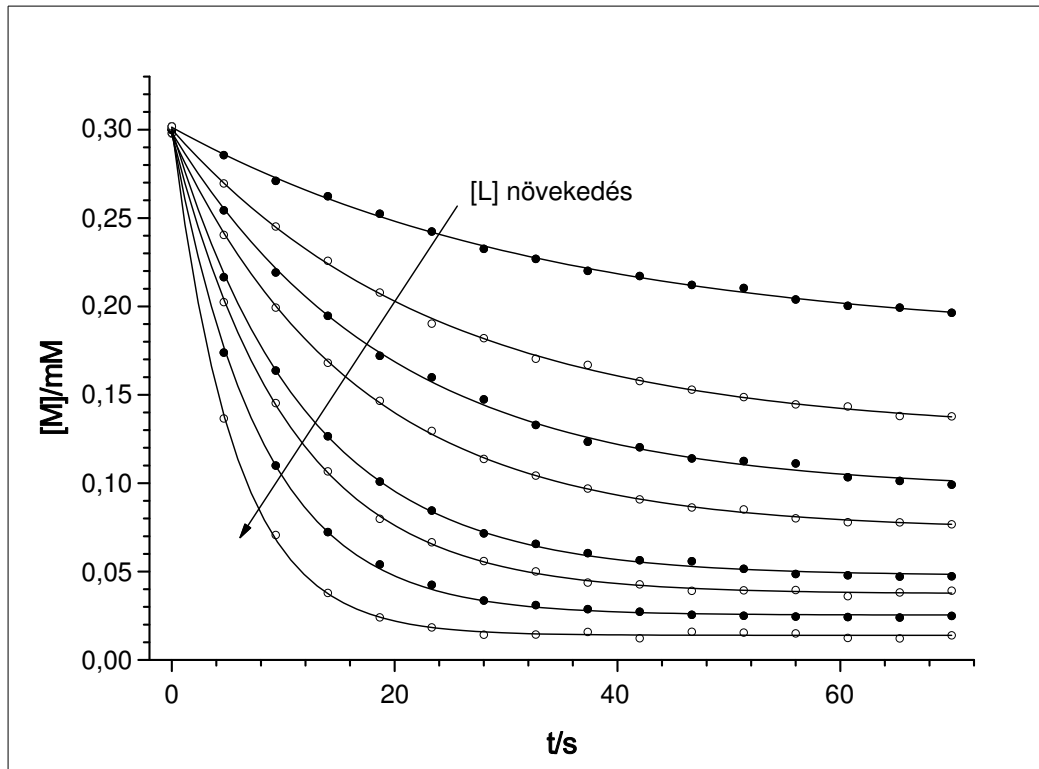
4.17. ábra. „Mért” (szimbólumok) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék $[B]_0 = 0,001$ M koncentrációnál egyedi görbeillesztés esetén. $[A]_0/M = 0,03(\bullet), 0,05(\circ), 0,07(\bullet), 0,1(\circ), 0,14(\bullet), 0,2(\circ)$. A nagyítás a görbék kezdeti szakaszát mutatja.



4.18. ábra. A látszólagos sebességi állandók logaritmusai a $\log A_0$ függvényében. A meredekség és a tengelymetszet rendre $1,88 \pm 0,04$ és $-1,38 \pm 0,03$ -nek adódott.



4.19. ábra. „Mért” (szimbólumok) és számított (folytonos vonalak) kinetikai görbék $B_0 = 0,001$ M koncentrációnál, együttes görbeillesztés esetén. $[A]_0/M = 0,03(\bullet)$, $0,05(\circ)$, $0,07(\bullet)$, $0,1(\circ)$, $0,14(\bullet)$, $0,2(\circ)$. A nagyításban a görbék kezdeti szakaszai láthatók.

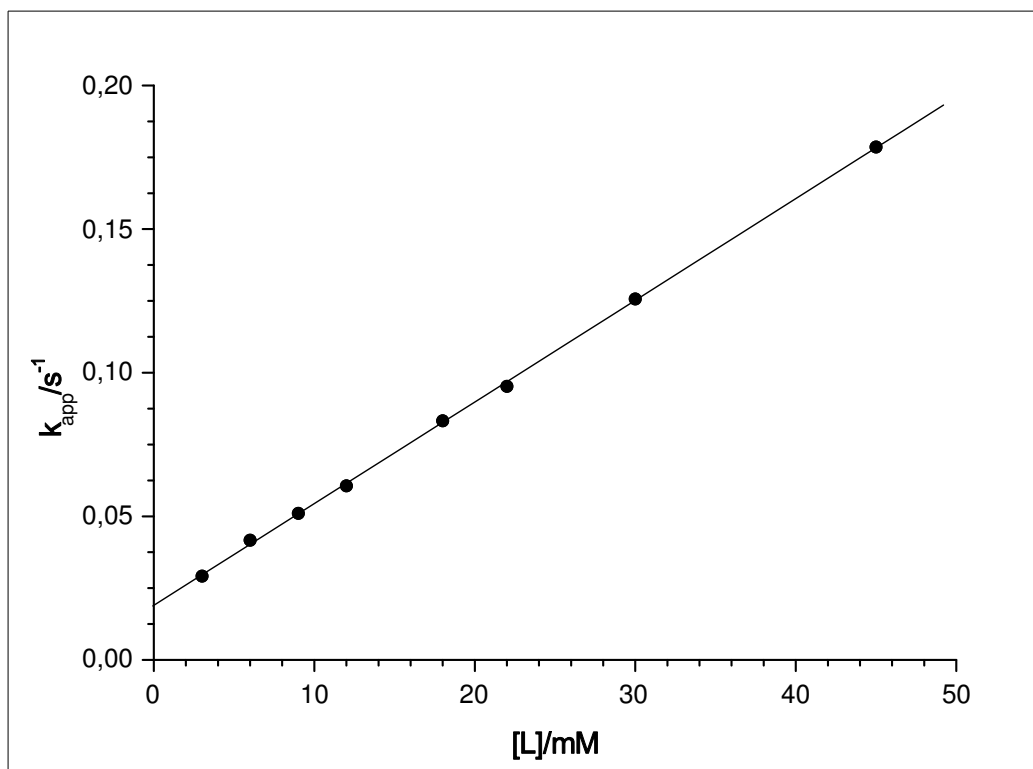


4.20. ábra. „Mért” (szimbólum) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék egyedi görbeillesztés esetén $M_0=0,3$ M koncentrációnál (B rendszer) $[L]_0/\text{mM}= 3,0(\bullet), 6,0(\circ), 9,0(\bullet), 12,0(\circ), 18,0(\bullet), 22,0(\circ), 30,0(\bullet), 45,0(\circ)$.

