# Kén- és halogéntartalmú oxoanionok összetett redoxireakcióinak kinetikája és mechanizmusa

MTA Doktori értekezés

# Horváth Attila

Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar Szervetlen Kémiai Tanszék Pécs, 2017



## Tartalomjegyzék

	Ábrák jegyzéke			111	
	Táblázatok jegyzéke				
1	<b>Beve</b> 1.1 1.2 1.3	<b>ezetés</b> Áttekir Irodaln Órarea	ntés, célkit ni összefog kciók irod	tűzés	<b>1</b> 3 4 8
2	<b>Kísé</b> 2.1 2.2 2.3	<b>rleti rés</b> Felhasz Puffere Műsze	<b>sz</b> znált anya ek, egyéb l rek	gok	<b>10</b> 10 12 12
3	Érté	kelési n	nódszerek		13
4	<b>Ered</b> 4.1	<b>Iményel</b> Politio 4.1.1 4.1.2 4.1.3	A tetration 4 t	kcióinak kinetikája tok lúgos közegű diszproporciója t–jód reakciók kinetikája Tetrationát–jód reakció Tritionát–jód reakció Pentationát–jód reakció Pentationát–klór-dioxid reakció Tritionát–klór-dioxid reakció Pentationát–klór-dioxid reakció Pentationát–klór-dioxid reakció A tetrationát–klorit reakció kezdeti szakasza A tetrationát–klorit reakció teljes kinetikai sémája . A tetrationát–klorit reakció háromváltozós kinetikai modellie	<b>16</b> 16 26 30 32 36 39 44 49 50 54 61
	4.2	Kéntar 4.2.1 4.2.2 4.2.3	talmú veg Új eredm 4.2.1.1 4.2.1.2 A tioszul A tioszul	yületek Landolt-típusú reakcióinak kinetikai vizsgálata nények a klasszikus Landolt-reakcióban	65 65 72 76 79 85

	Hiva	tkozáso	ok	146
	Kösz	zönetny	ilvánítás	145
5	Össz	efoglal	ás	137
		4.3.3	A tetrationátion fotokémiai bomlása	134
		4.3.2	A tetrationát–perjodát reakció kinetikai vizsgálata	127
		4.3.1	A jodid–perjodát reakció kinetikai vizsgálata	122
		kelepcé	éi	122
	4.3	Összet	ett reakciók kinetikai modellalkotásának kísérleti és értékelési	
			4.2.7.3 Bolondóra reakciók	121
			4.2.7.2 Autokatalízis-vezérelt órareakciók	120
			4.2.7.1 Szubsztrát-fogyás vezérelt órareakciók	118
		4.2.7	Órareakciók osztályozása	116
			reakciók egyesített kinetikai modellje	108
			4.2.6.1 Az arzénessav–jodát-, a Roebuck- és a Dushman	
		4.2.6	Az arzénessav–jodát reakció kinetikája	104
		4.2.5	A pentationát–perjodát reakció kinetikája	100
		4.2.4	A pentationát–jodát reakció kinetikája	93

# Ábrák jegyzéke

4.1.	Kéntartalmú részecskék azonosítása HPLC segítségével a tetrationát szulfitolízisében (A) és tioszulfátolízisében (B).	17
4.2.	Kezdeti sebességek tanulmányozása a tetrationát–S(IV) (A) és a tetra- tionát–tioszulfát (B) reakciókban	18
4.3.	A tetrationát–szulfit reakció mért és illesztett kinetikai görbéi	19
4.4.	A tetrationát–tioszulfát reakció mért és illesztett kinetikai görbéi.	19
4.5.	A tetrationát–tioszulfát reakció mért és illesztett kinetikai görbék kü-	
4.6.	A tetrationát lúgos közegű bomlásának mért és illesztett kinetikai gör- béi különhöző kiindulási tetrationát koncentrációknál	20
4.7.	A tetrationát lúgos közegű bomlásának mért és illesztett kinetikai gör- béi különböző pH-n	20
4.8.	A pentationát lúgos közegű bomlásának mért és illesztett kinetikai	24
4.9.	A pentationát lúgos közegű bomlásának mért és illesztett kinetikai	24
4.10.	Gorbéi kulonboző pH-n	25
	jelenlétében.	27
4.11.	A tetrationát–jód reakció mért és illesztett kinetikai görbéi	28
4.12.	A tritionát–jód reakció mért és illesztett kinetikai görbéi	31
4.13.	A pentationát–jód reakció mért és illesztett kinetikai görbéi.	34
4.14.	A tetrationat, a klór-dioxid és a hidrogènion részrendűsége a tetratio-	27
/ 1E	A tetrationát klár diovid reakció márt ás számített kinetikai görhái	57
4.15.	klór-dioxid feleslegben kloridionok jelenlétében	38
4 16	A tetrationát–klór-dioxid reakció mért és számított kinetikai görbéi	39
4.17.	Vákuum-bepárolt minta Raman-spektruma a tritionát–klór-dioxid re-	41
1 10		41
4.10.	A tvitionát klár diovid reakció márt ás számított kinstikoj sörbáj	42
4.19.	A tritional-kior-dioxid reakció mert és szamított kinetikai görbel.	44
4.20.	A tritional-kior-dioxid reakcio mert es szamitott kinetikai görbeinek	15
4.21.	Vákuum-bepárolt minta Raman-spektruma a pentationát–klór-dioxid	45
4.22.	reakcióban	46
	dioxid reakcióban	47
4.23. 4.24.	A pentationát–klór-dioxid reakció mért és számított kinetikai görbéi A tetrationát–klorit reakció stabilizált sebesség függése a kezdeti klo-	49
	rition koncentrációtól.	50

Abrak jegyzeke	Ábrák	jegyz	zéke
----------------	-------	-------	------

4.25. A tetrationát–klorit reakció stabilizált sebesség függése a kezdeti klo- rition koncentrációtól	51
4.26. Az ötlépéses modell alapján számított reakciósebességek 100 s-nál a klorit–tetrationát reakcióban különböző klorition koncentrációk esetén.	53
4.27. Az ötlépéses modell alapján számított reakciósebességek 100 s-nál a klorit–tetrationát reakcióban különböző tetrationátion koncentrációk	
esetén	54
4.28. A klorit–tetrationát reakció mért és számított stabilizált sebességei 300 s-nál, különböző kloridion koncentrációk esetén.	56
4.29. A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző pH-kon.	57
4.30. A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti klorition koncentráció esetén	58
4.31. A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti tetrationát koncentráció esetén.	59
4.32. A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti kloridion koncentrációnál klorition feleslegben	60
4.33. A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti kloridion koncentrációnál tetrationát feleslegben.	60
4.34. A tetrationát–klorit reakció ötlépéses kinetikai modelljében lévő $k_I$ , $k_{II}$ és $k_{IV}$ másodrendű sebességi együtthatók hidrogénion függései	63
4.35. A Dushman-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző jodid- ion koncentrációk mellett.	66
4.36. A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző jodátion koncentrációk mellett.	68
4.37. A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző szulfi- tion koncentrációk mellett.	68
4.38. A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző pH-n 4.39. A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző kezdeti	68
jodidkoncentrációk mellett	69 69
4.41. A Landoit-ido reciprokanak jodation fuggese a klasszikus Landoit-reak- cióban.	70
4.42. A Landolt-Ido reciprokanak hidrogenion fuggese a klasszikus Landolt- reakcióban.	71
4.43. A Landolt-ido reciprokanak jodidion fuggese a klasszikus Landolt-reak- cióban.	72
4.44. A Landolt-idő reciprokának változásai különböző reaktáns koncentrá- ció függvényében pufferolatlan közegben.	77
4.45. A Landolt-idő reciprokának változásai különböző reaktáns koncentrá- ció függvényében pufferelt közegben	77

Ábrák	jegyz	éke
	3.32	

4.46. A Landolt-idő logaritmusának változása a teljes szulfition és a jodá- tion koncentrációszorzat logaritmusának függvényében, pufferolatlan	
közegben.	78
4.47. A Landolt-idő reciprokának változása a hidrogénion koncentráció függ- vényében ecetsavas közegben.	80
4.48. A tioszulfát–jodát reakció mért és számított kinetikai görbéi különböző	
kiindulási jodátkoncentrációk mellett	81
4.49. A tioszulfát–jodát reakció mért és számított kinetikai görbéi különböző pH-n.	82
4.50. A jodát–szulfit–tioszulfát reakció számított pH–idő görbéi különböző	
kiindulási hidrogénion koncentrációk mellett	83
4.51. A jodát–szulfit–tioszulfát reakció számított pH–idő görbéi különböző kiindulási jodátion koncentráció mellett.	83
4.52. A jodát–szulfit–tioszulfát reakció számított pH–idő görbéi folytonosan	
kevert tankreaktorban.	84
4.53. A tioszulfát-perjodát reakció reaktánsainak, termékeinek és hosszú	
élettartamú köztitermékeinek UV-látható spektruma	86
4.54. A tioszulfát–perjodát reakció mért és számított kinetikai görbéi kü-	
lonboző pH-n (A) és (B) 275 nm-en, és állandó tioszultát–perjodát	
kiindulasi koncentracio aranynal, de kulonbozo abszolut koncentracio	00
mellett 408 nm-en (C) es 275 nm-en (D)	80
4.55. A tioszulfat–perjodat reakcio mert es szamított kinetikai gorbei ku-	
mollett 275 nm on	07
A 56 Kozdeti sobosságok tanulmányozása a tioszulfát–poriodát roakciában	01
4.50. Rezueli sebessegek tanunnanyozasa a tioszunat-perjodat reakcioban. 4.57. A pufferalkotók koncentrációjának hatása a kinetikai görbék kései sza-	00
kaszának alakiára a tioszulfát–neriodát reakcióban	01
4 58 A tioszulfát–periodát reakció három jól elkülöníthető szakasza a 275 és	91
468 nm-en mért kinetikai görbéken	91
4 59 A pentationát-iodát reakció mért abszorbancia-idő görbéi 468 és	51
800 nm-en	94
4.60. A pentationát–jodát reakció 468 nm-en mért abszorbancia–jdő görbéj	0.
változó kiindulási jodidion koncentráció mellett.	95
4.61. Az indukciós periódus reciprok logaritmusának koncentrációfüggése a	
pentationát–jodát reakcióban.	95
4.62. A pufferalkotók koncentrációjának hatása a pentationát–jodát reakci-	
óban	96
4.63. A pentationát–jodát reakció mért és illesztett kinetikai görbéi	98
4.64. A pentationát–jodát reakció kinetikai modelljében szereplő $k_{R13}$ és $k_{R14}$	
paraméterek értékeinek függése a dihidrogénfoszfátion koncentrációól.	98
4.65. Az indukciós periódus reciprok logaritmusának koncentrációfüggése a	
pentationát–perjodát reakcióban	101

Ábrák jegyzéke
----------------

4.66. A pentationát-perjodát reakció mért és illesztett kinetikai görbéi kü-	100
lonboző pH-n.	102
4.07. A mert kinetikai gorbek reprodukamatosaganak igazoiasa az arzenes-	105
A 68 A realtáncok formális részrondűságának meghatározása az arzánossav	105
4.00. A reaktalisok formalis reszrendűsegenek meghatározása az arzenessav-	106
1.60 Az arzánessav—jodát reakció márt ás illesztett kinetikai görbái	100
4.09. Az alzenessav jouar reakció mer és mesztett kinetikai görbel	107
4.70. Egyeti golbeniesztes credmenyel az arzenessav jou reakcióban	110
4.72 Az arzénessav–jód reakció mért és illesztett kinetikai görbéi	111
4.73 A Dushman-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi erősen savas	111
közegben	112
4 74 Számított koncentráció-idő és abszorbancia-idő görbék a klasszikus	
l andolt reakcióban pufferelt közegben.	117
4.75. Számított koncentráció-idő görbék szubsztrát-fogyás vezérelt Landolt-	
típusú reakciókban.	120
4.76. Számított koncentráció–idő görbék autokatalízis vezérelt Landolt-típu-	
sú reakciókban.	121
4.77. A reaktánsok részrendűségének meghatározása a jodid–perjodát reak-	
cióban különböző pH-kon.	125
4.78. A kezdeti sebességek módszeréből spektrofotometriásan meghatáro-	
zott másodrendű sebességi együttható függése a hidrogénion koncent-	
rációtól	126
4.79. A jodid–perjodát reakció mért és illesztett abszorbancia–idő görbéi kü-	
lönböző hullámhosszakon	128
4.80. A tetrationát–perjodát reakció mért és illesztett abszorbancia–idő gör-	
béi különböző kiindulási perjodát és tetrationát koncentrációk mellett.	130
4.81. A tetrationát–perjodát reakció mért és illesztett abszorbancia–idő gör-	
béi különböző nyomnyi mennyiségű jód és jodidion jelenlétében	130
4.82. A megvilágítási időtartam hatása a tetrationát–perjodát reakcióban.	131
4.83. A tetrationát–perjodát reakció szimulált abszorbancia–idő görbéi kü-	
lönböző kiindulási jodidion koncentrációk mellett kizárólag a jodid–	
perjodát- és tetrationát–jód termikus reakciókkal számolva	134
4.84. Mért és illesztett abszorbancia–idő görbék a tetrationát gyengén savas	
kozegű fotokémiai bomlása során két kulonboző hullámhosszon.	135
4.85. Szimulált koncentráció–idő gorbék a tetrationát fotokémiai bomlása	
soran (A), tovabba a kinetikai modell egyensülyra vezető folyamatai	
adott idopillanatbeli reakciohanyadosának és egyensúlyi állandójának	100
nanyadosa (B)	130

# Táblázatok jegyzéke

4.1.	A tetrationát–szulfit, tetrationát–tioszulfát reakciók, valamint a tetra- tionát- és pentationát lúgos közegű diszproporcionálódásának kineti-	
4.2.	káját leíró modell együttesen illesztett és rögzített paraméterei.	21
12	reakciók sebességi együtthatóinak összehasonlítása	23
4.3.	paraméterei.	29
4.4.	A tritionát–jód reakció kinetikáját leíró modell illesztett és rögzített paraméterei.	31
4.5.	A pentationát–jód reakció kinetikáját leíró modell illesztett és rögzített paraméterei.	33
4.6.	Sztöchiometriai vizsgálatok eredményei a tetrationát–klór-dioxid reak-	36
4.7.	A tetrationát–klór-dioxid reakció kinetikáját leíró modell illesztett és	20
4.8.	Sztöchiometriai arány (SR) meghatározása a klór-dioxid–tritionát reak-	38
4.9.	cióban	40
4 10	modell meghatározott paraméterei	43
1.10.	reakcióban.	45
4.11.	áris paraméterbecsléssel meghatározott illesztett és rögzített sebességi	40
4.12.	A tetrationát–klorit reakció különböző kiindulási feltételek mellett mért	48
4.13.	kísérleti görbéinek adatai	55
	raméterbecsléssel meghatározott illesztett és rögzített sebességi együtt- hatókkal együtt.	56
4.14.	Az ötlépéses kinetikai modell másodrendű sebességi együtthatóinak pH-függése.	62
4.15.	A reaktánsok kísérleti koncentrációtartományai a Dushman- és a Lan-	67
4.16.	A Dushman- és a Landolt-reakció illesztett sebességi együtthatói.	67
4.17.	modell.	82
4.18.	A tioszulfát–perjodát reakció kinetikai modellje a modellben szereplő rögzített és illesztett sebességi együtthatók értékeivel.	90
4.19.	A pentationát–jodát reakció javasolt kinetikai modellje, illesztett és rögzített sebességi állandó értékei.	97

### Táblázatok jegyzéke

4.20. A pentationát–perjodát reakció javasolt kinetikai modellje, illesztett és	
rögzített sebességi állandó értékei	103
4.21. Az arzénessav–jodát reakció kinetikai modellje a meghatározott sebes-	
ségi együtthatókkal együtt	105
4.22. A Roebuck-, a Dushman- és az arzénessav-jodát reakció együttes le-	
írására javasolt kinetikai modell sebességi együtthatói	114
4.23. A sztöchiometriai arány meghatározása a jodid-perjodát reakcióban	
jodidion feleslegében	124
4.24. A sztöchiometriai arány meghatározása a jodid-perjodát reakcióban	
perjodátion feleslegében.	125
4.25. A jodid-perjodát reakció kinetikai sémája a meghatározott sebességi	
együtthatókkal együtt	126
4.26. A tetrationát-perjodát reakció kinetikai sémája a meghatározott se-	
bességi együtthatókkal együtt	131
4.27. A tetrationát fotokémiai bomlásának kvantitatív leírására javasolt ki-	
netikai séma	136

## 1. Bevezetés

A kísérleti reakciókinetika kutatások végső célja olyan kinetikai modellek, sémák felállítása, amelyek az adott rendszerben tapasztalható kinetikai sajátságokat adekvát módon képesek tükrözni. Egy kinetikai modell akkor fogadható el, ha egyrészt a vizsgált reakcióra jellemző határsztöchiometriát vagy határsztöchiometriákat képes visszaadni, másrészt a mért koncentráció–idő görbéket széles koncentrációtartományban kellő pontossággal leírja, harmadrészt a meghatározott sebességi együtthatók plauzibilisek, negyedrészt pedig alapvető fizikai, kémiai törvényeknek nem mond ellent. Bár ezek a szempontok magától értetődőnek tűnnek — különösen az utóbbi(!) —, sajnos napjainkban is jelennek meg olyan publikációk még vezető nemzetközi lapok hasábjain is, ahol ezek egyike-másika nem teljesül. Álljon itt egy tipikus példaként az a kinetikai modell, amit amerikai és koreai kutatók közösen publikáltak a mangán(II) bizonyos komplexeinek katalitikus hatásának értelmezésére a klorition diszproporciója során.<sup>1</sup> A kísérletileg tapasztalt jelentős (több, mint 20 %-os) oxidálóerő veszteség magyarázataként perecetsav képződését javasoltak a kinetikai modellben annak ellenére, hogy a vegyület kimutatására irányuló analitikai tesztek mind-mind negatívnak bizonyultak.

Ez a konkrét példa is kitűnően szemlélteti, hogy a kinetikai modellalkotás sokszor nem egyszerű feladat, s nem nélkülözheti a tapasztalatot, az intuíciót, a kellő körültekintést. Az irodalmat átnézve nyugodtan kijelenthető, hogy a különböző kémiai rendszerek leírására felállított kinetikai sémák döntő többsége az ún. egyszerűsített értékelési eljárások használatán alapszik. Ezen módszerek lényege az, hogy az egyedi görbeillesztés során kapott látszólagos sebességi együtthatók koncentráció függéseiből próbál következtetni a modellre. Az egyedi görbeillesztésekhez használt koncentrációidő görbék azonban sokszor a koncentrációtér egy limitált szegmenséből származnak (gondoljunk csak a nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok módszerére), azaz az e módszer segítségével kapott kinetikai séma alkalmazhatósága ab ovo leszűkülhet. A másik igen gyakran használt eljárás, a kezdeti sebességek módszere, nagyon fontos információt hordoz ugyan a reakció kezdeti szakaszára vonatkozóan, ám korántsem biztos, hogy a reaktánsokra megállapított részrendűségek a reakció során végig változatlanok maradnak. Ezek a korlátok természetesen nem kérdőjelezik meg ezen széles körben elterjedt eljárások hasznosságát, csupán azt jelzik, hogy a kapott eredményeket mindig körültekintően kell értelmezni. Ez egy meggyőző példán keresztül kitűnően illusztrálható. Az 1950-es évek elején Awtrey és Connick a tetrationát–jód reakció\* vizsgálata során<sup>2</sup> azt tapasztalta, hogy noha ugyanazzal a sebességi egyenlettel jelle-

<sup>\*</sup>A dolgozat során a reakciók megnevezése esetén egységesen a reaktánsok neve mellett az "ion" végződés használatát kerülöm azért, mert a kinetikai mérések eredményei mutatják meg, hogy a gyors protonálódási vagy egyéb más egyensúlyban szereplő reaktáns különböző részecskéi közül melyik a kinetikailag aktív, s melyik az, ami valójában adott körülmények között nagy mennyiségben van jelen. A kettő természetesen nem feltétlenül esik egybe. Erre kitűnő példa a gyengén savas közegben is lejátszódó tetrationát–szulfit reakció, ahol noha a szulfition a kinetikailag aktív részecske, mégis az S(IV) specieszek közük a biszulfition van jelen az oldatban meghatározó mértékben.

mezhetőek a jodidionmentes körülmények között és a nagy jodidion feleslegben mérhető kísérleti görbék, a látszólagos sebességi együttható értékek mintegy 30–50 %-al eltérnek egymástól, ha külön-külön határozzuk meg a két esetben azokat. Ezen információ érdemi magyarázatát nem tudták megadni egyszerűen azért, mert a számítógépek hőskora előtt lehetőségük sem volt arra, hogy olyan módszereket keressenek, amelyek túlmutatnak az egyszerűsített értékelési eljárások korlátain.

A 70-es évektől kezdődően, a személyi számítógépek térhódításával, ugrásszerű fejlődés következett be egyrészt a kinetikai modellalkotás terén elengedhetetlenül szükséges koncentráció-idő (vagy a koncentrációval összefüggő mennyiség-idő adatpárokat tartalmazó) görbék gyűjtésében, valamint a számítástechnikai és számítástudományi kapacitás forradalmi növekedésében. A műszerek automatikus adatgyűjtési lehetőségei megsokszorozták a vizsgált rendszerről nyerhető kinetikai információk számát, az értékelési eljárások fejlődése azonban — érthető okoknál fogva — csak fáziskéséssel tudott begyűrűzni a kísérleti reakciókinetikába. Eleinte, megfelelő programcsomagok hiányában a modellalkotás a mért görbék és a javasolt kinetikai sémával szimulált adatok félkvalitatív összehasonlítására hagyatkozott. Ha "szabad szemmel" a szimulált koncentráció-idő függvények hasonló lefutású görbéket eredményeztek, mint a mértek, akkor a modellt, a benne szereplő sebességi együttható értékekkel együtt, elfogadottnak tekintették. Az értékelési eljárások fejlődése terén a következő fontos lépést azok a programcsomagok jelentették, amelyek lehetővé tették, hogy a kinetikai modellben szereplő paramétereket ne ad hoc módon válasszuk meg, hanem az összes kísérleti görbe pontjaira az eltérések négyzetösszegének minimalizálásával illesztett számított görbék alapján. Hosszú évekig, évtizedekig ezen a téren egyeduralkodó volt a Peintler Gábor által kifejlesztett ZiTa/Chemmech kinetikai paraméterbecslő programcsomag, amely praktikusan — természetesen a hardveres limitektől eltekintve — semmilyen megkötést nem tartalmazott a mért adatpárok és az illesztett paraméterek számát illetően.<sup>3</sup> Kutatócsoportunk mellett számos más laboratóriumban sikerrel alkalmazták ezt a programcsomagot kinetikai sémák és sebességi együtthatók meghatározására.<sup>4–6</sup> Az oldatkinetikai kutatások mellett a gázkinetikában is egyre inkább elterjedt az a szemlélet, hogy a modellalkotás és a kinetikai paraméterek meghatározása akkor lesz a megbízhatóbb, ha a kísérletesen elérhető lehető legszélesebb tartományban (hőmérséklet, koncentráció, stb.) meghatározott adatokból együttes görbeillesztés segítségét vesszük igénybe.<sup>7–10</sup> Ennek ellenére érdemes megjegyezni azt, hogy mind a mai napig a kinetikai témájú publikációk zöme kizárólagosan az egyszerűsített eljárásokat használja modellalkotásra. Egy tíz éves időszakban gondolkodva az American Chemical Society kinetikai témákat is bemutató lapok hasábjain — The Journal of Physical Chemistry A, Journal of the American Chemical Society, Inorganic Chemistry — több ezer ilyen publikációk születik, annak ellenére, ahogy azt már láttuk, az 1950-es évek elején Awtrey és Connick rámutatott ezen eljárások hiányosságaira. Kutatócsoportunk tollából számos olyan közlemény született, amely szakítva a hagyományokkal, a kinetikai modellalkotás során az együttes görbeillesztésből fakadó előnyöket próbálta szisztematikusan kiaknázni.<sup>11–17</sup> Ezen eredmények elérésében szerzett tapasztalatain-

kat összegezve, valós rendszereken alapuló, ám mesterségesen előállított modellrendszereken keresztül részletesen mutattuk be azt, hogy összetett reakciók esetén az egyszerűsített értékelési eljárásra alapozó módszerek elkerülhetetlenül hibás következtetésekhez vezetnek óvatlan kezekben.<sup>18</sup> Az, hogy a kinetikai modellalkotás téren az együttes görbeillesztés szükségessége nem teljesen evidens még a mai napig sem, jól bizonyítja Fernandez és munkatársainak 2016-os, legfrissebb tanulmánya.<sup>19</sup>

### 1.1. Áttekintés, célkitűzés

A halogének és a kén szervetlen vegyületeikben számos oxidációs állapotban fordulnak elő, –1 és +7, illetve –2 és +6 között. E két elem különböző oxidációs állapotú formáival képzett vegyületek között sok viszonylag stabilis, ezért redoxireakcióikban sokféle köztitermék jelenhet meg, amelyek élettartama széles határok között változhat, így téve a rendszer kinetikáját meglehetősen összetetté. Többek között ez az oka annak, hogy a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció mellett a tioszulfát–klorit reakció a másik olyan ismert rendszer, amely a nemlineáris dinamika jelenségeinek széleskörű demonstrálására alkalmas. Az utóbb említett rendszerről jól ismert, hogy autokatalitikus a hidrogénionra nézve,<sup>20</sup> folytonosan kevert tankreaktorban (CSTR) komplex periodikus és aperiodikus oszcillációt, <sup>21</sup> valamint káoszt<sup>22</sup> mutat. Noha a BZ-reakció vázmechanizmusa — amellyel a rendszer idő- és térbeli periodicitását kvantitatíven értelmezni tudiuk — már viszonylag régóta ismert, <sup>23</sup> a tioszulfát–klorit reakció kinetikai modelliéről a mai napig nem született egyetlen olyan publikáció sem, amely megkísérelné legalább félkvantitatíven (a reakció kinetikai modelljén alapulva) együttesen magyarázni a fenti nemlineáris dinamikai sajátságokat. Célzott kinetikai vizsgálatokra alapozva különböző egyszerű sémák ugyan születtek a zárt rendszerben lejátszódó alapreakció kinetikájának leírására, ám ezen tanulmányok mindegyike elismerte, hogy a megalkotott modell képtelen a komplex periodikus és aperiodikus oszcillációk helyes leírására.<sup>24–26</sup> Felmerül a kérdés, vajon mi az oka annak, hogy a nemlineáris dinamikai jelenségek kísérleti felfedezése után harminc évvel még mindig nincs elfogadott kinetikai séma erre a reakcióra. Ennek megértéséhez érdemesnek tartjuk megjegyezni, hogy a tioszulfát-klorit rendszer bonyolult kinetikáját leíró adekvát séma megalkotását az a tény nehezíti meg, hogy legalább 3 — viszonylag hosszú élettartamú — köztitermék mutatható ki a reakció során a reaktánsok kezdeti koncentrációjának arányától függően. Ez a három részecske (tetrationátion, klór-dioxid, hipoklórossav) nemcsak a reaktánsok mindegyikével, de egymással is reagál, így téve az anyareakciót rendkívül bonyolulttá. Sokáig nehézséget jelentett az is, hogy bár UV-vis spektroszkópiával megfelelő pontossággal követhetőek a vizsgálandó rendszerek, a reaktánsok és a köztitermékek ultraibolya spektruma teljesen átfed, így a kinetikában jól bevált egyszerűsített értékelési eljárások (kezdeti sebességek módszere, pszeudo-elsőrendű kezelésmód, stb.), amelyekből a reakció kinetikai modelljére javaslatot tesznek nem, vagy csak korlátozott mértékben alkalmazhatóak. A számítástechnika fejlődése azonban megnyitotta az utat a kémiai kinetikában is az elhanyagolásmentes értékelési módszerek

elterjedése előtt.

Jelen értékezés az elmúlt 15 év kutatómunkája során elért eredményekre támaszkodik. Az időszak elején a tioszulfát–klorit reakció legfontosabb alrendszereinek kinetikai leírását adtuk meg, ám fokozatosan tértünk át olyan rendszerek vizsgálatára is, ahol a redukálószer vagy az oxidálószer szisztematikus változtatásával analóg rendszerekről nyertünk fontos és új információkat a reakciók kinetikai modelljeire vonatkozóan. A vizsgált rendszerek egy része esetén munkáinknak volt irodalmi előzménye, ám a korábban publikált kinetikai sémák (a reakció sebességi együtthatókat is figyelembe véve) jelentős módosításra szorultak. Egy másik részük pedig új információval gyarapította ismereteinket.

Érdemes továbbá hangsúlyozni, hogy minden vizsgált rendszerre egyöntetűen érvényes az a megállapítás, hogy a végső kinetikai modell megalkotásakor az együttes görbeillesztést hívtuk segítségül, nem nélkülözve az egyszerűsített értékelési eljárásokból kapott eredményeket. Ahol lehetett, az alrendszereket (a kinetikai sémát a korábban független mérésekkel meghatározott sebességi együtthatókkal együtt) szervesen beépítettük az alrendszert evidens módon tartalmazó rendszerek esetén, ezzel biztosítva a megalkotott kinetikai modellek kompatibilitását. Ez az eljárás megteremtette annak a lehetőségét, hogy néhány rendszer esetén az egyszerűsített értékelési eljárások buktatóit megkeressük és szemléltessük. Ezen túlmenően kiderült az is, hogy bizonyos kéntartalmú vegyületek reakcióiban a reakció követésének a módja is indukálhat olyan nem várt folyamatokat, amelyek kellő körültekintés nélkül a termikus reakció kinetikai modellalkotását befolyásolja. Ezeket a többé-kevésbé általánosnak tekinthető tanulságokat az Eredmények című fejezet végén, egy rövidebb alfejezetben foglaltuk össze.

### 1.2. Irodalmi összefoglaló a politionátok reakcióinak kinetikájáról

A politionátok, különös tekintettel a tritionátra, a tetrationátra és a pentationátra, a kéntartalmú vegyületek számos környezeti és ipari szempontból is jelentős redoxiátalakulásainak kitüntetett köztitermékei,<sup>27–30</sup> szerepük elvitathatatlan a kéntartalmú vegyületeket oxidáló és/vagy redukáló mikroorganizmusok metabolizmusában is.<sup>31–33</sup> Ha egy olyan technológiai eljárást kellene kiemelnünk, ahol a politionátok keletkezési mechanizmusának ismerete ma is nélkülözhetetlen, választásunk bizonyosan a nemesfémek kinyerésére szolgáló ciánlúgozási technológia környezetbarátabb, alternatív eljárásának kiváltására, a tioszulfátolízisre kell, hogy essék. Noha az eljárás kémiai alapjai már lassan több mint egy évszázada ismertek,<sup>34</sup> az ammónia jelenlétében történő tioszulfátolízist csak az 1970-es évektől kezdték részletesen vizsgálni,<sup>35</sup> s azóta is folyamatosan tanulmányozzák.<sup>36,37</sup> Az eljárás során felmerülő legnagyobb probléma az, hogy melléktermékként nagy mennyiségű politionátion jelenik meg, ami az ioncserélő gyanták gyors kimerülését okozza. Emiatt a technológia során kulcsfontosságú az a kérdés, hogyan lehet minimalizálni a politionátion hatékony visszanyeréséről

gondoskodni.

Zhang és munkatársai — s tőlük függetlenül Jeffrey és munkacsoportja is —, gyengén savas, illetve semleges közegben tanulmányozták a nemesfémek vegyületeiből tioszulfátos kezelés során megnyíló kinyerési lehetőségét, az ún. tioszulfátolízist, vas(III)-EDTA és vas(III)-oxalát komplexek jelenlétében.<sup>38–40</sup> Megállapították, hogy ilyen körülmények között a vártnál jóval nagyobb mennyiségű, és egyúttal többfajta politionátion is képződött a kénlánc átrendeződése következtében:<sup>41,42</sup>

$$2S_{x}O_{6}^{2-} \longrightarrow S_{x-1}O_{6}^{2-} + S_{x+1}O_{6}^{2-} \qquad (x > 3)$$
(1.1)

Ezt a folyamatot ráadásul a feleslegben lévő tioszulfátion katalizálja is: 43-47

$$S_x O_6^{2-} + S_2 O_3^{2-} \implies S_{x+1} O_6^{2-} + SO_3^{2-} \quad (x \ge 3)$$
 (1.2)

Az egyik biztató lehetőség a tioszulfátionok részleges visszanyerésére a politionátionok lúgos hidrolízise.\* Korábbi kutatások megmutatták, hogy a politionátok stabilitása lúgos közegben a kénlánc hosszának növekedésével jelentős mértékben csökken.<sup>48,49</sup> Ezt azt jelenti, hogy a politionátionok közül messze a tritionátion<sup>†</sup> a legstabilabb lúgos közegben. Jól ismert, hogy a reakció két határsztöchiometriával rendelkezik, erősen lúgos közegben a

$$2S_3O_6^{2-} + 6OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3H_2O$$
 (1.3)

folyamat dominál, kisebb pH-kon pedig az alábbi reakcióút érvényesül, noha a folyamat több órát vesz igénybe, még viszonylag magas hőmérsékleten is:<sup>49</sup>

$$S_3O_6^{2-} + H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+$$
 (1.4)

Érdemes megjegyezni, hogy a bonyolult (1.3) sztöchiometriai egyenlet ellenére a bomlási folyamatok jellemzésére a kiindulási anyagok felezési idejét használják, s talán ennek is köszönhetően olyan elfogadott kinetikai modell még a mai napig sem született meg, amely elemi vagy kvázi elemi lépéseken keresztül jut el a kiindulási anyagoktól a végtermékekhez.

