

# Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Thán Károly 1895-ben

88. évfolyam, 1982. október

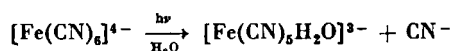
## A hexaciano-ferrát(II) fotokémiai akválásának kinetikája

GÁSPÁR VILMOS és BECK MIHÁLY

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 7

A különböző átmeneti-fém cianokomplexek fényérzékenysége jól ismert. A fény hatására lejátszódó reakciók kinetikáját és mechanizmusát intenzíven tanulmányozták<sup>1</sup>. A hexaciano-ferrát(II) fotokémiai akválásának kinetikája és mechanizmusa azonban nem tekinthető tisztázottnak és a korábbi eredmények ellentmondóak.

Megállapították, hogy a fotoakválás primer folyamata a következő:



A primer termék koncentrációja megvilágításakor telítési görbe szerint növekedik, a besugárzást megszüntetve pedig csökken.<sup>2</sup> Lúgos vagy semleges oldat besugárzásakor a cianidion hidrolízisének eredményeképpen az oldat pH-ja növekedik, a besugárzást megszüntetve pedig csökken. A változás *Asperger*<sup>3</sup> szerint „teljesen”, míg *McDiarmid* és *Hall*<sup>4</sup> szerint csak „részlegesen reverzibilis”.

A pH-változás mérésével (inert gáz atmoszféra alkalmazása nélkül) *Asperger*<sup>3</sup> a következő kvalitatív összefüggéseket állapította meg:

— a fotokémiai folyamat kezdeti sebessége és a maximálisan lehasadt cianidion koncentráció nő a komplex kezdeti koncentrációjával,

— a visszalakulási reakció kezdeti sebessége fordítottan arányos a komplex koncentrációjával.

A fotokémiai folyamat kvantumhasznosítási tényezőjére ( $\Phi$ ) eltérő módszerekkel eltérő értéke-

1. táblázat

A hexaciano-ferrát(II) fotokémiai akválásának kvantumhasznosítási tényezője ( $\Phi$ ), különböző módszerekkel meghatározva

$\lambda(\text{nm})$	pH	Módszer	$\Phi$
365	7–10	pH-meghatározás	0.1
		$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ meghatározás nitrozo-benzollal	0.4
	<7.0	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ meghatározás nátrium-oxiddal	0.5–0.9 (pH-függő)

\* *V. Carassiti, V. Balzani: Ann. Chim. Rome, 50. 782. 1960.*

\*\* *G. Emschwiller, J. Legros: Compt. rend., 261. 1533. 1965.*

\*\*\* *S. Ohno: Bull. Chem. Soc. Japan, 40. 1765. 1967.*

ket határoztak meg (1. táblázat). A  $\Phi$  értékek pH-függésére nem adtak megfelelő magyarázatot.

Az eredmények ellentmondásossága a következő okokra vezethető vissza:

a) a fotokémiai akválás vizsgálata során nem alkalmaztak monokromatikus sugárzást, így a fotooxidáció zavaró hatását nem küszöbölték ki. *G. Stein* vizsgálatai nyomán<sup>5</sup> csak 1970-ben tisztázódott, hogy 330 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fény hatására csak fotooxidáció, míg nagyobb hullámhosszúságú fény hatására csak fotoakválás játszódik le.

b) nem alkalmaztak inert atmoszférát, így az oxidáció zavaró hatását sem küszöbölték ki. *Toma* 1975-ben ugyanis kimutatta, hogy a komplex oldatában elkerülhetetlen szennyezőként, minimális mennyiségben levő vas(II)-ionok katalizálják az akvapentaciano-vas(II)-ionok oxidációját<sup>6</sup>.

c) a termékek kimutatásához alkalmazott reagensek (nátriumazid<sup>7</sup>, nitrozo-benzol<sup>2</sup>, bipiridil, fenantrolin<sup>8</sup>) számottevően módosítják a vizsgálni kívánt rendszert, új reakcióutakat nyitnak meg.

Az így meghatározott koncentráció-idő görbék felhasználásával pontos kinetikai adatokat nyerni nem lehet. Nem választható el ugyanis a különböző folyamatokból, azaz a termikus bomlásból, a termikus és fotokémiai oxidációból, a fotokémiai akválásból, a termékek komplexképződési és visszaalakulási reakcióiból eredő hatás.