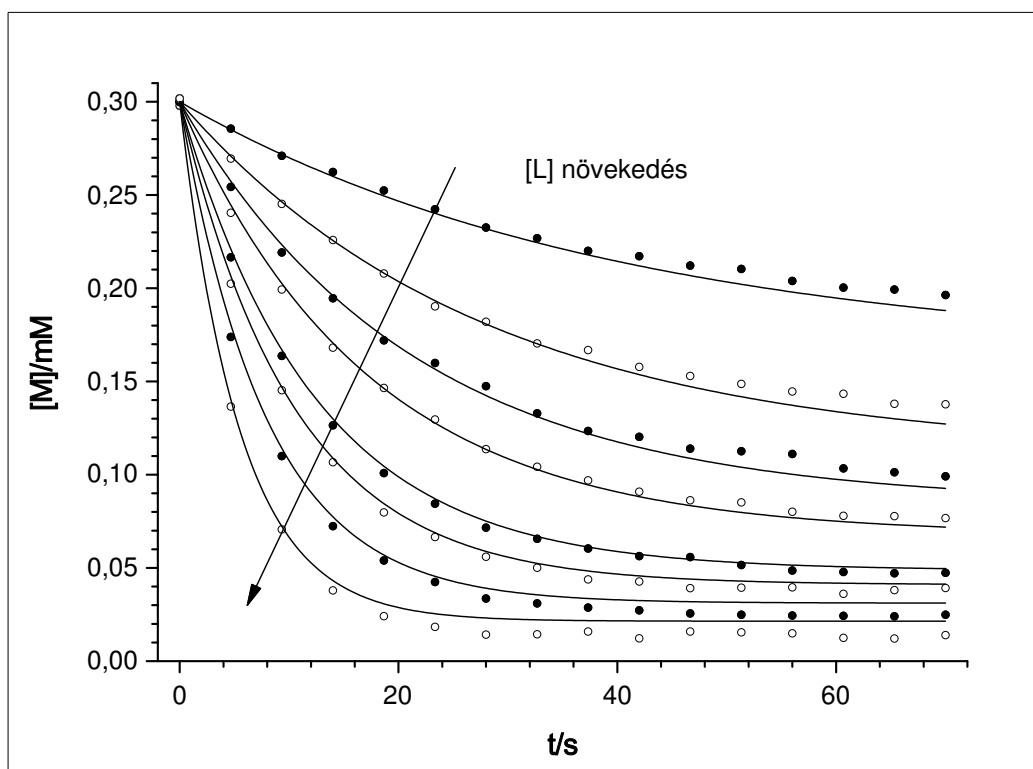
ábrázoltam a ligandum koncentráció függvényében (mely a kísérletek során feleslegben volt). Ez látható a 4.21. ábrán. Az egyenes illeszkedése tökéletesnek tűnik. A tengelymetszet $0,019\pm 0,002$ a meredekség pedig $3,54\pm 0,07$, melyekből akár az ML komplex képződésének egyensúlyi állandója is meghatározható $K_{ML}=k_3/k_{-3}=186\pm 20$.

Együttes görbeillesztés:

A tényleges modell ismeretében könnyen felismerhetjük, hogy az egyszerűsített értékelő eljárás elrejtette a második komplexképződési lépcsőt azzal, hogy az egyedi exponenciális görbék és a látszólagos pszeudo-elsőrendű állandókra illesztett egyenes illeszkedése látszólag tökéletes. Ha összevetjük az ML komplex számított stabilitási állandóját $K_3=186\text{ M}^{-1}$ a kiindulási adatokból számítható értékkel $K_{B1}=k_{B1}/k_{-B1}=200\text{ M}^{-1}$ nem tapasztalunk rossz egyezést, azonban az együttes görbeillesztés felfedi (lásd 4.22. ábra), hogy a tényleges kinetikai modellnek további folyamatokat kell tartalmazni, hiszen szisztematikus eltérés figyelhető meg az ábrán különösen a görbék végei felé. Ha összehasonlítjuk az egyedi és az együttes görbeillesztés eredményét (lásd 4.20. és 4.22. ábrák), akkor a következtetés még meglepőbb. A különbség a következőből fakad: a kísérleti résznek megfelelően 4 paraméter elegendő lenne a görbék leírásához; az egyedi görbeillesztés során azonban görbénként 3 paramétert illesztettem a legjobb eredmény eléréséhez (a , b és k_{app}), azaz a sebességi állandón kívül a és b értékét is változtattam. Összességében a 8 kinetikai görbét 24 paraméterrel jellemeztem, de a végkövetkeztetés levonásához csak



4.21. ábra. A látszólagos sebességi állandó ligandum-koncentráció függése. A meredekség és a tengelymetszet értéke az illesztés alapján rendre $3,54 \pm 0,07$ és $0,019 \pm 0,002$.