A tetrationátion lúgos közegű bomlásának vizsgálata csaknem egy évszázadra nyúlik vissza.<sup>50–53</sup> Kurtenacker és munkatársai megállapították, hogy lúgos körülmények között a reakció végterméke a tioszulfát- és a tritionátion.

$$4S_4O_6^{2-} + 6OH^- \longrightarrow 2S_3O_6^{2-} + 5S_2O_3^{2-} + 3H_2O$$
(1.5)

Rolia és Chakrabarti 1982-ben publikált tanulmánya szerint<sup>49</sup> a tetrationátion lúgos közegű diszproporcionálódását a tioszulfátion katalizálja, ám ezen eredményeket

<sup>\*</sup>A politionátok hidrolízise esetén a továbbiakban valójában hidrolitikus diszproporcionálódást kell érteni, hiszen a redoxireakcióról van szó, a kén oxidációs száma a folyamat során megváltozik.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Valójában a ditionátion a legstabilabb politionátion, olyannyira, hogy még erős oxidáló- és redukálószerek jelenlétében is igen nehezen vihető reakcióba. Redoxiátalakulás szempontjából azonban ez a részecske gyakorlatilag inertnek tekinthető, hiszen a két szulfonátcsoport közül hiányzik a redoxiátalakulás szempontjából könnyen támadható közbenső kén.

a legújabb kutatások kétkedve fogadták.<sup>54</sup> Nemcsak a tioszulfátkatalízis létét kérdőjelezik meg, hanem a (1.5) sztöchiometriai egyenlet érvényességét is, minthogy a végtermékben szignifikáns mennyiségű szulfidiont mutattak ki. A bomlási folyamat jóval bonyolultabb mivoltát egy két évvel későbbi eredmény tovább erősítette. Breuer és Jeffrey igazolták, hogy a diszproporció sebességét az ionerősség mellett nagy mértékben az alkalmazott puffer minősége és a pufferalkotók koncentrációja is befolyásolja.<sup>55</sup>

A pentationátion lúgos közegű bomlásának vizsgálatáról szóló első tanulmány<sup>52</sup> egyik legfontosabb megállapítása szerint a reakció kezdeti szakaszában kizárólag tioszulfátion keletkezik

$$2S_5O_6^{2-} + 6OH^- \longrightarrow 5S_2O_3^{2-} + 3H_2O, \qquad (1.6)$$

ám ahogyan azt később Goehring és munkatársai megmutatták, <sup>43</sup> detektálható mennyiségű tetrationátion és kolloid kén jelenik meg a főtermék, a tioszulfátion mellett az alábbi folyamat szerint:

$$S_5 O_6^{2-} \longrightarrow S_4 O_6^{2-} + S.$$
 (1.7)

Christiansen és munkatársai részletes kinetikai vizsgálatai azt mutatták, hogy a lúgos hidrolízis látszólagos sebességi együtthatója az alábbi összefüggés alapján számítható:<sup>56</sup>

$$\log\left(-\frac{\mathrm{d}\,\ln c_{\mathrm{S}_{5}\mathrm{O}_{6}^{2-}}}{\mathrm{d}t}\right) = -12,7+0,96\mathrm{pH}+2,2\frac{\sqrt{\mathrm{I}}}{1+\sqrt{\mathrm{I}}} \pm 0,1 \qquad (1.8)$$

ahol I a folyamat kinetikai vizsgálata során alkalmazott ionerősség. Néhány évtizeddel később Wagner és Schreier kén-izotóp jelöléses technikával újra tanulmányozták a pentationátion lúgos közegű diszproporcionálódását, és megállapították azt, hogy a reakció kizárólagos végterméke a tioszulfátion. A reakció során köztitermékként tritionátiont és kolloid ként detektáltak.<sup>57</sup> A tritionátion keletkezéséért felelős folyamat meglátásuk szerint a pentationát–szulfit reakció,<sup>58</sup> ami tritionátiont és tioszulfátiont termel:

$$S_5O_6^{2-} + 2SO_3^{2-} \longrightarrow S_3O_6^{2-} + 2S_2O_3^{2-}$$
 (1.9)

Elgondolásuk szerint a tritionátion diszproporciója során tioszulfátion és szulfition is keletkezik, a szulfition elreagálva a kolloid kénnel tioszulfátiont eredményez, ami azt jelenti, hogy végtermékként kizárólag tioszulfátionnal kell számolnunk. Ennek a gondolatmenetnek egyetlen hibája az, hogy — mint ahogyan azt a korábbiakban láttuk — a tritionátion lúgos közegű diszproporcionálódása rendkívül lassú folyamat, az adott kísérleti körülmények között biztosan nem lehetett 100 %-os konverzióval számolni, ami megkérdőjelezi Wagner és Schreier eredményeit.

A lúgos körülményekkel ellentétben savas, illetve semleges közegben a politionátok vizes oldatban hosszú ideig stabilisak, így közvetlen redoxireakcióik viszonylag egyszerű módszerekkel tanulmányozhatóak. Jól ismert tény, hogy a tioszulfátion oxidációja-kor, számos oxidálószer esetén, a reakció folyamán köztitermékként politionátionok

- 6 -

— főként tetrationátion — megjelenésével kell számolnunk. Ezek a reakciók sok esetben a nemlineáris dinamikai jelenségek, mint autokatalízis, bistabilitás, komplex periodikus vagy aperiodikus oszcillációk, kémiai hullámok széles palettáját mutatják, ahol kulcsszerep jut a köztitermékként megjelenő tetrationátionnak.<sup>20–22,59–66</sup> Érdemes megemlíteni, hogy noha sok esetben a politionátionok közül a tetrationátionnak a megjelenésével kell csak számolni, néhány esetben, a tioszulfátion kémiai és elektrokémiai oxidációjakor egyéb politionátionok is — például tritionát- és pentationátionok — keletkezhetnek detektálható mennyiségben.<sup>67–69</sup> Miután a politionátionok oxidálószer feleslegben oxidálhatóak szulfitionon keresztül egészen szulfátionig, sok esetben folytonosan kevert tankreaktorban igen változatos és érdekes dinamikai jelenségek, mint a bifurkáció, a káosz is kimutatható a tioszulfátion bizonyos reakcióiban.<sup>70–72</sup> Ez egyértelműen arra utal, hogy a politionátionok — főként a tetrationátion — kulcsszerepet töltenek be a fent említett reakciók során, ezért e vegyületek oxidációs reakcióinak részletes tanulmányozása fontos ismeretekkel járul hozzá ezen rendszerek viselkedésének tisztázásához. Elegendő csak a tioszulfát-klorit reakcióra<sup>20,21</sup> gondolnunk, amelynek egyik kulcs alrendszere a tetrationát-klorit (CT) rendszer, amelyet elsőként Nagypál és Epstein tanulmányoztak 1986-ban.<sup>25</sup> Megállapítást nyert, hogy a CT-rendszer szuperkatalitikus\* a hidrogénionra nézve. Ez a nemlineáris kinetikai viselkedés a különböző transzportjelenségekkel csatolva megfelelő körülmények között számos érdekes térbeli struktúra kialakulásához vezethet, mint például 2D-, illetve 3D frontinstabilitás,<sup>73–79</sup> térbeli bistabilitás,<sup>80</sup> stb. A CT-reakció rendkívül összetettnek bizonyult, kinetikai modelljét, s ezzel együtt a rendszer legfontosabb kinetikai sajátságait kutatócsoportunknak sikerült meghatározni, illetve kimutatni.<sup>15,17,81</sup> A részletes tárgyalást, bemutatást az Eredmények című fejezetben tesszük meg. Gondosan áttanulmányozva a rendelkezésre álló irodalmat megállapíthatjuk, hogy a tetrationátion redoxiátalakulásait részletesen elemző közlemények száma kevés, kutatócsoportunk tollából származó publikációkon kívül<sup>13,14,82,83</sup> csupán három redoxireakció (a tetrationát–jód-,<sup>2</sup> a tetrationát–oxigén reakció vas(III)-ion katalizátor jelenlétében,<sup>84</sup> valamint a tetrationát-hidroxil gyök reakció<sup>85</sup>) részletes kinetikai vizsgálatának eredményeit közölték.

A tetrationáttal szemben a tritionát és pentationát redoxiátalakulásainak vizsgálata még inkább mostoha területnek mondható, hiszen az irodalom alapos áttanulmányozása után is csak Read és munkatársainak két publikációját sikerült fellelni 2005ből.<sup>86,87</sup> E két munka egyik igen érdekes konklúziója, hogy a ferrát(VI)-ionok mind a tritionátiont, mind pedig a pentationátiont csupán ditionátionig oxidálják, szulfátionok nem detektálhatóak a kéntartalmú végtermékek között. Ez azért is meglepő, mert a tetrationátion széleskörűen tanulmányozott redoxireakciói közül bármely oxidálószer esetén is kéntartalmú végterméknek szinte kizárólag a szulfátionok bizonyultak. Ditionátiont még csak nyomokban sem sikerült kimutatni, kivéve Read és munkatársainak egy korábbi munkáját, amely a tetrationát–ferrát(VI) reakció kinetikájának tanulmá-

<sup>\*</sup>Szuperkatalízis alatt azt az autokatalitikus folyamatot értjük, amelyben az autokatalizátor részrendűsége egynél határozottan nagyobb.

nyozásával foglalkozik.88

A fenti irodalmi áttekintésben jelzett ellentmondások és hiányok világosan jelzik, hogy a politionátionok redoxireakciónak kinetikai vizsgálata indokolt és időszerű. Jelen értekezés új tudományos eredményeinek egy jelentős része ezen a területen született.

### **1.3.** Órareakciók irodalmának áttekintése

Mint azt a későbbiekben látni fogjuk, a tanulmányozott kéntartalmú vegyületek redoxireakcióinak egy jelentős része esetén a termékek egy jól definiált indukciós periódus után reprodukálható módon jelennek meg.\* A rendszer kvalitatív viselkedése e tekintetben tehát kísértetiesen hasonlított a klasszikus jodát–szulfit reakcióra, amit felfedezője után az irodalom Landolt-reakciónak nevez.<sup>89,90</sup> Jól ismert, hogy a Landolt-reakció indító lépésében

$$3HSO_3^- + IO_3^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + I^- + 3H^+$$
 (1.10)

lassan jodidion keletkezik, ami jodáttal tovább reagálva jódot eredményez a Dushmanreakcióban,<sup>91</sup>

$$5I^{-} + IO_{3}^{-} + 6H^{+} \rightarrow 3I_{2} + 3H_{2}O$$
 (1.11)

ám a jód színe egészen addig nem jelenik meg, míg a szulfitionok el nem fogynak az alábbi, gyors<sup>92</sup> reakció miatt:

$$I_2 + HSO_3^- + H_2O \rightarrow 2I^- + SO_4^{2-} + 3H^+.$$
 (1.12)

Pufferolatlan közegben, amennyiben a  $3[IO_3^-]_0 > [S(IV)]_0$  egyenlőtlenség teljesül, a jód színe pillanatszerűen jelenik meg, ugyanis a rendszer mind a jodidionra, mind pedig a hidrogénionra nézve autokatalitikus. Ezt a jól reprodukálható indukciós periódust Landolt-időnek nevezzük. Természetesen a Landolt-idő explicit koncentrációfüggését jónéhány egymástól független kutatócsoport tanulmányozta. Az első konkrét Landolt-idő–koncentráció összefüggést Eggert publikálta 1917-ben.<sup>93</sup> Megmutatta, hogy bizonyos koncentrációtartományban (nem túl nagy kiindulási szulfition koncentráció mellett, a kezdeti jodidion koncentrációt nullára állítva, pufferelt közegben) a Landolt-idő független a bemérési S(IV)-koncentrációt és fordítottan arányos a hidrogénion- és a jodátion koncentráció négyzetével. Sőt a Dushman- és a Landolt-reakció sebességi együtthatóinak ismeretében az alábbi, konkrét összefüggést állapította meg:

$$t_{i} = \frac{1}{k_{2}[\mathrm{H}^{+}]_{0}^{2}[\mathrm{IO}_{3}^{-}]_{0}^{2} - k_{1}} \ln\left(\frac{k_{2}}{k_{1}}\right) \approx \frac{1}{k_{2}[\mathrm{H}^{+}]_{0}^{2}[\mathrm{IO}_{3}^{-}]_{0}^{2}} \ln\left(\frac{k_{2}}{k_{1}}\right), \quad (1.13)$$

ahol  $k_1$  és  $k_2$  rendre a Landolt és a Dushman reakcióra adott kísérleti körülmények mellett érvényes sebességi együttható. Néhány évvel később Skrabal<sup>94</sup> a koncentráció tér egy másik szegmensében ettől gyökeresen eltérő kapcsolatot talált. Megfigyelése szerint nagy jodátion, jodidion és hidrogénion feleslegben a Landolt-idő egyenesen

<sup>\*</sup>Az órareakció jellegű viselkedésért felelős termék a legtöbb esetben a jód volt.

arányos a bemérési szulfition koncentrációval, azaz a következő egyszerű összefüggés állapítható meg:

$$t_{i} = R \frac{[S(IV)]_{0}}{[IO_{3}^{-}]_{0}[H^{+}]_{0}^{2}[I^{-}]_{0}^{2}}, \qquad (1.14)$$

ahol **R** adott kísérleti körülmények között állandó,  $[S(IV)]_0$  pedig a teljes szulfition koncentrációt jelenti. Csaknem fél évszázaddal később Church és Dreskin ismételten górcső alá vették a Landolt-idő koncentráció függését pufferolatlan közegben.<sup>95</sup> Összemérhető kiindulási jodát- és szulfition koncentráció mellett azt találták, hogy a Landolt-idő fordítottan arányos mindkét reaktáns kiindulási koncentrációjával, s az alábbi empirikus összefüggést állították fel:

$$\mathbf{t}_{i} = \frac{C}{[\mathrm{S}(\mathrm{IV})]_{0}[\mathrm{IO}_{3}^{-}]_{0}}, \qquad (1.15)$$

ahol C egy állandó, értéke pedig 25 °C-on 0,0037 M<sup>2</sup>s. Nem kérdés, hogy a fenti empirikus összefüggések között látszólagos ellentmondás feszül, ami feltétlenül feloldásra vár. Annál is inkább, mert némi túlzással azt is mondhatjuk, hogy a reprodukálható Landolt-időhöz akár órákat is kalibrálhatunk, ezért az irodalomban gyakorta használatos az órareakció elnevezés is. A reakció látványossága, a trijodidion-keményítő komplex kék színének hirtelen megjelenése alkalmassá teszi a reakciót arra, hogy tanórai demonstrációs kísérletek keretében a reakciókinetikai alapfogalmainak elmélyítését elősegítse. Nem véletlen, hogy magával a Landolt reakcióval-, 96-100 illetve hasonló kémiai rendszerekkel kapcsolatban<sup>101–118</sup> számos közlemény jelent és jelenik meg folyamatosan a Journal of Chemical Education és a School Review Science hasábjain. Érdekességként megemlíthető, hogy az órareakciók mindegyike kivétel nélkül oldatfázisban ismert, ám az idén a Nature Communications hasábjain megjelent az első olyan szilárd-fázisú rendszer, ahol egy bizonyos fémorganikus váz (metal-organic framework, MOF) kiépülése órareakcióként viselkedik.<sup>119</sup> Bárki joggal gondolhatja, ha már az órareakció fogalmát az oktatásban és a tudományban is széleskörűen használják, akkor a definíciója is egyértelmű. Az, hogy ez nem így van, s még a friss kutatások esetén sem gondolkodik mindenki azonosan az órareakciókkal kapcsolatban, Lente Gábor és munkatársai 2007-es "What is and what isn't a clock reaction?" című rövid véleménye hívta fel a figyelmet.<sup>120</sup> Nagyon sokszor előfordul, különösen elméleti jellegű munkákban, <sup>121–125</sup> hogy az indukciós periódus fogalma összemosódik az órareakció fogalmával, s miután az indukciós periódus meglétének egyik kézenfekvő és tipikus példája az autokatalízis, gyakorta e két fogalmat szinonimaként használja az irodalom. Lente és munkatársai a korábban említett dolgozatukban<sup>120</sup> öt különböző kinetikai lehetőséget vázoltak fel\*, amelyek esetében zárt rendszerben a termékképződés késleltetett. Ezzel szemben Faria és munkatársai<sup>126</sup> az órareakciók kifejezést minden olyan reakcióra is használják, amelyek esetén egy termék késleltetve, hirtelen jelenik meg. Ez azt jelenti, hogy autokatalitikus folyamat esetén sztöchiometriai kényszerkapcsolat megléte

<sup>\*</sup>Lente és munkatársai véleménye szerint az órareakciókat, ahol a termék késleltetett megjelenése egy sztöchiometriai kényszerkapcsolat eredménye, meg kell különböztetni az autokatalitikus rendszerektől, a konszekutív reakciósortól, az elágazó láncreakcióktól és a termikus robbanásoktól.

### 2 Kísérleti rész

nélkül is asszignálható egy reakció órareakciónak. A két különböző megközelítés talán abból a szerencsés vagy szerencsétlen véletlenből fakad, hogy maga a Landolt-reakció egyfelől autokatalitikus, másfelől a végtermék jód színe csak bizonyos kiindulási koncentrációfeltétel teljesülése után jelenik meg késleltetve. Miután az elmúlt évtizedben több rendszer vizsgálata során nyertünk fontos betekintést a különböző Landolt-típusú rendszerek kinetikájába, munkánk során kísérletet teszünk az órareakció fogalmának tisztázására, s egyúttal megkíséreljük az eddig ismert, óra jellegű viselkedést mutató rendszerek osztályozását is.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Felhasznált anyagok

Kísérleteink során a kereskedelmi forgalomban elérhető legnagyobb analitikai tisztaságú reagenseket használtuk fel (kálium-tetrationát, nátrium-tioszulfát, nátriumszulfit, jód, kálium-jodát, kálium-metaperjodát, arzénessav, nátrium-jodid, nátriumkarbonát, nátrium-hidrogénkarbonát, nátrium-dihidrogénfoszfát, dinátrium-hidrogénfoszfát, nátrium-acetát, ecetsav, foszforsav, nátrium-szulfát, kénsav). A törzsoldatokat a szilárd anyagok pontos tömegbemérésével készítettük, az ioncserélt alacsony vezetőképességű desztillált vizet atmoszférikusan, kálium-permanganát jelenlétében még kétszer átdesztilláltuk, hogy a gyantamaradványokból származó esetleges nyomnyi mennyiségű szerves szennyeződésektől is megszabaduljunk. Ez különösen fontosnak bizonyult azon reakciók vizsgálatánál, ahol a klór-dioxid, a hipoklórossav, a jód mint reaktáns szerepelt, vagy hosszabb-, rövidebb élettartamú köztitermékként halmozódhattak fel. A tömény savoldatok esetén a törzsoldatokat hígítással készítettük, a pontos koncentrációt pedig standard sav-bázis titrálásokkal határoztuk meg.

A NaClO<sub>2</sub> kereskedelmi forgalomban csak technikai tisztaságú (80 %-os) formában szerezhető be, ezért a kinetikai mérésekhez a főként nátrium-karbonátot, mint hígítóanyagot tartalmazó kiindulási anyagot megtisztítottuk. Az eljárás során tömény oldatot készítettünk a technikai tisztaságú nátrium-kloritból, majd a karbonát szennyezést bárium-karbonát csapadék formájában tömény bárium-klorid oldat fokozatos adagolásával választottuk le. A minta báriummentességét nátrium-szulfát oldat segítségével ellenőriztük. A csapadékot centrifugálással távolítottuk el, a keletkezett anyalúgot só-jég keverék fürdőre helyeztük. Állandó keverés mellett előhűtött –15 °C-os, négyszeres térfogatú abszolút etanolt adagoltunk hozzá. A teljes etanol mennyiség hozzáadása után a keverést folytattuk, s a kb. –10 °C-os oldatból néhány perc után hirtelen kivált tiszta, fehér NaClO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O csapadékot leszűrtük, abszolút etanollal, majd acetonnal mostuk, szárítottuk. A kapott fehér kristályos anyagot egy hétre vákuum exszikkátorba helyeztük foszfor-pentoxid fölé, hogy a kristályvíztől megszabaduljunk. A nátrium-klorit tisztaságát ezután jodometriás titrálás segítségével ellenőriztük, s azt minden esetben legalább 99,3 %-os tisztaságúnak találtuk.

### 2 Kísérleti rész

Nátrium-tritionát (Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) kereskedelmi forgalomban nem kapható, előállítása a tioszulfát–hidrogén-peroxid reakció segítségével történt egy korábban publikált módszer apróbb módosításával.<sup>127</sup>

$$2Na_{2}S_{2}O_{3} + 4H_{2}O_{2} = Na_{2}S_{3}O_{6} + Na_{2}SO_{4} + 4H_{2}O$$
(2.1)

A módosításra azért volt szükség, mert a leírt receptet<sup>127</sup> követve egyszer sem sikerült 97 %-osnál tisztább nátrium-tritionátot előállítanunk. Az előállítás során kapott nátrium-szulfáttal szennyezett nátrium-tritionátot (max. 97 %-os) ezért újból átkristályosítottuk az alábbi eljárás szerint. Hidegen (0–2 °C) telített oldatot készítettünk, majd folyamatos kevertetés mellett ugyanakkora térfogatú jéghideg abszolút etanolt adtunk hozzá, s kivált kristályos anyagot szűrtük és mostuk. Így a feloldott anyag eredeti mennyiségének kb. 75 %-át nyertük vissza. A kapott nátrium-tritionát tisztaságát az alábbi eljárás segítségével ellenőriztük. Pontosan ismert tömegű mintát desztillált vízben feloldottunk, a mintához feleslegben brómot adtunk, majd a mintát sötét helyen állni hagytunk 5–10 percig. A felesleges brómot forralással távolítottuk el.

$$S_3O_6^{2-} + 4Br_2 + 6H_2O = 3SO_4^{2-} + 8Br^- + 12H^+$$
 (2.2)

A (2.2) egyenlet alapján keletkezett hidrogénion mennyiségét sav-bázis titrálással határoztuk meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a módosított előállítással kapott nátrium-tritionát tisztasága minden esetben legalább 99,5 %.

Kálium-pentationát kereskedelmi forgalomban szintén nem kapható, szintézise során követtük Kelly és Wood receptjét.<sup>127</sup> Nátrium-tioszulfát oldathoz, arzén(III)-oxidot (50 %-os tömény nátrium-hidroxid oldatban feloldva) adva, majd az így kapott oldatot lehűtve kb.  $-10^{\circ}$ C-ra,  $-15^{\circ}$ C-ra előhűtött tömény (36 %-os) sósavoldatot adtunk. A hozzáadás után kiváló nátrium-kloridot leszűrtük, majd az egész oldatot, sötétben 4 napig állni hagytuk. Az állás során az alábbi reakció játszódik le:

$$5Na_2S_2O_3 + 6HCl = 6NaCl + 2Na_2S_5O_6 + 3H_2O$$
 (2.3)

Emellett mellékreakcióban kénkiválás, kénhidrogén és kén-dioxid fejlődés is tapasztalható. Állás után az elemi kén és az arzén(III)-szulfid eltávolítása után, kb. 35–40 °Con az oldatot vákuumbepárlás segítségével kb. heted akkora térfogatra töményítettük be. A kivált nátrium-kloridot ismét leszűrtük, majd kb. feleakkora mennyiségű tömény ecetsavat hozzáadva az oldatot  $-10^{\circ}$ C-ra hűtöttük. Ehhez etanolban oldott káliumacetátot adtunk úgy, hogy az adagolás során a hőmérséklet ne emelkedjék  $-2^{\circ}$ C fölé. A kálium-pentationát (K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>·  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O) kristályosodása egy-két percen belül megindult. A keletkezett anyagot azonnal leszűrtük, hideg abszolút etanollal mostuk, szobahőmérsékleten szárítottuk vákuum exszikkátorban. A minta tisztaságát az alábbi eljárás segítségével ellenőriztük. Ismert tömegű mintát desztillált vízben feloldottunk, ahhoz brómot adtunk feleslegben, majd állni hagytuk 5 percet, sötét hűvös helyen. A brómfelesleget forralással távolítottuk el, a felszabadult hidrogénion mennyiségét pedig sav-bázis titrálás segítségével határoztuk meg.

$$S_5O_6^{2-} + 10Br_2 + 14H_2O = 5SO_4^{2-} + 20Br^- + 28H^+$$
 (2.4)

### 2 Kísérleti rész

A titrálások azt mutatták, hogy a szilárd, kristályvíz tartalmú minta 97,0 %-ban tartalmaz tiszta kálium-pentationátot. Ez azt jelenti, hogy ha csak a pentationát tartalmat tekintjük, akkor a szilárd anyag tisztasága 99,6 %-nak adódott, azaz csak nyomnyi mennyiségben tartalmazhatott egyéb kéntartalmú vegyületet. A kristályvíz tartalmat nem távolítottuk el, mert a szilárd pentationát minta elveszítené stabilitását.<sup>127</sup> Vákuum exszikkátor alatt a szilárd anyag kb. egy hónapig tartható el. Abban az esetben, ha a bomlás bármilyen kis jelét tapasztaltuk, új anyagot készítettünk.

### 2.2. Pufferek, egyéb kísérleti körülmények

A kísérletesen tanulmányozott rendszerek mindegyike esetében a pH beállításához pufferelegyeket használtunk. A kívánt pH tartománynak megfelelően az alábbi rendszereket vettük számításba: foszforsav/dihidrogén-foszfát, monoklór-ecetsav/monoklóracetát, ecetsav/acetát, dihidrogénfoszfát/hidrogén-foszfát, a hidrogénkarbonát/karbonát valamint a hidrogén-foszfát/foszfát pufferelegyek. Az egyes rendszerek pK<sub>a</sub> értékeit (figyelembe véve az alkalmazott ionerősségeket) rendre, 1,80; 2,90; 4,55; 6,60; 9,70 és 11,75-nek vettük az IUPAC publikált adatbázisa szerint.<sup>128</sup> Az ionerősséget minden esetben állandó értéken tartottuk 0,5 M vagy 1,0 M értéken. Az ionerősség beállításához a pufferalkotók mellett helyenként inert sóként nátrium-perklorátot használtunk. Erre azért volt szükség, mert néhány rendszer esetén a pufferalkotók koncentrációi is befolyásolták a vizsgálandó reakcióban mérhető kinetikai görbék lefutásait. Az ilyen esetekben — ami nem ritka a szervetlen oxoanionok redoxireakcióiban<sup>129–139</sup> — a speciális savkatalízis mellett gyakran megjelenik az általános savkatalízis jelensége is, amit további kísérletekkel kellett bizonyítani. A kinetikai méréseket állandó, 25,0±0,1 °C-on végeztük. Reaktoredényként kalibrált mérőlombikok, teflondugós kvarcküvetták vagy az adott műszer (pl.: stopped-flow készülék) speciálisan kialakított mérőcellái szolgáltak.\* Mindegyik esetben igaz az, hogy a reaktánsok injektálására és homogenizálására fordított idő több nagyságrenddel kisebb volt, mint a követni kívánt reakció ideje. Párhuzamos kinetikai mérések segítségével minden esetben meggyőződtünk arról, hogy az egyes görbék ismételhetőek.<sup>†</sup>

### 2.3. Műszerek

A lassabb ( $t_{reak. id\delta}$ >200 s) reakciók egy részének követésére UV-vis spektroszkópiát használtunk, legtöbbször diódasoros spektrofotométereket (Zeiss S10 vagy S600), ám néhány esetben szükség volt kétutas spektrofotométerre (Zeiss S200) is. A hullámhossz-tartományt, különösen, ha diódasoros spektrofotométert használtunk a

<sup>\*</sup>Ha reaktorként merőlombikot vagy kvarcküvettát használtunk, akkor a folyamatos keverést mindig biztosítani tudtuk. A stopped-flow készülék mérőcellájában, miután az oldatok elhagyták a speciálisan kialakított keverőkamrát, a folyamatos keverés nem megoldott.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Egyetlen esetben, a jodát–arzénessav reakcióban, pH = 2 körül, találtuk azt, hogy az egyedi kísérleti görbék nem reprodukálhatóak.

### 3 Értékelési módszerek

reakció követésére, igyekeztünk úgy megválasztani, hogy az analizáló fény ne indukáljon fotokémiai reakciót. Ezt több esetben azzal értük el, hogy a diódasoros spektrofotométer deutériumlámpáját a mérés során kikapcsoltuk, így a reakciót csupán a 400–800 nm-es hullámhossz tartományban követtük. Az, hogy a diódasoros spektrofotométerek nagy intenzitású polikromatikus fényforrása fotokémiai reakciót is indukálhat jó néhány rendszerben sikerült kimutatni.<sup>140–144</sup>

Három rendszer vizsgálata esetén valósítottunk meg nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiás (Dionex-3 típusú készüléket használva) méréseket, melyek segítségével több részecske koncentráció–idő görbéjének szimultán felvételére nyílt lehetőség. Mivel ezen rendszerek reakció ideje esetenként a tíz órát (többször még az egy napot is) meghaladta, a néhány perces elúciós idők nem befolyásolták számottevően az injektálás időpillanatához rendelt kromatogramokból meghatározott részecske koncentrációkat.

A gyorsabb — néhány másodperc vagy ennél rövidebb idő alatt lejátszódó — reakciók vizsgálatához stopped flow (Hi-Tech SF-61 vagy Applied Photophysics SX-20) készüléket használtunk. A készülék holtidejét standard eljárással határoztuk meg, ami  $1,0\pm0,1$  ms-nak adódott.<sup>145,146</sup>

Néhány reakció esetén szükség volt a végtermékek azonosításához Raman spektroszkópiára. Ezeket a méréseket egy NXR FT-Raman készüléken hajtottuk végre.

## 3. Értékelési módszerek

A kinetikai rendszerek tanulmányozása során mindig igyekeztünk a reakciót az adott körülmények között, illetve módszerek mellett, a kísérletesen elérhető legszélesebb koncentrációtartományban vizsgálni. A primer kinetikai görbék a legtöbb esetben több száz — esetenként akár az ezret is meghaladta — abszorbancia–idő vagy koncentráció–idő adatpárt tartalmazott. Hogy a számítási időt csökkentsük, az egyes mérésekhez tartozó adatpárok számát 50–100 közé redukáltuk természetesen úgy, hogy a kapott görbék továbbra is hordozzák az eredeti mérési adatokban rejlő sajátságokat. A pont-szám redukciót úgy hajtottuk végre, hogy a kiválasztott két-két szomszédos időpontot összekötő görbék ívhossza egyforma legyen, ezzel biztosítva azt, hogy az illesztéshez használt görbe minden egyes szakaszáról elegendő információ álljon rendelkezésre a kinetikai modell megalkotásához.<sup>17</sup> Ezután az egyszerűsített értékelési eljárások (kezdeti sebességek módszere, egyedi görbék exponenciális illesztése, stb.) segítségével meghatároztuk a reaktánsokra (esetenként az egyes termékekre) vonatkozó részrendűséget a reakció kezdeti szakaszán. Ezek a lépések fontos kiindulási pontként szolgáltak a modellalkotás során.

Amennyiben a reaktánsok, termékek vagy éppen rövidebb-hosszabb élettartamú specieszek között a vizsgált hullámhossz tartományban több abszorbeáló, színes részecske is lehet, először meg kellett határoznunk a lineárisan független elnyelő anyag-fajták számát mátrixrang analízis segítségével.<sup>147,148</sup> Ezt követően a bizonyítottan

### 3 Értékelési módszerek

létező, s az adott tartományban elnyelő részecskék abszorpciós spektrumát meghatároztuk, s a további illesztések során a független mérések segítségével kapott moláris abszorbanciákat használtuk fel.

A modellalkotás folyamata viszonylag egyszerűnek bizonyult azon rendszerek esetében, ahol korábbi tanulmányok javaslatot tettek az adott reakció kinetikai modelljére vonatkozóan. Ezek ugyanis jó alapként szolgáltak a végső modell felállításához. Újabb részecskék beépítése a korábbi modellekbe kizárólag megalapozott, új kísérleti információk alapján történtek, egyébként csak a korábban javasolt részecskék egymás közötti reakcióit vettük figyelembe. Azokban az esetekben, ahol korábbról nem született publikáció kinetikai modell tekintetében, heurisztikus megközelítést alkalmaztunk. Ennek lényege az volt, hogy a kísérletileg bizonyított és/vagy a köztitermékként feltételezett részecskék összes lehetséges, a termékekhez vagy köztitermékekhez vezető reakcióit feltérképeztük. Ez a bonyolultabb esetekben több száz kémiai átalakulást is jelenthetett. A kinetikai modell matematikai formalizmusát tekintve egy elsőrendű közönséges differenciálegyenlet-rendszer, amelynek megoldása numerikus integrálással történhet:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{y}}{\mathrm{d}t} = \vec{f}(t, \vec{y}, \vec{k}), \qquad t_0 \le t \le t_{\mathrm{végs}\vec{o}}, \tag{3.1}$$

$$\vec{y}(t_0) = \vec{y}_0, \qquad (3.2)$$

ahol t az idő,  $\vec{y}$  a függő változó vektora,  $\vec{k}$  az illesztendő paraméterek vektora,  $t_0$  illetve  $t_{végső}$  a numerikus integrálás tartományának kezdeti és végső időpontja,  $\vec{y}(t_0)$  pedig a függő változók vektorának értéke a kezdeti időpillanatban. Minden esetben arra törekedtünk, a kinetikai modell paramétereit — ezek a legtöbb esetben sebességi együtthatók voltak\* — együttes görbeillesztés segítségével határozzuk meg. Ez a gya-korlatban azt jelentette, hogy az illesztésre használt ZiTa/Chemmech programcsomag a kinetikai modellek paramétereit úgy határozta meg, hogy a mért és számított görbék közti átlagos eltérés minimális legyen, s számításkor teljes görbesereg összes mérési pontját figyelembe vettük. Matematikailag tehát az alábbi négyzetösszeg függvény minimalizálást értük el az illesztés során a paraméterebecslés segítségével:

$$S(\vec{k}) = \sum_{i=1}^{q} \sum_{j=1}^{c_j} \sum_{l=1}^{n_{i,j}} \left( \left( y(t_{i,j,l}^{expr}, \vec{k})_j^{szám} - y_{i,j,l}^{expr} \right) \cdot W_{i,j,l} \right)^2,$$
(3.3)

ahol  $S(\vec{k})$  a minimalizálandó négyzetösszeg függvény, q a mért kísérleti görbék száma,  $c_i$  az *i*-edik kísérleti görbe esetén mért koncentráció vagy koncentráció-analóg mennyiség,  $n_{i,j}$  az *i*-edik kísérleti görbe esetén a *j*-edik koncentráció vagy koncentráció-analóg mennyiség mérési pontjainak száma,  $t_{i,j,l}^{expr}$  az *i*-edik kísérleti görbe *j*-edik koncentráció-analóg mennyiség értékéhez tartozó *l*-edik időpillanat,  $y_{i,j,l}^{expr}$  az *i*-edik kísérleti görbe *j*-edik koncentráció-analóg mennyiség értékéhez tartozó *l*-edik időpillanat,  $y_{i,j,l}^{expr}$  az *i*-edik kísérleti görbe *j*-edik koncentráció-analóg mennyiség értékéhez tartozó *l*-edik időpillanat,  $y_{i,j,l}^{expr}$  az *i*-edik kísérleti görbe *j*-edik koncentráció-analóg mennyiség értéké

<sup>\*</sup>Amennyiben a reakcióban bizonyítottan megjelenő, elnyelő köztitermékkel is számolni kell az illesztések során úgy, a különböző hullámhosszakon illesztett paraméterként kell figyelembe venni az adott köztitermék moláris abszorbanciáit is.