Nehézséget jelent, hogy az elsődleges termék koncentrációjának spektrofotometriás meghatározásához összehasonlítóként alkalmazott akvapentaciano-ferrát(II)-nátrium-sója (a Hofmann-só) nem jól definiált összetételű.

*Jaselkis*<sup>9</sup> valamint *Swinehart* és munkatársai<sup>10</sup> kimutatták, hogy oxigén jelenléte nélkül az akva-

<sup>1</sup> *V. Balzani, V. Carassiti: Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, New York, 1970.*

<sup>2</sup> *S. Asperger, I. Murati, O. Cupahin: J. Chem. Soc., 730. 1960.*

<sup>3</sup> *A. Asperger: J. Farad. Trans., 48. 617. 1952.*

<sup>4</sup> *A. G. McDiarmid, N. F. Hall: J. Am. Chem. Soc., 75. 5204. 1960.*

<sup>5</sup> *G. Stein: Israel J. Chem., 8. 691. 1970.*

<sup>6</sup> *H. E. Toma: Inorg. Chim. Acta, 15. 205. 1975.*

<sup>7</sup> *S. Ohno: Bull. Chem. Soc. Japan., 40. 1765. 1967.*

<sup>8</sup> *V. Karas, T. Pinter: Z. Phys. Chem. Leipzig, 220. 327. 1962.*

<sup>9</sup> *B. Jaselkis: J. Amer. Chem. Soc., 83. 1082. 1961.*

<sup>10</sup> *S. K. Wolfe, C. Androde, J.: Inorg. Chem., 13. 2567. 1974.*

pentaciano-ferrát(II) és az azid közötti reakció nem megy végbe.

A nitrozo-benzol alkalmazhatóságával kapcsolatban kétségek merültek fel. A primer termék és a nitrozo-benzol közötti reakciót  $\text{Hg}^{2+}$  ionokkal katalizálják. *Hadjioannou*<sup>11</sup> kimutatta, hogy ez a katalízis pH-függő és negatív sóhatással is számolni kell. A Tanszékünkön végzett korábbi vizsgálatokkal igazolták, hogy az akvakomplex és a reagens közötti reakció is erősen pH-függő, valamint, hogy a nitrozo-benzol már a kiindulási komplexszel is reakcióba lép<sup>12</sup>.

A pontos kinetikai vizsgálatokhoz a következő kísérleti feltételeket kellett biztosítanunk: inert gáz atmoszféra, monokromatikus sugárzás, a rendszert számottevően nem zavaró koncentráció-meghatározási módszerek.

Lúgos oldatban a cianid-szelektív elektród alkalmazásával egyszerűen határozhatjuk meg a lehasadt cianidionok koncentrációját.

Semleges oldatban a cianid-szelektív elektród tulajdonsága miatt<sup>13</sup> a folyamat követésére csak a pH-változás mérésével volt lehetőségünk.

Savas oldatban végzett besugárzáskor pedig a primer termék abszorbanciájának mérésével követtük a fotokémiai akválás előrehaladását.

### Kísérleti rész

A fényforrás HANOVIA 6515-36-A közepes nyomású higanygőz lámpa volt, melyet a mérés előtt 15 percig előmelegítettünk.

Monokromatizálásra (365 nm) saját készítésű oldat-szűrő rendszert alkalmaztunk. A kettéosztott küvetta ( $7 \times 2,3 \times 12$  cm) fényforrás felé eső lapját 2,00 mm vastagságú üvegből, a további két lapot és oldalakat 2,5 mm vastagságú plexiből készítettük. A küvetta vastagsága: 0,8–0,8 cm. A fényforrás felé eső részbe, 0,31 M réz-szulfát oldatot, a másik felébe  $3,1 \times 10^{-4}$  M triszfenantrolinvas(II)-komplex vizes oldatát (pH = 4,0 - - acetát-pufferrel beállítva) helyeztük. A két oldat szétválasztására azért volt szükség, mert réz(II) ionok jelenlétében fény hatására a vas(II) komplex jellegzetes színe eltűnik, a komplex elbomlik.

A sugárzó fény intenzitását vas-oxalát aktinometriás módszerrel határoztuk meg<sup>14</sup>.  $I_0 = 5,0 \times 10^{11}$  einstein/cm<sup>2</sup>s.