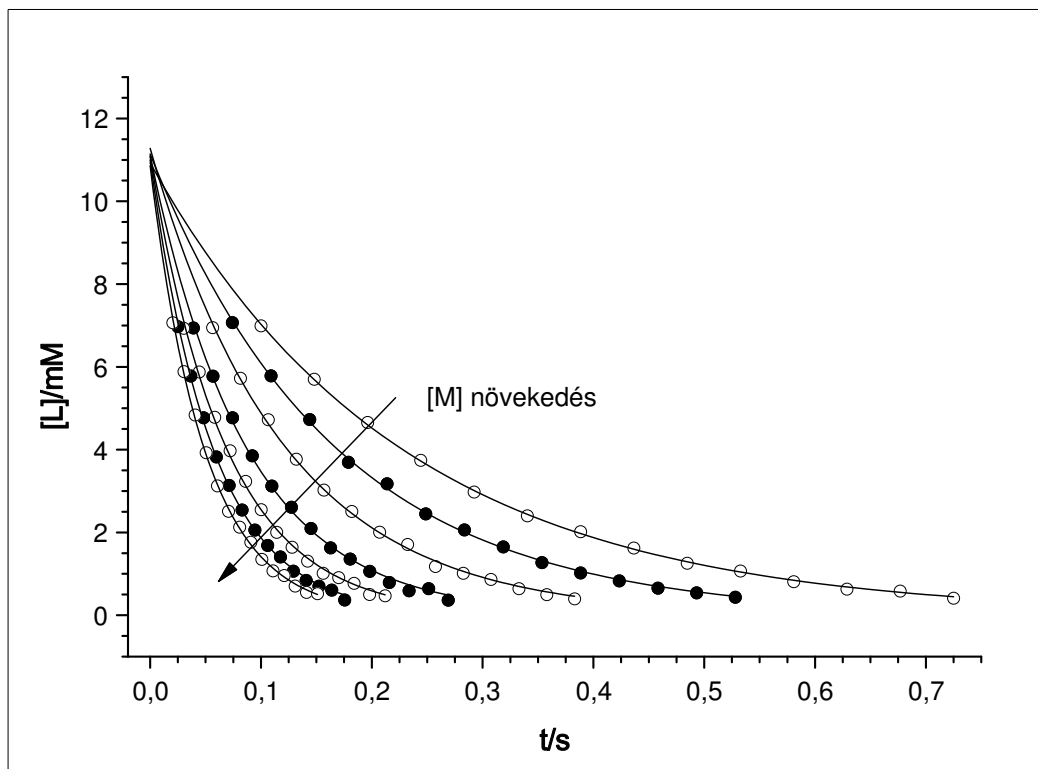
4.22. ábra. „Mért” (szimbólum) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék együttes görbeillesztés esetén $M_0=0,3$ M koncentrációnál (B rendszer) $[L]_0/mM = 3,0(\bullet)$, $6,0(\circ)$, $9,0(\bullet)$, $12,0(\circ)$, $18,0(\bullet)$, $22,0(\circ)$, $30,0(\bullet)$, $45,0(\circ)$.

8-at használtam fel. Emiatt az ML_2 képződését még csak „fel sem fedeztem”, annak ellenére, hogy a legnagyobb ligandum koncentrációjánál ez a domináns részecske. Együttes görbeillesztés használatával (4.22. ábra) csak k_3 és k_{-3} értékét számítjuk, tehát nem áll rendelkezésre több paraméter, hogy elrejtse a modellhibát. Ez az eredmény ugyancsak megerősíti azt a tényt, hogy az egyszerűsített értékelő eljárás alkalmazása nem megfelelő végeredményre vezethet. Emellett azt is érzékelteti ez az eset, hogy kinetikai mérések előtt részletes sztöchiometriai tanulmányozásnak kell alávetni a kérdéses rendszereket, hogy azok pontos egyensúlyi összetételét meghatározzuk. Ez a rendszer a jelen értekezés 3.1 és 4.2 alfejezetében általam tanulmányozott és bemutatott vas(III) – szulfát rendszer egyszerűsített modellje [72].

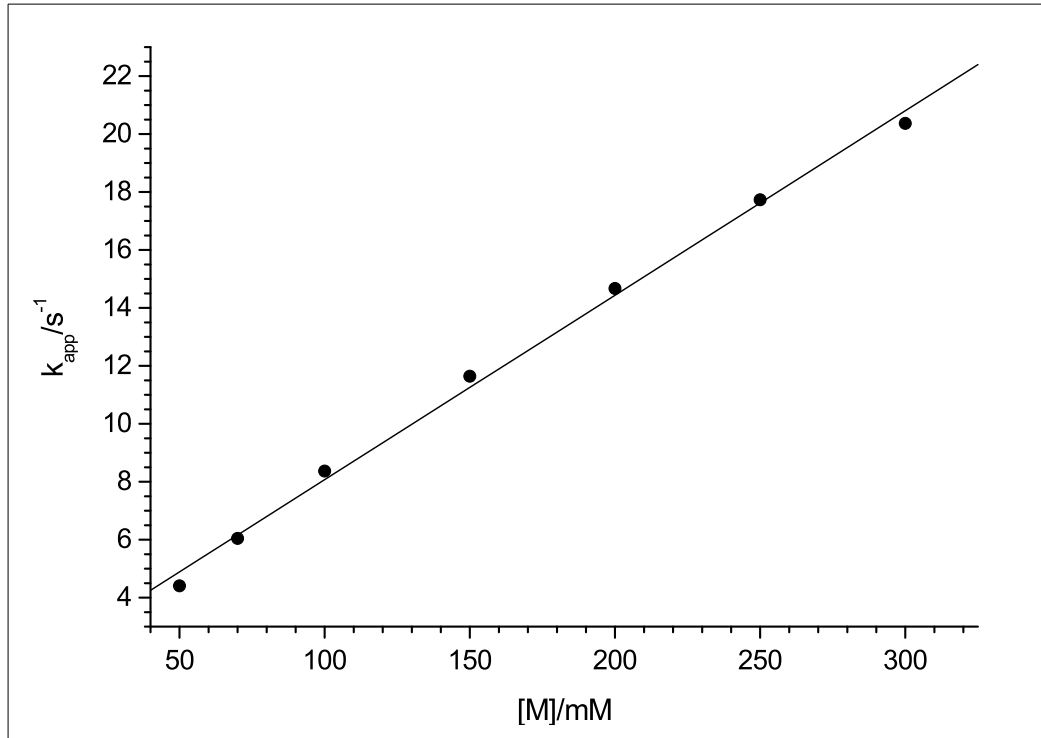
4.4.3. C rendszer

Egyedi görbeillesztés

A 4.23. ábra a ligandum koncentráció csökkenését mutatja be fémion feleslegben, különböző fémion koncentrációknál. A számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat a fémion koncentráció függvényében ábrázolva elfogadható egyenest kapunk (4.24. ábra) Ez jelzi, hogy a komplexképződés teljes – és a fémion felesleg miatt – csak ML komplex képződik, azaz a megfelelő modell:



4.23. ábra. „Mért” és számított kinetikai görbék $L_0 = 10.0$ mM koncentrációjánál egyedi görbeillesztés alkalmazásával. C rendszer. $[L]_0/\text{mM} = 3,0(\bullet), 6,0(\circ), 9,0(\bullet), 12,0(\circ), 18,0(\bullet), 22,0(\circ), 30,0(\bullet), 45,0(\circ)$.