### 3 Értékelési módszerek

az l-edik időpillanatban,  $y(t_{i,j,l}^{\text{expr}}, \vec{k})_j^{\text{szám}}$  az i-edik számított görbe j-edik koncentráció vagy koncentráció-analóg mennyisége az l-edik időpillanatban,  $W_{i,j,l}$ , pedig az i-edik görbe, j-edik koncentráció vagy koncentráció-analóg mennyiségének súlyfaktora az ledik időpillanatban. Amennyiben elértük a négyzetösszeg függyény minimumát, ez minden esetben lényegesen kisebb volt, mint az elérhető kísérleti hiba nagysága - lépésről-lépésre az összes olyan sebességi együttható értéket nullára állítottuk be, amelynek elhagyása S(k) értékét kevesebb mint 1%-kal változtatta meg. Ez egyúttal azt is jelentette, hogy a kinetikai modellből kihagyásra került az a folyamat, amihez az adott sebességi együttható tartozott. Ily módon az eredetileg akár száznál is több illesztendő paramétert tartalmazó modell méretét tovább redukáltuk. Az eljárás befejeztével a következő lépésben a megmaradó paramétereket egyesével hagytuk el a modellből úgy, hogy a többi paramétert ismét illesztettük. Ezt az eljárást addig folytattuk, amíg bármely következő paraméter elhagyása után a négyzetösszeg függvény értéke a mindenkori kísérleti hiba során elérhető értéket szignifikánsan meghaladta. Az így kapott kinetikai modelleket publikáltuk, amelyek mindegyikére igaz, hogy az adott kísérleti körülmények között mérhető összes kinetikai görbét kellő pontossággal írja le. Fontos megjegyezni tehát, hogy az ily módon kapott modell nemcsak a széles koncentrációtartomány egyes részein képes a vizsgált rendszerek kinetikai viselkedését helyesen leírni, hanem a teljes tartományban. Az illesztések tehát nem szelektált kísérleti pontokra, hanem az összes mért pontra megtörténtek! A másik fontos és mindenképpen kiemelendő eleme az általunk alkalmazott eljárásnak, hogy a kinetikai paraméterek meghatározása illesztéssel és nem szimulációval történt. Fontos rögzíteni, hogy szimulációkor a "paraméterbecslés" során egy viszonylag szűk koncentrációtartományban kvalitatív egyezést követelünk meg a kísérleti és a szimulált görbék között. Ez ugyan biztosítja annak lehetőségét, hogy néhány, kinetikailag releváns sebességi együtthatót elfogadható pontossággal meghatározzunk, ám közel sem jelenti azt, hogy az összes olyan sebességi együttható értékét megadjuk, amely a koncentrációs kényszerkapcsolatokon keresztül az együttes görbeillesztés segítségével meghatározható lenne. Meggyőződésünk szerint ez az általunk alkalmazott illesztési módszer előnye, ami így jelentősen növeli egy kinetikai modell megbízhatóságát.

Hangsúlyozni szeretnénk azt is, hogy amennyiben egy adott rendszer alrendszerének kinetikai modelljét függetlenül meghatároztuk, úgy azokat egy az egyben a már publikált és elfogadott sebességi együttható értékekkel építettük be, így biztosítva a rendszerek kompatibilitását. Kivételt csak olyan esetben tettünk, amikor az alrendszer és a vizsgált reakció kísérleti körülményei — pl.: ionerősség, pufferalkotók bemérési koncentrációi — változtak. Ilyen esetben a végső számítások során az alrendszerben már korábban meghatározott sebességi együtthatók értékeit is illesztettük. Az esetenként közel egy nagyságrendi eltérés minden esetben értelmezhetőnek bizonyult az elsődleges sóhatás jelenségével ionreakciók esetén, vagy az általános savkatalízis miatt fellépő pufferhatással.

## 4. Eredmények

### 4.1. Politionátok reakcióinak kinetikája

### 4.1.1. Politionátok lúgos közegű diszproporciója

A bevezetőben már említettük, hogy politionátok — ide értve a tritionátot, tetrationátot, pentationátot és a hexationátot — lúgos közegű bomlásának kinetikáját több, egymástól független kutatócsoport is tanulmányozta. Általánosan elfogadott kinetikai séma azonban még mind a mai napig nem született egyik esetben sem. Ennek egyik oka abban keresendő, hogy a diszproporció során rengeteg kéntartalmú részecske megjelenésével kell számolnunk. Tipikus példaként említhetőek meg a kiindulási politionátionoktól eltérő kénatomszámú egyéb politionátionok, a tioszulfát-, a szulfit-, a szulfátion vagy éppen a (poli)szulfidionok. Ha csak a szulfit- vagy a tioszulfátiont tekintjük, jól ismert, hogy mindkét részecske képes a politionátionokkal reagálni. Míg előbbi a politionátionok kénlánc hosszúságának csökkenését okozza egy nukleofil szubsztitúciós egyensúlyi reakcióban

$$S_x O_6^{2-} + SO_3^{2-} \implies S_{x-1} O_6^{2-} + S_2 O_3^{2-}, \quad (x \ge 4)$$
 (4.1)

addig utóbbi egy hasonló reakcióban (lásd: (1.2) egyenlet) növeli azt. Ez egyértelműen mutatja, hogy bizony a politionátionok lúgos közegű bomlásának tanulmányozáskor a fenti reakcióktól nem szabad eltekintenünk. Korábbi munkáink során külön-külön publikációkban vizsgáltuk a tetrationát-,<sup>149</sup> a pentationátion<sup>150</sup> degradációját lúgos körülmények között, valamint a tetrationátion tioszulfátolízisét, illetve szulfitolízisét.<sup>151</sup> A kísérleti adatok együttes újraillesztésével ebben az alfejezetben megpróbálkozunk egy olyan átfogó kinetikai modell felállításával, amely egyidejűleg képes mindhárom rendszer kinetikai görbéinek kvantitatív leírására. Mint látni fogjuk, ez azt jelenti, hogy az első rendszer esetében abszorbancia-idő görbesereg illesztését kell elvégeznünk, míg az utóbbi reakciók esetén koncentráció-idő görbéket használunk a kinetikai modell kidolgozásához. Felmerülhet a kérdés, miért is lehet szükség egy új, kompatibilis modell megalkotására, ha a rendszerek kinetikai viselkedését külön-külön leíró modellek kiválóan működnek? Ha jobban szemügyre vesszük a publikált modelleket, jól látható, hogy ugyanazon kémiai folyamatokhoz más és más sebességi együtthatókkal lehet leírni kellő pontossággal a kísérleti adatokat. Kis különbségek esetén természetesen az eltérő kísérleti körülmény (pl. ionerősség) kézenfekvő magyarázat lenne, 2–3 nagyságrendnyi különbség azonban nehezen értelmezhető. Ezen utóbbi tény sokkal inkább arra utal, hogy noha a rendszer kinetikájának matematikai leírása kiváló, kémiai szempontból jogosan kritizálható. A megadott modellekben mindkét eshetőségre találunk példákat, ugyanis a pentationát-szulfit reakció sebességi együtthatója a három különböző kinetikai modellben 101–1220 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> közötti értékeket vesz fel, míg a pentationát–hidroxid reakció sebességi együtthatójának értéke pedig  $0.5-1000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ közöttinek adódott. Ezen utóbbi feloldhatatlannak tűnő ellentmondás vezérelt abban,



4.1. ábra: Kéntartalmú részecskék azonosítása HPLC segítségével a tetrationát szulfitolízisében (A) és tioszulfátolízisében (B). A:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,5$  mM,  $[S(IV)]_0 = 5,0$  mM, pH = 5,3; t (perc) = 21 (fekete), 51 (piros), 154 (kék), 185 (zöld), 216 (rózsaszín) és 236 (sárga),  $\lambda = 230$  nm; B:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 5,0$  mM,  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 2,0$  mM, pH = 4,7; t (perc) = 34 (fekete), 281 (piros), 563 (kék), 1334 (zöld) és 2016 (rózsaszín),  $\lambda = 230$  nm.

hogy egy új, kompatibilis modellt megalkossunk, amely mindhárom rendszerre együttesen is működik.

A tetrationátion tioszulfátolízise és szulfitolízise függetlenül is tanulmányozható annak lúgos közegű bomlásától, hiszen gyengén savas közegben (pH = 5-6) a politionátionok, a tioszulfát- és a szulfition is hosszú ideig stabil oxigéntől elzárt közegben. A 4.1. ábra tipikus kromatogramokat mutat a tetrationátion tioszulfátolízise és szulfitolízise során. Jól látszik, hogy a reakció folyamán szulfition hatására tritionátion jelenik meg, míg ellenkező esetben, tioszulfátion hatására pentationátion keletkezik. Felhasználva az 1,5–10,0 mM kiindulási koncentrációtartományban a tetrationát-, szulfit-, tritionát- és pentationátionokra vonatkozó mért koncentráció-idő görbéket megállapítható a kezdeti sebességek módszere alapján, hogy mind a tetrationát-szulfit, mind pedig a tetrationát-tioszulfát reakcióban a reaktánsok részrendűsége egy, ahogy azt a 4.2. ábra mutatja.<sup>151</sup> A pH = 4,7–5,6 tartományban mért görbék elemzéséből egyértelműen kiderül az is, hogy mindkét esetben a pH növekedésével a reakció kezdeti sebessége\* növekszik. Ez arra utal, hogy a tetrationát-szulfit reakcióban az S(IV) formák közül a  $SO_3^{2-}$  a kinetikailag aktív részecske a  $HSO_3^{-}$ -tal szemben. Sokkal érdekesebb az a kísérleti információ, ami azt mutatja, hogy a tetrationát-tioszulfát reakció kezdeti sebessége is növekszik a pH növekedésével. Ez azért tűnik váratlannak, mert a vizsgált pH tartományhoz képest mind a tetrationsavnak, mind pedig a tiokénsavnak jóval kisebb a savi disszociációs állandó értéke, azaz mindkét anyagfajta kvázi deprotonáltan van jelen az oldatban. A megfigyelés magyarázatára a későbbiekben részletesen is kitérünk a kinetikai modell ismertetésekor. Felhasználva a

\*A reakció kezdeti sebességét itt a  $v_0~=~-\frac{d[S_4O_6^{2-}]}{dt}|_{t=0}$  egyenlettel definiáltuk.



4.2. ábra: Kezdeti sebességek tanulmányozása a tetrationát–S(IV) (A) és a tetrationát–tioszulfát (B) reakciókban. A:  $c_0 = [S_4O_6^{2-}]_0$  és  $[S(IV)]_0 = 5,0$  mM (folytonos vonalak, telt szimbólumok),  $c_0 = [S(IV)]_0$  és  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 5,0$  mM (szaggatott vonalak, üres szimbólumok); valamint pH = 4,7 (fekete); 5,0 (kék); 5,3 (zöld); 5,6 (piros). B:  $c_0 = [S_4O_6^{2-}]_0$  és  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 5,0$  mM (folytonos vonalak, telt szimbólumok),  $c_0 = [S_2O_3^{2-}]_0$  és  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 5,0$  mM (szaggatott vonalak, üres szimbólumok); valamint pH = 4,7 (fekete); 5,0 (kék).

kísérleti információkat arra a következtetésre jutottunk, hogy a két rendszer kísérleti görbéinek együttes illesztésére a 4.1. táblázatban található R1–R3 lépések tökéletesen visszaadják mindkét rendszer legfontosabb kinetikai sajátságait, amit a 4.3.–4.4. ábrák kitűnően illusztrálnak. A kísérleti adatok közül a 4.4. ábrán mutatott kinetikai görbék hordoznak a rendszer szempontjából igen fontos információkat. Mint látható, a mért tioszulfátion koncentráció a reakció során kísérleti hibán belül állandó, azaz a tioszulfátion katalitikusan alakítja át a kiindulási tetrationátiont pentationát-, illetve tritionátionná. Az könnyen belátható, hogy addig, amíg a politionátok további degradációja nem következik be, az anyagmegmaradás elve miatt az alábbi egyenlőség mindig fennáll:

$$S_2O_3^{2-}]_0 = [S_2O_3^{2-}]_t + [S(IV)]_t \quad \forall t - re$$
 (4.2)

Ez azt jelenti, hogy a vizsgált pH tartományban a teljes szulfit koncentráció gyakorlatilag nulla. Ha a pH-t csökkentjük, akkor ugyan a fenti egyenlet továbbra is fennáll, ám a teljes szulfit koncentráció fokozatosan növekszik, hiszen (R1) gyors lépésen keresztül a kinetikailag aktív SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> koncentrációja csökken, azaz mind több és több tioszulfátion alakul át S(IV) formává az 4.1. táblázatban feltüntetett (R3) folyamaton keresztül. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy a kinetikailag aktív szulfit koncentrációt két egymással ellentétes hatás szabja meg a pH csökkenésével. Míg az (R2) és (R3) folyamatok révén a pH csökkenésével a [S(IV)] nő, addig az (R1) folyamat a gyors protonálódási egyensúlyon keresztül a deprotonált S(IV) forma koncentrációját csökkenti. Vagyis a pH függvényében a[SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> koncentrációnak maximuma van, azaz a tetrationát–tioszulfát reakcióban a tetrationátion fogyási sebességének minimuma kell, hogy legyen a pH függvényében. A 4.5. ábra alapján ez a minimum kísérletesen pH = 4,0 környékére tehető. Ugyan kísérleti adataink csak pH = 4,0-ig állnak rendelkezésre, hiszen ennél kisebb pH-kon a tioszulfát stabilitása csökken, a bomlása következtében kialakuló elemi kénkiválás nem teszi lehetővé, hogy megbízhatóan tud-



4.3. ábra: A tetrationát–szulfit reakció mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi. pH = 4,7;  $[S_4O_6^{2-}]_0/mM = 5,0$  (fekete, kék, zöld, ciánkék, piros); 1,4 (rózsaszín); 2,0 (sárga); 3,0 (barna); 7,0 (lila); 10,0 (szürke);  $[S(IV)]_0 = 1,4$  (fekete); 2,0 (kék); 3,0 (zöld); 7,0 (piros); 5,0 (ciánkék, rózsaszín, sárga, barna, lila, szürke).



4.4. ábra: A tetrationát–tioszulfát reakció mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbék . pH = 5,6;  $[S_4O_6^{2-}]_0/mM = 5,0$  (fekete, kék, zöld, ciánkék, piros, rózsaszín); 1,5 (sárga); 2,0 (lila); 3,0 (barna); 7,0 (szürke); 10,0 (narancssárga);  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 1,5$  (fekete); 2,0 (kék); 3,0 (zöld); 7,0 (piros); 10,0 (rózsaszín); 5,0 (ciánkék, narancssárga, sárga, barna, lila, szürke).



4.5. ábra: A tetrationát–tioszulfát reakció mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos és szaggatott vonal) kinetikai görbék különböző pH-n.  $[S_4O_6^{2-}]_0/mM = [S_2O_3^{2-}]_0/mM = 5,0.$  pH = 7,3 (fekete); 6,6 (kék); 5,6 (zöld); 4,7 (ciánkék); 4,25 (piros); 4,0 (rózsaszín); 3,0 (barna); 2,0 (sárga).

juk a reakciót követni.\* A modell azonban lehetőséget nyújt arra, hogy hipotetikusan megvizsgáljuk savasabb pH-kon is a kinetikai görbék lefutását, mintha a tioszulfát bomlása nem játszódna le. A 4.5. ábrán sárga és barna szaggatott vonalak segítségével mutatjuk be ezen eseteket, amikor is a pH csökkentése szignifikánsan megnöveli a pentationátion konverziót. A jelenség könnyen értelmezhető, ha észrevesszük, hogy a (4.2) egyenletben megfogalmazott összefüggés és a pH csökkenésből fakadó állandósult tioszulfát- és S(IV) koncentrációkban bekövetkező eltolódás azt jelenti, hogy a tetrationát–tioszulfát reakció sztöchiometriája fokozatosan, a pH függvényében a

$$2S_4O_6^{2-} = S_5O_6^{2-} + S_3O_6^{2-}$$
(4.3)

sztöchiometriától a

$$S_4 O_6^{2-} + S_2 O_3^{2-} = S_5 O_6^{2-} + SO_3^{2-}$$
 (4.4)

sztöchiometria felé tolódik el.

Felhasználva a tetrationátion tioszulfátolízisének és szulfitolízisének eredményeit a kinetikai sémát a következő lépésben a tetrationát- és a pentationátion lúgos közegű bomlásának kinetikai modelljével bővítjük. Látni fogjuk, hogy a két reakciót nem tudjuk elkülönítetten kezelni, minthogy egyrészt a pentationátion degradációjának egyik fontos köztiterméke a tetrationátion, ami maga is lassan bomlik, másrészt a tetrationátion lúgos közegű bomlásának méréseiből nincs közvetlen információnk a pentationátion diszproporciójára vonatkozóan, hiszen ebben az esetben abszorbancia– idő görbék állnak a rendelkezésünkre. Minthogy az egyesített modell legsarkalatosabb

<sup>\*</sup>Az elemi kénkiválás az oszlop töltetének gyors kimerülését és tönkremenetelét idézi elő.

No.	Reakciólépés	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
(D1)	$HSO^{-} \longrightarrow H^{+} + SO^{2-}$	k <sub>R1</sub> [HSO <sub>3</sub> ]	1000 s <sup>-1</sup>
(1(1)	$115O_3 \leftarrow 11 + 5O_3$	k <sub>-R1</sub> [H <sup>+</sup> ][SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	1,59×10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(P2)	$S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}} \longrightarrow S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}}$	k <sub>R2</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][SO <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ]	3,93±0,11 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(1\2)	$3_40_6 + 30_3 - 3_30_6 + 3_20_3$	$k_{-R2}[S_3O_6^{2-}][S_2O_3^{2-}]$	(7,9±1,9)×10 <sup>−5</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(P3)	$S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}} \longrightarrow S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}}$	k <sub>R3</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ]	(3,24±0,07)×10 <sup>-4</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(1(3)	$3_40_6 + 3_20_3  =  3_50_6 + 30_3$	k <sub>-R3</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ][SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	$112\pm3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(D4)	$S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}} \longrightarrow S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}}$	k <sub>R4</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ]	(6,6±0,7)×10 <sup>−3</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(1(4)	$3_5 0_6 + 3_2 0_3 - 3_6 0_6 + 3 0_3$	k <sub>-R4</sub> [S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ][SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	8000±1200 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(DE)	$S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}} \longrightarrow S \cap^{2^{-}} + S \cap^{2^{-}}$	k <sub>R5</sub> [S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ]	0,08±0,02 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R5)	$3_60_6 + 3_20_3  =  3_70_6 + 30_3$	k <sub>-R5</sub> [S <sub>7</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ][SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	7600±1900 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R6)	$S_4O_6^{2-} + OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_2O_3OH^-$	k <sub>R6</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][OH <sup>–</sup> ]	0,050±0,002 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(R7)	$S_5O_6^{2-} + OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_3O_3OH^-$	k <sub>R7</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][OH <sup>–</sup> ]	0,57±0,02 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R8)	$S_6O_6^{2-} + OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_4O_3OH^-$	k <sub>₨</sub> [S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][OH <sup>−</sup> ]	1,3±0,1 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(R9)	$S_7O_6^{2-} + OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_5O_3OH^-$	k <sub>R9</sub> [S <sub>7</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][OH <sup>–</sup> ]	$20\pm2 M^{-1}s^{-1}$
(R10)	$2S_2O_3OH^- + 4OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 3H_2O$	k <sub>R10</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	$\geq 10^5 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R11)	$S_3O_3OH^- + OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S(OH)_2$	k <sub>R11</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][OH <sup>-</sup> ]	$\geq 10^{3} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R12)	$S_4O_3OH^- + OH^- + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + S(OH)_2 + HS(OH)$	k <sub>R12</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][OH <sup>-</sup> ]	$\geq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R13)	$S_5O_3OH^- + OH^- + 2H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + S(OH)_2 + 2HS(OH)$	k <sub>R13</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][OH <sup>-</sup> ]	$\geq 10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R14)	$S_4O_6^{2-} + S_3O_3OH^- \rightarrow S_5O_6^{2-} + S_2O_3OH^-$	k <sub>R14</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>–</sup> ]	$k_{R14}/k_{R11} = 7,14\pm1,2$
(R15)	$S_5O_6^{2-} + S_3O_3OH^- \rightarrow S_6O_6^{2-} + S_2O_3OH^-$	k <sub>R15</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2−</sup> ][S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>−</sup> ]	$k_{R15}/k_{R11} = 3,21\pm0,6$
(R16)	$S_6O_6^{2-} + S_3O_3OH^- \rightarrow S_7O_6^{2-} + S_2O_3OH^-$	k <sub>R16</sub> [S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2−</sup> ][S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>−</sup> ]	$k_{R16}/k_{R11} = 2100 \pm 350$
(R17)	$2S(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + HS(OH) + 2H_2O$	$k_{R17}[S(OH)_2]^2$	$\geq 10^5 \ { m M}^{-1} { m s}^{-1}$
(R18)	$SO_3^{2-} + HS(OH) \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$	k <sub>R18</sub> [SO <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ][HS(OH)]	$\geq 10^4 \ { m M}^{-1} { m s}^{-1}$
(R19)	$2S(OH)_2 + 2OH^- \to SO_4^{2-} + H_2S + 2H_2O$	$k_{R19}[S(OH)_2]^2$	$k_{R19}/k_{R17} = 2,3\pm0,5$
(R20)	$2\text{HS(OH)} \rightarrow \text{S(OH)}_2 + \text{H}_2\text{S}$	k <sub>R20</sub> [HS(OH)] <sup>2</sup>	$\geq 10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$

4.1. táblázat: A tetrationát–szulfit, tetrationát–tioszulfát reakciók, valamint a tetrationát- és pentationát lúgos közegű diszproporcionálódásának kinetikáját leíró modell együttesen illesztett és rögzített paraméterei.

pontja éppen a pentationát-hidroxid reakció sebességi együtthatójának a kérdése, a fent vázolt eljárás tűnik az egyetlen járható útnak.

A 4.1. táblázatban tüntettük fel azt a teljes kinetikai modellt, amely képes a korábban említett rendszerek együttes leírására. A egyesített modell felállításhoz abból indultunk ki, hogy függetlenül a politionátok kénláncának hosszától a tioszulfátolízis és a szulfitolízis lejátszódik. Ezek a folyamatok szerepelnek a 4.1. táblázat (R2)-(R5)tel jelzett soraiban. A hidroxidion támadásakor tioszulfátion és a rövid élettartamú S<sub>(n-2)</sub>O<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> részecske fog keletkezni, a megfelelő folyamatokat szintén az előbbi táblázat (R6)–(R9) soraiban szerepeltettük. A hidroxidion támadása minden bizonnyal a kénlánc közbenső kénatomjai közül azon következik be, ahol az elektronsűrűség relatíve kicsiny. Ez a tetrationátion kivételével a kénlánc  $\gamma$ -kénatomja kell, hogy legyen hiszen a láncvégektől távoli kénatomok formális töltése zérushoz közelít. Ennek megfelelően a hidroxidionok támadását a  $\gamma$ -kénatomon egy tioszulfátcsoport lehasadása fog követni, míg a másik — természetesen rövid élettartamú — termék a politionátion kénláncától függően S<sub>(n-2)</sub>O<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> összetételű lesz. Érdemes két dolgot kiemelni. A tetrationátion esetében nincsen  $\gamma$ -kén, így a kémiailag ekvivalens  $\beta$ - vagy  $\beta'$ -kénatomon következik be a támadás, aminek eredményeképpen a  $\beta$  és  $\beta'$ -kénatomok közötti kötés hasad szintén tioszulfátion kilépéssel. A heptationátion esetében a támadás nemcsak a  $\gamma$  (vagy  $\gamma'$ ) kénatomon következhet be, hanem akár a  $\delta$ -kénatomon is. Ebben az esetben akármelyik kötés is szakad a reakció elsődleges terméke nem a tioszulfát lesz, hanem

S<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ezen részecske élettartama igen kicsiny, rövid élettartamú köztitermékként jöhet szóba, ami gyorsan elemi kénre és tioszulfátionra bomlik.<sup>152,153</sup> Az illesztések során ezt az eshetőséget is megvizsgáltuk, kizárni nem tudtuk, ám a folyamat bevétele az illeszkedés jóságát nem javította, így a végső kinetikai modellben ezt nem szerepeltettük. Ahhoz, hogy ez a folyamat minden kétséget kizáróan igazolható legyen további mérésekre lenne szükség a heptationátion lúgos közegű bomlását illetően, ám jelen pillanatban nem áll rendelkezésünkre megbízható eljárás alkálifém-heptationát megfelelő tisztaságú szintézisére. A korábban említett rövid élettartamú  $S_{(n-2)}O_3OH^$ részecskék bomlásai jelennek meg (R10)–(R13) lépésekben. Ezekről a folyamatokról csak annyit tudunk, hogy gyorsaknak kell lenniük, azaz a sebességi együtthatóknak csak alsó határa határozható meg a mérések segítségével. (R14)–(R16) lépésekben az S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> köztitermék reagál a tetrationát-, a pentationát- és a hexationátionokkal, amelynek során a megfelelő politionátok kénláncának hossza növekszik. A különbség a tioszulfátolízishez képest annyi, hogy ezek a folyamatok irreverzibilisek. Természetesen a fenti lépések sebességi együtthatói teljes korrelációban vannak  $k_{R11}$ -el, így csak a megfelelő sebességi együtthatók arányai határozhatók meg a mérések segítségével. (R16)–(R20) folyamatok szintén gyorsak, a szulfoxilsav (S(OH)<sub>2</sub>) és a HS(OH) fontos konverziós lépéseit tartalmazzák. Mint látható ezek a folyamatok felelősek a kis mennyiségű szulfát- és szulfidionok keletkezéséért. Korábbi publikációnkban<sup>149</sup> azt találtuk, hogy a

$$S_4O_6^{2-} + S_2O_3OH^- \rightarrow S_5O_6^{2-} + SO_4^{2-} + H^+$$
 (4.5)

felelős a reakció során keletkező kis mennyiségű szulfátion képződéséért, ám együtt értékelve az összes rendszert erre a folyamatra már nem volt szükség, hiszen a szulfátion képződése a 4.1. táblázat (R19) folyamatában biztosított. Érdemes megemlíteni, hogy szintén ebben a publikációban azt találtuk, hogy a pentationát-hidroxid reakciónak gyorsnak kell lennie és a folyamat sebességi együtthatóját legalább 164 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>nek becsültük, ami ugyan összhangban volt Wagner és Schreier megállapításával, 57 de nagyságrendekkel nagyobbnak bizonyult, mint amit Christiansen és társai mérései<sup>56</sup> mutattak. Az egyesített kinetikai modell már elfogadható 0,57 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket jelez, ami egybecseng nemcsak Christiansen és társai eredményeivel, de az általunk publikáltakkal is.<sup>150</sup> Felmerül a kérdés mi az oka annak, hogy ilyen nagy különbség lehet az illesztett sebességi együtthatók értékeiben? A magyarázat abban rejlik, hogy a korábban publikált modellben kizárólag pentationátion képződésével számoltunk, így ahhoz, hogy ez a részecske kicsiny koncentrációjú köztitermékként jelenjen meg, az kellett, hogy fogyása a lúgos közegű bomláson és a pentationát–szulfit reakción keresztül gyors legyen, vagyis a 4.1. táblázatban szereplő k<sub>-R3</sub> és k<sub>R7</sub> értékét egyértelműen túlbecsültük. Az új modellben ezzel szemben nagyobb kénatomszámú politionátok (hexationátés heptationátion) is megjelennek, ráadásul ezen anyagfajták reakcióinak sebességi együtthatói több esetben is jelentősen meghaladják a fentebb említett, ám pentationátionnal megvalósuló megfelelő reakciók sebességi együtthatóit. Ez azt jelenti, hogy a korábban meghatározottnál jelentősen kisebb sebességi együttható értékek is elegendőek ahhoz, hogy a tetrationátion lúgos közegű bomlása során köztitermékként



4.6. ábra: A tetrationát lúgos közegű bomlásának mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi különböző kiindulási tetrationát koncentrációknál. pH = 12,0;  $[S_4O_6^{2-}]_0/mM = 3,0$  (fekete); 2,0 (kék); 1,4 (zöld); 1,0 (ciánkék); 0,7 (piros); 0,5 (rózsaszín); 0,3 (sárga). Az illesztés során 275 nm-en az alábbi moláris abszorbanciákat használtuk:  $\varepsilon_{S_4O_6^{2-}} = 227,45 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_{S_2O_6^{2-}} = 8,17 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_{S_2O_6^{2-}} = 9,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

4.2. táblázat: A különböző politionátok hidroxiddal, szulfittal és tioszulfáttal történő reakciók sebességi együtthatóinak összehasonlítása.

	k/M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		
	OH-	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-	-	$3 \times 10^{-5}$
$S_4O_6^{2-}$	0,05	3,93	3,24×10 <sup>-4</sup>
$S_5O_6^{2-}$	0,57	112	$6,6 \times 10^{-3}$
S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1,3	8000	0,08
$S_7O_6^{2-}$	20	7600	-

megjelenő politionátionok (pentationát-, hexationát- és heptationátion) koncentrációi kellően kicsinyek maradjanak ahhoz, hogy az abszorbancia–idő görbék illesztése során ne kelljen őket figyelembe venni.

Az alábbi 4.6.–4.9. ábrák kiválóan szemléltetik azt, hogy a javasolt, egyesített modell kitűnően (az átlagos eltérés relatív illesztés esetén 1,8 %) képes visszaadni mind a tetrationát-, mind pedig a pentationátion lúgos közegű bomlásának kinetikai görbéit, csakúgy, mint a tetrationát–szulfit és tetrationát–tioszulfát reakciók során mérteket. A fent említett rendszerek együttes illesztése során összesen 574(!) kinetikai görbét használtunk fel a modell megalkotására. A javasolt kinetikai modellt érdemes megvizsgálni a politionátok reaktivitásának, szerkezetének és a megfelelő reakciók sebességi együtthatóinak kapcsolatán keresztül is. 4.2. táblázat összefoglalva tartalmazza azokat a reakciósebességi együtthatókat, amelyek a különböző politionátok esetében rendelkezésünkre állnak. A fenti táblázat alapján általánosságban elmondható, hogy a politionátok reaktivitása, legyen szó bármelyik fentebb említett reaktánsról is, a kénlánc hosszának növekedésével egyértelműen növekszik. A politionát–tioszulfát reakciók sebességi együtthatóinak növekedése a kénlánc hosszá-



4.7. ábra: A tetrationát lúgos közegű bomlásának mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi különböző pH-n.  $[S_4O_6^{2^-}]_0 = 2,0$  mM; pH = 10,8 (fekete); 11,0 (kék); 11,5 (zöld); 12,0 (ciánkék); 12,2 (piros). Az illesztés során 285 nm-en az alábbi moláris abszorbanciákat használtuk:  $\varepsilon_{S_4O_6^{2^-}} = 114,63 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_{S_2O_3^{2^-}} = 2,59 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_{S_3O_6^{2^-}} = 4,15 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .



4.8. ábra: A pentationát lúgos közegű bomlásának mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi különböző kezdeti pentationát koncentrációknál. pH = 10,45;  $[S_5O_6^{2-}]_0/mM = 0,1$  (fekete); 0,2 (kék); 0,5 (zöld); 0,7 (ciánkék); 1,0 (piros).