A besugározni kívánt oldatot egy  $5 \times 3,7 \times 9,8$  cm méretű (az optikai útra merőlegesen rögzített) üvegküvetta-ban helyeztük el. A küvetta három oldalról termosztálható, belülről feketére festett köpennyel borítottuk be. A besugárzott küvetta oldal távolsága a lámpatest középpontjától 13 cm volt. Egy elmozdítható ablak segítségével a küvettaoldal nyitható és zárható volt a fényforrás felé. A lefedésre szolgáló, jól záró tetőn keresztül, a levegő kizárásával elektródákat lehetett az oldatba

helyezni, argongázt bevezetni, perisztaltikus pumpával oldatrésztet folyamatosan egy spektrofotométer átfolyós küvettájába juttatni és visszavezetni.

A keverésre mágneses keverőbotot alkalmaztunk.

A cianidion koncentráció meghatározásához OP-711-D-1 Radelkis ionszelektív elektródot és Radiometer Type K 401 telített kalomel elektródot használtunk, OP-205 Radelkis mérőműszerrel (reprodukálhatóság  $\pm 0,5$  mV).

A hidrogénion koncentráció meghatározását GK 2301 B Radiometer kombinált üvegelektroddal és PHM 51 Radiometer műszerrel végeztük (reprodukálhatóság:  $\pm 0,1$  pH egység).

Az aktinometriás illetve a savas közegben végzett vizsgálatokhoz Hitachi Perkin-Elmer 139 egysugaras spektrofotométert használtunk. A primer termék fényelnyelését 440 nm-en mértük ( $\epsilon = 640 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ ). A fényúthossz 0,51 cm volt.

Az oldattérfogat a fotokémiai vizsgálatok során állandó, 120 ml volt.

A hőmérsékletet  $298 \pm 0,1$  K-on tartottuk és a kísérleteket argon atmoszférában végeztük.

A lúgos oldatban végzett mérések előtt az oldat pH-ját pár csepp  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  karbonátmentes nátriumhidroxid hozzáadásával 10,5–11,0 közötti értékre állítottuk be.

A savas oldatban végzett mérésekhez az oldatokat pH = 4,0 acetát pufferben készítettük.

A termikus egyensúlyt megközelítő állapot elérésekor (30–40 perc elteltével) az elmozdítható ablakot felemeltük és az oldatot besugároztuk. A besugárzás előtt, alatt és után (sötét reakció) mértük a cianid-szelektív elektród potenciálját, a pH-t, a savas oldatban az oldat abszorbanciáját.

### Eredmények és értékelésük

A hexaciano-ferrát(II) gyengén lúgos (pH = 10–12) vizes oldatában lassú akválás figyelhető meg még sötétben is. Besugárzáskor az akválás sebessége megnövekedik. Ha a megvilágítás időtartama rövid, a cianidion koncentráció növekedése az újabb sötét periódusban tovább tart, míg a termikus egyensúlyi állapotot a rendszer nem éri el. Ha a besugárzás elegendően hosszú ideig tart, akkor a cianidion koncentráció (e.m.c.) a besugárzás alatt nagyobb lesz, mint a termikus egyensúlyi érték (1. ábra). Ha a besugárzást ekkor megszakítjuk, a rendszer visszatér a termikus egyensúlyi állapotba. A cianidion koncentráció váltakozó növekedése és csökkenése többször is előidézhető.

Hasonló változások figyelhetők meg az oldat pH-jában is, ha a hexaciano-ferrát(II) vizes oldatát (pH = 7,0–7,5) sugározzuk be (2. ábra).

Ha a besugárzást követő sötét periódus elegendően hosszú, a pH értéke az eredetire csökken, azaz a visszaalakulás teljes, ha a besugárzás előtt a rendszer már termikus egyensúlyban volt.

A megfigyelt tulajdonságokat a következő egyszerű sémával lehet leírni: (3. ábra)

<sup>11</sup> T. P. *Hadjioannou*: Anal. Chim. Acta, 35, 351. 1966.

<sup>12</sup> *Orosz I.*: Szakdolgozat, KLTE 1970.

<sup>13</sup> *Gáspár V., Beck M.*: Magy. Kém. Folyóirat, 86, 177. 1980.