4.24. ábra. A látszólagos sebességi állandó függése a fémion koncentrációtól. Az illesztett egyenes meredeksége $64,5 \pm 6,3$.



melyben $k_6 = 64.5 \pm 6.3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, amit a 4.24. ábrán látható egyenes meredekségéből számítottam.

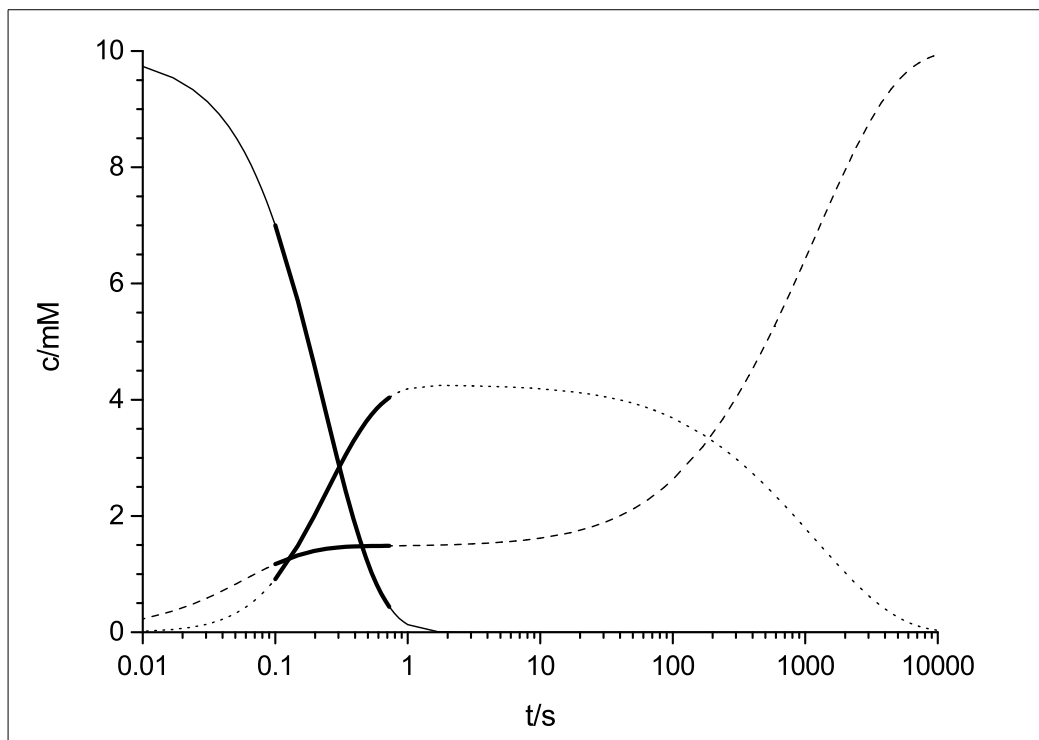
Együttes görbeillesztés

Összehasonlítva az egyedi görbeillesztés során meghatározott modellt a kiindulási modellel meglepő különbséget tapasztaltam. A valóságban kétlépcsős komplexképződési folyamat (3.8 – 3.9 egyenletek) helyett hibásan egyetlen reakciót azonosítottam. A 4.25. ábra megadja az egyszerű magyarázatot, hogyan értelmezhetjük ezt az eltérést. Ennek a kinetikai modellnek az a meglepő tulajdonsága, hogy – a fémion felesleg ellenére – az \mathbf{ML}_2 a domináns komplex, amely a stopped-flow időskálán gyakorlatilag állandó koncentrációjú \mathbf{ML} -ből képződik. Az \mathbf{ML} nagyobb része azonban az \mathbf{ML}_2 lassú disszociációjából képződik, tehát nem közvetlen asszociációs folyamatban. Ahogy a koncentráció idő görbék sugallják, valójában a

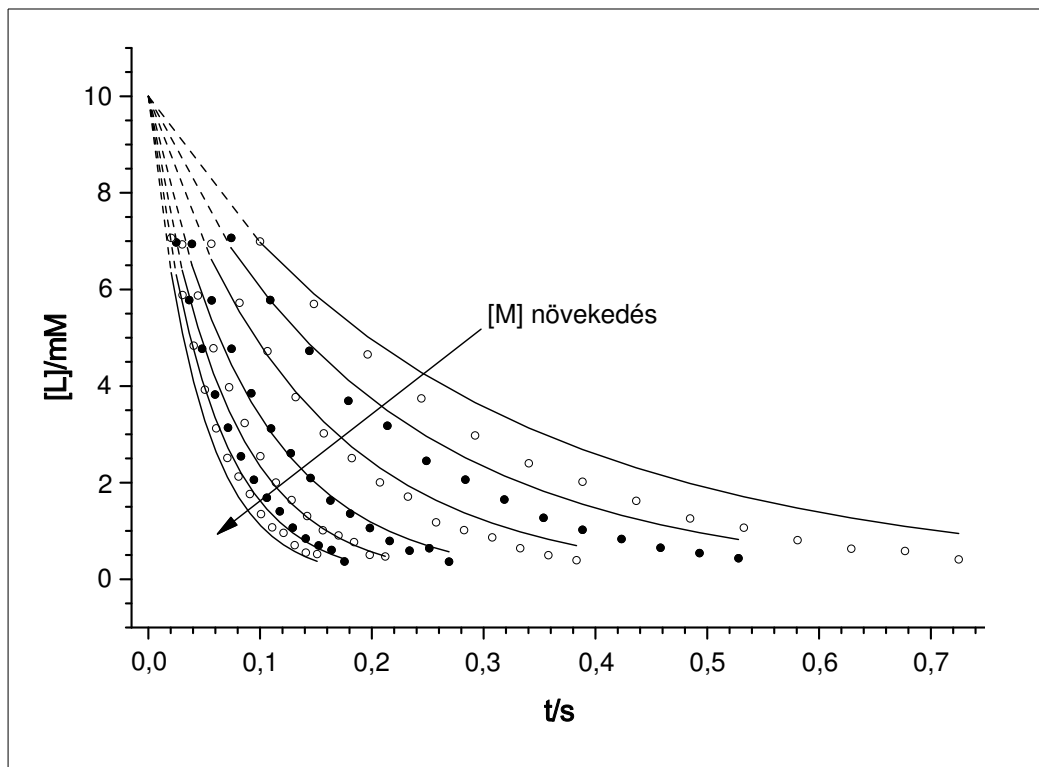


folyamat zajlik le, ebből következően

$$\frac{d[L]}{dt} = -k_8[ML][L], \quad k' = k_8[ML]. \quad (\text{AS-8})$$



4.25. ábra. A kinetikai modell alapján számított koncentráció-Idő görbék. L , ML és ML_2 koncentrációit az idő függvényében folytonos, szaggatott és pontozott vonallal ábrázoltam. $[M]_0=50,0$ mM, $[L]_0=10,0$ mM.