4.9. ábra: A pentationát lúgos közegű bomlásának mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi különböző pH-n.  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,7 \text{ mM}; \text{ pH} = 10,9 \text{ (fekete)}; 10,8 \text{ (kék)}; 10,55 \text{ (zöld)}; 10,0 \text{ (ciánkék)}; 9,6 (piros); 9.3 (rózsaszín).$ 

nak növekedésével egyértelmű korrelációt mutat a politionátion kénláncának  $\beta$  ( $\beta'$ )kénatomján kialakuló elektronsűrűséggel. Minél kisebb ez az érték annál könnyebben lesz támadható a politionátion lánc  $\beta$  kénatomja a tioszulfát számára. Hasonló dolog mondható el a hidroxidionnal történő politionátos reakciók sebességi együtthatóját illetően, bár a hidroxidion támadási helye nemcsak a β-kénatomon képzelhető el. Az, hogy pentationát-hidroxid reakció sebességi együtthatója több mint egy nagyságrenddel nagyobb mint a tetrationát-hidroxid reakcióé azt valószínűsíti, hogy az előbbi esetben a  $\gamma$ -kénatom is kitűnő támadási pont a hidroxidion számára. Nem lehet véletlen, hogy a hexationát-hidroxid reakció sebességi együtthatója közel kétszerese, a pentationát–hidroxid reakcióénak, hiszen előbbi esetben a kémiailag ekvivalens  $\gamma'$ kénatom is rendelkezésre áll a támadáshoz. Újabb kénatom beépítése a kénláncba a heptationátion esetén újfajta kémiai környezettel rendelkező ként ( $\delta$ ) jelent, ami azt okozza, hogy a heptationát-hidroxidion reakció sebességi együtthatója ismételten több mint egy nagyságrenddel növekszik. A szulfition esetében a trend nagyon hasonlít a tioszulfátos reakcióknál tapasztaltakhoz, egyetlen kivételnek a heptationát–szulfit reakció sebességi együtthatójának értéke tűnik. Mint azt a 4.1. táblázat mutatja ezen folyamat sebességi együtthatójának meghatározása a legbizonytalanabb, nyilván szükség lenne ezt a rendszert függetlenül is tanulmányozni. Sajnos, ahogy azt már korábban említettük, tiszta alkálifém-heptationát preparálása egyelőre megoldatlan probléma, így ilyen irányú mérések megvalósítása, azaz a sebességi együttható pontos meghatározása ebben a pillanatban nem tűnik megvalósíthatónak. Feltétlenül érdemes megemlíteni, hogy a 4.2. táblázatban meghatározott, a pentationátionra, a hexationátionra és heptationátionra vonatkozó tioszulfátolízis és szulfitolízis folyamatok másodrendű sebességi együtthatói igen jó egyezést mutatnak egy most, frissen

publikált tanulmány eredményeivel.<sup>154</sup>

### 4.1.2. Politionát–jód reakciók kinetikája

Az előző alfejezetben láthattuk, hogy a politionátok lúgos közegű bomlása rendkívül összetett folyamat, s egy-egy kinetikai modell önálló felállítása több esetben is megkérdőjelezheti a kinetikai sémák kompatibilitását, s ezen keresztül a sebességi együttható értékek, így a reaktivitás valóságtartalmát is. A problémát úgy sikerült orvosolnunk, hogy a nagy számú kísérleti adathalmazt ismételten felhasználva olyan egyesített modellt alkottunk, amelyik egyidejűleg képes az összes rendszerben mérhető kinetikai görbék leírására. Persze minél bonyolultabb egy rendszer, annál nehezebb a szerkezet reaktivitás kapcsolatot megbízhatóan meghatározni. Ezért gondoltunk arra, hogy a politionátok szerkezet és reaktivitás közti kapcsolatát érdemes lenne megvizsgálni és összehasonlítani olyan rendszerekben is, ahol a modell lényegesen egyszerűbb, mint a fenti esetben. Erre kitűnő lehetőséget nyújtanak a politionát–jód reakciók. Az alábbi alfejezetben ezen reakciók vizsgálata során elért legfontosabb eredményeinket foglaljuk össze.

### 4.1.2.1 Tetrationát–jód reakció

A bevezetőben már utaltunk arra, hogy Awtrey és Connick a tetrationát–jód reakció vizsgálata során sok értékes megállapítást tett a rendszer kinetikájára vonatkozóan. Ezek közül számunkra a legfontosabb információk az alábbiakban foglalható össze:

- a reakciósebesség a gyengén savas pH tartományban pH-független,
- a reakció során termelődő jodidionok inhibeálják a reakciót, azaz erre a részecskére nézve a reakció autoinhibíciós,
- az autoinhibícióért azonban nem kizárólag a gyors egyensúlyban képződő, kinetikailag inaktív trijodidion felelős, hanem a reakciót indító egyensúly is:

$$S_4O_6^{2-} + I_2 \implies S_4O_6I^- + I^-,$$
 (4.6)

• és végül, de nem utolsósorban a mért kinetikai görbék mindegyike az alábbi tapasztalati sebességi egyenlettel jellemezhető\*:

$$-\frac{dT_{I_2}}{7dt} = k_{app} \frac{[S_4 O_6^{2-}]T_{I_2}}{[I^-]}$$
(4.7)

Azt is észrevették, hogy  $k_{app}$  látszólagos sebességi együttható függ a jodidion koncentrációtól, ám ezt a tapasztalatot nem tudták értelmezni az általuk publikált kinetikai modell segítségével. A rendszer bonyolultságát felismerve a következő sorokkal<sup>2</sup>

<sup>\*</sup>A  $T_{I_2}$  kifejezésen a továbbiakban a teljes jód koncentrációt értjük, azaz  $T_{I_2} = [I_2] + [I_3]$ .



4.10. ábra: Mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos és szaggatott vonalak) kinetikai görbék a tetrationát–jód reakcióban jodidion jelenlétében. A szaggatott vonallal jelzett görbék a 4.3. táblázatban feltüntetett modell esetén az (R3)-as lépés kihagyásával készültek. Kiindulási feltételek:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,2 \text{ mM}; [T_{1_2}]_0 = 0,44 \text{ mM}; \text{pH} = 4,85, valamint [I<sup>-</sup>] = 0,1 (fekete); 0,3 (kék); 0,5 (zöld); 0,7 (ciánkék); 1,0 (piros); 1,4 (rózsaszín); 2,0 (barna).$ 

fejezték be munkájukat: "…lt is therefore concluded that the system is more complicated than was assumed … These results are being reported now because further work could not be carried out at this time." Ha figyelembe vesszük, hogy eredményeiket a számítógép hőskora előtt, 1951-ben publikálták, ez nem is csoda, hiszen a kinetikai görbék együttes illesztéséhez a számítástechnikai feltételek akkortájt még nem voltak adottak. Ez a rendszer tehát kitűnő lehetőséget biztosított arra, hogy egyrészt érzékeltetni tudjuk az együttes görbeillesztés előnyét az egyedi görbeillesztéssel szemben, másrészt további információkat kapjunk a politionátok szerkezet és reaktivitás kapcsolatát illetően a meghatározott kinetikai paramétereken keresztül.

Munkánk során egyértelmű igazolást nyert, hogy a reakció sztöchiometriája az alábbi egyenlettel jellemezhető

$$S_4 O_6^{2-} + 7I_2 + 10H_2 O = 4SO_4^{2-} + 14I^- + 20H^+,$$
 (4.8)

valamint az is, hogy egyetlen hosszú élettartamú kéntartalmú köztitermék sem jelenik meg detektálható mennyiségben a reakció során. Kiindulásként elfogadva az Awtrey és Connick által publikált kinetikai modellt további lépés bevételének szükségességét igazoltuk.<sup>155</sup> A kiegészítésre javasolt kritikus folyamatnak a következő lépés bizonyult:

$$S_4 O_6 I^- + I^- \rightarrow 2 S_2 O_3 I^-.$$
 (4.9)

Közvetett bizonyítékként a különböző kiindulási jodidkoncentrációk esetén mért görbesereg szolgált, ugyanis a (4.9) egyenlet elhagyásával a mért és számított görbék közti átlagos eltérés értéke nemcsak, hogy megduplázódott (0,006 abszorbancia egység), hanem az eltérések, szisztematikus hibát jelezvén, a nagy kiindulási jodidion koncentrációk esetén mért görbéknél jelentkeztek. A tipikus illeszkedési problémát a 4.10. ábra segítségével illusztráljuk. Az általunk javasolt kinetikai modellt a 4.3. táblázatban tüntettük fel, amely a mért 114 kinetikai görbét együttesen is képes 0,0039 (abszorbancia


4.11. ábra: A tetrationát–jód reakció mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi A:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0.07 \text{ mM}$ ; pH = 4,55;  $[I^-]_0 = 0.0 \text{ mM}$ ;  $T_{I_2}/\text{mM} = 0.114$  (fekete); 0,174 (kék); 0,302 (zöld); 0,425 (ciánkék); 0,613 (piros); 0.852 (rózsaszín); 1,049 (narancssárga). B:  $T_{I_2} = 0.45 \text{ mM}$ ; pH = 5,55;  $[I^-]_0 = 0 \text{ mM}$ ;  $[S_4O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 0.03$  (fekete); 0,04 (kék); 0,06 (zöld); 0,07 (ciánkék); 0,1 (piros); 0,14 (rózsaszín); 0,2 (narancssárga). C:  $T_{I_2} = 0.44 \text{ mM}$ ; pH = 4,85;  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0.2 \text{ mM}$ ;  $[I^-]_0/\text{mM} = 0.1$  (fekete); 0,3 (kék); 0,5 (zöld); 0,7 (ciánkék); 1,0 (piros); 1,4 (rózsaszín); 2,0 (narancssárga). D:  $T_{I_2} = 0.44 \text{ mM}$ ;  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0.1 \text{ mM}$ ;  $[I^-]_0 = 0 \text{ mM}$ ; pH = 4,55 (fekete); 4,85 (kék); 5,25 (zöld); 5,55 (ciánkék).

egységben) átlagos eltéréssel leírni. A 4.11. ábra segítségével illusztráljuk a kinetikai modell teljesítőképességét. Érdemes megjegyezni, hogy mindösszesen 3 illesztett kinetikai paraméterre volt szükség a mért abszorbancia–idő görbék együttes illesztésére, a modellben feltüntetett, további rögzített paraméterek értékeit pedig független publikációkból közvetlenül vettük át. Érdekességként kívánjuk felhívni a figyelmet arra, hogy 4.3. táblázat k<sub>R4</sub> paramétere esetében egy felső és alsó határral is rendelkező tartományt adtunk meg, ami feltétlenül igényel némi magyarázatot. Az alsó határ egyértelmű, mivel felhalmozódó köztitermék nem jelenik meg a reakcióban, az  $S_2O_3I^-$ részecskét fogyasztó egyetlen lépésnek gyorsnak kell lennie. A felső határ magyarázata azonban nem ilyen egyértelmű, ennek megértéséhez tekintsük azt az esetet, amikor a 4.3. táblázat R3 lépése reverzibilis, azaz számolnunk kell az alábbi folyamattal is:

$$2S_2O_3I^- \xrightarrow{k_{-R^3}} S_4O_6I^- + I^-$$

$$(4.10)$$

Nyilvánvaló, a (4.10) egyenletben feltüntetett folyamat sebességi együtthatója nem lehet nagyobb mint a másodrendű folyamatok esetén vizes közegben felső határt jelentő diffúzió-kontrollált limit ( $\approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Azonban ha a fenti (4.10) egyenletet a modellbe illesztjük, akkor k<sub>-R3</sub> és k<sub>R4</sub> paraméterek között teljes korreláció lép fel, ami maga után vonja azt, hogy a k<sub>-R3</sub> paraméterre vonatkozó felső határ egyúttal kijelöli k<sub>R4</sub> felső határát is. Ezért, noha a fenti, (4.10) egyenlettel jellemzett folyamat bevétele kémiailag indokolható lenne, ám az szignifikánsan nem javítja az illeszkedés pontos-

No.	Reakciólépés	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható	Irodalom
([1)		$k_{E1}[I^{-}][I_2]$	5,7×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[156,157]
([])	$1 + I_2 = I_3$	$k_{-E1}[I_3^-]$	$8,5 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	[156, 157]
(D1)		$k_{R1}[S_4O_6^{2-}][I_2]$	1,92±0,06 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>	<sup>155</sup>
(RI)	$S_4O_6^- + I_2 \implies S_4O_6I^- + I_2$	$k_{-R1}[S_4O_6I^-][I^-]$	$10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	<sup>155</sup>
(R2)	$S_4O_6I^- + H_2O \rightarrow S_2O_3OH^- + S_2O_3I^- + H^+$	$k_{R2}[S_4O_6I^-]$	214±7 s <sup>-1</sup>	<sup>155</sup>
(R3)	$S_4O_6\Gamma + \Gamma \rightarrow 2S_2O_3\Gamma$	k <sub>R3</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> [ <sup>-</sup> ][l <sup>-</sup> ]	(1,28±0,03)×10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<sup>155</sup>
(R4)	$S_2O_3I^- + I_2 + 3H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + 3I^- + 4H^+$	$k_{R4}[S_2O_3I^-][I_2]$	$6 \times 10^5 \gg k_{R4}/M^{-1}s^{-1} \ge 100$	<sup>155</sup>
(R5)	$S_2O_3OH^- + I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + 2I^- + 3H^+$	k <sub>R5</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][I <sub>2</sub> ]	$k_{R5} \ge 100 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	<sup>155</sup>
(R6)	$HSO_{3}^{-} + I_{2} + H_{2}O \rightarrow SO_{4}^{2-} + 2I^{-} + 3H^{+}$	$k_{R6}[HSO_3^-][I_2]$	$k_{R6} = 3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	<sup>92</sup> ]
(רכח)		$k_{R7}[l_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>	<sup>6,158,159</sup>
(RI)	$I_2 + H_2 O = I + HOI + H^2$	k[I_][HOI][H^+]	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	[6,158,159]

ságát, eltekintettünk a reakció táblázatbeli feltüntetésétől. Azzal azonban, hogy alsó és felső határt adtunk meg  $k_{R3}$  sebességi együttható értékére, jeleztük a modell bővítési lehetőségét, amennyiben független mérésekkel sikerülni igazolni a (4.10) reakció szerepét.

Az a tény, hogy a reakcióban nem halmozódnak fel köztitermékek, lehetőséget nyújt arra, hogy a kinetikai modell alapján egy egyszerű összefüggést adjunk meg a teljes jódkoncentráció változását leíró differenciálegyenletre. Alkalmazva a Bodenstein-elvet az  $S_4O_6I^-$ ,  $S_2O_3I^-$ ,  $S_2O_3OH^-$  és HSO<sup>-</sup><sub>3</sub> köztitermékekre, kisebb algebrai átalakítások segítségével az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$-\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{I}_{2}}}{7\mathrm{d}t} = \frac{1 + \frac{\mathrm{k}_{\mathrm{R}3}}{\mathrm{k}_{\mathrm{R}2}}[\mathrm{I}^{-}]}{\frac{\mathrm{k}_{-\mathrm{R}1}}{\mathrm{k}_{\mathrm{R}1}\mathrm{k}_{\mathrm{R}2}} + \frac{\mathrm{k}_{-\mathrm{R}1}\mathrm{K}_{\mathrm{I}_{3}^{-}}}{\mathrm{k}_{\mathrm{R}1}\mathrm{k}_{\mathrm{R}2}}[\mathrm{I}^{-}]} \cdot \frac{[\mathrm{S}_{4}\mathrm{O}_{6}^{2-}]T_{\mathrm{I}_{2}}}{[\mathrm{I}^{-}]}}$$
(4.11)

Összevetve (4.7) és (4.11) egyenleteket azt kapjuk, hogy

$$k_{app} = \frac{1 + \frac{k_{R3}}{k_{R2}}[I^{-}]}{\frac{k_{-R1}}{k_{R1}k_{R2}} + \frac{k_{-R1}K_{I_{3}}}{k_{R1}k_{R2}}[I^{-}]},$$
(4.12)

amiből egyszerű behelyettesítések után megállapítható, hogy

$$\lim_{[I^{-}]\to 0} k_{app} = \frac{k_{R1}k_{R2}}{k_{-R1}} \approx 4, 1 \times 10^{-5} \ s^{-1}$$
(4.13)

illetve

$$\lim_{[I^{-}] \to \infty} k_{app} = \frac{k_{R1} k_{R3}}{K_{I_3^{-}} k_{-R1}} \approx 3,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$
(4.14)

A fenti összefüggésekből világosan kiderül, hogy a látszólagos sebességi együttható függ a jodidion koncentrációtól, s nagy jodidion koncentráció és jodidmentes közeg által határolt feltételek mellett a fenti értékek között változik. A látszólagos első-rendű sebességi együttható értékéből a teljes jódmennyiség felezési idejére így 16900–19300 szekundum adódik.

# 4.1.2.2 Tritionát–jód reakció

A politionátokban megtalálható kénlánc szerkezete és reaktivitása közti kapcsolat oxidációs reakciókban eredményesen tanulmányozható a politionát–jód reakciókban is. Kézenfekvőnek tűnt tehát a tritionát–jód reakció vizsgálata. Ahogy azt a bevezetőben is említettük, korábban ezzel a reakcióval kapcsolatban egyetlen publikáció sem született. Kutatásaink alapján egyértelmű igazolást nyert, <sup>160</sup> hogy a reakció sztöchiometriája az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$S_3O_6^{2-} + 4I_2 + 6H_2O = 3SO_4^{2-} + 8I^- + 12H^+$$
 (4.15)

A kinetikai görbék azt is megmutatták, hogy hasonlóan a tetrationát–jód reakcióhoz, ez a reakció is pH-független a pH = 3,55–5,55 tartományban, ráadásul a jodidion is éppúgy inhibeálja a tanulmányozott folyamatot, mint a tetrationát–jód reakciót. Természetesen ennél a rendszernél is megpróbálkoztunk azzal, hogy ezt az inhibíciós hatást tudjuk-e értelmezni pusztán a trijodidion inaktivitásával a jól ismert képződési egyensúlyon keresztül, ám egyértelműen kiderült, hogy a (4.15) egyenlet a jód–trijodidion gyors egyensúllyal kombinálva — feltételezve, hogy a trijodidion kinetikailag inaktív — képtelen leírni együttesen a kinetikai görbéket. A mért adatok egyedi illesztése alapján rámutattunk arra, hogy a kinetikai görbék döntő többsége az alábbi tapasztalati sebességi egyenlettel illeszthető meg:

$$-\frac{dT_{I_2}}{4dt} = k_{app} \frac{[S_3 O_6^{2-}]T_{I_2}}{[I^-]}$$
(4.16)

Kivételt azok a görbék képeztek csak, ahol a jódot nagy feleslegben alkalmaztuk a kiindulási tritionátion koncentrációhoz képest. Ebben az esetben az alábbi empirikus sebességi egyenlet működik kielégítően:

$$-\frac{\mathrm{d}\,T_{\mathrm{I}_2}}{\mathrm{4}\,\mathrm{d}\,t} = \frac{[\mathrm{S}_3\mathrm{O}_6^{2-}]\,T_{\mathrm{I}_2}^2}{\mathrm{k}_a + \mathrm{k}_b[\mathrm{I}^-]} \tag{4.17}$$

Ez a tapasztalat világosan mutatja, hogy noha a vizsgált rendszer alapvető kinetikai sajátságai a tetrationát–jód reakció sajátságaihoz képest nem változtak, a kinetikai modell — szintén a korábban vizsgált reakció modelljéhez képest — apróbb módosításra szorul. A kísérleti görbék együttes legjobb illeszkedésére szolgáló (az átlagos eltérést abszorbancia egységben 0,0043-nak találtuk) kinetikai modellt\* a 4.4. táblázatban tüntettük fel, a kinetikai modell működőképességét pedig a 4.12. ábra segítségével illusztráljuk. Érdemesnek tartjuk kiemelni azt, hogy ebben az esetben is mindössze négy illesztett paraméter szükséges a kinetikai görbék együttes illesztésére. Mivel a reakció során nincs felhalmozódó köztitermék, a 4.4. táblázatban feltüntetett

<sup>\*</sup>A kinetikai modell megalkotásakor követtük azt a jól bevált módszert, hogy a tetrationát–jód reakció kinetikai modelljét adaptáltuk a tritionát–jód reakcióra, s kiegészítettük további olyan reakciókkal, amelyekben a feltételezett köztitermékek a kiindulási anyagokkal, illetve egymással első- vagy másodrendű reakcióban reagáltak.

No.	Reakciólépés	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható	Irodalom
(E1)		$k_{E1}[I^{-}][I_2]$	5,7×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[156,157]
(EI)	$1 + 1_2 = 1_3$	$k_{-E1}[I_3]$	$8,5 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	$[^{156,157}]$
(ГО)		$k_{E1}[l_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>	$[^{6,158,159}]$
(E2)	$I_2 + H_2 O \implies I + HOI + H$	$k_{-E2}[I^-][HOI][H^+]$	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$\begin{bmatrix} 6,158,159 \end{bmatrix}$
(D1)		$k_{R1}[S_3O_6^{2-}][I_2]$	$10^3 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	[160]
(RI)	$S_3O_6 + I_2 = S_3O_6I + I_1$	$k_{-R1}[S_{3}O_{6}I^{-}][I^{-}]$	$10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	[ <sup>160</sup> ]
(D0)		$k_{R2}[S_3O_6I^-]$	24,7±2,4 s <sup>-1</sup>	[ <sup>160</sup> ]
(R2)	$S_3 O_6 I \iff S_3 O_6 + I$	$k_{-R2}[S_{3}O_{6}][I^{-}]$	4,28±0,51 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>	<sup>160</sup> ]
(R3)	$S_3O_6 + 3H_2O \rightarrow 3HSO_3^- + 3H^+$	$k_{R3}[S_{3}O_{6}]$	(1,37±0,09)×10 <sup>−3</sup> s <sup>−1</sup>	[160]
(R4)	$S_3O_6I^- + I_2 + 4H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + SO_4^{2-} + 3I^- + 6H^+$	$k_{R4}[S_{3}O_{6}I^{-}][I_{2}]$	(6,95±1,01)×10 <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[160]
(R5)	$\mathrm{HSO}_3^- + \mathrm{I}_2^- + \mathrm{H}_2^- \mathrm{O} \rightarrow \mathrm{SO}_4^{2-} + 2\mathrm{I}^- + 3\mathrm{H}^+$	$k_{R5}[HSO_3^-][I_2]$	$k_{R5} = 3,1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	[ <sup>92</sup> ]

4.4. táblázat: A tritionát-jód reakció kinetikáját leíró modell illesztett és rögzített paraméterei.



4.12. ábra: A tritionát–jód reakció mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi. A:  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0.278 \text{ mM}$ ; pH = 4,55;  $T_{I_2} = 0.58 \text{ mM}$ ;  $[I^-]_0/\text{mM} = 0.0$  (fekete); 0.1 (kék); 0.3 (zöld); 0.7 (ciánkék); 1.0 (piros). B:  $T_{I_2} = 0.57 \text{ mM}$ ; pH = 4,55;  $[I^-]_0 = 0 \text{ mM}$ ;  $[S_3O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 0.155$  (fekete); 0.10333 (kék); 0.0775 (zöld); 0.062 (ciánkék); 0.05166 (piros). C:  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0.085 \text{ mM}$ ; pH = 4,55;  $[I^-]_0 = 0.0 \text{ mM}$ ;  $T_{I_2}/\text{mM} = 0.0666$  (fekete); 0.148 (kék); 0.308 (zöld); 0.643 (ciánkék); 0.72 (piros). D:  $T_{I_2} = 0.72 \text{ mM}$ ;  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0.085 \text{ mM}$ ;  $[I^-]_0 = 0 \text{ mM}$ ; pH = 4,25 (fekete); 4,55 (kék); 4,85 (zöld); 5,15 (ciánkék); 5,25 (piros).

kinetikai modellt felhasználva ebben az esetben is levezethető a teljes jódfogyást leíró sebességi egyenlet. Amennyiben a Bodenstein-elvet alkalmazzuk a  $S_3O_6I^-$ ,  $S_3O_6$  és  $HSO_3^-$  részecskékre, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$-\frac{dT_{I_2}}{4dt} = \frac{k_{R1}[S_3O_6^{2-}][I_2](1 + \frac{k_{R4}}{k_{R3}K_{R2}}[I_2][I^-] + \frac{k_{R4}}{k_{R2}}[I_2])}{1 + \frac{k_{R4}}{k_{R3}K_{R2}}[I_2][I^-] + \frac{k_{R4}}{k_{R2}}[I_2] + \frac{k_{-R1}}{k_{R2}}[I^-] + \frac{k_{-R1}}{k_{R3}K_{R2}}[I^-]^2}$$
(4.18)

A fenti bonyolult (4.18) egyenlet tovább egyszerűsíthető, ha  $[I^-]_0 > 2,47 \times 10^{-6}$  M reláció teljesül, <sup>160</sup> valamint a kezdeti jódkoncentráció elegendően kicsiny és kihasználjuk, hogy  $[I_2] = T_{I_2}/(1+K_{I_3^-}[I^-])$ . Ekkor a (4.18) egyenlet átalakításával a következő összefüggést nyerjük:

$$-\frac{\mathrm{d}\,T_{\mathrm{I}_{2}}}{\mathrm{4}\,\mathrm{d}\,t} = \frac{\mathrm{K}_{\mathrm{R}1}\mathrm{k}_{\mathrm{R}3}\mathrm{k}_{\mathrm{R}2}}{\mathrm{k}_{\mathrm{R}3} + (\mathrm{k}_{\mathrm{R}3}\mathrm{K}_{\mathrm{I}_{3}^{-}} + \mathrm{k}_{-\mathrm{R}2})[\mathrm{I}^{-}]} \frac{[\mathrm{S}_{3}\mathrm{O}_{6}^{2-}]\,T_{\mathrm{I}_{2}}}{[\mathrm{I}^{-}]}$$
(4.19)

A (4.19) egyenletet összevetve a (4.16) tapasztalati sebességi egyenlettel látható, hogy a látszólagos sebességi együttható értéke ebben az esetben is függ a jodidion mindenkori koncentrációjától éppúgy, mint azt a tetrationát–jód reakció esetén korábban már megmutattuk. Egyszerű behelyettesítéssel kapjuk, hogy a tritionát–jód reakció látszólagos sebességi együtthatójából számítható felezési idő 840±150 s-nak adódik, ami azt jelenti, hogy a tritionát–jód reakció lényegesen gyorsabb, mint a tetrationát– jód reakció. Mindemellett a (4.18) egyenletből az is könnyedén levezethető, hogy nagy jódkoncentrációk esetén a teljes jódfogyásra vonatkozó sebességi egyenlet az alábbi alakot ölti:

$$-\frac{\mathrm{d}\,T_{\mathrm{I}_{2}}}{4\mathrm{d}\,t} = \frac{[\mathrm{S}_{3}\mathrm{O}_{6}^{2-}]\,T_{\mathrm{I}_{2}}^{2}}{\frac{\mathrm{k}_{\mathrm{R}3}}{\mathrm{k}_{\mathrm{R}4}\mathrm{K}_{\mathrm{R}1}\mathrm{k}_{-\mathrm{R}2}} + \frac{1+2\mathrm{K}_{\mathrm{I}_{3}^{-}}\frac{\mathrm{k}_{\mathrm{R}3}}{\mathrm{K}_{-\mathrm{R}2}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{R}1}\mathrm{k}_{\mathrm{R}4}}[\mathrm{I}^{-}]}$$
(4.20)

Az így kapott (4.20) egyenlet pedig teljes összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal alátámasztott (4.17) összefüggéssel jelezvén egyúttal a javasolt kinetikai modell megbízhatóságát az adott kísérleti körülmények között.

# 4.1.2.3 Pentationát–jód reakció

A két rövidebb kénláncú politionát–jód rendszer ismeretében jogos igényként merül fel annak vizsgálata, hogy a kénlánc hosszának növelése milyen változást idéz elő a reakció sebességében és mechanizmusában. Miután az irodalomban nem találtuk olyan publikáció nyomát, amely akárcsak érintőlegesen is tanulmányozta volna a pentationát–jód reakciót, a rendszert először sztöchiometriai vizsgálatoknak vetettük alá. Megmutattuk, hogy a reakció végén kéntartalmú végtermékként kizárólag szulfátion keletkezik — kolloid kénkiválással nem kell számolni — így a reakció sztöchiometriáját az alábbi egyenlet jellemzi:

$$S_5O_6^{2-} + 10I_2 + 14H_2O = 5SO_4^{2-} + 20I^- + 28H^+$$
 (4.21)

No.	Reakciólépés	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható	Irodalom
(E1)		$k_{E1}[I^{-}][I_2]$	5,7×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$[^{156,157}]$
$(\Box I)$	$1 + 1_2  ( 1_3)$	$k_{-E1}[I_3^-]$	$8,5 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	$[^{156,157}]$
(E2)		$k_{E2}[l_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>	$\left[^{6,158,159}\right]$
(E2)	$I_2 + \Pi_2 O = I + \Pi O I + \Pi$	k_ <sub>E2</sub> [I <sup>−</sup> ][HOI][H <sup>+</sup> ]	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$[^{6,158,159}]$
(D1)		$k_{R1}[S_5O_6^{2-}][I_2]$	10 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[161]
(RI)	$S_5O_6 + I_2 \implies S_5O_6I + I_1$	k <sub>−R1</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> I <sup>−</sup> ][I <sup>−</sup> ]	$10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	[ <sup>161</sup> ]
(R2)	$S_5O_6I^- + H_2O \rightarrow S_2O_3I^- + S_3O_3OH^- + H^+$	$k_{R2}[S_5O_6I^-]$	3,29±0,06 s <sup>-1</sup>	[161]
(R3)	$S_5O_6I^- + I^- \rightarrow S_2O_3I^- + S_3O_3I^-$	k <sub>R3</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> I <sup>-</sup> ][I <sup>-</sup> ]	310±66 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[161]
(R4)	$S_3O_3OH^- + 3I_2 + 5H_2O \rightarrow 3HSO_3^- + 6I^- + 8H^+$	k <sub>R4</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>−</sup> ][I <sub>2</sub> ]	$\geq 10^2 \ {\rm M}^{-1} {\rm s}^{-1}$	[ <sup>161</sup> ]
(R5)	$S_2O_3I^- + I_2 + 3H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + 3I^- + 4H^+$	$k_{R5}[S_2O_3I^-][I_2]$	$\geq 10^2 \ {\rm M}^{-1} {\rm s}^{-1}$	[161]
(R6)	$S_3O_3I^- + 3I_2 + 6H_2O \rightarrow 3HSO_3^- + 7I^- + 9H^+$	k <sub>R6</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> I <sup>−</sup> ][I <sub>2</sub> ]	$\geq 10^{3} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$[^{161}]$
(R7)	$\mathrm{HSO}_3^- + \mathrm{I}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{SO}_4^{2-} + 2\mathrm{I}^- + 3\mathrm{H}^+$	$k_{R7}[HSO_3^-][I_2]$	$k_{R7} = 3.1 \times 10^{9} M^{-1} s^{-1}$	<sup>92</sup> ]

4.5. táblázat: A pentationát-jód reakció kinetikáját leíró modell illesztett és rögzített paraméterei.

Szisztematikus vizsgálatok azt mutatták, hogy az alapvető kinetikai sajátságokat illetően, mint a pH-függetlenség és a jodidionok autoinhibíciós hatása, a pentationát–jód rendszer is hasonlóan viselkedik a korábbi rendszerekhez. Mindemellett, csakúgy mint a tetrationát–jód reakcióban, a kísérleti görbék egyedi illesztése sikeresen megoldható az alábbi tapasztalati sebességi egyenlettel:

$$-\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{I}_2}}{\mathrm{10d}t} = k_{\mathrm{app}} \frac{[\mathrm{S}_5\mathrm{O}_6^{2-}]T_{\mathrm{I}_2}}{[\mathrm{I}^-]}$$
(4.22)

Egyértelműen megmutatható, hogy a reakció folyamán keletkező, kinetikailag inaktív trijodidion képződése nem elegendő az inhibíciós hatás kvantitatív leírásához, hanem mint ahogyan a többi politionát–jód reakció esetén láttuk, a negatív visszacsatolás az indító egyensúlyra vezető lépés következménye. Csakúgy mint a korábbiakban, ez a lépés egy formális jodóniumion transzfer a vizsgált politionátion (itt a pentationátion) egyik közbenső kénatomjára. Kísérleti sorozatunk alapján az együttes görbeillesztés segítségével a 4.5. táblázatban látható kinetikai modellt javasoltuk a rendszer visel-kedésének leírásához.<sup>161</sup> A modell megalkotásakor követtük a korábban már említett és jól bevált módszert. Mivel ebben a reakcióban is igaz, hogy nincsen felhalmozódó köztitermék, így a 4.5. táblázatban megadott kinetikai modell esetén is alkalmazható a Bodenstein elv a  $S_5O_6I^-$ ,  $S_3O_3OH^-$ ,  $S_3O_3I^-$ ,  $S_2O_3I^-$  és HSO\_3^ részecskékre. Mindezeket felhasználva, a megfelelő algebrai átalakításokat elvégezve a következő összefüggéshez jutunk:

$$-\frac{dT_{I_2}}{10dt} = \frac{(k_{R1}k_{R2} + k_{R1}k_{R3}[I^-])[S_5O_6^{2-}]T_{I_2}}{k_{R2} + (k_{-R1} + k_{R3} + k_{R2}K_{I_3^-})[I^-] + K_{I_3^-}(k_{-R1} + k_{R3})[I^-]^2}$$
(4.23)

Figyelembe véve, hogy a  $k_{-R1} \gg k_{R3} + k_{R2}K_{I_3^-}$  egyenlőtlenség teljesül, a 4.5. táblázatban feltüntetett sebességi együtthatókat behelyettesítve, valamint azt, hogy a reakció kezdeti szakaszától eltekintve  $k_{-R1}[I^-] \gg k_{R2}$  reláció is fennáll, a (4.23) egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$-\frac{dT_{I_2}}{10dt} = \frac{k_{R1}}{k_{-R1}} \frac{k_{R2} + k_{R3}[I^-]}{1 + K_{I_3}[I^-]} \frac{[S_5O_6^{2-}]T_{I_2}}{[I^-]}$$
(4.24)

Összevetve (4.24) egyenletet (4.22) összefüggéssel látható, hogy  $k_{app} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ nek adódik, amiből kicsiny jodidion koncentrációk esetén a felezési időre 22000 szekundumot kapunk. Nagy jodidion koncentrációk mellett a látszólagos sebességi együttható értéke mintegy ötödére csökken, azaz a felezési idő ötszörösére nő. A kinetikai modell működőképességét a 4.13. ábra segítségével illusztráljuk.