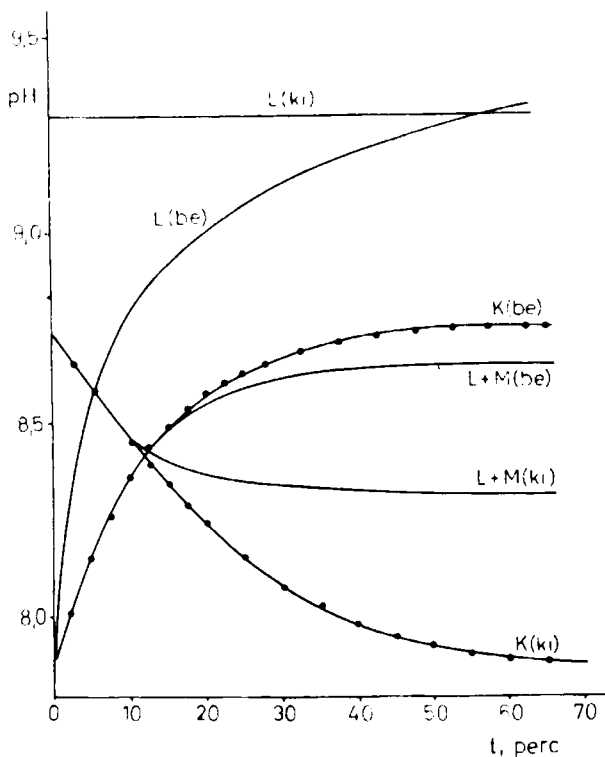
<sup>14</sup> *C. G. Hatchard, C. A. Parker*: Proc. Roy. Soc. (London), A235, 518. 1956.



Az átalakulás mértékének jellemzésére alkalmas mennyiségként bevezettük az átlagos koordinációs szám pillanatnyi értékét:

$$\bar{n}_t = \frac{T'_{\text{CN}} - \text{CN}_t^-}{T_{\text{Fe}}}$$

$T'_{\text{CN}}$  és  $T_{\text{Fe}}$  analitikai koncentrációkat jelöl, míg  $\text{CN}_t^-$  a szabad cianidion koncentrációja  $t$  időben.



5. ábra

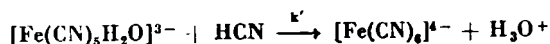
A pH változása  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  komplex koncentrációjú ( $\text{pH}_0 = 7,0$ ) oldat besugárzásakor és az azt követő sötét szakaszban:  $K$  - kísérleti;  $L$  - lúgos oldatban nyert állandókkal számolt;  $L + M$  - a módosított séma alapján számolt

Az átalakulás mértéke mind a fotokémiai, mind a termikus folyamatban nagyon kicsi (0,112% illetve 0,045%). Az átlagos koordinációs szám ilyen kicsi változása csak azért határozható meg, mert a cianid-szelektív elektród nagy érzékenységgű, valamint, mert igen nagy komplex koncentrációt alkalmaztunk.

A kinetikai adatokból következik, hogy a hatodik komplex stabilitási állandója ( $K_6 = k_{-6}/k_6$ ):  $5,2 \pm 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ , amely nagyságrendileg meg egyezik  $K_6$  statisztikai alapon becsült értékével<sup>16</sup>.

A közel semleges oldatban lejátszódó fotoakváliás leírásához a modellt bővíteni kellett, mert a lúgos oldatban meghatározott állandókkal számított és a kísérleti görbék között nagy volt az eltérés (5. ábra).

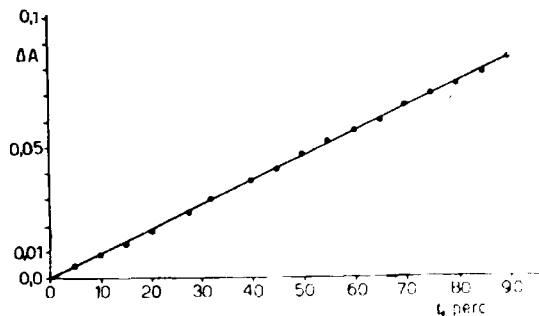
A modellt a következő folyamattal egészítettük ki:



<sup>16</sup> M. T. Beck: Critical Survey of Stability Constants of Cyano-Complexes, Pure and Applied Chemistry (közlés alatt).