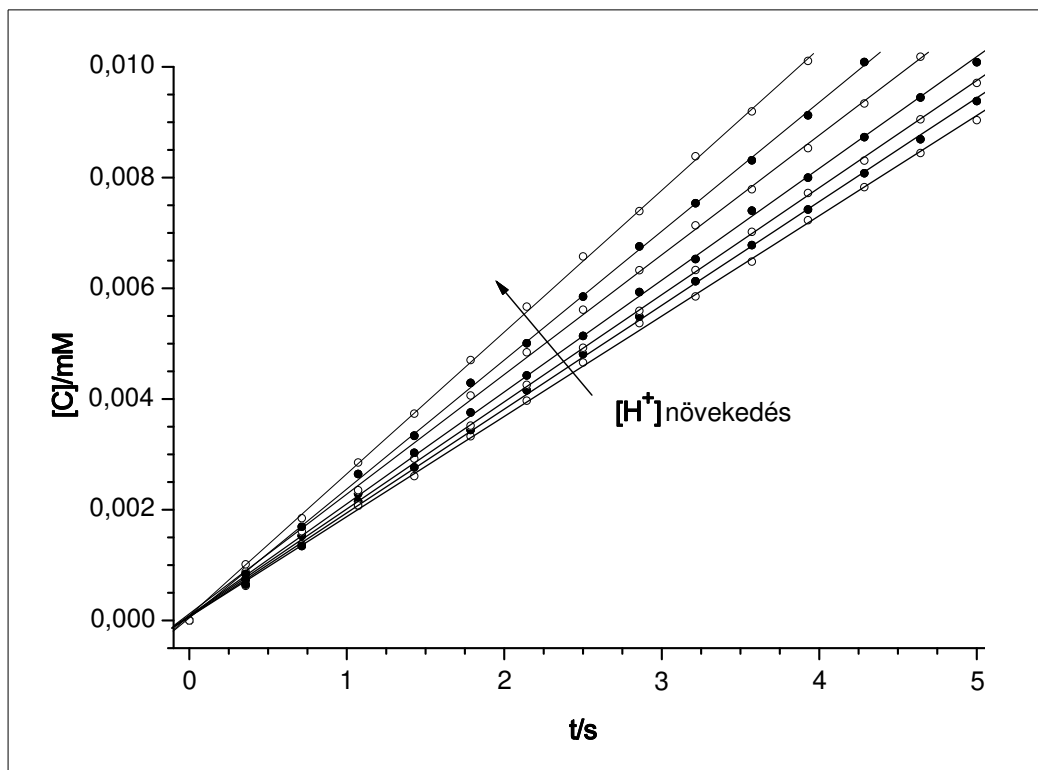
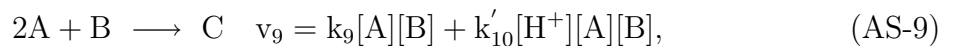
4.26. ábra. „Mért” és számított kinetikai görbék $L_0=10,0$ mM koncentrációnál együttes görbeillesztés alkalmazásával. $[M]_0/\text{mM}=50,0(\circ)$, $70,0(\bullet)$, $100,0(\circ)$, $150,0(\bullet)$, $200,0(\circ)$, $250,0(\bullet)$, $300,0(\circ)$.

Ez tisztán azt jelenti, hogy az $[ML]$ állandó volta olyan feltételeket teremt a reagáló rendszerben, hogy a szabad ligandum koncentrációjának csökkenése elsőrendű folyamat szerint megy végbe. Ezt a lefutást könnyű félreértelmezni a AS-6 egyenletnek megfelelően, hiszen fémion feleslegben végeztük a „mérést”. Ha azonban kísérletet tettem a „kísérleti adatok” együttes illesztésére a AS-6 egyenletnek megfelelő modellel (melynek eredményét a 4.26. ábra illusztrálja), a mért és számított adatok közötti szisztematikus eltérés minden kétséget kizáróan jelzi, hogy a modell, amit az egyedi görbeillesztés során kaptam, komoly hiányosságokkal küzd.

4.4.4. D rendszer

Egyedi görbeillesztés

A 4.27. ábrán a látszólagos másodrendű sebességi állandók – melyeket a kezdeti sebéségből és az **A** és **B** reaktánsok kezdeti koncentrációiból számítottam – függését ábrázoltam a $[H^+]$ függvényében. A pontokra tökéletes egyenes illeszthető nem nulla tengelymetszettel, mely világosan jelzi, hogy a sebességmeghatározó lépésnek van $[H^+]$ -tól függő és $[H^+]$ független tagja is azaz:



4.27. ábra. „Mért” és számított kinetikai görbék $A_0=1,5$ mM és $B_0=0,1$ mM koncentrációknál egyedi görbeillesztés alkalmazásával. $[H^+]/\text{mM} = 0,03(\circ), 0,05(\bullet), 0,07(\circ), 0,1(\bullet), 0,15(\circ), 0,2(\bullet), 0,3(\circ)$.