4.13. ábra: A pentationát–jód reakció mért (színes szimbólumok) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbéi. A:  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,201 \text{ mM}; T_{I_2} = 0,511 \text{ mM}; [I^-]_0 = 0,0 \text{ mM}; pH = 3,95 (fekete); 4,25 (kék); 4,55 (zöld); 4,85 (ciánkék); 5,15 (piros). B: <math>T_{I_2} = 0,56 \text{ mM}; pH = 4,55; [S_5O_6^{2-}]_0 = 0,11 \text{ mM}; [I^-]_0/\text{mM} = 0,0 (fekete); 0,101 (kék); 0,399 (zöld); 0,699 (ciánkék); 0,998 (piros); 1,397 (rózsaszín); 1,796 (barna). C: <math>T_{I_2}/\text{mM} = 0,51 \text{ mM}; pH = 4,55; [I^-]_0 = 0,0 \text{ mM}; [S_5O_6^{2-}]_0 = 0,03 (fekete); 0,06 (kék); 0,101 (zöld); 0,201 (ciánkék); 0,400 (piros); 0,800 (rózsaszín); 1,401 (barna). D: <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mM}; pH = 4,85; T_{I_2}/\text{mM} = 0,064 (fekete); 0,096 (kék); 0,18 (zöld); 0,245 (ciánkék); 0,355 (piros); 0,509 (rózsaszín); 0,732 (barna).$ 

A fenti eredményeink alapján, általánosságban, az alábbi megállapítások tehetőek a politionát–jód reakciókkal kapcsolatban:

• A politionátok ( $S_x O_6^{2-}$ ,  $x \ge 3$ ) jóddal előidézett oxidációs reakcióinak sztöchiometriája a következő általános egyenlettel jellemezhető,

$$S_x O_6^{2-} + (3x-5)I_2 + (4x-6)H_2 O = xSO_4^{2-} + (6x-10)I^- + (8x-12)H^+,$$
  
(4.25)

a kinetikai görbék egyedi illesztése pedig az alábbi tapasztalati sebességi egyenlettel oldható meg:

$$-\frac{\mathrm{d} T_{\mathrm{I}_2}}{(3x-5)\mathrm{d} t} = \mathrm{k}_{\mathrm{app}} \frac{[\mathrm{S}_{\mathrm{x}}\mathrm{O}_6^{2-}] T_{\mathrm{I}_2}}{[\mathrm{I}^{-}]}, \qquad (4.26)$$

ahol a látszólagos sebességi együttható értéke függ az aktuális jodidion koncentrációtól is. Ez a tapasztalat azt mutatja, hogy a vizsgált reakciók autoinhibeáltak a jodidionra nézve.

- A politionát–jód reakciók sebessége a gyengén savas pH tartományban pHfüggetlen.
- A politionátok jódos oxidációja esetén a reakció indító lépése egy előegyensúly, amikor is a támadó jódmolekuláról a politionátionok kénláncának belső, sztérikusan nem gátolt, kénatomjainak egyikére egy jodóniumion transzfer történik.

$$S_x O_6^{2-} + I_2 \implies S_x O_6 I^- + I^-$$
 (4.27)

Az egyensúlyi állandó értéke az összes vizsgált politionát esetében kicsiny, a kinetikai mérésékből nem határozható meg. Ezt kitűnően illusztrálják a korábban levezetett és ismertetett sebességi egyenletek is, ahol a fenti folyamat egyensúlyi állandója és az indítólépést követő folyamatok sebességi együtthatóinak függvényeként áll elő az empirikus sebességi egyenletben szereplő látszólagos sebességi együttható. Az is világos, hogy a fenti egyensúly felelős a korábban említett jodidion-autoinhibíciós jellegért. Hangsúlyozni szeretnénk, hogy a jodidion inhibícióhoz természetesen a kinetikailag inaktív trijodidion képződés is hozzájárul, ám a kinetikai görbék együttes illesztése minden kétséget kizáróan bizonyította, hogy ennek szerepe csupán marginális.

- Elméleti kémia számításokkal igazolható, hogy a politionátionok esetén az elektronsűrűség a kénlánc β-kénatomja körül a legnagyobb, a formális töltés rendre -0,411; -0,203 és -0,199-nek adódik a tritionátion, a tetrationátion és a pentationátion esetén, azaz a jodóniumion támadása ezeken a helyeken következik be.<sup>161</sup> A tritionátion kénláncába történő kénatom beépülése jelentősen csökkenti az elektronsűrűséget, ami egyidejűleg azt jelenti, hogy a jodóniumion támadása pusztán elektrosztatikailag tekintve kevésbé preferált hely a tritionátion β-kénatomjához képest, ami magyarázza azon irányú kísérleti tapasztalatainkat, hogy a reakcióidő jelentősen nagyobb a tetrationát-jód reakcióban. Az is világosan látható, hogy újabb kénatom beépítése már csak kismértékben csökkenti az elektronsűrűséget, ami szintén összhangban van azzal a kísérleti megfigyeléssel, hogy a pentationát-jód reakció felezési ideje csupán kismértékben nő a tetrationát-jód reakció felezési idejéhez képest.
- Megállapítható az is, hogy a kialakult S<sub>x</sub>O<sub>6</sub>I<sup>¬</sup> köztermék bomlásának egyik lehetséges útja mindhárom esetben a hidrolízis, ami a kén-kén kötések felhasításához vezet. További érdekesség, hogy csak a tetrationátion és a pentationátion esetén figyelhető meg az, hogy fontos kinetikai szerephez jut a köztitermékek (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>I<sup>¬</sup> és a S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>I<sup>¬</sup>) és a jodidion további reakciója. Ennek egyik lehetséges magyarázata az, hogy ezen két részecske esetén marad olyan sztérikusan nem gátolt kénatom a láncban, amely formálisan pozitív töltésű. Ez pedig támadási helyet biztosít egy jodidion számára. Ilyen hely a S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>I<sup>¬</sup> részecske esetén természetesen nincs. Kijelenthető továbbá az is, hogy amennyiben a kén-kén lánc elhasad, a további reakciók gyorsan szulfitionon keresztül szulfátionig oxidálják az összes ként a (4.25) általános sztöchiometriai egyenletet eredményezve.

# 4.1.3. A politionát-klór-dioxid reakciók kinetikája

# 4.1.3.1 Tetrationát–klór-dioxid reakció

A tioszulfát–klorit reakció előzetes kinetikai vizsgálatai során Nagypál és Epstein észrevették,<sup>25</sup> hogy nem túl nagy klorition feleslegben a klór-dioxid jellegzetes sárga színe egy viszonylag hosszú indukciós periódus után jelenik meg, ám a klór-dioxid koncentráció nem állandósul, hanem lassan eltűnik. Mivel a keletkezett klór-dioxid a klorition felesleggel nem reagál, a jelenségért kizárólag a tetrationátion tehető felelőssé, ami egyúttal azt is jelenti, hogy a tetrationát–klór-dioxid reakció részletes tanulmányozása nélkülözhetetlen a tioszulfát–klorit rendszer pontos ismeretéhez. Alapos irodalmi keresés rávilágított arra, hogy a tetrationát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálatával kapcsolatosan egyetlen közlemény sem jelent meg az irodalomban korábban. Ezek együttesen tették indokolttá az alcímben említett rendszer részletes kinetikai tanulmányozását. A reakció sztöchiometriája mind tetrationátion, mind pedig klór-dioxid feleslegben jól meghatározható, hiszen míg klór-dioxid feleslegben az elnyelési színkép látható tartományából a reakció végén megmaradó klór-dioxid mérhető, addig tetrationát feleslegben gravimetriás módszerrel a keletkezett szulfáttartalom vizsgálható. Eredményeinket a 4.6. táblázatban foglaltuk össze.

$[S_4O_6^{2-}]_0$	$[CIO_2]_0$	[CI⁻]₀	pН	$m_{BaSO_4}$	$[CIO_2]_{\infty}$	SR
(mM)	(mM)	(mM)		(g)	(mM)	
5,0	4,89	0	4,55	0,0568	0	4,018
8,0	15,73	0	4,85	0,1807	0	4,063
8,0	15,22	0	4,85	0,1793	0	3,983
10,0	7,92	0	4,55	0,0928	0	3,962
10,0	11,27	0	4,85	0,1302	0	4,040
10,0	11,02	0	4,55	0,1035	0	3,941
12,0	22,37	0	4,55	0,2576	0	4,053
12,0	22,10	0	4,85	0,2531	0	4,075
12,0	21,98	0	4,85	0,2603	0	3,940
1,0	8,37	0	4,55	-	4,16	4,21
1,0	6,72	0	4,55	-	2,57	4,15
2,0	14,33	0	4,85	-	5,99	4,17
2,0	13,78	0	4,85	-	5,57	4,105
5,0	29,68	0	4,55	-	9,03	4,130
5,0	29,11	0,01	4,55	-	9,06	4,01
5,0	29,01	0,01	4,25	-	8,97	4,008
5,0	28,88	0,01	4,85	-	8,94	3,988
5,0	28,76	0.01	4,85	-	8,83	3,986

4.6. táblázat: Sztöchiometriai vizsgálatok eredményei a tetrationát–klór-dioxid reakcióban. SR =  $[CIO_2]_{fogyott}/[S_4O_6^{2-}]_{fogyott}$ 

Méréseink alapján világosan látható, hogy a reakció sztöchiometriája az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$S_4O_6^{2-} + 4ClO_2 + 5H_2O = 4SO_4^{2-} + 3Cl^- + ClO_3^- + 10H^+.$$
 (4.28)



4.14. ábra: A tetrationát, a klór-dioxid és a hidrogénion részrendűsége a tetrationát–klór-dioxid reakcióban. A:  $[CIO_2]_0 = 3.8 \text{ mM}$ ;  $[CI^-]_0 = 0.0 \text{ mM}$ ; pH = 5.25 (fekete); 4.85 (kék); 4.55 (zöld). B:  $[S_4O_6^{2-}] = 1.0 \text{ mM}$ ;  $[CI^-]_0 = 0.0 \text{ mM}$ ; pH = 5.25 (piros); 4.85 (ciánkék); 4.55 (barna). C:  $[CIO_2]/\text{mM} = 1.1 \text{ mM}$  és  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 3.0 \text{ mM}$  (lila);  $[CIO_2]/\text{mM} = 2.0 \text{ mM}$  és  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 2.0 \text{ mM}$  (sárga);  $[CIO_2]/\text{mM} = 4.0 \text{ mM}$  és  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1.0 \text{ mM}$  (rózsaszín).

Ettől a határsztöchiometriától kis mértékű eltérés nagy klór-dioxid feleslegben tapasztalható, abban az esetben, ha kezdetben az oldatban nem volt jelen kloridion. Hogy ezt a megfigyelést megmagyarázzuk, azt javasoltuk, hogy a reakció mindenkori sztöchiometriája a (4.28) és a

$$S_4O_6^{2-} + 8ClO_2 + 7H_2O = 4SO_4^{2-} + 4ClO_3^- + HOCl + 3Cl^- + 13H^+$$
 (4.29)

egyenletek lineáris kombinációjaként áll elő. Első ránézésre (4.29) egyenlet meglehetősen komplikáltnak tűnik, ám hipoklórossav keletkezésével klór-dioxid feleslegben nyugodtan számolhatunk, mert a hipoklórossav–klór-dioxid reakció gyengén savas körülmények között nagyságrendekkel lassabb,<sup>162</sup> mint maga az alapreakció. A sztöchiometriai vizsgálatokat a reaktánsok részrendűségeinek meghatározása követte, s a kezdeti sebességek módszerével megállapítottuk, hogy a klór-dioxid részrendűsége egy, míg a tetrationátioné egy és kettő között változik. Ezen utóbbi megfigyelés egyértelműen jelzi, hogy ebben az esetben is összetett kinetikával kell számolnunk. A bonyolult kinetikát tovább erősíti az a tény, hogy a hidrogénion részrendűsége sem egész szám, ahogy azt a 4.14. ábrán illusztráljuk. Ennél is érdekesebb azonban amint az a 4.15. ábrán látható —, hogy a kloridionnak a reakcióban kettős szerepe van, a sztöchiometriát klór-dioxid feleslegben a (4.28) egyenlet felé tolja, egyúttal a reakció kezdeti sebességét jelentősen növeli is.

Lévén a kloridion végtermék, a reakció így autokatalitikus a kloridionra nézve, ám az erre a kinetikai jelenségre oly jellemző szigmoid görbealakot a vizsgált koncentrációtartományban nem tapasztaltunk. Ennek oka abban keresendő, hogy a kloridion részrendűsége kicsiny (lényegesen kisebb mint egy), így a jellegzetes S-alak — legalábbis



4.15. ábra: A tetrationát–klór-dioxid reakció mért és számított kinetikai görbéi klór-dioxid feleslegben, kloridionok jelenlétében.  $[CIO_2]_0 = 5,5 \text{ mM}; [S_4O_6^{2-}]_0 = 0,6 \text{ mM}; \text{pH} = 5,55; [CI^-]_0/\text{mM} = 0,0 \text{ (fekete)}; 3,0 \text{ (kék)}; 10,0 \text{ (zöld)}.$ 

4.7. táblázat: A tetrationát-klór-dioxid reakció kinetikáját leíró modell illesztett és rögzített paraméterei.

No.	Reakciólépés	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
(P1)	$S \cap Q^{2-} \downarrow C \cap Q \longrightarrow S \cap C \cap Q^{2-}$	k <sub>R1</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][CIO <sub>2</sub> ]	1,02±0,01 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(1(1)	$3_40_6 + ClO_2 - 3_40_6 ClO_2$	k <sub>-R1</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ]	0,0415±0,001 s <sup>-1</sup>
(P2)	$S \cap 2^{-} \downarrow S \cap C(\cap 2^{-} \longrightarrow (S \cap C)) C(\cap 4^{-})$	k <sub>R2</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2–</sup> ]	19,3±0,3 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(RZ)	$3_4 O_6 + 3_4 O_6 C O_2 = (3_4 O_6)_2 C O_2$	$k_{-R2}[(S_4O_6)_2CIO_2^{4-}]$	10 s <sup>-1</sup>
(R3)	$S_4O_6CIO_2^{2-} \rightarrow S_2O_3CIO_2^- + \cdot S_2O_3^-$	k <sub>R3</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2–</sup> ][H <sup>+</sup> ]	883±19 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
	$(-1)^{2-1} + (-1$	k <sub>R4</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	$10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R4)	$S_4 O_6 C O_2 + S_2 O_3 C O_2 = S_4 O_6 + S_2 O_3 (C O_2)_2$	$k_{-R4}[S_4O_6^{2-}][S_2O_3(CIO_2)_2^{-}]$	59,1±1,7 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R5)	$\cdot$ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CIO <sub>2</sub> $\rightarrow$ 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{R5}[S_2O_3][CIO_2]$	10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R6)	$2S_2O_3CIO_2^- \rightarrow S_4O_6(CIO_2)_2^{2-}$	k <sub>R6</sub> [H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> ] <sup>2</sup>	(2,51±0,13)×10 <sup>14</sup> M <sup>−3</sup> s <sup>−1</sup>
(R7)	$S_4O_6^{2-} + S_4O_6(CIO_2)_2^{2-} \rightarrow 2S_4O_6CIO_2^{2-}$	$k_{R7}[S_4O_6^{2-}][S_4O_6(CIO_2)_2^{2-}]$	10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R8)	$CIO_2 + (S_4O_6)_2CIO_2^{4-} \rightarrow 2S_4O_6CIO_2^{2-}$	k <sub>R8</sub> [ClO <sub>2</sub> ][(S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ]	$k_{R8} = (1,23\pm0,03) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R9)	$S_4O_6^{2-} + CIO_2 \rightarrow S_2O_3CIO_2^- + \cdot S_2O_3^-$	k <sub>R9</sub> [H <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ][S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ][ClO <sub>2</sub> ]	$k_{R9} = (4,06\pm0,03) \times 10^6 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$
(R10)	$CIO_2 + S_4O_6CIO_2^{2-} \rightarrow S_4O_6(CIO_2)_2^{2-}$	k <sub>R10</sub> [Cl <sup>-</sup> ][ClO <sub>2</sub> ][S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ]	$k_{R10} = 895 \pm 18 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$
(R11)	$S_4O_6(CIO_2)_2^{2-} \rightarrow CIO_2 + S_4O_6CIO_2^{2-}$	$k_{R11}[CI^{-}][S_4O_6(CIO_2)_2^{2-}]$	$k_{R11} = 924 \pm 48 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R12)	$2S_2O_3(CIO_2)_2^- + 5H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 3CI^- + CIO_3^- + 10H^+$	$k_{R12}[H^+][CI^-][S_2O_3(CIO_2)_2]^2$	$k_{R12} = (6,84\pm0,19) \times 10^{11} \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$
(R13)	$S_2O_3(CIO_2)_2^- + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + CI^- + CIO + 4H^+$	$k_{R13}[H^+][S_2O_3(CIO_2)_2]$	10 <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R14)	$\text{CIO}_2 + \text{CIO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCI} + \text{CIO}_3^- + \text{H}^+$	k <sub>R14</sub> [CIO <sub>2</sub> ][CIO]	$k_{R14} = 10^8 M^{-1} s^{-1}$

az adott kísérleti körülmények között — nem jelenik meg. A kísérleti eredmények ismeretében, a kinetikai görbék kvantitatív leírására a 4.7. táblázatban feltüntetett modellt javasoltuk, a 264 mért kinetikai görbe esetén az átlagos eltérés mértéke 0,0042 abszorbancia egységnek bizonyult. A kinetikai modell teljesítőképességét a 4.15. és 4.16. ábrákon keresztül mutatjuk be.

Érdemes külön rávilágítani a 4.7. táblázatban javasolt kinetikai modell működőképességére, nevezetesen, miként tudja visszaadni a kísérletileg igazolt, fontos rendszersajátságokat, azon túlmenően is, amit a mért és számított görbék kitűnő egyezése is mutat a 4.16. ábrákon. A kinetikai modell egyik sebességmeghatározó lépése a  $S_4O_6CIO_2^{2-}$  addukt reverzibilis, pH-független képződésével indul. A klór-dioxid redoxireakciói esetében hasonló adduktok képződésének kézenfekvő feltevése jól ismert.<sup>12,163,164</sup> Ezzel a lépéssel párhuzamosan a reakció másik sebességmeghatározó lépése a 4.7. táblázatban feltüntetett (R9) folyamat, aminek sebessége mind a kloridion koncentrációtól, mind pedig a hidrogénion koncentrációtól függ. Ebből következik,



4.16. ábra: A tetrationát–klór-dioxid reakció mért (pontok) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbéi. (A) Klór-dioxid függés:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,0 \text{ mM}; [CI^-]_0 = 0,0 \text{ mM}; pH = 5,25. [CIO_2]_0/mM = 0,8 (fekete); 1,2 (kék); 2,0 (zöld); 3,6 (ciánkék); 5,0 (piros); 6,9 (rózsaszín). (B) Tetrationát függés: [CIO_2]_0 = 4,0 mM; pH = 4,55; [CI^-]_0/mM = 0,0. [S_4O_6^{2-}]_0/mM = 4,0 (fekete); 3,0 (kék); 2,0 (zöld); 1,0 (ciánkék); 0,6 (piros); 0,4 (rózsaszín).$ 

hogy a két sebességmeghatározó lépés együttesen felelős a hidrogénion egynél kisebb részrendűségéért, és egyúttal a kloridionnak az autokatalitikus hatásáért. A tetrationátion részrendűség változásának értelmezésére az  $(S_4O_6)_2 ClO_2^{4-}$  addukt képződését javasoltuk, ami képes megmagyarázni azt, hogy nagy tetrationátion koncentrációknál a tetrationátion részrendűsége kettő felé tolódik el, ahogy az a 4.14. ábra A részén látható. A sztöchiometria eltolódásáért felelős lépések a korábban említett táblázat (R12) és (R13) által jegyzett folyamatai. Mindkettő lépés gyors, tehát a S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ClO<sub>2</sub>)<sup>-</sup><sub>2</sub> részecske rövid élettartamú köztitermékként jelenik meg, ám nagyobb kloridion koncentrációknál az (R12) út válik meghatározóvá, ami a (4.28) egyenlettel jellemzett sztöchiometria felé vezeti a reakciót, míg más koncentráció viszonyoknál, az 1:4 sztöchiometriától való kismértékű eltérésért az (R13) út\* tehető felelőssé.

# 4.1.3.2 Tritionát–klór-dioxid reakció

A politionát–jód reakciók vizsgálatának mintájára a klór-dioxid esetében is kíváncsiak voltunk arra, hogy a kénlánc hosszának változtatása hogyan befolyásolja a politionát–klór-dioxid reakciók kinetikáját. A tetrationát–klór-dioxid rendszer tanulmányozását a tritionát–klór-dioxid reakció részletes kinetikai vizsgálata követte, miután az irodalmazás során kiderült, egyetlen korábbi publikáció, még érintőlegesen sem, foglalkozott ezzel a rendszerrel. Ennek megfelelően kutatásaink kezdeti fázisa a pontos sztöchiometria megadásával kezdődött. Megmutattuk, hogy ebben a reakcióban is egyetlen kéntartalmú végtermékkel, a szulfátionnal kell számolnunk. Ez azt jelenti, hogy a termodinamikailag kedvezményezett sztöchiometria az alábbi egyenlettel lenne jellemezhető,

$$5S_3O_6^{2-} + 8ClO_2 + 14H_2O = 15SO_4^{2-} + 8Cl^- + 28H^+$$
 (4.30)

ami azt mutatja, hogy a fogyott klór-dioxid-tritionát aránynak 1,6-nek kell lennie. A 4.8. táblázat azonban egyértelműen arra utal, hogy a mért arány ennél jóval nagyobb,

<sup>\*</sup>Természetesen a 4.7. táblázatban megtalálható (R14) gyors folyamattal együtt.

1,8 és 3,8 között változik függően a kiindulási koncentráció tartománytól. Ez ak-

$[ClO_2]_0/mM$	[S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ] <sub>0</sub> /mM	pН	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> /mM	$[ClO_2]_{\infty}/mM$	SR
3,46	0,665	5,45	0	0,931	3,81
2,76	0,665	5,45	0	0,485	3,41
0,863	0,1	4,55	0	0,567	2,96
0,835	0,167	4,55	0	0,39	2,67
0,810	0,25	4,55	0	0,207	2,41
0,882	0,375	4,55	0	0,114	2,05
0,882	0,469	4,55	0	0,045	1,79
5,43	0,665	4,55	0	3,57	2,79
4,90	0,665	4,55	0	2,96	2,92
3,12	0,665	4,55	0	1,46	2,50
2,05	0,669	4,55	0	0,699	2,02
1,49	0,669	4,55	0	0,200	1,93
1,46	0,351	3,68	0	0,657	2,28
1,44	0,351	4,14	0	0,627	2,31
1,44	0,351	4,35	0	0,612	2,37
1,45	0,351	4,55	0	0,580	2,48
1,47	0,351	5,15	0	0,552	2,63
1,48	0,351	5,45	0	0,502	2,79
1,31	0,353	4,55	0	0,464	2,39
1,31	0,353	4,55	1,0	0,494	2,32
1,30	0,353	4,55	2,0	0,503	2,27
1,31	0,353	4,55	5,0	0,535	2,19
1,30	0,353	4,55	7,0	0,546	2,13
1,30	0,353	4,55	14,0	0,570	2,06

4.8. táblázat: Sztöchiometriai arány (SR) meghatározása ( (SR =  $[ClO_2]_0 - [ClO_2]_{\infty})/[S_3O_6^{2-}]_0$  összefüggéssel definiálva) klór-dioxid feleslegben.

kor lehetséges, ha vagy a feleslegben lévő klór-dioxid valamilyen módon a jól záródó küvettából jelentős mennyiségben szökik, vagy nem kizárólag a kloridion az egyetlen klórtartalmú részecske a reakció végén. Annak alátámasztására, hogy a várthoz képest lényeges eltéréseket mutató sztöchiometriai arány oka kémiai eredetű, fotometriás méréseinket kiegészítettük Raman-spektroszkópia vizsgálatokkal is. Ezek egy tipikus eredményét illusztráljuk a 4.17. ábrán. Ez a mérés minden kétséget kizáróan alátámasztja azt, hogy klorátion is megjelenik a végtermékek között, azaz az alábbi határsztöchiometria jelenlétével is számolnunk kell a reakció sztöchiometriájának megadásakor:

$$S_3O_6^{2-} + 4ClO_2 + 4H_2O = 3SO_4^{2-} + 2Cl^- + 2ClO_3^- + 8H^+$$
 (4.31)

Ennek ismeretében a 4.8. táblázat adatai úgy értelmezhetőek, hogy a reakció sztöchiometriája a (4.30) és (4.31) egyenletek lineáris kombinációjaként állítható elő még pedig úgy, hogy nagy klór-dioxid felesleg és pH növekedés inkább a (4.31) egyenlettel jellemzett sztöchiometriát preferálja, míg a tritionát-, illetve a kezdeti kloridion koncentráció növelése inkább a másik, (4.30) egyenlettel jellemzett utat nyitja meg.



4.17. ábra: Vákuum-bepárolt minta Raman spektruma a tritionát–klór-dioxid reakcióban (fekete vonal).  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 1,75 \text{ mM}$ ;  $[CIO_2]_0 = 17,5 \text{ mM}$ . A reakció befejeződése után a klór-dioxidot eltávolítottuk, majd a mintához nátrium-hidroxidot adtunk, hogy elkerüljük a HSO<sub>4</sub> csúcs megjelenését. A jobb láthatóság miatt a spektrumot +15 egységgel elcsúsztattuk az y-tengely mentén. Kizárólag erre a spektrumra a jobb oldali y-tengely értékek tartoznak. Szilárd kálium-klorát Raman spektruma, +25 egységgel elcsúsztatva a jobb láthatóság miatt (kék vonal). Kálium-klorátot, nátrium-szulfátot és nátrium-kloridot tartalmazó, vákuum-bepárolt oldat Raman spektruma (piros vonal).

A kinetikai modell megalkotásának első lépéseként a kezdeti sebességek módszerével meghatároztuk a reaktánsok részrendűségét. Mátrixrang-analízis<sup>147,148</sup> segítségével bebizonyítható, hogy a látható tartományban kizárólag a klór-dioxid elnyelésével kell számolnunk, így a mért abszorbancia–idő görbék közvetlenül áttranszformálhatóak [CIO<sub>2</sub>]-idő görbékké a moláris abszorbancia ismeretében, azaz a kezdeti sebességet a  $v_0 = -\frac{d[ClO_2]}{dt}\Big|_{t = 0 s}$  egyenlet szerint könnyen kiszámíthatjuk minden egyes görbe esetén. A kapott kezdeti sebességeket a 4.18. ábrán mutatjuk be. Világosan látható, hogy a tritionátion részrendűsége a reakció során egy, ezzel szemben a másik reaktáns, a klór-dioxid részrendűsége változik. Míg kisebb pH-n szinte tökéletesen egy, addig ez az érték nagyobb pH-n már szignifikánsan különbözik egytől. Mindemellett az ábrából egyértelműen levonható az a következtetés is, hogy a kloridion részrendűsége az adott koncentrációtartományon belül állandó, értéke 0,26, ami jelzi, hogy a kloridion a rendszer autokatalizátorának tekinthető. Hasonlóan a tetrationát-klór-dioxid reakcióhoz itt is elmondható, hogy az autokatalitikus hatás olyan gyenge, hogy az autokatalízisre olyannyira jellemző szigmoid-alakú görbéket megjelenését az alkalmazott kísérleti körülmények között nem tapasztaltuk. Említést érdemel, hogy mindezekkel szemben a hidrogénion részrendűsége folyamatosan változik 0 és 2 között az alkalmazott pH-tól függően, így a mért adatok egy másodfokú polinommal illeszthetőek. Ehhez hasonló bonyolult pH-függést a tetrationát-klór-dioxid reakcióban nem tapasztaltunk. A kísérleti tapasztalatok kvantitatív értelmezésére a 4.9. táblázatban feltüntetett kinetikai modellt javasoltuk. A kinetikai modell 4,2%-os relatív átlagos eltéréssel képes leírni együttesen a mért 118 kinetikai görbét, az illeszkedés jóságát a 4.19. és 4.20. ábrák



4.18. ábra: Kezdeti sebességek tanulmányozása a tritionát–klór-dioxid reakcióban. A fekete színnel jelzett görbék esetén az X-tengelyen szereplő c<sub>0</sub> a  $[S_3O_6^{2-}]_0$ -nak felel meg. További kísérleti körülmények: pH = 4,55 és  $[CIO_2]_0 = 0,99 \text{ mM}$  (•); illetve pH = 4,14 és  $[CIO_2]_0 = 0,88 \text{ mM}$  (•). A kék színnel jelzett görbék esetén az X-tengelyen szereplő c<sub>0</sub> a  $[CIO_2]_0$ -nak felel meg. További kísérleti körülmények: pH = 4,55 és  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,666 \text{ mM}$  (•); valamint pH=5,45 és  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,666 \text{ mM}$  (•); valamint pH=5,45 és  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,666 \text{ mM}$  (•); valamint pH=5,45 és  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,666 \text{ mM}$  (•); valamint  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,70 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0 = 1,4 \text{ mM}$  (•); valamint  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,70 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0 = 1,4 \text{ mM}$  (•). A zöld színnel jelzett görbék esetén az X-tengelyen szereplő c<sub>0</sub> a  $[CI^-]_0$ -nak felel meg. További kísérleti körülmények:  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,35 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0 = 1,4 \text{ mM}$  (•). A zöld színnel jelzett görbék esetén az X-tengelyen szereplő c<sub>0</sub> a  $[CI^-]_0$ -nak felel meg. További kísérleti körülmények pH = 4,55;  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,353 \text{ mM}$  valamint  $[CIO_2]_0 = 1.3 \text{ mM}$  (•).

segítségével mutatjuk be. Az eddigi ismereteink birtokában egyértelműen rá kell világítanunk arra, hogy a fenti kinetikai modell hogyan hozható összhangba a kísérleti tapasztalatokkal, valamint arra is, hogy az analóg tetrationát–klór-dioxid rendszerhez képest miben mutat hasonló és eltérő sajátságokat a tritionát–klór-dioxid reakció. Könnyen látható, hogy a reakció ebben az esetben is egy gyors addukt képződéssel indul, ám a rövid élettartamú S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>ClO<sub>2</sub><sup>2–</sup> köztitermék továbbalakulásának két lehetséges útja van. Egyrészt az addukt széteshet hipoklórossavra és a szintén rövid élettartamú S<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>–</sup> gyökionra, másrészt egy újabb klór-dioxid hatására S<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>2–</sup> és Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> részecskék keletkezhetnek. Mivel a reakció során kialakuló köztitermékek rövid élettartamúak, ez megteremti annak a lehetőségét, hogy a klór-dioxid fogyásra jellemző differenciálegyenletet levezessük. A levezést itt nem részletezzük, eredeti publikációnk<sup>165</sup> tartalmazza a legfontosabb sarokpontokat. Algebrai átalakítások elvégzése után az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClO}_{2}]}{\mathrm{d}t} = \mathrm{Q}\left(\frac{8k_{3}\frac{[\mathrm{ClO}_{2}]}{[\mathrm{H}^{+}]}(1+\frac{k_{6}}{k_{5}}[\mathrm{S}_{3}\mathrm{O}_{6}^{2-}])+2(k_{2}[\mathrm{H}^{+}]+k_{2}^{''}[\mathrm{H}^{+}][\mathrm{Cl}^{-}]+k_{2}^{''}[\mathrm{H}^{+}]^{2})}{2+\frac{k_{6}}{k_{5}}[\mathrm{S}_{3}\mathrm{O}_{6}^{2-}]}\right)+ \\ +\mathrm{Q}\left((k_{2}[\mathrm{H}^{+}]+k_{2}^{'}[\mathrm{H}^{+}][\mathrm{Cl}^{-}]+k_{2}^{''}[\mathrm{H}^{+}]^{2})\frac{6[\mathrm{ClO}_{2}]\frac{k_{10}}{k_{9}}(1+\frac{k_{6}}{k_{5}}[\mathrm{S}_{3}\mathrm{O}_{6}^{2-}])}{(2+\frac{k_{6}}{k_{5}}[\mathrm{S}_{3}\mathrm{O}_{6}^{2-}])(1+\frac{k_{10}}{k_{9}}[\mathrm{ClO}_{2}]]}\right),$$

$$(4.32)$$

No.	reakciólépés	sebességi egyenlet	sebességi együttható
(D1)	$S \cap^{2^{-}} \downarrow Cl \cap \longrightarrow S \cap Cl \cap^{2^{-}}$	k <sub>1</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][CIO <sub>2</sub> ]	100 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(1(1))	$3_{3}0_{6} + ClO_{2} - 3_{3}0_{6}ClO_{2}$	$k_{-1}[S_3O_6CIO_2^{2-}]$	$10^{6} \text{ s}^{-1}$
		k <sub>2</sub> [H <sup>+</sup> ][S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2–</sup> ]	(5,67±0,08)×10 <sup>7</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R2)	$S_3O_6CIO_2^{2-} + H^+ \rightarrow S_3O_7^- + HOCI$	k <sub>2</sub> <sup>'</sup> [H <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ][S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ]	(7,64±0,35)×10 <sup>9</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
		$k_{2}''[H^{+}]^{2}[S_{3}O_{6}CIO_{2}^{2-}]$	$(5,99\pm0,17)\times10^{11} \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$
(R3)	$S_3O_6CIO_2^{2-+CIO_2} \to S_3O_7^{2-+Cl_2O_3}$	$k_3[H^+]^{-1}[S_3O_6CIO_2^{2-}][CIO_2]$	1,42±0,04 s <sup>-1</sup>
(R4)	$S_3O_7^{2-} + 2H_2O \rightarrow 3HSO_3^- + H^+$	$k_4[S_3O_7^{2-}]$	$10^4 \text{ s}^{-1}$
(R5)	$CI_2O_3 + H_2O \rightarrow HOCI + CIO_3^- + H^+$	$k_5[Cl_2O_3]$	$10^4 \text{ s}^{-1}$
(R6)	$CI_2O_3 + S_3O_6^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2CI^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$	k <sub>6</sub> [Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ][S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ]	(2,07±0,11)×10 <sup>7</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(R7)	$HSO_3^- + CIO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + CIO + H^+$	k <sub>7</sub> [H <sup>+</sup> ] <sup>-1</sup> [HSO <sub>3</sub> ][CIO <sub>2</sub> ]	1,042 s <sup>-1</sup>
(R8)	$CIO + CIO_2 \rightarrow Cl_2O_3$	k <sub>8</sub> [ClO <sub>2</sub> ][ClO]	$7 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R9)	$S_3O_7^- + 2H_2O \rightarrow SO_3^- + 2HSO_3^- + 2H^+$	k <sub>9</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ]	$10^{6} \text{ s}^{-1}$
(R10)	$CIO_2 + S_3O_7^- + 3H_2O \rightarrow 3HSO_3^- + CIO_3^- + 3H^+$	k <sub>10</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ][CIO <sub>2</sub> ]	(8,35±0,40)×10 <sup>8</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
(R11)	$SO_3^- + CIO_2^- + H_2^- O \rightarrow SO_4^{2-} + CIO_2^- + 2H^+$	$k_{11}[CIO_2][SO_3]$	5×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R12)	$HSO_3^- + HOCI \rightarrow SO_4^{2-} + CI^- + 2H^+$	k <sub>12</sub> [HSO <sub>3</sub> ][HOCI]	7,6×10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R13)	$HSO_3^- + CIO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + HOCI$	$k_{13}[HSO_{3}^{-}][CIO_{2}^{-}][H^{+}]$	$8,2 \times 10^{9} M^{-2} s^{-1}$
(R13)	$HSO_3^{-} + CIO_2^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + HOCI$	k <sub>13</sub> [HSO <sub>3</sub> ][CIO <sub>2</sub> ][H <sup>+</sup> ]	8,2×10 <sup>9</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>