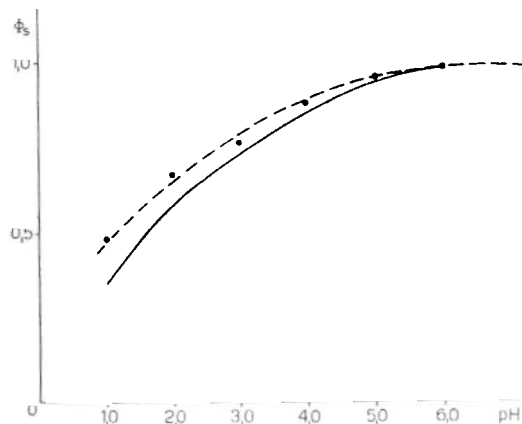
A  $k'$  sebességi állandó értékét próbálgatással állapítottuk meg:  $3,33 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Így a pH-mérés reprodukálhatóságát is figyelembe véve a fotostacionárius pH-érték jól számítható.  $K(\text{ki})$  és  $L + M(\text{ki})$  között azonban nagy az eltérés.

Savas oldatok besugárzásakor a fotostacionárius állapot elérését nem tapasztaltuk. A besugárzás megszüntetése után az abszorbancia nem



6. ábra

A  $440 \text{ nm}$ -en mért abszorbancia időbeli változása  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  komplex koncentrációjú oldat besugárzásakor ( $\text{pH} = 4,0$  acetát pufferrel beállítva)



7. ábra

Kísérleti (szaggatott vonal)<sup>7</sup> és számított (folytonos vonal)  $\Phi_S$ -pH görbék

csökkent, hanem lassan növekedett. A reverzibilis folyamat azért nem lehet számottevő, mert a nagyobb hidrogénion koncentráció miatt csak hidrogén-cianid képződéssel kell számolni, ez pedig az argon gázzal távozik.

$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  komplex koncentrációjú savas oldat ( $\text{pH} = 4,0$ , acetát puffer) besugárzásakor nyert abszorbancia-idő görbe látható a 6. ábrán.

Nullarendű fotokémiai bomlást feltételezve a kvantumhasznosítási tényező értéke könnyen számítható.  $0,01$ – $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  koncentráció tartományban  $\Phi$  értéke  $\text{pH} = 4,0$  esetén:  $0,85$ – $0,95$ -nek adódott. Ez jól egyezik az Ohno által korábban meghatározott értékkel.<sup>7</sup>

A kvantumhasznosítási tényező pH-függését ábrázoló görbét összevetve a protonált hexaciano-ferrát(II) komplexek eloszlás függvényével<sup>17</sup> megállapítható, hogy a  $\Phi_S$  értékének csökkenése a

<sup>17</sup> J. Jordan, J. G. Ewing: Inorg. Chem., 1. 578. 1962.

különbözőképpen protonált komplexek megjelenésével hozható kapcsolatba. A protonáltság mértékének jellemzésére bevezetve az  $\bar{n}_H/\bar{n}_{H,max}$  hányadost,  $\Phi_S$  értéke a következő összefüggéssel számítható:

$$\Phi_S = \Phi_B \left( 1 - \frac{\bar{n}_H}{\bar{n}_{H,max}} \right),$$

ahol  $\Phi_B$  a lúgos oldatban mérhető kvantumhasznosítási tényező.

A kísérleti és számított görbék, figyelembe véve  $\Phi$  és a protonálódási állandók meghatározásának hibáit, jól egyeznek.

A  $\Phi_S$ -pH görbe és az eloszlási függvény összevetéséből megadható, hogy  $\Phi_{H_1} = 0,8$ ,  $\Phi_{H_2} = 0,6$ ,  $\Phi_{H_3} = 0,5$ ,  $\Phi_{H_4} = 0$ . Adott pH-jú oldat  $\Phi_S$  értéke a protonált komplexek  $\Phi_S$  értékeinek súlyozott átlagaként adódik.

### Összefoglalás

A hexaciano-ferrát(II) vizes oldatban (lúgos, semleges és savas közegben), 365 nm-es besugárzás hatására bekövetkező fotoakválásának kinetikáját tanulmányoztuk a cianidion és a pH potenciometriás meghatározásával, valamint spektrofotometriás módszerrel.