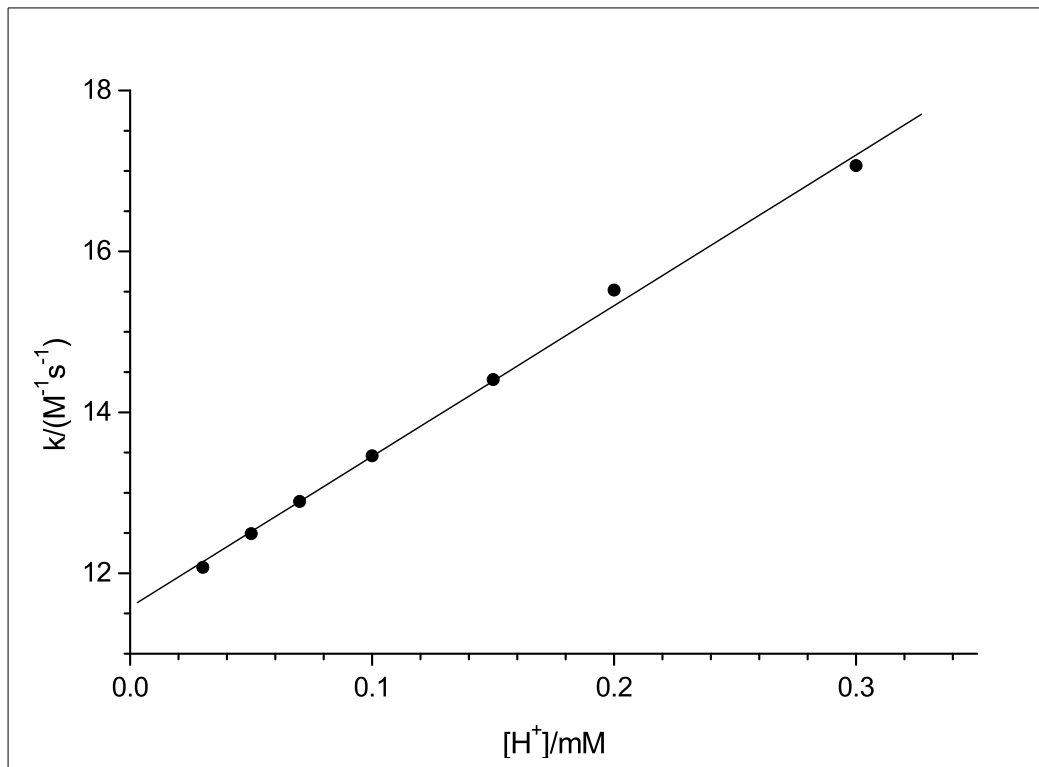
ahol $k_9 = 11,6 \pm 0,2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k'_9 = (1,87 \pm 0,11) \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Együttes görbeillesztés

A kezdeti sebességek módszerével végzett értékelés eredményével ellentétben – mely arra utalt, hogy a sebességi egyenletnek pH-függő és pH-független tagja is van (lásd AS-9 egyenlet) – a „kísérleti adatokat” olyan modell segítségével hoztam létre, melyben a kezdeti sebességet meghatározó lépés pH független, azonban a reakció sztöchiometriája erősen függ a pH-tól. Emiatt a **C** termék képződése is erősen pH függő (lásd 4.28. ábra). Ezt a tapasztalatot félreértelmezhetjük azáltal, hogy a kezdeti sebességmeghatározó lépésnek tulajdonítunk pH-függést akkor, ha kizárólag a kezdeti sebességeket használjuk a modell kialakításához. Ha azonban együttes görbeillesztést alkalmazunk és a kísérleti adatokat egyetlen sztöchiometriával próbáljuk leírni pH-függő és pH-független lépések segítségével, akkor végső soron azt tapasztaljuk, hogy a rendszer tartja a megadott fix sztöchiometriát. Ez az eset előfordult a perjodát – jodid reakció kinetikájának vizsgálata során, ahol Indellit és munkatársait félrevezette a jelenség [73, 74], habár más kutatók korábban rámutattak már, hogy a reakció sebességmeghatározó lépése pH-független [75, 76].

4.4.5. A négy modell vizsgálatával kapcsolatos általános megjegyzések

Fontosnak tartom kiemelni, hogy a fent említett kelepcek elkerülhetőek lettek volna, ha lehetőség van a termékek koncentrációjának időbeni követésére, vagy legalább a végső re-



4.28. ábra. A másodrendű látszólagos sebességi állandó H^+ koncentrációfüggése. Az illesztett egyenes meredeksége és tengelymetszete rendre $11,6 \pm 0,2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $(1,87 \pm 0,11) \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

akcióelegybene meghatározására. Az A és D rendszerek esetén a végső sztöchiometria függ az elágazás arányától, ami azt jelenti, hogy a kinetikai görbék csakis akkor értékelhetők egyszerűsített eljárással, ha extrém koncentrációarányokat állítunk be a reakcióelegyekben mindkét reaktáns feleslege esetén. Az *együttes görbeillesztés legfőbb előnyének* azt tartom, hogy nem igényli extrém koncentrációk alkalmazását mindkét reakcióút meghatározásához. Még ha az egyik út mindössze 20–30%-ban járul is hozzá a görbék egy részéhez (lásd: A rendszer legalacsonyabb **A** koncentráció) az együttes görbeillesztés azonnal fényt derít az elágazó kinetika jelenlétére. A B rendszer esetén a kinetikai méréseket aprólékos egyensúlyi tanulmányozásnak kell megelőznie, hogy a képződött komplexeket azonosítsuk. Ha ML és ML_2 képződési állandói ismertek, akkor a téves következtetés, hogy kizárólag ML képződik elkerülhető. A C rendszer esetén azonban a megelőző egyensúlyi vizsgálat csak az ML kizárólagos képződését tárná fel fémion feleslegében, emiatt a kelepce elkerülhetetlen, hacsak nem együttes görbeillesztést alkalmazunk.

Összefoglalás

Doktori ösztöndíjas munkám során több reakció valós vagy szimulált kísérleti adatait értékeltem, mind hagyományos egyedi görbeillesztést, mind az összes adat együttes illesztését végrehajtva.

A vas(III) – szulfát rendszerben meghatároztam a vizsgált körülmények között jelenlévő részecskék összetételét, és kiszámítottam azok stabilitási állandóit. Az így kapott adatokból kiindulva kiviteleztem és értékeltem egy kinetikai mérésorozatot, melynek eredményeként megadtam a rendszer kinetikájának lehetséges mechanizmusát. A javasolt mechanizmus különlegessége, hogy a korábbi feltételezésekkel ellentétben a kinetikai folyamatok nem a lépcsőzetes komplexképződést követik, hanem a monoszulfáto komplex jelentős mértékben a biszulfáto komplex vas(III)–ionnal történő reakciójából képződik. Az értékelés során összevettem az egyedi görbeillesztéssel és az együttes görbeillesztéssel kapott eredményeket. A tapasztalat azt mutatta, hogy egyedi görbeillesztéssel a disszertációban bemutatott mechanizmus nem lett volna meghatározható.