4.9. táblázat: A tritionát–klór-dioxid reakció kvantitatív leírására javasolt kinetikai modell meghatározott paraméterei. Amennyiben a paraméter megadott értéke mellett nem szerepel szórás, az azt jelenti, hogy az adott paraméter értékét lerögzítettük az illesztés során.

ahol Q =  $K_1[S_3O_6^{2-}][CIO_2]$ . Jól látszik, hogy a méréseinkből csak  $K_1k_2$ ,  $K_1k'_2$ ,  $K_1k''_2$  és K<sub>1</sub>k<sub>3</sub> értékei határozhatók meg egyértelműen, azaz a sebességmeghatározó lépésekben alakulnak ki a két különböző sztöchiometriához vezető út rövid élettartamú köztitermékei. A nem egész formális részrendűségek magyarázata tehát a fenti folyamatok bonyolult sebességi egyenleteinek következményeiként alakul ki, mind a kloridion, mind a klór-dioxid, mind pedig a hidrogénion esetében. Könnyen látható az is, hogy a tritionátion formális részrendűsége tisztán egy lesz. Mindezek azt jelentik, hogy összehasonlítva a két politionát-klór-dioxid rendszert, csak a kloridion részrendűsége mutat hasonlóságot, a többi reaktáns részrendűsége gyökeresen különböző a két rendszerben. Ez természetszerűleg megmagyarázza a két kinetikai modell közötti fundamentális különbséget. A 4.9. táblázatból az is kitűnik, hogy a sebességmeghatározó (R2) és (R3) folyamatok sebességi együttható értékein túl, két további kinetikai paraméter illesztése volt szükséges a rendszer helyes leírásához. Mindkét esetben jól látszik, hogy valójában k<sub>6</sub>/k<sub>5</sub>, illetve k<sub>10</sub>/k<sub>2</sub> arányok határozhatók meg méréseinkből utalva arra, hogy a fenti, elágazó utak felelősek a határsztöchiometriák kialakulásáért. Vagyis nagyobb pH-kon és nagy klór-dioxid feleslegben egyértelműen a (4.31) sztöchiometria válik dominánssá a több klorátion képződése miatt, míg tritionátion feleslegben és kisebb pH-kon majdnem kizárólag csak kloridion képződik, ami a (4.30) egyenlettel jellemzett sztöchiometria erősödő jellegére utal. Érdemes megemlíteni azt is, hogy a felhasznált rögzített paraméter értékek közül k<sub>4</sub>-ról csak annyit tudunk, hogy kellően nagynak kell lennie, hogy a  $S_3O_7^{2-}$  ne halmozódjék fel a reakció során, k<sub>11</sub> egy gyök–gyök reakció sebességi együtthatója vizes oldatban, így ennek értéke a diffúziókontrolláltság határa közelében kell, hogy legyen. Emellett k7, k8, k11, és k13 paraméterek értekei független mérések segítségével lettek meghatározva, így ezeket az irodalomból változatlan formában vettük át és használtuk fel az illesztések során. 16,17,137,166–169



4.19. ábra: A tritionát–klór-dioxid reakció mért és számított kinetikai görbéi. (A) Tritionát függés:  $[CIO_2]_0 = 0.96 \text{ mM}; [CI^-]_0 = 0.0 \text{ mM}; pH = 4.14. [S_3O_6^{2-}]_0/mM = 0.1 (fekete); 0.125 (kék); 0.167 (zöld); 0.25 (ciánkék); 0.31 (piros); 0.375 (rózsaszín); 0.469 (barna); 0.625 (világos szürke); 0.848 (sötét szürke); 1.06 (lila); 1.3 (narancssárga). (B) Klór-dioxid függés: <math>[S_3O_6^{2-}]_0 = 0.665 \text{ mM}; pH = 4.54; [CI^-]_0/mM = 0.0. [CIO_2]_0/mM = 5.43 (fekete); 4.9 (kék); 4.64 (zöld); 3.38 (ciánkék); 3.12 (piros); 2.05 (rózsaszín); 1.49 (barna); 1.108 (világos szürke); 0.607 (lila); 0.356 (narancssárga). (C) Kloridion függés: <math>[S_3O_6^{2-}]_0 = 0.7 \text{ mM}; [CIO_2]_0 = 0.68 \text{ mM}; pH = 4.55. [CI^-]_0/mM = 0 (fekete); 1.0 (kék); 2.0 (zöld); 5.0 (ciánkék); 7.0 (piros); 10.0 (rózsaszín); 14.0 (barna); 20.0 (sárga).$ 

# 4.1.3.3 Pentationát-klór-dioxid reakció

A pentationát–klór-dioxid reakció kinetikája a többi politionát–klór-dioxid reakció kinetikájához hasonlóan hiányzik a szakirodalomból. Hasonló módszereket követve vizsgálatainkat itt is a pontos sztöchiometria felderítésével kezdtük. Analóg módon a másik két politionát–klór-dioxid reakcióhoz képest azt találtuk, hogy az oxidációs reakció során egyetlen kéntartalmú végtermék, a szulfátion képződik. Azaz a termodinamikailag kedvezményezett sztöchiometria az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$S_5O_6^{2-} + 4ClO_2 + 6H_2O = 5SO_4^{2-} + 4Cl^- + 12H^+$$
 (4.33)

Ez az egyenlet azt mutatja, hogy a reakció során a fogyott klór-dioxid/pentationát arány (SR) 4,0 lenne, ha a reakció sztöchiometriája a fenti, (4.33) egyenletet követné. Klór-dioxid feleslegben\* végzett méréseink eredményeit a 4.10. táblázatban tüntettük fel. Az eredményekből világosan látszik, hogy a mért sztöchiometriai arány lényegesen nagyobb — megközelítheti a 10-et is — a (4.33) egyenlet esetében számítható 4,0 aránynál. Ez egyértelműen azt mutatja, hogy a reakció során jelentős mennyiségű klorátionnak is képződnie kell. Ezt további, kiegészítő Raman spektroszkópiás mérések segítségével igazoltuk. A 4.21. ábra minden kétséget kizáróan bizonyítja,

<sup>\*</sup>A reakció végén megmaradó klór-dioxid koncentráció spektrofotometriásan könnyen meghatározható.



4.20. ábra: A tritionát–klór-dioxid reakció mért és számított kinetikai görbéinek pH függése. (A)  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,702 \text{ mM}; [CIO_2]_0 = 1,4 \text{ mM}; [CI^-]_0 = 0,0 \text{ mM}. pH = 3,68 (fekete); 3,9 (kék); 4,14 (zöld); 4,35 (ciánkék); 4,55 (piros); 4,85 (rózsaszín); 5,15 (barna); 5,45 (sárga). (B) <math>[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,35 \text{ mM}; [CIO_2] = 1,4 \text{ mM}; [CI^-]_0/\text{mM} = 0,0. pH = 3,68 (fekete); 3,9 (kék); 4,14 (zöld); 4,35 (ciánkék); 4,55 (piros); 4,85 (rózsaszín); 5,45 (sárga).$ 

4.10. táblázat: Mért (SR<sub>m</sub>) és számított (SR<sub>c</sub>) sztöchiometriai arányok (([CIO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>-[CIO<sub>2</sub>]<sub> $\infty$ </sub>)/[S<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub>) a pentationát–klór-dioxid reakcióban klór-dioxid feleslegben.

[CIO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> /mM	[S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ] <sub>0</sub> /mM	pН	$A_\infty$ 430 nm-en	$SR_{\mathbf{m}}$	$SR_{\mathbf{c}}$
1,403	0,22	4,85	0,0136	5,98	6,19
1,428	0,14	4,85	0,063	7,30	7,64
1,410	0,1049	4,85	0,091	7,85	8,10
1,404	0,07944	4,85	0,1124	8,55	8,50
1,345	0,05396	4,85	0,1305	9,32	8,84
1,865	0,3	4,25	0,005	6,11	6,16
1,850	0,3	4,55	0,009	5,97	6,03
1,865	0,3	4,85	0,017	5,85	5,96
1,850	0,3	5,15	0,027	5,59	5,72
1,779	0,3	5,45	0,0281	5,33	5,49
5,888	0,36	4,55	0,513	7,16	6,71
5,496	0,36	4,55	0,457	7,08	6,68
3,876	0,36	4,55	0,2155	6,91	6,54
3,118	0,36	4,55	0,11	6,69	6,47
2,056	0,36	4,55	0,015	5,44	5,61

hogy klorátion végtermékként még akkor is megjelenik, ha a pentationátiont sztöchiometrikus feleslegben alkalmazzuk. Mindezekből az következik, hogy a reakció pontos sztöchiometriájának megállapításakor az alábbi egyenletet is figyelembe kell vennünk

$$S_5O_6^{2-} + 10ClO_2 + 9H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 5ClO_3^- + 5Cl^- + 18H^+,$$
 (4.34)

azaz a reakció mindenkori sztöchiometriája a (4.33) és (4.34) egyenletek lineáris kombinációjaként állítható elő.

A sztöchiometriai vizsgálatokat követően kezdeti sebességek módszerével meghatároztuk a reaktánsok részrendűségét, az eredményeket az alábbi, 4.22. ábrán foglaltuk össze. Mint látható, egyetlen reaktáns esetén sem találtunk egész részrendűséget, ami rendkívül összetett kinetikai modell megalkotásának szükségességét vetítette előre. A klór-dioxid részrendűsége hasonlóan a tritionát–klór-dioxid reakcióhoz itt is egynél na-



4.21. ábra: Vákuum-bepárolt minta Raman spektruma a pentationát–klór-dioxid reakcióban (fekete vonal) összehasonlítva a szilárd kálium-klorát Raman spektrumával (kék vonal).  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 6,0 \text{ mM};$   $[CIO_2]_0 = 12,6 \text{ mM}.$ 

gyobb, a pentationátion nem állandó részrendűsége — éppúgy, mint a hidrogénionra vonatkozó, nagyjából 0,5-es részrendűség — ugyanakkor nagyfokú hasonlóságot mutat a tetrationát–klór-dioxid reakció sajátságaival. Észrevehető az is, hogy a politionát–klór-dioxid reakciókra általánosan jellemző kloridionra nézve autokatalikus hatás fo-kozatosan erősödik a kénlánc hosszának növekedésével. Míg a tritionát–klór-dioxid reakcióban nagyjából 0,26 körül volt a kloridion részrendűsége, addig ebben a rend-szerben, különösen nagyobb pH-k esetén, ez az érték 0,5-ről akár 0,9-ig is emelkedhet. Mindezen megfigyeléseket szem előtt tartva a 4.11. táblázatban feltüntetett kinetikai modellt javasoltuk a pentationát–klór-dioxid reakció 132 kinetikai görbéjének együttes, kvantitatív értelmezésére. Az átlagos eltérés 0,0063-nak (abszorbancia egységben kifejezve) bizonyult, a kísérleti és számított adatok közötti egyezés jóságát a 4.23. ábra segítségével mutatjuk be.

Végezetül igyekszünk rávilágítani arra, hogy a fenti kinetikai modell tulajdonságai hogyan hozhatók összhangba a rendszerben megfigyelt sztöchiometriai és kinetikai sajátságokkal. Mint látható a folyamat indító lépése egy gyors addukt képződés ( $S_5O_6ClO_2^{2-}$ ), amelynek egyensúlyi állandója méréseinkből nem határozható meg egyértelműen. A keletkezett rövid élettartamú részecske sebességmeghatározó, párhuzamos utakon vezet több olyan további köztitermékek képződése felé ( $S_5O_8^{2-}$  és  $S_5O_9^{2-}$ ), amelyek további reakciói a 4.11. táblázatban feltüntetett (R7) és (R10) utakon keresztül eredményezi a (4.33) egyenlettel jellemezhető 1:4 sztöchiometriát. Mivel az  $S_5O_9^{2-}$  köztitermék, s ezen keresztül az  $S_5O_{10}^{2-}$  részecske (R2) úton keletkezik, s mindez nagy pentationát- vagy kloridion koncentrációknál meghatározó, így ezen körülmények között a kloritionon keresztül az összes klórtartalmú részecske kloridionná redukálódik. Felmerül a kérdés, hogy a  $k_2''$  sebességi együtthatóval jellemzett bonyolult — pentationátion koncentrációval is arányos — sebességi egyenletet, hogyan tudjuk összhangba hozni elemi lépések sorozatával? Ésszerűnek tűnik az a reakciósor, amelynek során el-



4.22. ábra: A reaktánsok részrendűségének meghatározása a pentationát–klór-dioxid reakcióban. (A) Klór-dioxid részrendűsége különböző pH-kon:  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.36 \text{ mM}$ , pH = 5,45 (fekete); 5,15 (kék); 4,85 (zöld); 4,55 (ciánkék); 4,25 (piros). (B) A H<sup>+</sup> részrendűsége különböző kiindulási koncentráció arányoknál:  $[S_5O_6^{2-}]_0=1.08 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0=1.1 \text{ mM}$  (fekete);  $[S_5O_6^{2-}]_0=0.3 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0=1.86 \text{ mM}$  (kék);  $[S_5O_6^{2-}]_0=0.3 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0=3.23 \text{ mM}$  (zöld);  $[S_5O_6^{2-}]_0=0.3 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0=3.87 \text{ mM}$  (ciánkék);  $[S_5O_6^{2-}]_0=0.36 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0=1.42 \text{ mM}$  (piros). (C) A pentationát részrendűsége különböző pH-kon:  $[CIO_2]_0 \approx 1.45 \text{ mM}$  és pH=5,45 (fekete);  $[CIO_2]_0 \approx 1.45 \text{ mM}$  and pH=5,15 (kék);  $[CIO_2]_0 \approx 1.41 \text{ mM}$ és pH=4,85 (zöld);  $[CIO_2]_0 \approx 1.2 \text{ mM}$  and pH=4,55 (ciánkék);  $[CIO_2]_0 \approx 1.41 \text{ mM}$  és pH=4,25 (piros). (D) A kloridion részrendűsége különböző pH-kon:  $[S_5O_6^{2-}]_0=0.36 \text{ mM}$  és  $[CIO_2]_0 \approx 1.4 \text{ mM}$  minden esetben, valamint pH=5,45 (fekete); pH=5,15 (kék); pH=4,85 (zöld); pH=4,55 (ciánkék); és pH=4,25 (piros).

sőként a  $S_5O_6CIO_2^{2-}$  köztiterméket egy újabb pentationátion támadja egy egyensúlyra vezető gyors reakcióban létrehozva a  $(S_5O_6)_2CIO_2^{4-}$  rövid élettartamú részecskét

$$S_5O_6^{2-} + S_5O_6ClO_2^{2-} \Longrightarrow (S_5O_6)_2ClO_2^{4-},$$
(4.35)

ami ezt követően hidrogénion katalizált úton bomlik el az alábbi egyenlet szerint:

$$(S_5O_6)_2 ClO_2^{4-} \longrightarrow S_5O_6^{2-} + S_5O_6^{-} + ClO_2^{-}.$$
 (4.36)

Érdekességként kell megjegyeznünk, hogy hasonló következtetésre jutottunk a tetrationát–klór-dioxid reakció esetében is, ám ezekkel ellentétben a tritionát–klór-dioxid reakcióban nem találtunk hasonló lépés jelenlétére utaló kísérleti információt. A magyarázatot abban kell keresnünk, hogy a klór-dioxid támadásával kialakuló adduktban a politionátion kénláncán kialakuló elektroneloszlás úgy változik, hogy a sztérikusan nem gátolt kénatomokon egy további politionátion támadása is lehetővé válik. Nyilvánvaló, hogy tritionátion esetében ilyen további hely a kénláncon nincs, amiből egyenesen következik az, hogy ebben a tekintetben a tritionát–klór-dioxid reakciónak különböznie kell a többi politionát–klór-dioxid reakciótól.

Értelemszerűen a (4.34) egyenlettel jellemzett sztöchiometria felé vezető út, ami persze klór-dioxid feleslegben és kicsiny pH-kon válik dominánssá, a sorozatos oxigén-transzfer hatására  $S_5 O_8^{2-}$  képződik. Mindeközben a klórtartalmú részecskék jelentős

4.11. táblázat: A pentationát-klór-dioxid reakció javasolt kinetikai modellje a nemlineáris paraméter-
becsléssel meghatározott illesztett és rögzített sebességi együtthatókkal együtt. Amennyiben a para-
méter értékek mellett nincsen szórás feltüntetve úgy az adott paraméter értéket állandóan tartottuk az
illesztés során.

No.	Reakciólépés	Sebességi egyenlet	Paraméter értéke
(R1)	$S \cap^{2-} + C \cap \longrightarrow S \cap C \cap^{2-}$	k <sub>1</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][ClO <sub>2</sub> ]	1000 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(((1))	$3_50_6 + C10_2 - 3_50_6C10_2$	$k_{-1}[S_5O_6CIO_2^{2-}]$	$10^4 \text{ s}^{-1}$
		k <sub>2</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2–</sup> ][Cl <sup>–</sup> ]	$389\pm6 M^{-1}s^{-1}$
(R2)	$S_5O_6CIO_2^{2-} \rightarrow S_5O_6^- + CIO_2^-$	k <sub>2</sub> '[S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2–</sup> ][H <sup>+</sup> ][Cl <sup>–</sup> ]	$(4.53\pm0.07)\times10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
		$k_2''[S_5O_6CIO_2^{2-}][H^+][S_5O_6^{2-}]$	$(1.29\pm0.02)\times10^{8} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(D2)	$S \cap C   O^{2^{-}} \to S \cap C^{2^{-}} + C   O$	$k_3[S_5O_6CIO_2^{2-}]$	$(2.23\pm0.04)\times10^{-1} \text{ s}^{-1}$
(K3)	$3_5 0_6 \text{CIO}_2 \rightarrow 3_5 0_7 + \text{CIO}$	k <sub>3</sub> '[S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>2–</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$(3.35\pm0.02)\times10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R4)	$S_5O_6CIO_2^{2-} + CIO_2 \rightarrow S_5O_7^{2-} + CI_2O_3$	$k_4[S_5O_6CIO_2^{2-}][CIO_2]$	90.3±1.4 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(R5)	$S_5O_7^{2-} + Cl_2O_3 \rightarrow S_5O_8^{2-} + Cl_2O_2$	k <sub>5</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>2–</sup> ][Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	$\geq 10^5 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R6)	$\mathrm{S_5O_6^-} + \mathrm{ClO_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{S_5O_9^{2-}} + \mathrm{Cl^-} + 2\mathrm{H^+}$	$k_6[S_5O_6^-][CIO_2]$	$\geq 10^{3} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R7)	$S_5O_9^{2-} + 2CIO_2 + H_2O \rightarrow S_5O_{10}^{2-} + 2CIO_2^- + 2H^+$	k <sub>7</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>9</sub> <sup>2–</sup> ][CIO <sub>2</sub> ]	$\geq 10^{3} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R8)	$CIO + CIO_2 \rightarrow Cl_2O_3$	k <sub>8</sub> [ClO <sub>2</sub> ][ClO]	$\geq 10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R9)	$S_5O_8^{2-} + 8CIO_2 + 4H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4CI_2O_2 + 8H^+$	k <sub>9</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>8</sub> <sup>2–</sup> ][ClO <sub>2</sub> ]	$\geq 10^2 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R10)	$S_5O_{10}^{2-} + 3CIO_2^- + 4H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 3CI^- + 8H^+$	k <sub>10</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>10</sub> <sup>2–</sup> ][CIO <sub>2</sub> <sup>–</sup> ]	$\geq 10^2 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R11)	$\mathrm{Cl}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{ClO}_3^- + \mathrm{Cl}^- + 2\mathrm{H}^+$	k <sub>11</sub> [Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	$\geq 10 \ { m s}^{-1}$

hányada a rövid élettartamú  $Cl_2O_2$ -dá alakul, amely gyorsan diszproporcionálódva adja végtermékként a klorátiont és a kloridion. Ezekből a megfontolásokból világos, hogy valójában méréseink segítségével a  $K_1k_2$ ,  $K_1k'_2$ ,  $K_1k''_2$ ,  $K_1k_3$ ,  $K_1k'_3$  és  $K_1k_4$  paraméterek értékeit tudjuk meghatározni, míg  $k_5$ - $k_{11}$  paramétereknek csak alsó határai adhatók meg. Mivel a reakció során felhalmozódó köztitermék nincs, ez lehetővé teszi, hogy a klór-dioxid fogyásra jellemző sebességi egyenletet levezessük bizonyos megfontolások\* segítségével. Hosszabb-rövidebb algebrai átalakítás után a következő összefüggést kapjuk:

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = K_1((4(k_2[Cl^-] + k_2'[H^+][Cl^-] + k_2''[H^+][S_5O_6^{2-}]) + 10(k_3 + k_3'[H^+]))[S_5O_6^{2-}][ClO_2] + 10k_4[S_5O_6^{2-}][ClO_2]^2)$$
(4.37)

A fenti egyenlet világosan alátámasztja azt, hogy a reaktánsok, valamint a hidrogénion és a kloridion részrendűségének egyike sem lehet egész szám, továbbá azt is, hogy K<sub>1</sub> értéke nem határozható meg függetlenül méréseink segítségével.

A fenti eredményeink alapján az alábbi általános megállapítások tehetőek a politionátok klór-dioxiddal előidézett oxidációs reakcióival kapcsolatban:

 A politionát–klór-dioxid reakcióinak egyike sem jellemezhető egyetlen sztöchiometriai egyenlettel, nagy klór-dioxid feleslegben mindig jelentős mennyiségű klorátion keletkezik a Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vagy Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kulcsrészecskék hidrolízisén keresztül. A reakció sztöchiometriáját két határsztöchiometria lineáris kombinációjával állíthatjuk elő az aktuális kiindulási koncentráció aránynál.

<sup>\*</sup>A levezetés legfontosabb sarokpontjai megtalálhatóak eredeti publikációnkban. 170



4.23. ábra: A pentationát–klór-dioxid reakció mért és számított kinetikai görbéi. (A) Klór-dioxid függés:  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.3 \text{ mM}; [CI^-]_0 = 0.0 \text{ mM}; \text{ pH} = 4.25. [CIO_2]_0/\text{mM} = 5.08 (fekete); 4.52 (kék); 3.95 (zöld); 3.03 (ciánkék); 2.28 (piros); 1.29 (rózsaszín); 0.46 (barna). (B) Pentationát függés: <math>[CIO_2]_0 = 1.4 \text{ mM}; \text{ pH} = 4.85; [CI^-]_0/\text{mM} = 0.0. [S_5O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 1.08 (fekete); 0.84 (kék); 0.6 (zöld); 0.42 (ciánkék); 0.36 (piros); 0.22 (rózsaszín); 0.14 (barna); 0.105 (világos szürke); 0.079 (sárga); 0.054 (lila). (C) Hidrogénion függés: <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.3 \text{ mM}; [CIO_2]_0 = 3.23 \text{ mM}; [CI^-]_0/\text{mM} = 0. \text{ pH} = 4.25 (fekete); 4.55 (kék); 4.85 (zöld); 5.15 (ciánkék); 5.45 (piros). (D) Kloridion függés: <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.36 \text{ mM}; [CIO_2]_0 = 1.44 \text{ mM}, \text{ pH} = 4.85. [CI^-]_0 = 16.0 (fekete); 12.0 (kék); 8.0 (zöld); 5.0 (ciánkék); 2.5 (piros); 0 (barna).$ 

- Minden esetben a folyamatok indítólépése az  $S_xO_6CIO_2^{2-}$  addukt képződése, ám lényeges különbség, hogy míg x = 4 vagy 5 esetén egy további politionátion addíciójával kialakul a kinetikát döntően befolyásoló  $(S_xO_6)_2CIO_2^{4-}$  addukt is.
- A tört részrendűségek magyarázata minden esetben az, hogy a fenti köztitermékek változatos és bonyolult (hidrogénion-, kloridion-katalizált út, klór-dioxiddal történő további reakció) folyamatokban alakulnak tovább.
- A kloridion autokatalitikus szerepe általánosnak tekinthető a politionát–klórdioxid reakciókban, s az autokatalitikus jelleg erősödik a politionátionok kénlánchosszának növekedésével.

# 4.1.4. A tetrationát-klorit reakció

Noha a tioszulfát–klorit reakcióról már csaknem több mint 30 éve ismert, hogy időben és térben periodikus jelenségek széles palettájának demonstrálására kitűnően alkalmas rendszer, elfogadható, részletes kinetikai vizsgálatokon alapuló kinetikai modell még ma sem született arra, hogy a megfigyelt jelenségeket kvantitatíven értelmezni tudjuk szemben például a BZ-reakcióval. A magyarázat abban keresendő, hogy a reakció során olyan, relatíve hosszú élettartamú köztitermékek is megjelennek — hipoklórossav, klór-dioxid, tetrationátion, esetlegesen nagyobb kénatomszámú politionátionok<sup>26</sup>

— amelyek nemcsak a reaktánsokkal, de egymással is képesek reagálni így téve a rendszert rendkívül bonyolulttá. Korábbi tanulmányaink során sikerült tisztázni a klórdioxid-tioszulfát<sup>12</sup> és tetrationát-hipoklórossav<sup>13</sup> rendszerek kinetikai modelljét, az előző alfejezet egyikében már láttuk a tetrationát-klór-dioxid<sup>14</sup> rendszerrel kapcsolatos legfontosabb eredményeinket, így elérkezettnek láttuk az időt, hogy a tetrationátklorit rendszer részletes vizsgálatát megkezdjük. Előzetesen annyi ismerettel rendelkeztünk, hogy a reakció autokatalitikus mind a hidrogénionra, mind pedig a kloridionra nézve, sőt a hidrogénion esetében a részrendűség kettő, azaz a rendszer szuperkatalitikus.

# 4.1.4.1 A tetrationát-klorit reakció kezdeti szakasza

Szisztematikus vizsgálataink első, ám igen meglepő eredményeit a következő 4.24. és 4.25. ábrák segítségével mutatjuk be. Mindkét diagramon az ún. stabilizált sebesség–koncentráció log-log függvényét ábrázoltuk a reaktánsokra vonatkozóan. A stabilizált sebesség szóhasználat nem véletlen, ugyanis kísérleteinkben azt találtuk, hogy a klór-dioxid keletkezés sebessége a koncentráció–idő görbék első 40 szekundumától eltekintve, a körülményektől függően akár 25 percen keresztül is állandó marad. A stabilizált sebességen az erre a szakaszra jellemző — 100 s-nál mért — értéket kell érteni, ami ugyan nem a szigorú értelemben vett kezdeti sebesség, de információtartalma lényegesen nem különbözik attól, hiszen a reaktánsok konverziója még így is csak néhány százalékos. Ahogy azt a 4.24. ábra kitűnően mutatja a klorition formális



4.24. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért (pontok) és számított (folytonos vonal) stabilizált sebesség függése a kezdeti klorition koncentrációtól.  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0.5 \text{ mM}$ ; pH = 4,95; $\epsilon_{ClO_2}^{400nm} = 571,5 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .

részrendűsége igen széles tartományban +1,5 és –9,4 között változik a koncentráció függvényében. A görbén két szélsőértéket, egy maximumot és egy minimumot találunk, azaz van olyan koncentrációtartomány, ahol a klór-dioxid keletkezésének sebessége a klorition koncentráció növelésével csökken, vagyis a klorition inhibeálja a

klór-dioxid képződését. Ezzel párhuzamosan a tetrationátion formális részrendűsége,



4.25. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért (pontok) és számított (folytonos vonal) stabilizált sebesség függése a kezdeti tetrationát koncentrációtó.  $[CIO_2^-]_0 = 48,22 \text{ mM}; \text{ pH} = 4,95;$  $\varepsilon_{CIO_2}^{400\text{ nm}} = 571,5 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}.$ 

ahogy azt a 4.25. ábra sugallja akár +9 is lehet egy nagyon szűk koncentrációtartományban! Ezek a rendkívül szokatlan részrendűség értékek egyértelműen bonyolult kinetikai modellt sejtetnek. Eddigi ismereteinkre hagyatkozva az alábbi reakciósémára tettünk javaslatot:

$$S_4O_6^{2-} + ClO_2^- + H_2O + H^+ \longrightarrow 2S_2O_3OH^- + HOCl$$
 (4.38)

$$\text{ClO}_2^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HSO}_3^- + \text{HOCl}$$
 (4.39)

$$\operatorname{ClO}_2^- + \operatorname{HSO}_3^- \longrightarrow \operatorname{SO}_4^{2-} + \operatorname{HOCl}$$
 (4.40)

$$ClO_2^- + HOCl + H^+ \longrightarrow Cl_2O_2 + H_2O$$
 (4.41)

$$\mathrm{ClO}_2^- + \mathrm{Cl}_2\mathrm{O}_2 \longrightarrow 2\mathrm{ClO}_2 + \mathrm{Cl}^-$$
 (4.42)

$$S_4O_6^{2-} + HOCl \longrightarrow S_2O_3OH^- + S_2O_3Cl^-$$
 (4.43)

$$HSO_3^- + HOC1 \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + 2H^+$$
 (4.44)

$$S_2O_3Cl^- + ClO_2^- + 2H_2O \longrightarrow 2HSO_3^- + HOCl + H^+ + Cl^-$$
 (4.45)

Kiindulva abból, hogy a  $S_2O_3OH^-$ ,  $S_2O_3CI^-$  és a  $Cl_2O_2$  részecskék rövid élettartamú köztitermékek, (4.39), (4.42) és (4.45) reakciók eliminálhatóak a megfelelő egyenletek összevonásával\*, így az alábbi 5-változós modellhez jutunk:

$$A + 3B + H = 4X + 3Y$$
  $r_1 = k_I[A][B]$  (4.46)

$$B + X = Y$$
  $r_2 = k_{II}[B][X]$  (4.47)

<sup>\*</sup>Mivel az említett köztermékek egyetlen gyors reakcióban reagálnak tovább, így a megfelelő sztöchiometriai egyenletek lineáris kombinációjával tudjuk eliminálni a rövid élettartamú köztitermékeket.

$$2B + Y + H = 2P$$
  $r_3 = k_{III}[B][Y]$  (4.48)

$$A + 2B + Y = 4X + 2Y + H$$
  $r_4 = k_{IV}[A][Y]$  (4.49)

$$X + Y = 2H$$
  $r_5 = k_V[X][Y]$  (4.50)

ahol A, B, H, X, Y és P rendre a  $S_4O_6^{2-}$ ,  $CIO_2^-$ ,  $H^+$ ,  $HSO_3^-$ , HOCI és  $CIO_2$  részecskéket jelöli. Ebben a fázisban eltekintünk attól, hogy a klór-dioxidon kívül mást is termékként aposztrofáljunk, hiszen kinetikai hatása a termékek közül egyedül a kloridionnak van, ám ennek szerepe a reakció kezdeti, stabilizált szakaszán jogosan elhanyagolható. A fenti 5 sebességi együttható közül k<sub>III</sub> = 11,5 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> és k<sub>V</sub> = 7,6×10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket az illesztések során állandó értéken tartottuk. Előbbi paraméter értékét egy az irodalomban korábban publikált eredményből kaptuk alkalmazva a hipoklórossavklorit reakció jól ismert elsőrendű hidrogénfüggését pH = 4,95 esetére, <sup>11</sup> míg a másik esetben egy az egyben átvettük Fogelman és munkatársai<sup>168</sup> eredményeit. A maradék három paraméter értékét a ZiTa programcsomag<sup>3</sup> segítségével határoztuk meg pH = 4,95-nél:  $k_{I} = (8,4\pm1,3) \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{II} = (1,0\pm1,2) \times 10^{5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , és  $k_{IV} = (98\pm7) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Irodalmi előzményekből ismeretes, hogy  $k_{IV}$  értéke mindösszesen egy hármas faktorban különbözik attól, mint amit független mérések segítségével, egészen más kísérleti körülmények között (gyengén lúgos közegben, foszfát- és karbonát puffer alkalmazása mellett) korábban meghatároztunk.<sup>13</sup> Érdemes megjegyezni, hogy később ettől függetlenül, a tetrationát-hipoklórossav rendszer kinetikáját gyengén savas közegben újratanulmányozva  $k_{IV} = 101 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  értéket kaptunk<sup>171</sup> (hasonló kísérleti körülmények között), ami tökéletes összhangban van fenti értékkel, egyúttal alátámasztja a javasolt modell valóságtartalmát is. Mindazonáltal megmagyarázza azt is, hogy a lúgos közegben mérhető, ám eltérő  $k_{IV}$  együttható értéke értelmezhető a pufferhatással. Korábbi irodalomi érték Huff-Hartz és munkatársai eredményei alapján rendelkezésünkre állt  $k_{II}$  esetében is, pH = 4,95-nél átszámítva a fenti kutatók által lejelentett együttható értéket másodrendű sebességi együtthatóvá mintegy tizenötszörös különbséget kaptunk.<sup>137</sup> Ez a különbség magyarázható gyökeresen eltérő kísérleti körülményekkel, többek között a más-más ionerősséggel és nem utolsósorban más pufferalkotók használatával. Jól ismert ugyanis az a tény, különösen az oxihalogén kémiában, hogy sok esetben a pufferalkotók nem tekinthetők inertnek, a reakciót maguk is katalizálják.<sup>136,172–174</sup> Ezen túlmenően a SO<sub>2</sub>–HSO<sub>3</sub>–SO<sub>3</sub><sup>2–</sup> rendszer pontos egyensúlyi állandóinak ismerete nélkülözhetetlen, hiszen a szulfit-klorit reakció látszólagos sebességi együtthatója erősen pH-függő a különböző S(IV) részecskék eltérő kinetikai aktivitása miatt. A 4.24. és 4.25. ábrák azt mutatják, hogy a fenti, valós kinetikai sémán alapuló, egyszerű kinetikai modell tökéletesen képes visszaadni a rendszer sajátságait a reakció kezdeti szakaszán. A modell egyszerűsége mellett érdemes rámutatni a nagyszerűségére is, nevezetesen hogyan képes értelmezni a részrendűségek változásának legfontosabb sarokpontjait. A részletes magyarázat megértéséhez segít, ha az ötlépéses modell reakcióinak sebességeit ábrázoljuk a reaktánsok koncentrációnak függvényében, ahogy azt a következő 4.26. és 4.27. ábrákon láthatjuk. A kinetikai séma kulcsszereplője a HOCI (Y), amely a (4.49) lépésben az autokatalizátor



4.26. ábra: Az ötlépéses modell alapján az öt lépés számított reakciósebességei 100 s-nál a klorit–tetrationát reakcióban különböző klorition koncentrációk esetén.  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}; \text{ pH} = 4,95.$ 

szerepét tölti be, azaz a reakció tulajdonképpen két párhuzamos úton zajlik, az egyik a közvetlen reakció (4.46), másik pedig az előbb említett autokatalitikus út. Amint azt a 4.26. ábra mutatja kicsiny klorition koncentrációknál az autokatalitikus út irányítja a reakciót, hiszen  $r_2 > r_3$  egyenlőtlenség teljesül, azaz az autokatalizátor termelése a preferált folyamat. Egy bizonyos klorition koncentrációnál ( $\approx$ 0,014 M) ez a reláció megfordul és r<sub>3</sub> folyamat kezd dominálni, ami autokatalizátor csapdaként szolgál és a r5 folyamattal együtt a súlyt az autokatalitikus útról fokozatosan a közvetlen reakcióra helyezi. Ennek eredményeként a termék képződési sebessége kisebb lesz, azaz a klorition ebben a tartományban inhibíciós hatást fog kifejteni a klór-dioxid keletkezésének sebességére. Ez a hatás egészen addig tart, amíg tovább növelve a klorition koncentrációt egy idő után a közvetlen reakció át nem veszi teljesen a rendszer irányítását. Ekkor az autokatalitikus út szerepe drámaian lecsökken, a váltás nagyjából  $[CIO_2^-] = 0,05$  Mnél következik be. Tovább növelve a klorition koncentrációját a klór-dioxid keletkezési sebessége arányosan nőni fog, hiszen a közvetlen reakció sebessége egyenesen arányos a modell értelmében a klorition koncentrációjával. Teljesen hasonló gondolatmenettel értelmezhető a tetrationátion kilences(!) formális részrendűsége is. A 4.27. ábrán azt látjuk, hogy kicsiny tetrationátion koncentrációknál a közvetlen reakció dominál. Lassan növelve a kiindulási tetrationátion koncentrációt az autokatalitikus út fokozatosan átveszi az irányítást, hiszen a (4.50) reakció hozzájárulása még oly kicsi, hogy nem tudja kontrollálni az autokatalizátor mennyiségét. Látható, hogy ennek a reakciónak a hozzájárulása gyorsan nő egészen  $[S_4O_6^{2-}]_0 \approx 0,002$  M-ig. Ezután az autokatalizátor mennyiségét a fenti folyamat a továbbiakban annyira kontrollálni fogja a biszulfition keletkezésén keresztül, hogy a termékképződés sebessége alig-alig növekszik további tetrationátion koncentráció növekedés hatására. Abban a kritikus tetrationátkoncentráció tartományban, ahol az autokatalitikus út dominál, kicsiny tetrationátion koncentráció növelés is drámai növekedést idéz elő a termékképződés sebességében, ami a szokatlanul nagy tetrationátion formális részrendűségben nyilvánul meg. A fenti



4.27. ábra: Az ötlépéses modell alapján az öt lépés számított reakciósebességei 100 s-nál a klorit– tetrationát reakcióban különböző tetrationátion koncentráció esetén.  $[CIO_2^-]_0 = 48,22 \text{ mM}; \text{ pH} = 4,95.$ 

5 lépéses modell tehát kitűnő kiindulási alapul szolgál a tetrationát–klorit reakció teljes kinetikai modelljének megalkotásához, amely már nemcsak a reakció kezdeti szakaszának legfontosabb jellegzetességeit képes tökéletesen visszaadni, hanem a klór-dioxid koncentráció–idő görbék mérhető sajátságait a teljes időtartományban is.