A lúgos oldatban lejátszódó fotoakválást jó egyezéssel írtuk le a legegyszerűbb séma (3. ábra) segítségével. pH = 11,0 értéken (T = 298 ± 0,1 K hőmérsékleten) az állandók értékei a következők:

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék  
Érkezett: 1982. I. 11.

$\Phi = 0,8-1,0$ ,  $k_6 = 3,0 \pm 0,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-6} = 1,5 \pm 0,2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

A semleges oldatbeli fotoakválás leírásához a modellt a  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-} + \text{HCN}$  reakcióval bővíteni kellett ( $k' = 3,33 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

A savas oldatban történő fotoakválás kvantumhasznosítási tényezője a különbözőképpen protonált komplexek  $\Phi$  értékeinek kombinációjaként számítható.

Értelmeztük a fotoakválás reverzibilitását lúgos és semleges oldatokban.

### Kinetics of the photoaquation of hexacyanoferrate(II). V. Gáspár and M. T. Beck

The kinetics of the photoaquation of hexacyanoferrate(II) in water solution was studied. Cyanide selective and glass electrodes were used in basic and neutral medium, respectively. In acidic medium the reaction was followed spectrophotometrically. Supposing the simplest mechanism (Figure 3.) the photoaquation in basic medium can be well described. The value of the constants at pH = 11.0: are  $\Phi = 0.8-1.0$ ,  $k_6 = 3.0 \pm 0.5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-6} = 1.5 \pm 0.2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

To describe the photoaquation in neutral medium the scheme was extended ( $k' = 3.33 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

The quantum yield in acidic medium can be calculated by combination of the  $\Phi$  values of the different protonated complexes.

The reversibility of the photoaquation in basic or in neutral medium is explained by the scheme.

## Fém tartalmú koordinációs polimerek, XIII.\*

### Maleinsav és ZnO reakciójából képződő polimerek előállítása és vizsgálata

VANCSÓNÉ-SZMERCSÁNYI IBOLYA és KALLÓ DÉNESNÉ

Műanyagipari Kutató Intézet, 1950 Budapest, Hungária krt. 114

Kétfázisú savak és fémionok reakciójából eredő „sópolimerek” vizsgálatával — egyrészt koordinációs kémiai szemlélettel, másrészt a makromolekuláris kémia módszereivel külön-külön — az elmúlt 15 évben több kutató foglalkozott.

Számos egyéb dikarbonsav fémionokkal képezett polimerjei között főleg a fém-oxalátokat vizsgálták.

Dubicki és munkatársai<sup>1</sup> termikus vizsgálatokból, oldékonysági és egyéb fizikai tulajdonságok alapján Cu(II) oxalát vegyületre polimer láncszerkezetet állapítottak meg. Ugyanennek az anyagnak Figgis<sup>2</sup> háromdimenziós polimer szerkezetet tulajdonított; Nagase és társai<sup>3</sup> főleg infravörös spek-

trumok alapján állítják, hogy az oxalát anionligandum kétfogú vagy négyfogú lehet; az utóbbi esetben lehetőség van polimer képződésre.

Economy és munkatársai<sup>4</sup> különféle dikarbonsavak fémionokkal történő, olvadékból lefolytatott reakciója eredményeként amorf sópolimereket nyertek. A sópolimer fogalmához szigorúan amorf szerkezetet rendeltek. Vancsóné-Szmercsányi I.<sup>5,6</sup> dikarbonsavak kétértékű fémekkel képe-

<sup>1</sup> L. Dubicki, C. M. Harris, E. Kohot, R. L. Martin: Inorg. Chemistry 5, 93. 1966.

<sup>2</sup> B. N. Figgis, D. J. Martin: Inorg. Chemistry, 5, 100. 1966.

<sup>3</sup> K. Nagase, K. Sato, N. Tanaka: Bul. Chem. Soc. Jap., 48, 868. 1975.

<sup>4</sup> J. Economy, J. H. Mason, L. C. Wohrer: J. Polym. Sci. A-1, 8, 2231. 1970.

<sup>5</sup> I. Vancsóné-Szmercsányi: Visokomol. Soedin., 15, 380. 1973.

A közlemény angol nyelven megjelent: J. Polym. Sci. Chem. Ed., 20, 639. 1982.

\* Előző közlemény megjelent: Magy. Kém. Folyóirat, 87, 254. 1981.