A kloritron – hipoklórossav rendszerben a már meglévő kinetikai modell újraértékelését végeztem el, kiegészítve kloridion koncentráció függő mérési eredmények értékelésével. Az eredetileg javasolt modellt kiegészítettem két kloridion katalizált lépéssel. Ezekben a kloridkatalízis értelmezését a hipoklórossav–klór egyensúlyban feltételezhetően képződő Cl_2OH^- tranziens részecske segítségével magyaráztam. Az eredeti modellben szereplő spontán Cl_2O_2 hidrolízist egy HOCl katalizált lépéssel helyettesítettem. Így ez a reakció lépett elő a fő klorátermelő folyamattá a rendszerben.

A szimulációs modellek kidolgozásakor arra törekedtem, hogy minél egyszerűbb rendszerek segítségével tudjam bemutatni azokat a főbb tévutakat, amelyekre az egyedi görbeillesztés alkalmazása vezethet. Az értékelés során kimutattam, hogy az egyedi görbeillesztés alkalmazható néhány esetben, de kizárólag gondos előtanulmányok és egyensúlyi vizsgálatok kíséretében. Az is bebizonyosodott, hogy vannak olyan rendszerek, melyek vizsgálata során olyan kikerülhetetlen akadályokat támaszt az egyedi görbeillesztés alkalmazása, melyek a tényleges mechanizmus megtalálását lehetetlenné teszik.

Összefoglalva, az együttes görbeillesztés alkalmazását fontosnak tartom, mivel a napjainkban a vizsgálatok középpontjába kerülő összetett kinetikai rendszerek vizsgálata esetén az egyszerűsített értékelő eljárások alkalmazása elkerülhetetlen csapdákat rejthet.

Summary

During the PhD work, I have evaluated real and/or simulated experimental data of several chemical reactions with both the traditional, individual curve fitting techniques and the contemporary simultaneous fitting procedure.

I have determined the number and the composition of the species present under the experimental conditions studied in the iron(III)–sulphate system, and calculated their formation constant as well. On the basis of the equilibrium data obtained I have carried out and evaluated a set of kinetic measurements and unraveled the most probable mechanism of the system. The special feature of the mechanism is the fact, that – in contrast to previous hypothesis – the kinetic processes do not correspond to the well-known stepwise complex formation, rather a new route is discovered. I have compared the final results obtained with the individual curve evaluation to the results acquired by simultaneous curve fitting. The comparison clearly revealed that the mechanism suggested could not have been determined using the solely exponential curve fitting.

I have reevaluated the chlorite ion – hypochlorous acid system using an extended dataset having chloride ion concentration dependent data included. The originally suggested model has been extended with two chloride catalysed steps in which I explained the catalytic effect through the transient species Cl_2OH^- which may be formed in the hypochlorous-acid–chlorine equilibrium. I have replaced the spontaneous hydrolysis of Cl_2O_2 with a HOCl catalysed step, which became the most significant pathway of chlorate formation in the system.

During the elaboration of the simulated model systems the main goal was to create simple systems on which the pitfalls of evaluating the curves individually can be demonstrated. During the evaluation of the simulated data I have shown that individual curve fitting might be applied but *very* thorough preinvestigation and equilibrium measurements have to be carried out. It has also been proven, that many systems exist in which the utilisation of individual exponential curve fitting raises such hidden pitfalls that cannot be revealed. These pitfalls unintentionally make finding the proper mechanism impossible.

To summarize, in my opinion the usage of simultaneous curve fitting is important, because using simplified evaluation techniques on complicated chemical systems can inherently set up such pitfalls, that cannot be avoided.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőimnek Dr. Peintler Gábornak és Dr. Horváth Attilának kísérleti munkám során nyújtott hasznos tanácsaikért, a disszertáció javítása során tett értékes megjegyzéseikért, segítségükért.

Köszönöm továbbá Dr. Nagypál Istvánnak a dolgozat gondos átolvasását, és hogy mindvégig fordulhattam hozzá kérdésekkel, problémákkal.

Irodalomjegyzék

- [1] The IUPAC Stability Constants Database, , **1997**
- [2] K. W. Sykes, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 124
- [3] P. Jones, M. L. Tobe and W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **1959**, 55, 91.
- [4] G. H. Khoe, R. G. Rolins, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1988**, 8, 2015.
- [5] Q. Feng, H. Waki, *Polyhedron*, **1988**, 7(4), 291.
- [6] R. S. Sapiieszko, R. C. Patel, E. Matijevic, *J. Phys. Chem.*, **1977**, 81(11), 1061.
- [7] N. M. Nikolajeva, L. D. Tselodub,, *Z. Neorg. Khim.*, **1975**, 20, 3033.
- [8] P. L. Brown, R. W. Sylva, *J. Chem. Res. (S)*, **1987**, 4.
- [9] R. A. Whiteker, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75(13), 3081.
- [10] F. L. Baker, W. MacF. Smith, *Can. J. Chem.*, **1970**, 48(19), 3100.
- [11] G. G. Davis, W. MacF. Smith, *Can. J. Chem.*, **1962**, 40(9), 1836.
- [12] H. Wendt, H. Z. Strehlow, *Z. Elektrochemie*, **1962**, 66, 228.
- [13] F. P. Cavasino,, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72(4), 1378.
- [14] G. Peintler, A. Nagy, A. K. Horváth, T. Körtvélyesi, I. Nagypál, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2(11), 2575.
- [15] G. Lente, I. Fábrián, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38(3), 603.
- [16] S. Bretsznajder, W. Kotowska, J. Piskorski, *Roczniki Chem.*, **1956**, 30, 411.
- [17] M. Awai, *Acta Med. Okayama*, **1958**, 12, 310.
- [18] M. Awai, *Acta Med. Okayama*, **1958**, 12, 320.
- [19] M. Kiyama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **1969**, 47(6), 607.
- [20] N. Sakai, Y. Taguchi, A. Okawa, H. Ando,, *Niigata Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, **1979**, 28, 21.