# 4.1.4.2 A tetrationát–klorit reakció teljes kinetikai sémája

Az előző alfejezetben a reakciónak kizárólag a kezdeti szakaszával foglalkoztunk. A további vizsgálataink célja, hogy a fenti sémát további reakciókkal egészítsük ki mégpedig úgy, hogy a reakció kései szakaszában bekövetkező jellemző sajátságokat is képesek legyünk kvantitatíve leírni. Sztöchiometriai vizsgálataink azt mutatták, noha a reakció termodinamikailag legkedvezőbb sztöchiometriája az alábbi egyenlettel jellemezhető

$$2S_4O_6^{2-} + 7ClO_2^- + 6H_2O = 8SO_4^{2-} + 7Cl^- + 12H^+,$$
 (4.51)

ez a sztöchiometria a gyakorlatban csak megközelíthető, mert a reakció során még nagy tetrationátion feleslegben is — képződik klór-dioxid, ami a tetrationát felesleggel tovább reagálva számottevő mennyiségű klorátiont is eredményez, ahogy azt a 4.1.3.1 alfejezetben már láttuk. Emiatt klorition feleslegben nyilván mindig klórdioxiddal, tetrationátion feleslegben pedig klorátionnal kell feltétlenül számolni a klórtartalmú végtermékek között. Azaz a rendszer sztöchiometriájához bármely kiindulási, kísérletileg elérhető koncentrációarány esetén vagy az

$$5ClO_2^- + 4H^+ = 4ClO_2 + Cl^- + 2H_2O$$
(4.52)

egyenlet vagy a

$$3ClO_2^- = 2ClO_3^- + Cl^-$$
 (4.53)

reakció mindig hozzájárul. A rendszer sztöchiometriáját tehát a (4.51), (4.52) és (4.53) egyenletek lineáris kombinációjaként állíthatjuk elő.

A kinetikai modellalkotáshoz szükséges nélkülözhetetlen fontos információk egy részét a 4.1.4.1 alfejezetben már láttuk, nevezetesen a kloritionra és a tetrationátionra vonatkozó részrendűségek szokatlan változását a koncentráció függvényében. Mérési tartományunkat kibővítettük a kísérletileg elérhető legszélesebb koncentrációtartományra, így összesen 152 különböző reaktánskoncentráció mellett regisztráltuk a kinetikai görbéket. A kezdeti koncentrációk adatait a 4.12. táblázatban tüntettük fel.

4.12. táblázat: A tetrationát-klorit reakció különböző kiindulási feltételek mellett mért kísérleti görbéinek adatai.

	$[CIO_2^-]_0$	$[S_4O_6^{2-}]_0$	[CΓ]₀
no.	(mM)	(mM)	(mM)
1-16	0,5; 0,7; 1,0; 1,4	0,5	0
17-32	2,0; 3,0; 5,0; 7,0	0,5	0
33-44	10,0; 14,0; 17,0	0,5	0
45-56	20,0; 25,0; 30,0	0,5	0
57-72	5,0	0,1; 0,14; 0,2; 0,3	0
73-88	5,0	0,5; 0,7; 0,8; 0,9	0
89-100	5,0	1,0; 1,2; 1,4	0
101-112	5,0	2,0; 3,0; 5,0	0
113-132	5,0	0,3	0; 1,0; 3,0; 6,0; 10
133-152	5,0	0,14	0; 1,0; 3,0; 6,0; 10

Kíváncsiak voltunk, hogyan alakulnak a részrendűségek a hidrogén- és a kloridion esetén. A 4.28. ábrán egyértelműen látszik, hogy a kloridionok jelenléte gyorsítja a klór-dioxid fejlődést, ráadásul a kloridionra vonatkozó részrendűség is változik a koncentrációval, ami arra utal, hogy a kloridionoknak sokkal inkább az autokatalitikus útban van szerepük, mintsem kizárólag a közvetlen reakcióban. A hidrogénionok részrendűségével kapcsolatban megerősítettük a korábbi megfigyelést, nevezetesen a részrendűség kettőnek adódott. A 4.29. ábra világosan mutatja, hogy a klór-dioxid fejlődés sebessége a reakció kezdeti szakaszán 0,7-es pH csökkenés hatására közel 25-szörösére nő, ami minden kétséget kizáróan bizonyítja az indító lépés sebességének négyzetes hidrogénion koncentráció függését. Kiindulva abból az egyszerűsített modellből, ami alkalmas volt arra, hogy értelmezni tudjuk a reakció kezdeti szakaszának szokatlan reaktáns koncentráció függését, a sémát fokozatosan bővítettük további reakciókkal, különös tekintettel a rövid élettartamú köztitermékek elágazó reakcióira. Figyelembe véve a hidrogénionra és a kloridionra kapott részrendűségeket, valamint a sztöchiometria elágazó voltát, továbbá azt, hogy tetrationátion feleslegben számolni kell a tetrationát-klór-dioxid reakció korábban megalkotott sémájával, végül a 4.12. táblázatban feltüntetett kinetikai modellt javasoltuk a tetrationát-klorit reakció esetén mért kinetikai görbék kvantitatív leírására. Szeretnénk még egyszer hangsúlyozni, hogy természetesen a tetrationát-klór-dioxid reakció kinetikai paramétereit ezúttal már nem illesztettük, hanem egy az egyben "átemeltük", hiszen a mérési körülmények ionerős-



4.28. ábra: A klorit–tetrationát reakció mért és számított stabilizált sebességei 300 s-nál, különböző kloridion koncentrációk esetén.  $[CIO_2^-]_0 = 5,0 \text{ mM}; [S_4O_6^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mM}; pH = 4,65 (\bullet); 4,85 (\Box); 5,07 (\blacktriangle); 5,35 (\diamondsuit).$ 

ség, pufferalkotók koncentráció tartománya, hőmérséklet mind-mind azonosak voltak a két független kísérletsorozatban.

4.13. táblázat: A tetrationát–klorit reakció javasolt kinetikai modellje a nemlineáris paraméterbecsléssel meghatározott illesztett és rögzített sebességi együtthatókkal együtt. Amennyiben a paraméter értékek mellett nincsen szórás feltüntetve, úgy az adott értéket állandóan tartottuk az illesztés során.

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Paraméter érték			
(R1)	$S_4O_6^{2-}+CIO_2^{-}+H^++H_2O \longrightarrow 2S_2O_3OH^-+HOCI$	$k_1[S_4O_6^{2-}][CIO_2^{-}][H^+]^2$	(2,08±0,16)×10 <sup>5</sup> M <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>			
(R2)	$S_2O_3OH^-+CIO_2^-+H_2O \longrightarrow 2HSO_3^-+HOCI$	k <sub>2</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][CIO <sub>2</sub> ]	≥10 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>			
(R3)	$S_2O_3OH^-+CIO_2^-+H^+ \longrightarrow S_2O_3CIO_2^-+H_2O$	k <sub>3</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	$k_3/k_2=0,59\pm0,10$			
			k <sub>4</sub> =1,06×10 <sup>6</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>			
(R4)	$HOCI+CIO_2+H \longrightarrow CI_2O_2+H_2O$	$(\kappa_4 + \kappa_4[CI])[HOCI][CIO_2][H^*]$	$k'_4 = (5,03\pm0,13) \times 10^8 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$			
(R5)	$HOCI+CIO_2^- \longrightarrow H^++CI^-+CIO_3^-$	k <sub>5</sub> [HOCI][CIO <sub>2</sub> ]	5,31±0,22 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>			
(P6)			$k_6 = (1,85\pm0,62) \times 10^6 M^{-2} s^{-1}$			
(10)	$Cl_2O_2 + ClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + Cl$	$(\kappa_6[\Pi^{-}] + \kappa_6[CI^{-}])[CI_2O_2][CIO_2]$	$k'_6 = (4,80\pm0,78) \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$			
(P7)	$S \cap Q^{2-} \downarrow H \cap C I \rightarrow S \cap O H^{-} \downarrow S \cap C I^{-}$	$(k + k' [C]^{-1})[S \cap Q^{-1}[H \cap C]][H^{+1}]$	$k_7 = (1,82\pm0,19) \times 10^7 M^{-2} s^{-1}$			
(RI)	$3_4O_6$ +HOCI $\longrightarrow$ $3_2O_3OH$ + $3_2O_3CI$	(k7+k7[CI ])[3406 ][HOCI][H ]	$k'_7 = (2,35\pm0,58) \times 10^9 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$			
(R8)	$S_2O_3CI^-+CIO_2^-+H^++H_2O \longrightarrow S_2O_3OH^-+2HOCI$	k <sub>8</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> ][ClO <sub>2</sub> ][H <sup>+</sup> ]	≥10 <sup>7</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>			
(R9)	$S_2O_3CI^-+CIO_2^-+2H_2O \longrightarrow 2HSO_3^-+HOCI+CI^-+H^+$	k <sub>9</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> ][ClO <sub>2</sub> ][Cl <sup>-</sup> ]	k <sub>9</sub> /k <sub>8</sub> =1,32±0,52			
(R10)	$HSO_3^- + CIO_2^- \longrightarrow SO_4^{2-} + HOCI$	k <sub>10</sub> [HSO <sub>3</sub> ][CIO <sub>2</sub> ][H <sup>+</sup> ]	(8,20±0,12)×10 <sup>9</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>			
(R11)	$HSO_3^- + HOCI \longrightarrow SO_4^{2-} + CI^- + 2H^+$	k <sub>11</sub> [HSO <sub>3</sub> ][HOCI]	7,6×10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>			
(R12)	$S_2O_3CIO_2^-+HOCI+2H_2O \longrightarrow 2HSO_3^-+CIO_2^-+CI^-+3H^+$	k <sub>12</sub> [HOCI][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIO <sub>2</sub> ][CI <sup>-</sup> ]	(7,30±0,39)×10 <sup>7</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>			
(R13)	$S_2O_3CIO_2^-+HOCI \longrightarrow S_2O_3OH^-+CI_2O_2$	k <sub>13</sub> [HOCI][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIO <sub>2</sub> ][CI <sup>-</sup> ][OH <sup>-</sup> ]	(3,36±0,28)×10 <sup>16</sup> M <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>			
(R14)–(R27)	lásd 4.7. táblázat adatai					

A 4.13. táblázatban feltüntetett kinetikai modell 11 illesztett sebességi együttható értéket tartalmaz, az átlagos eltérés a mért és számított adatok között 0,0041 abszorbancia egységnek bizonyult, ami figyelembe véve a spektrofotometriás mérési pontosságot, valamint a kinetikai görbék összetettségét, kitűnő egyezésnek mondható. Ezt demonstrálandó 4.29.–4.33. ábrákon tipikus sorozatok mért és számított görbéit láthatjuk változó reaktánskoncentrációk függvényében.

Az illesztett paraméter szükségességéről további modellszámítások során győződtünk meg. Elöljáróban fontosnak tartunk néhány dolgot leszögezni a kibővített kine-



4.29. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző pH-kon.  $[CIO_2^-]_0 = 10,0 \text{ mM}; [S_4O_6^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}; \text{ pH} = 4,65 (\bullet); 4,85 (\Box); 5,07 (\blacktriangle); 5,35 (\diamondsuit).$ 

tikai sémával kapcsolatban. Először is, feltétlenül meg kell jegyezni, hogy a S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> és S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> részecskék mindegyike, ahogyan az elvárható, rövid élettartamú köztitermék, erről tanúskodnak k2, k3, k8, k9, k12 és k13 paraméter értékei a 4.13. táblázatban. Így szerepük abban nyilvánul meg, hogy a megfelelő sztöchiometriát kialakítsák az adott reaktáns koncentráció alkalmazása mellett. Szükségességüket úgy igazoltuk, hogy az adott lépés sebességi együtthatóját nullára rögzítettük egy következő számítás során, miközben a többi paraméter illesztését megengedtük. Ha lépésről-lépésre, egyenként a fenti sebességi együttható értékeit nullára állítjuk be, akkor az egyes illesztések végén az alábbi átlagos eltéréseket kapjuk rendre, abszorbancia egységben kifejezve: 0,0081; 0,007; 0,0107; 0,0047; 0,0111; 0,0112. Látható, hogy egy k<sub>9</sub> kivételével bármelyik másik paramétert is hagyjuk el, az átlagos eltérés jelentős mértékben megnövekedik, tehát közvetett úton bizonyítást nyert az adott paraméterek használatának szükségessége. Egyetlen esetben, k<sub>2</sub> elhagyásánál azt találtuk, hogy ugyan növekedett az átlagos eltérés értéke, ám ez olyan mértékű, hogy indokolná (R9) folyamat kihagyását. Ekkor megvizsgáltuk, mi okozta az átlagos eltérés növekedését, és azt tapasztaltuk, hogy nagy klorition- és kloridion koncentrációk esetén a mért és számított görbék közti eltérés növekedett meg, ami szisztematikus modell hibára utalt. A 4.12. táblázatból látható, hogy a 152 különböző kinetikai mérés esetén mindösszesen 8 olyan görbe volt, amely ebbe a koncentrációtartományba esik, azaz nem várható, hogy az átlagos eltérés jelentős növekedése, ha az eltérések csak ezeknél a görbéknél jelentkeznek. Emiatt (R9) folyamat eliminálását a kinetikai modellből elvetettük.

Világosan látszik az is, hogy (R6) folyamat sem hagyható el a kinetikai sémából, hiszen ez a  $Cl_2O_2-ClO_2^-$  reakció az egyetlen út, ami klór-dioxid keletkezését eredményezi. Mindemellett érdemes azt is megjegyezni, hogy a javasolt sebességi együtthatók (k<sub>6</sub> és k<sub>6</sub>') értékei jó egyezést mutatnak a csoportunk által korábban, más rendszerben, ugyanerre a folyamatra kapott értékkel.<sup>175</sup>

A továbbiakban érdemes kitérni arra is, hogyan hozható összhangba a 4.13. táb-



4.30. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti klorition koncentráció esetén. pH = 4,65;  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ;  $[CIO_2^{-}]_0 \text{ (mM)}=0,5(\bullet)$ ; 1,04( $\diamondsuit$ ); 2,0(+); 3,0( $\circ$ ); 5,0( $\blacksquare$ ); 7,0( $\triangle$ ); 10,0( $\blacklozenge$ ); 14,0(|); 17,0( $\triangledown$ ); 20,0( $\triangledown$ ); 25,0(x); 30,0(-).

lázatban szereplő további paraméter értékek közül azok, amelyekre független mérések rendelkezésre állnak az irodalomból. Nyilván ezek a lépések az (R1) reakciót indító lépés, (R4), (R5) és (R7) folyamatok, hiszen a pillanatszerű HSO<sub>3</sub>–HOCI reakció sebességi együttható értékét az irodalomban általánosan elfogadott értékre rögzítettük az illesztések során.<sup>168</sup> Az (R1) lépésben szereplő sebességi egyenletről és az ahhoz tartozó sebességi együttható értékéről elmondható, hogy a (4.51) sztöchiometriai egyenlethez csatoltan széles körben, elterjedten használják a tetrationát-klorit rendszerben kísérletesen tapasztalt térben nemlineáris dinamikai viselkedések magyarázatához.<sup>75,76,176–178</sup> Érdekes, míg ezekkel a sebességi együttható értékekkel viszonylag jó összhangban van az általunk meghatározott  $k_1 = (2,08\pm0,16) \times 10^5 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$  érték, addig több nagyságrend különbség tapasztalható egy korábbi előzetes tanulmány által publikált értékhez képest (10<sup>9</sup> M<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>).<sup>24</sup> Ennek valószínűsíthető hátterére a következő, 4.1.4.3 alfejezet tárgyalásakor térünk ki. Az (R4) és (R5) folyamatok a részletesen tanulmányozott hipoklórossav–klorit reakcióhoz tartozó kinetikai paraméterek. A folyamat indító lépésének sebességi együtthatóját egymástól függetlenül több kutatócsoport is meghatározta, k<sub>4</sub> értéke a körülményektől függően  $(1,06-5,7)\times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ között változott.<sup>11,179–182</sup> Ez a mintegy ötszörös különbség az általános savkatalízis\* számlájára írható, ezért k4 értékét természetesen arra az értékre állítottuk be, amit abban a publikációban határoztak meg, ahol a kísérleti körülmények a leginkább egyeztek a mieinkkel.<sup>11</sup> k<sub>4</sub>' paraméter szükségessége könnyen belátható, hiszen mint ahogy azt már Nicoson és Margerum korábban megmutatta, magát a hipoklórossav-klorit reakciót is gyorsítja a kloridion<sup>183</sup> jelenléte pusztán azzal, hogy a jól ismert

$$HOCl + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O, K_{Cl_2}$$
 (4.54)

<sup>\*</sup>Specifikus savkatalízisről akkor beszélünk, ha kizárólag a H<sup>+</sup> az effektív katalizátor, míg általános savkatalízis esetén bármely sav katalizátora lehet a rendszernek.



4.31. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti tetrationát koncentráció esetén. pH = 5,07;  $[CIO_2^-]_0 = 5,0 \text{ mM}$ ;  $[S_4O_6^{2-}]_0 (\text{mM}) = 0,1(\bullet)$ ;  $0,14(\Box)$ ;  $0,2(\blacktriangle)$ ;  $0,3(\diamondsuit)$ ; 0,5(+);  $0,9(\bigtriangleup)$ ;  $1,4(\blacktriangledown)$ ;  $2,0(\nabla)$ ; 3,0(x), 5,0(-).

egyensúlyban<sup>158</sup> elemi klór keletkezik, aminek kinetikai aktivitása jóval nagyobb, mint a hipoklórossavé az adott reakcióban. Munkájuk alapján  $5.7 \times 10^5$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket adtak meg a klór-klorit reakció sebességi együtthatójára. Ha figyelembe vesszük, hogy a (4.54) folyamat egyensúlyi állandója Eigen és Kustin szerint 1640 M<sup>-2</sup>, akkor az általunk kapott k<sub>4</sub>'-t átkonvertálva másodrendű sebességi együtthatóvá  $3,1 \times 10^5$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket kapnánk a klór-klorit reakció másodrendű sebességi együtthatójára, ami igen jó egyezést mutat a Nicoson és munkatársai által meghatározott értékkel. Az egyezés még szembetűnőbb, ha a Nicoson és munkatársai által javasolt  $K_{Cl_2} = 960 \text{ M}^{-2}$ -tal számolunk, mert ebben az esetben  $5,24 \times 10^5$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>-es értéket számíthatunk, ami már-már szemtelenül kiváló egyezésnek mondható. (R5) lépés bevétele a kinetikai modellbe azért elkerülhetetlen, mert ez az egyetlen lehetőség, ami klorátion képződést eredményezi. Minthogy korábban megmutattuk azt, hogy klorátion — éppúgy mint a klór-dioxid — képződésével mindenképpen számolni kell a tetrationát-klorit reakcióban, (R5) folyamat elhagyása a kinetikai sémából kísérleti ellentmondáshoz vezetne. Ezt a reakciót korábban már Emmenegger és Gordon javasolta a hipoklórossav-klorit reakció kinetikájának leírásához, <sup>180</sup> méréseikből azonban nem tudták megadni a folyamatot jellemző sebességi együttható értéket. Ám Peintler és munkatársai e reakció helyett inkább az alábbi folyamat bevételének szükségessége mellett érveltek:<sup>11</sup>

$$2\text{HOCl} + \text{ClO}_2^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}. \tag{4.55}$$

Minden azon irányú kísérletünk, hogy a (4.55) folyamattal megpróbáljuk helyettesíteni (R5) lépést, nem vezetett eredményre, ám egy későbbi munkánkban, amivel kizárólag a kloridion hatásának vizsgálatát céloztuk meg a hipoklórossav–klorit reakcióban, igazoltuk Emmenegger és Gordon eredeti feltevésének helyességét.<sup>184</sup>

Néhány gondolatot érdemes a 4.13. táblázatban szereplő (R7) folyamat sebességi együtthatójának értékével kapcsolatban is megemlíteni. Korábbi munkánk<sup>13</sup> során



4.32. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti kloridion koncentrációnál klorition feleslegben. pH = 5,35;  $[CIO_2^-]_0 = 5,0 \text{ mM}$ ;  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mM}$ ;  $[CI^-]_0 \text{ (mM)} = 0.0(\bullet), 1.0(\Box), 3.0(\blacktriangle), 6.0(\diamondsuit), 10.0(\blacksquare)$ .



4.33. ábra: A tetrationát–klorit reakció mért és számított abszorbancia–idő görbéi különböző kezdeti kloridion koncentrációnál tetrationát feleslegben. pH = 5,35;  $[CIO_2^-]_0 = 5,0 \text{ mM}$ ;  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,4 \text{ mM}$ ;  $[CI^-]_0 \text{ (mM)} = 0,0 \text{ (•)}$ ; 1,0 ( $\square$ ); 3,0 ( $\blacktriangle$ ); 6,0 ( $\diamondsuit$ ); 10,0 ( $\blacksquare$ ).

gyengén lúgos közegben azt találtuk, hogy a tetrationát–hipoklórossav reakció másodrendű sebességi együtthatója 32 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, ám amennyiben gyengén savas közegben vizsgáljuk a reakciót, <sup>171</sup> úgy az (R7) folyamatra  $5,5 \times 10^7$  M<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> értéket kapunk. Ha a 4.13. táblázatban feltüntetett k<sub>7</sub> és k<sub>7</sub>' értékek segítségével egy átlagos kloridion koncentráció (5 mM) mellett kiszámítjuk a k'=k<sub>7</sub>+k<sub>7</sub>[Cl<sup>-</sup>] értékét, akkor  $3,05 \times 10^7$  M<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> hez jutunk, ami jó egyezést mutat a korábban említett  $5,5 \times 10^7$  M<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> adattal.

Végül, de nem utolsósorban érdemes rámutatni arra is, hogy a javasolt kinetikai modell hogyan hozható kapcsolatba a reakció bonyolult sztöchiometriájával. A (4.51) egyenletben feltüntetett határsztöchiometria a 4.13. táblázat szereplő folyamatok segítségével az alábbi lineáris kombinációval állítható elő: (R1)+(R7)+3(R2)+(R9)+2(R10)+6(R11). Az is világosan kiolvasható a kinetikai modellből, hogy a klórdioxid, illetve klorátion végtermékek arányának beállítását maga a hipoklórossav–klorit

reakció végzi, pontosabban (R4) és (R5) reakciók sebességi viszonyai fogják meghatározni a klórtartalmú végtermékek koncentráció eloszlását.

# 4.1.4.3 A tetrationát–klorit reakció háromváltozós kinetikai modellje

Az előző fejezetekben már említettük, hogy a tetrationát–klorit reakciót elterjedten használják modellreakcióként frontinstabilitási vizsgálatokra. Világos, hogy amennyiben ezeket a jelenségeket kvantitatíven is szeretnénk tanulmányozni, úgy a kinetikai tagot a numerikusan megoldandó parciális differenciálegyenlet-rendszerben nem elegendő pusztán a (4.51) egyenlettel megadott sztöchiometriával és a hozzá tartozó 4.13. táblázatban található sebességi egyenlettel jellemezni. Az előző két alfejezet eredményeként evidensnek tűnik, hogy mind a sztöchiometria változását, mind pedig a használt sebességi egyenletet finomítani szükséges. Ebben az alfejezetben egy, a kinetikai és a sztöchiometriai mérésekkel összhangban lévő olyan egyszerű modellt mutatunk be, amely segítséget jelenthet abban, hogy a kísérleti eredményeket kvantitatíven is értelmezni tudjuk.

Induljunk ki tehát a 4.1.4.1. alfejezetben megadott (4.46)–(4.50) egyenletekkel jellemzett ötlépéses modellből. Első lépésként alkalmazzuk a Bodenstein-elvet az X  $(HSO_3^-)$  és az Y (HOCI) részecskékre, aminek segítségével az alábbi, algebrai egyenletekhez jutunk:

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = 4\mathbf{k}_{\mathrm{I}}AB - \mathbf{k}_{\mathrm{II}}BX + 4\mathbf{k}_{\mathrm{IV}}AY - \mathbf{k}_{\mathrm{V}}XY \cong \mathbf{0}$$
(4.56)

$$\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = 3\mathbf{k}_{\mathrm{I}}AB + \mathbf{k}_{\mathrm{II}}BX - \mathbf{k}_{\mathrm{III}}BY + \mathbf{k}_{\mathrm{IV}}AY - \mathbf{k}_{\mathrm{V}}XY \cong \mathbf{0}$$
(4.57)

A 4.1.4.1. alfejezetben már láttuk, hogy amennyiben nem extrém nagy feleslegben alkalmazzuk a kloritiont (B) a reakció során, azaz  $\frac{A_0}{B_0} \gtrsim 0,02$  teljesül, úgy a közvetlen reakció elhanyagolható az autokatalitikus úthoz képest, azaz a k<sub>I</sub>AB $\ll$ k<sub>IV</sub>AY egyen-lőtlenség teljesül. Ha tehát az (4.56) és (4.57) egyenleteket megoldjuk X-re és Y-ra úgy, hogy a k<sub>I</sub>AB tagot elhanyagoljuk, a következő összefüggéseket kapjuk:

$$Y = B \cdot \frac{\mathbf{k}_{\mathrm{II}}}{\mathbf{k}_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{5R\mathrm{G} - 1}{3R\mathrm{G} + 1}$$
(4.58)

és

$$X = A \cdot \frac{\mathbf{k}_{\rm IV}}{\mathbf{k}_{\rm V}} \cdot \frac{5R\mathsf{G}-\mathsf{1}}{2R\mathsf{G}},\tag{4.59}$$

ahol R= $\frac{A}{B}$  és G= $\frac{k_{IV}}{k_{III}}$ . Mivel mind X, mind pedig Y csakis pozitív szám lehet, ezért RG>0,2 relációnak teljesülnie kell. A (4.58) és (4.59) összefüggések segítségével az alábbi, 3-változós differenciálegyenlet-rendszerhez jutunk némi algebrai átrendezés után, ha azzal a feltételezéssel élünk, hogy a reakció kezdeti szakaszán az R $\approx \frac{A_0}{B_0}$ =R<sub>0</sub>

közelítés érvényes:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathbf{k}_{\mathrm{II}}\mathbf{k}_{\mathrm{IV}}}{\mathbf{k}_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{5\mathbf{R}_{0}\mathbf{G} - \mathbf{1}}{3\mathbf{R}_{0}\mathbf{G} + \mathbf{1}} \cdot AB$$
(4.60)

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathbf{k}_{\mathrm{II}}\mathbf{k}_{\mathrm{IV}}}{\mathbf{k}_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{(5\mathbf{R}_{0}\mathbf{G}-1)(7\mathbf{R}_{0}\mathbf{G}+1)}{(3\mathbf{R}_{0}\mathbf{G}+1)(2\mathbf{R}_{0}\mathbf{G})} \cdot AB - 2 \cdot \frac{\mathbf{k}_{\mathrm{II}}\mathbf{k}_{\mathrm{III}}}{\mathbf{k}_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{5\mathbf{R}_{0}\mathbf{G}-1}{3\mathbf{R}_{0}\mathbf{G}+1} \cdot B^{2} \quad (4.61)$$

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{k_{\mathrm{II}}k_{\mathrm{IV}}}{k_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{(5R_{0}G-1)(6R_{0}G-1)}{(3R_{0}G+1)(R_{0}G)} \cdot AB - \frac{k_{\mathrm{II}}k_{\mathrm{III}}}{k_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{5R_{0}G-1}{3R_{0}G+1} \cdot B^{2}$$
(4.62)

A fenti egyenletekből egyértelműen látszik a tetrationát–klorit reakció kinetikáját két sebességi együttható kombinációja határozza meg, nevezetesen k<sub>II</sub>k<sub>III</sub>/k<sub>V</sub> és k<sub>II</sub>k<sub>IV</sub>/k<sub>V</sub>. Azaz várhatóan a másodrendű hidrogénfüggésnek nemcsak a közvetlen indító reakcióban kell megjelennie, hanem ebben a két hányadosban is. Kihasználva, hogy a tetrationát–klorit reakciót négy különböző pH-n tanulmányoztuk, a (4.46)–(4.50) egyenletek segítségével mind a négy pH esetén külön-külön k<sub>I</sub>–k<sub>V</sub> paraméterek értékei meghatározhatóak. Mivel k<sub>III</sub> és k<sub>V</sub> értékét lerögzítettük az irodalomban általánosan elfogadott 1,12×10<sup>6</sup>[H<sup>+</sup>] M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>\* illetve 7,6×10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értékekre, a többi paraméter értéke a méréseinkből meghatározható.<sup>11,168</sup> A fennmaradó k<sub>I</sub>, k<sub>II</sub> és k<sub>IV</sub> értékeket különböző pH-k esetén az alábbi, 4.14. táblázatban tüntettünk fel. A pH függvé-

4.14. táblázat: Az ötlépéses kinetikai modell másodrendű sebességi együtthatóinak pH-függése.