- [21] A. A. Harfoush, *Proc. Pak. Acad. Sci.*, **1984**, *21(1)*, 77.
- [22] J. D. Rush, B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89(23)*, 5062.
- [23] J. B. Hiskey, P. P. Phule, M. D. Pritzker, *Metall. Trans. B*, **1987**, *18B(4)*, 641.
- [24] R. C. Blake II, E. A. Shute, *J. Biol. Chem.*, **1987**, *262(31)*, 14983.
- [25] H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard, J. Sørensen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, *58(12)*, 2599.
- [26] J. Shen, Z. Li, Q. Wang, Y. Chen, *J. Mater. Sci.*, **1997**, *32(3)*, 749.
- [27] G. Michard, P. Alberic, D. Jezequel, G. Sarazin, E. Viollier, *Mineral. Mag.*, **1998**, *62A(Pt. 2)* 989.
- [28] Ch. Ida, K. Sasaki, N. Ohmura, R. C. Blake II, A. Ando, H. Saiki, *Process Metallurgy*, **2001**, *11A*, 397.
- [29] K. Toshihiko, *Nippon Kagaku Zasshi*, **1960**, *81*, 1687.
- [30] S. L. Stipp, *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, *24*, 699.
- [31] T. W. Clapper, W. A. Gale, in *Encyclopedia of Chemical technology*, 2nd ed.; R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., *New York*, **1964**, *5*, 27.
- [32] W. Howard, G. B. Strumila in *The Bleaching of Pulp*, 3rd ed.; R. P. Singh, Ed., *Tappi Press: Atlanta, GA*, **1979**, 113.
- [33] P. De Kepper, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2133.
- [34] I. R. Epstein, M. Orbán, in *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*; R. Field, M. Burger, Eds., *Wiley: New York*, **1985**,
- [35] O. Citri, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6034. **1988**, *92*, 1865.
- [36] H. Taube, H. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 3330.
- [37] F. Emmenegger, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 633.
- [38] E. M. Aieta, P. X. Roberts, *Environ. Sci. Technol*, **1986**, *20*, 50.
- [39] T. F. Tang, G. Gordon, *Environ. Sci. Technol.*, **1984**, *18*, 212.
- [40] G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt in *Progress in Inorganic Chemistry*; S. J. Lippard, Ed., *Wiley-Interscience: New York*, **1972**, *15*, 201.
- [41] A. K. Horváth, I. Nagypál, G. Peintler, I. R. Epstein, K. Kustin, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 6966.

- [42] A. K. Horváth, I. Nagypál, G. Peintler, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6246.
- [43] A. K. Horváth, I. Nagypál, I. R. Epstein, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9877.
- [44] G. Peintler, I. Nagypál, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2954.
- [45] B. Kormányos, A. K. Horváth, G. Peintler, I. Nagypál, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 8104.
- [46] M. W. Beach, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1225.
- [47] I. Fábián, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2144.
- [48] G. Gordon, S. Takiyashiki, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25*, 468.
- [49] Z. Jia, D. W. Margerum, J. S. Francisco, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2614.
- [50] J. S. Nicoson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*(2), 342.
- [51] V. Csordás, B. Bubnis, I. Fábián, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1833.
- [52] G. Yin, *Fundamental Aspects of Reactions During Chloride Dioxide Generation and Use PhD Thesis, The University of New Brunswick*, **1999**,
- [53] G. Yin, Y. Ni, *Can. J. Chem. Eng.*, **1998**, *76*, 921. 25°C-ra interpolálva és $\text{pK}_d^{\text{HClO}_2} = 1,74$ -nek véve.
- [54] J. Ni, G. Yin, *Ind. and Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 2367.
- [55] L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, *PSEQUAD for Chemical Equilibria, Technical Software Distributors*, **1991**,
- [56] G. Peintler, *ZiTa, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms*, **2002**, Version 5.1. Dept. of Physical Chemistry, SzTE; Szeged, Hungary
- [57] A. K. Horváth, I. Nagypál, *J. Phys. Chem A*, **2006**, *110*, 4753.
- [58] G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I. R. Epstein, K. Kustin, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 8013.
- [59] D. M. Stanbury, J. N. Figlar, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *187*, 223.
- [60] I. N. Odeh, J. S. Nicoson, K. E. Huff-Hartz, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7412.
- [61] P. Nagy, K. Lemma, M. T. Ashby, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 285.

- [62] I. Fábián, H. Diebler, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 925.
- [63] B. Tonomura, H. Nakatani, M. Ohnishi, J. Yamaguchiito, K. Hiromi, *Anal. Biochem.*, **1978**, *84*, 370.
- [64] A. K. Horváth, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 890.
- [65] G. Peintler, I. Nagypál, I. R. Epstein, K. Kustin, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 3899.
- [66] I. Nagypál, M. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria, Ellis-Horwood, Chicester*, **1990**, *ch. 4.*, 136.
- [67] A. C. Norris, *Computational Chemistry, John Wiley & Sons, New York*, **1981**, *ch. 2*, 19.
- [68] az (R3) és (R3b) lépéseket nem lehet megkülönböztetni egymástól, lévén matematikailag ekvivalensek a sebességi egyenleteik. Bármelyikük vagy bármilyen kombinációjuk ugyanazt az eredményt adta.
- [69] (R7) vagy (R7b,R5) kizárólagos bevétele teljesen azonos számított görbéket eredményezett, holott a sebességi egyenleteik matematikailag nem ekvivalensek. A folyamatok gyorsasága az ami megkülönböztethetetlené teszi őket, de legalább egyikük jelenléte szükséges.
- [70] M. Eigen, K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1355.
- [71] L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2842.
- [72] B. Kormányos, A. Nagy, G. Peintler, I. Nagypál, *I. J. Chem. Kin.*, **2008**, *40*, 114.
- [73] A. Indelli, F. Ferranti, F. Secco, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 631.
- [74] F. Ferranti, A. Indelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1773.
- [75] E. Abel, A. Fürth, *Z. Physik. Chem.*, **1924**, *107*, 313.
- [76] C. Marques, R. A. Hasty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1269.
- [77] A. D. Awtrey, R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 4546.
- [78] M. W. Lister, D. E. Rivington, *Can. J. Chem.*, **1955**, *33*, 1591.