Paraméter/pH	5,07	4,85	4,55	4,25
$k_I \times 10^5 (M^{-1} s^{-1})$	3,12±0,15	7,76±0,46	26,8±3,40	148±13,8
$k_{II} \times 10^{-4} (M^{-1} s^{-1})$	8,17±0,10	$13,2{\pm}0,19$	44,1±0,08	74,4±1,5
$k_{IV} \times 10^{-1} (M^{-1} s^{-1})$	8,42±0,07	$14,1{\pm}0,2$	30.6±0,4	$61,0{\pm}0,9$

nyében ábrázolva k<sub>I</sub>, k<sub>II</sub> és k<sub>IV</sub> értékeit így a 4.34. ábrához jutunk. Felhasználva az így kapott adatokat, az ötlépéses kinetikai modell egyes lépéseire a következő sebességi egyenletek érvényesek: v<sub>I</sub> =  $4,58 \times 10^5$ [H]<sup>2</sup>[A][B]; v<sub>II</sub> =  $1,34 \times 10^{10}$ [H][X][B]; v<sub>III</sub> =  $1,12 \times 10^6$ [H][Y][B], v<sub>IV</sub> =  $1,08 \times 10^7$ [H][A][Y] és v<sub>V</sub> =  $7,6 \times 10^8$ [X][Y]. Ezen adatokkal a kezünkben már meg lehet állapítani, milyen kezdeti feltételek mellett lehetséges az egyszerűsített háromváltozós modell használata. Első feltételünk az volt, hogy az Y≫B· $\frac{k_I}{k_{IV}}$  = 0,042[H][B] egyenlőtlenségnek teljesülnie kell, hogy a közvetlen reakció szerepe elhanyagolható legyen az autokatalitkus út hatásához képest. Viszonylag gyors és egyszerű számolással belátható, hogy gyengén savas tartományban (pH = 5,0) még [B]<sub>0</sub> = 10 mM esetén is az Y≫4,2×10<sup>-9</sup> M feltétel könnyen teljesíthető. A levezetés során egy második feltételt is teljesíteni kell, az R<sub>0</sub>G≥0,2 egyenlőtlenségnek szintén érvényesnek kell maradnia. Kis számolással belátható, hogy ez az R<sub>0</sub>= $\frac{A_0}{B_0}=\frac{k_{III}}{5k_{IV}}\approx 0,02$ összefüggéshez vezet, hiszen a megfelelő sebességi együtthatók behelyettesítésével G értéke hozzávetőlegesen 10. Azaz, ha nem túl nagy klorition felesleget alkalmazunk, akkor ez az egyenlőtlenség is fennáll. A két feltétel láthatóan szorosan összefügg

<sup>\*</sup>Természetesen a számításoknál másodrendű sebességi együtthatót használtunk minden esetben, amit a pH segítségével egyszerű szorzással kaptunk meg.



4.34. ábra: A tetrationát–klorit reakció ötlépéses kinetikai modelljében lévő k<sub>I</sub>, k<sub>II</sub> és k<sub>IV</sub> másodrendű sebességi együtthatók hidrogénion függései. A log(k<sub>a</sub>) értékeket a jobb ábrázolhatóság kedvéért az ytengely mentén rendre J=6, -3,5 és 0 egységgel elcsúsztattuk a log(k<sub>I</sub>), log(k<sub>II</sub>) és log(k<sub>IV</sub>) esetekben. A lineáris regresszióval meghatározott meredekségekre a 2,02±0,12; 1,19±0,05 és 1,06±0,03 értékeket kaptuk a log(k<sub>I</sub>), log(k<sub>II</sub>) és log(k<sub>IV</sub>) esetén.

egymással, hiszen a második feltétel teljesülésének hiánya az első feltételezés érvényességét is megkérdőjelezi. Korábban már láttuk, hogy a A, B és H időbeli változását két sebességi együttható kombináció határozza meg, ezekre az alábbi összefüggéseket kapjuk:  $k'_1 = \frac{k_{II}k_{III}}{k_V} = 1,97 \times 10^7 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}[\text{H}]^2$ , illetve  $k'_2 = \frac{k_{II}k_{IV}}{k_V} = 1,90 \times 10^8 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}[\text{H}]^2$ . Ezen adatok segítségével (4.60)–(4.62) egyenletek átalakíthatók a következő differenciál egyenletekké:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\frac{50R_0 - 1}{30R_0 + 1} \cdot k_2' \cdot ABH^2$$
(4.63)

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = -\frac{(50\mathrm{R}_0 - 1)(70\mathrm{R}_0 + 1)}{(30\mathrm{R}_0 + 1)(20\mathrm{R}_0)} \cdot \mathrm{k}_2' \cdot ABH^2 - 2 \cdot \frac{50\mathrm{R}_0 - 1}{30\mathrm{R}_0 + 1} \cdot \mathrm{k}_1'B^2H^2 \qquad (4.64)$$

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{(50R_0 - 1)(60R_0 - 1)}{(30R_0 + 1)(10R_0)} \cdot \mathbf{k}_2' \cdot ABH^2 - \frac{50R_0 - 1}{30R_0 + 1} \cdot \mathbf{k}_1'B^2H^2$$
(4.65)

A (4.63)–(4.65) differenciálegyenlet rendszer, valamint a korábbi megfontolásaink alapján a következő megállapításokat tehetjük:

• Ha a 0,02<R<sub>0</sub>  $\leq$ 0,2 feltétel teljesül, akkor a következő kinetikai tagot javasoljuk használni a tetrationát–klorit reakció esetén a frontinstabilitási vizsgálatok kvalitatív tanulmányozása esetén:

$$A + \frac{70R_0 + 1}{20R_0} B \longrightarrow \frac{60R_0 - 1}{10R_0} H \quad \nu_P = k_P A B H^2$$
$$2B + H \longrightarrow \text{termékek} \quad \nu_R = k_R B^2 H^2, \quad (4.66)$$
ahol

$$k_{P} = \frac{k_{II}k_{IV}}{k_{V}} \cdot \frac{50R_{0} - 1}{30R_{0} + 1} \quad \text{és} \quad k_{R} = \frac{k_{II}k_{III}}{k_{V}} \cdot \frac{50R_{0} - 1}{30R_{0} + 1}. \tag{4.67}$$

Más szavakkal ez azt jelenti, hogy nagy klorition feleslegben a sztöchiometria változása a fentiek alapján figyelembe vehető, ráadásul (4.66) egyenletben feltüntetett második összefüggés azt jelenti, hogy a front terjedési sebessége csökkenni fog amiatt, hogy a termelt proton egy részét a második folyamat elnyeli. Ezt a kísérleti jelenséget<sup>176</sup> az általánosan használt, egyszerű modell nem tudja értelmezni.

 Ha a kezdeti reaktáns koncentrációk esetén a 0,2≲R₀ ≲2 egyenlőtlenség teljesül, akkor az alábbi egyszerű kinetikai sémához fogunk jutni:

$$2A + 7B \longrightarrow 12H \quad \nu_{P} = \frac{k_{P}}{2}ABH^{2}$$
$$2B + H \longrightarrow \text{termékek} \quad \nu_{R} = k_{R}B^{2}H^{2}. \quad (4.68)$$

Minthogy a térbeli struktúrák tanulmányozása esetén a kezdeti reaktánsok koncentrációk aránya az esetek döntő többségében ebbe az intervallumba esik, ezért a kvantitatív leíráshoz javasoljuk figyelembe venni a protonfogyasztó második lépést is.

 Végül, de nem utolsósorban, ha R<sub>0</sub> ≥2, azt jelenti, hogy a (4.48) folyamat szerepe eltűnik, azaz a kvantitatív tanulmányozásra ténylegesen elegendő a

$$2A + 7B \longrightarrow 12H \quad \nu_P = \frac{k_P}{2}ABH^2$$
 (4.69)

általánosan használt, egyszerűsített lépés.

Még egy pillanat erejéig szeretnénk visszautalni annak a látszólagos ellentmondásnak feloldására, hogy Nagypál és Epstein<sup>25</sup> eredeti tanulmányában közölt 10<sup>9</sup> M<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>es közelítő érték és a különböző kutatócsoportok munkáiban, térbeli struktúrák értelmezéséhez használt, 75,76,176–178 sebességi együttható értékek között nagyságrendi eltéréseket találunk. A rejtély megoldásának kulcsát a (4.68) egyenletben kell keresni. Ismerve k<sub>II</sub>, k<sub>IV</sub> és k<sub>V</sub> sebességi együttható értékeit, és feltételezve, hogy 1:1 sztöchiometria arány közelében mérünk  $k_P/2=1.5\times10^8$  M<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>-es értéket kapunk, ami már sokkal közelebb van a Nagypál és Epstein által meghatározott értékhez. Egyszerűen arról van szó, hogy ilyen körülmények között az autokatalitikus út átveszi a reakció irányítását, más szavakkal a Nagypál és Epstein által meghatározott sebességi együttható érték sokkal inkább az autokatalitikus út sebességi viszonyait tükrözi, mintsem a közvetlen reakcióét. Az is gyönyörűen látszik, hogy csakúgy mint az indító lépés, a bruttó autokatalitikus út is másodrendű a hidrogénionra nézve, ám ez a hidrogénion függés az ötlépéses modell alapreakcióinak hidrogénfüggéséből vezethető le, hiszen az autokatalitikus út egyetlen lépése sem tartalmaz négyzetes hidrogénion függést. A teljesség kedvéért érdemes megjegyezni, hogy Nagypál és Epstein<sup>25</sup> eredeti cikkükben

halvány utalást tettek arra, hogy a hidrogénion részrendűsége a tetrationát–klorit reakció előrehaladtával akár három is lehet. A háromlépéses, egyszerűsített modell erre is kínál egy plauzibilis magyarázatot. A reakció során ugyanis a pH csökkenésével már nemcsak biszulfitionnal, hanem kénessavval (vagy oldott SO<sub>2</sub>-dal) is számolnunk kell. Ennek a részecskének a reaktivitása a klorition felé bizonyítottan nagyobb, <sup>137</sup> mint a biszulfitioné, azaz a k<sub>II</sub> sebességi együttható hidrogénion függése akár  $[H^+]^2$ -es is lehet. Ez pedig a (4.67) egyenlet alapján azt jelenti, hogy k<sub>P</sub> a hidrogénion koncentráció köbétől is függhet. Sajnos méréseink nem terjedtek ki a pH<4 tartományra, így egyértelmű válasz erre a kérdésre jelen pillanatban nem adható.

A tetrationát–klorit reakcióval kapcsolatban elért legfontosabb eredményeinket tehát az alábbiakban összegezhetjük:

- A reakció kezdeti szakaszában mért reakciósebesség koncentrációfüggése szokatlan sajátságokat mutat. A tetrationátion részrendűsége bizonyos koncentrációtartományban akár a rendkívülinek számító +9-es értéket is elérheti, míg a klorition formális részrendűsége +1,5 és –9,4 között változhat, azaz a reakció a kloritionra nézve sajátinhibíciós jellegű. A jelenségek magyarázatára egy ötlépéses kinetikai modell javasoltunk, melynek kulcs köztiterméke a hipoklórossav. Megmutattuk, hogy a formális részrendűségek változásai értelmezhetőek a közvetlen reakció és hipoklórossav-katalizált út közötti váltással.
- Felhasználva ezeket az ismereteket, valamint a tetrationát–klór-dioxid reakció kinetikai modelljét, megalkottuk a tetrationát–klorit rendszer robusztus kinetikai sémáját, amely kvantitatíve képes értelmezi a reakció során széles koncentráció-tartományban mért klór-dioxid–idő görbeseregeket. A modell egyúttal értelmezni képest azt is, hogy a rendszerben egyszerre három autokatalizátor működik, a hidrogénion, a kloridion, valamint a hipoklórossav.
- További egyszerűsítések segítségével, kiindulva az ötlépéses modellből, megadtunk egy olyan egyszerű háromváltozós sémát, ami jelentős segítségként szolgálhat a tetrationát–klorit reakció-diffúzió rendszer során mért frontterjedési tulajdonságok kvantitatív leírására. A modell képes figyelembe venni a sztöchiometriai változását, valamint azt a legfontosabb kísérleti tapasztalatot, hogy nagy klorition feleslegben a frontterjedési sebesség csökken a klorition koncentráció növekedésével.

# 4.2. Kéntartalmú vegyületek Landolt-típusú reakcióinak kinetikai vizsgálata

## 4.2.1. Új eredmények a klasszikus Landolt-reakcióban

A bevezetőben már említettük, hogy a Landolt-reakció<sup>89,90</sup> órajellegű viselkedése felfedezésének 130 éves jubileumát ünnepeljük, és valójában kevés — ha egyáltalán létezik ilyen! — olyan kémikus van, aki ne találkozott volna tanulmányai során a rendszerrel.

Mégis azt mondhatjuk, hogy a Landolt-idő koncentrációfüggésének megítélésében az irodalom messze nem egységes. Jelen alfejezetben arra vállalkozunk, hogy a látszólag egymástól távol álló összefüggések között kapcsolatot teremtsünk a rendszer újratanulmányozásának segítségével. A reakciót pufferelt körülmények között vizsgáltuk monoklórecetsav/monoklóracetát jelenlétében, a monoklórecetsav pK<sub>a</sub>-ját 2,9 vettük.<sup>128</sup> Jól ismert, hogy a Dushman-reakció<sup>91</sup> sebességi együtthatója jelentős mértékben függ a pufferalkotók típusától és koncentrációjától is,<sup>129,136,185</sup> ezért elsőként az adott kísérleti körülmények között meghatároztuk a sebességi együtthatót. A 4.35. ábra egy tipikus mért görbesorozatot tartalmaz az illesztett görbékkel együtt ábrázolva. Az illesztéseket az alábbi egyszerű kinetikai modell segítségével végeztük el:

$$5I^{-} + IO_{3}^{-} + 6H^{+} \xrightarrow{k_{D}} 3I_{2} + 3H_{2}O; \quad \nu_{D} = k_{D}[IO_{3}^{-}][I^{-}]^{2}[H^{+}]^{2}$$
$$I_{2} + I^{-} \xrightarrow{K_{I_{3}}} I_{3}^{-} \qquad (4.70)$$

A k<sub>D</sub> értékére  $(2,2\pm0,2)\times10^9$  M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> értéket határoztunk meg, ami kitűnő egyezést



4.35. ábra: A Dushman-reakcióban mért és illesztett kinetikai görbéi különböző jodidion koncentrációk mellett. Kísérleti körülmények: pH=3,12;  $[IO_3^-]_0 = 0,02 \text{ mM}$ , és  $[I^-]_0/\text{mM} = 0,484 (\bullet)$ ;  $0,722(\Box)$ ;  $1,19(\blacktriangle)$ ;  $1,66(\diamondsuit)$ ;  $2,43(\blacksquare)$ ;  $3,95(\circ)$ . A  $I_3^-$  moláris abszorbanciája 350 nm-en 25560 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>-nek, míg a trijodidion stabilitási állandó 664 $\pm$ 22 M<sup>-1</sup>-nek bizonyult.

mutatott azokkal a mérésekkel, amelyeket ecetsavas pufferben hajtottak végre.<sup>136</sup> Itt kell megjegyezni azt a tényt, hogy jelen kísérleti sorozatunkban nem volt lehetőségünk arra, hogy a Dushman-reakció sebességi egyenletének azon tagját, amely a mindenkori jodidion koncentráció első hatványával arányos, kimutassuk, noha későbbi eredmények ezen a téren egyértelműen alátámasztják ennek a kinetikai tagnak a létezését is.<sup>186,187</sup> Egyszerű okként azt kell megjelölnünk, hogy ennek a tagnak érdemi szerepe extrém kis jodidion koncentrációknál mutatható csak ki ( $[I^-]_0 < 10^{-6}$  M), ennél nagyobb koncentrációknál a (4.70) egyenletekkel jellemzett modell kielégítően működik.

A Dushman- és a Landolt-reakció együttes tanulmányozására a 4.15. táblázatban feltüntetett kiindulási koncentrációtartományt használtuk. A 4.36–4.39. ábrák tipikus abszorbancia–idő görbéket mutatnak szisztematikusan változtatva a reaktáns koncentrációkat egy-egy sorozaton belül. Azonnal szembetűnik, hogy mindegyik esetben igen

[S(IV)]₀/mM	[IO₃]₀/mM	[H <sup>+</sup> ]/mM	[l⁻]₀/mM	Elvégzett kísérletek száma
0,6–10	4,0	0,25	0	16
0,6-10	4.0	0,63	0	16
3,5	1,5-10	0,5	0	6
4	1,5-10	0,2	0	6
4	4,0	0,4	0,7-5	7
4	4,0	0,13	0,7-5	7
4	4,0	0,2-2,5	0	8
0	0,02	0,5-2	0,2-2	14

4.15. táblázat: A reaktánsok alkalmazott kísérleti koncentrációtartományai a Dushman- és a Landoltreakció együttes tanulmányozásához.

precízen meghatározható kísérletesen az indukció periódus hossza.\* A mért adatok mellett a 4.16. táblázatban feltüntetett séma segítségével számolt kinetikai görbéket is ábrázoltuk. Az egyezés a mért és számított adatok között meggyőzően bizonyítja a javasolt modell működőképességét.

4.16. táblázat: A Dushman- és a Landolt-reakciók általunk meghatározott sebességi együtthatói, összehasonlítva az irodalomban elfogadott sebességi együtthatók értékeivel.

Dealveiá	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható		
Reakcio		Jelen munka	Referenciák	
	k <sub>1</sub> [H <sup>+</sup> ][HSO <sub>3</sub> ][IO <sub>3</sub> ]	3970±480 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	8800 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> [ <sup>188</sup> ]	
$3HSO_3^+ + IO_3^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + I^- + 3H^+$	k <sub>1</sub> [HSO <sub>3</sub> ][IO <sub>3</sub> ]	0,146±0,022 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	-	
	k <sub>1</sub> <sup>"</sup> [H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> [HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ][IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	(3,02±0,59)×10 <sup>5</sup> M <sup>−3</sup> s <sup>−1</sup>	-	
	k <sub>1</sub> <sup>z'</sup> [HSO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> [IO <sub>3</sub> ]	-	11 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> [ <sup>188</sup> ]	
	$k_2[H^+]^2[I^-]^2[IO_3^-]$	(2,21±0,20)×10 <sup>9</sup> M <sup>−4</sup> s <sup>−1</sup>	2,36×10 <sup>9</sup> M <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> [ <sup>129</sup> ]	
$5I^{-}+IO_{3}^{-}+6H^{+}\rightarrow 3I_{2}+3H_{2}O$	k <sub>2</sub> <sup>s</sup> [H <sup>+</sup> ][I <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> [IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	_	1200 M <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> [ <sup>187</sup> ]	
	k <sub>2</sub> '[H <sup>+</sup> ][I <sup>-</sup> ][IO <sub>3</sub> ]	24,9±4,2 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	-	
$HSO_3^-+I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-}+2I^-+3H^+$	$k_3[HSO_3^-][l_2]$	1,7×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> [ <sup>92</sup> ]	
	$k_4[I^-][I_2]$	$5 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	5,9×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> [ <sup>156,157</sup> ]	
$1 + 1_2 - 1_3$	$k_{-4}[l_3^-]$	$8,5 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	$8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1} [^{156,157}]$	

Az eredményeket érdemes egy kicsit más szemszögből is megvilágítani, mégpedig úgy, hogy a Landolt-időt vagy a Landolt-idő reciprokát ábrázoljuk a változó reaktáns koncentráció függvényében. Az egyik legérdekesebb koncentráció függést a 4.40. ábra szemlélteti. Amint látható, a kezdeti S(IV)-koncentráció függvényében jól érzékelhető, egyértelmű minimuma van a Landolt-időnek adott kísérleti körülmények között. Ha visszaemlékszünk, a bevezetőben említett, egymástól független kutatócsoportok által meghatározott Landolt-idő–[HSO<sub>3</sub>] kapcsolatokra egyetlen esetben sem találunk még csak hasonló összefüggést sem. Ehhez legközelebb talán Eggert megfigyelése áll, aki a Landolt-idő szulfition koncentrációtól való függetlenségét hangsúlyozta munkájában.<sup>93</sup> Ugyanakkor az is igaz, hogy Skrabal megmutatta, hogy a Landolt-idő egyenesen arányos a teljes szulfition koncentrációval, amennyiben a szulfition a limitáló ágens és

<sup>\*</sup>Minden egyes kísérletet legalább háromszor megismételtünk, az ábrázolt kinetikai görbék az egyes mérések középértékét jelentik. Mind a Landolt-idő, mind pedig a végabszorbancia mérési hibán belül megegyezett, későbbi ábrákon a meghatározott Landolt-idő szórását is feltüntettük.



4.36. ábra: A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző jodátion koncentrációk mellett. Kísérleti körülmények: pH=3,73;  $[S(IV)]_0 = 4,2 \text{ mM}$ ,  $[I^-]_0/\text{mM} = 0,0$ ; valamint  $[IO_3^-]_0/\text{mM} = 1,41$  (•); 1,88( $\Box$ ); 2,82( $\blacktriangle$ ); 3,76( $\diamondsuit$ ); 5,64( $\blacksquare$ ); 7,52( $\circ$ ); 8,84 ( $\blacklozenge$ ).



4.37. ábra: A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző szulfition koncentrációk mellett. Kísérleti körülmények: pH=3,20;  $[IO_3^-]_0 = 4,0$  mM,  $[I^-]_0/mM = 0,0$ ; valamint  $[S(IV)]_0/mM = 0,58$  (•); 0,72 (□); 0,98 (▲); 1,23 (◊); 1,47 (■); 1,88 (◦); 1,97 (♦); 2,22 (△); 2,47 (×); 3,00 ( $\bigcirc$ ); 6,88 (+); 8,86 (★).



4.38. ábra: A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző pH-n. Kísérleti körülmények:  $[S(IV)]_0 = 4,0 \text{ mM}; [IO_3]_0 = 4,0 \text{ mM}, [I⁻]_0/mM= 0,0; valamint pH = 3,73 (•); 3,61 (□); 3,42 (▲); 3,30 (◊); 3,20 (■); 3,12 (•); 3,00 (♦); 2,90 (△); 2,82(x); 2,75 (☉). Vegyük észre, hogy a kísérleti görbék azon szakaszát, ahol az abszorbancia meghaladta az 1,8-as értéket nem illesztettük, mert az abszorbancia–koncentráció kapcsolat nem lesz lineáris.$ 

hozzá képest az összes többi reaktáns nagy feleslegben van jelen.<sup>94</sup> Church és Dreskin szerint azonban épphogy fordítottan arányos a Landolt-idő a S(IV)-koncentrációval,<sup>95</sup>



4.39. ábra: A Landolt-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző kezdeti jodidkoncentrációk mellett. Kísérleti körülmények:  $[S(IV)]_0 = 4,0 \text{ mM}$ ;  $[IO_3^-]_0 = 4,0 \text{ mM}$ , pH = 3,90; valamint  $[I^-]_0/\text{mM} = 0,67 (\bullet)$ ;  $1,33(\Box)$ ;  $2,00(\blacktriangle)$ ;  $2,67(\diamondsuit)$ ;  $3,34(\blacksquare)$ ;  $4,00(\circ)$ .

amennyiben a reaktánsok koncentrációja összemérhető egymással és nem alkalmazunk puffert a pH kontrollálására. A minimumgörbe megléte erőteljesen azt sugallja, hogy a koncentrációtér különböző szegmenseiben bizony előfordulhat az, hogy a Landolt-idő szulfition koncentráció függése lehet egyenesen arányos, fordítottan arányos, de egy relatíve széles tartományban a Landolt-idő akár függetlennek is bizonyulhat a teljes szulfition koncentrációtól. 4.41. ábra a Landolt-idő reciprokának függését illusztrálja



4.40. ábra: A Landolt-idő szulfition függése a klasszikus Landolt-reakcióban. A folytonos vonal a 4.16. táblázatban feltüntetett modellel számolt görbét mutatja. Kezdeti feltételek:  $[IO_3^-]_0 = 4,0$  mM; pH = 3,2;  $[I^-]_0 = 0$  mM.

a kezdeti jodátion koncentráció függvényében. A lineáris kapcsolat teljes összhangban Skrabal,<sup>94</sup> illetve Church és Dreskin<sup>95</sup> eredményeivel, ám az Eggert<sup>93</sup> által ja-



vasolt négyzetes függésre utaló jelet kísérleteinkben nem találtunk. A 4.42. ábra a

4.41. ábra: A Landolt-idő reciprokának jodátion függése a klasszikus Landolt-reakcióban. A folytonos vonal a 4.16. táblázatban feltüntetett modellel számolt görbét mutatja. Kezdeti feltételek:  $[S(IV)]_0 = 3,45 \text{ mM}; \text{ pH} = 3,3; [I^-]_0 = 0 \text{ mM}.$ 

Landolt-idő reciprokának függését demonstrálja a hidrogénion koncentráció függvényében. Azokban a munkákban, ahol a pH szabályozására puffert használtak, egyértelműen azt javasolták, hogy Landolt-idő reciproka egyenesen arányos a hidrogénion koncentráció négyzetével.<sup>93,94</sup> Az ábrán szaggatott vonallal tüntettük fel a mért kísérleti pontok illesztését egy hiányos másodfokú egyenlet segítségével. Látható, hogy ez esetben a mért és számított pontok között szisztematikus eltérés van, ami azt jelenti, hogy a kísérleti adatok kellő pontossággal kizárólag egy teljes másodfokú függvény írja le. Azaz a Landolt-reakció sebességi egyenletében léteznie kell egy olyan tényezőnek is, amelyik a hidrogénion koncentrációval egyenesen arányos. Hasonló megállapítást tettünk egy korábbi munkánkban is, ahol a tioszulfátion-perturbált Landolt-reakció kinetikai modelljének egyszerűsítését tűztük ki célul.<sup>189</sup> Ezen eredmények tárgyalására a 4.2.1.1 alfejezetben fogunk kitérni részletesen. A 4.43. ábra a Landolt-idő reciprokának változását mutatja a jodidion koncentráció függvényében. Eredményeink minden kétséget kizáróan igazolják, hogy Skrabal korai munkájával<sup>94</sup> ellentétben a Landolt-idő reciproka nem egyenesen arányos a jodidion koncentrációjának négyzetével, a kísérleti pontok helyes leíráshoz, ahogy azt a hidrogénion-függésnél már láttuk, itt sem elegendő egy hiányos másodfokú egyenlet. A különböző koncentrációfüggések esetén tapasztalt látványos eltérések ellenére is világosan érezhető, hogy léteznie kell egy olyan összetett függvénykapcsolatnak a Landolt-idő és a reaktáns koncentrációk között, melynek alapján az eltérő kísérleti körülmények mellett felállított empirikus



4.42. ábra: A Landolt-idő reciprokának hidrogénion függése a klasszikus Landolt-reakcióban. A folytonos vonal a 4.16. táblázatban feltüntetett modellel számolt görbét mutatja, a szaggatott vonal pedig az y=a+bx<sup>2</sup> hiányos másodfokú egyenlettel történő illesztést. Kezdeti feltételek:  $[IO_3^-]_0 = 4,0$  mM;  $[S(IV)]_0 = 3,95$  mM;  $[I^-]_0 = 0$  mM.

képletekben rejlő látszólagos ellentmondások feloldhatóak. Hogy ezt a kapcsolatot megtaláljuk, induljunk ki a 4.16. táblázatban feltüntetett kinetikai modellből.

$$3A + B \longrightarrow 3H + C; v_{R1} = (k_1 + k'_1[H] + k''_1[H]^2)[A][B]$$
 (4.71)

$$B + 5C + 6H \longrightarrow 3J; \ v_{R2} = (k_2[C][H] + k_2')[H][C][B]$$
(4.72)

$$A + J \xrightarrow{gyors} 2C + 3H; \ v_{R3} = k_3[A][J], \tag{4.73}$$

ahol A, B, H, C, és J rendre a biszulfit-, jodát-, hidrogén-, jodidionnak és jódnak felel meg. Az egyszerűség kedvéért a kinetikát nem befolyásoló részecskéktől, így a szulfátiontól és a víztől eltekintünk. Szintén a 4.16. táblázat tartalmazza a fenti sebességi együtthatók értékeit úgy, mint:  $k_1=0,146 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_1'=3970 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $k_1''=3,02\times10^5 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $k_2=2,21\times10^9 \text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$  és  $k_2'=24,9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Mivel az indukciós periódusban a J részecske (jód) nem jelenik meg, alkalmazhatjuk rá a steady-state közelítést, aminek segítségével az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$[J] = \frac{3[H][C][B](k_2[H][C] + k'_2)}{k_3[A]}$$
(4.74)

(4.71)–(4.73) egyenletek értelmében C részecske koncentrációját (jodidion) a (4.74) összefüggés behelyettesítése után a következő differenciálegyenlet határozza meg: d[C]

$$\frac{\mathbf{d}_{[C]}}{\mathbf{d}t} = \mathbf{v}_{R1} - 5\mathbf{v}_{R2} + 2\mathbf{v}_{R3} = (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_1'[H] + \mathbf{k}_1''[H]^2)[A][B] + (\mathbf{k}_2[C][H] + \mathbf{k}_2')[H][C][B].$$
(4.75)



4.43. ábra: A Landolt-idő reciprokának jodidion függése a klasszikus Landolt-reakcióban. A folytonos vonal a 4.16. táblázatban feltüntetett modellel számolt görbét mutatja, a szaggatott vonal pedig az y=a+bx<sup>2</sup> hiányos másodfokú egyenlettel történő illesztést. Kezdeti feltételek:  $[IO_3^-]_0 = 4,0$  mM;  $[S(IV)]_0 = 3,96$  mM; pH = 3,42.

Látni fogjuk, hogy célszerű két esetet megkülönböztetni aszerint, hogy pufferelt vagy pufferolatlan közegről van szó. Előbbi esetben ugyanis a fenti, (4.75) differenciál egyenletnek létezik analitikus megoldása.

## 4.2.1.1 A Landolt-reakció indukciós periódusának explicit koncentrációfüggése pufferelt közegben

Ha [H] állandó, azaz pufferelt közegben dolgozunk, akkor a (4.75) egyenlet az alábbi, szeparálható változójú differenciálegyenletté alakítható át:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mathsf{K}_1([\mathsf{A}]_0 - 3x)([\mathsf{B}]_0 - x) + ([\mathsf{C}]_0 + x)([\mathsf{B}]_0 - x)(\mathsf{K}_2([\mathsf{C}]_0 + x) + \mathsf{K}_3), \quad (4.76)$$

ahol x a reakciókoordináta, az alsó indexben szereplő nulla pedig értelemszerűen az adott reaktáns kezdeti koncentrációját hivatott jelölni. K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> és K<sub>3</sub> paraméterek értéke pedig az alábbi összefüggésekkel számítható a sebességi együtthatók és az állandó hidrogénion koncentrációk ismeretében:

$$K_{1} = k_{1} + k_{1}^{'}[H]_{0} + k_{1}^{''}[H]_{0}^{2}; K_{2} = k_{2}[H]_{0}^{2}; K_{3} = k_{2}^{'}[H]_{0}.$$
(4.77)

Átrendezve (4.76) egyenletet és integrálva a Landolt-időig  $(t_i)^*$ , az alábbi összefüggést

<sup>\*</sup>Mivel a limitáló ágens a szulfition, a (4.71) sztöchiometria értelmében a Landolt-időig éppen

kapjuk:

$$\int_{0}^{\frac{[A]_{0}}{3}} \frac{1}{([B]_{0} - x)(K_{2}x^{2} + Vx + K_{1}[A]_{0} + W)} dx = \int_{0}^{t_{i}} dt, \qquad (4.78)$$

ahol

$$V = 2K_2[C]_0 + K_3 - 3K_1, \ W = K_2[C]_0^2 + K_3[C]_0.$$
(4.79)

Ha nem is könnyedén, de az (4.78) egyenlet integrálása némi matematikai ismeret és az alábbi egyenlőség ismeretének segítségével

$$\operatorname{arctg}(M) + \operatorname{arctg}(N) = \operatorname{arctg}\left(\frac{M+N}{1-M\cdot N}\right)$$
 (4.80)

elvégezhető, így a Landolt-időre az alábbi bonyolult összefüggést kapjuk:

$$t_{i} = \frac{1}{f_{0}} \ln \left( \frac{[B]_{0}}{3[B]_{0} - [A]_{0}} \sqrt{\frac{K_{2}[A]_{0}^{2} + 3V[A]_{0} + 9(W + K_{1}[A]_{0})}{W + K_{1}[A]_{0}}} \right) +$$
(4.81)

$$+\frac{V+2K_{2}[B]_{0}}{f_{0}}\frac{1}{\sqrt{4K_{2}(W+K_{1}[A]_{0})-V^{2}}}\operatorname{arctg}\frac{\frac{2}{3}[A]_{0}\sqrt{4K_{2}(W+K_{1}[A]_{0})-V^{2}}}{4(W+K_{1}[A]_{0})+\frac{2}{3}V[A]_{0}},$$

ahol

$$f_0 = f([A]_0, [B]_0, [C], [H]_0) = K_2[B]_0^2 + V[B]_0 + W + K_1[A]_0.$$
(4.82)

A (4.81) egyenlet tehát explicit kapcsolatot teremt a Landolt-idő és reaktáns koncentrációk között, egyúttal V és W értékeken keresztül a Landolt-idő kiindulási jodidion koncentráció függését is meghatározza.

A következő lépésben megmutatjuk, hogy ebből a bonyolult összefüggésből adott reaktánskoncentráció feltételek mellett mind az Eggert-, <sup>93</sup> mind pedig a Skrabal-féle<sup>94</sup> empirikus képlet levezethető.

Eggert korai empirikus összefüggése szerint a Landolt-idő független a  $HSO_3^-$  koncentrációtól, ám fordítottan arányos mind a jodát-, mind pedig a hidrogénion koncentráció négyzetével, amennyiben a kiindulási  $HSO_3^-$  koncentráció kicsi, a jodátiont nagy feleslegben alkalmazzuk és kezdetben nincsen az oldatban jodidion. Behelyettesítve  $[C]_0 = 0$ -t a (4.81) általános összefüggésbe csak a logaritmikus tagot figyelembe véve azt kapjuk, hogy

$$t_i(1) = \frac{1}{[B]_0^2 K_2 + [B]_0 (K_3 - 3K_1) + K_1[A]_0} \ln \frac{[B]_0}{3[B]_0 - [A]_0} \sqrt{\frac{K_2}{K_1} [A]_0 + 3\frac{K_3}{K_1}}$$
(4.83)

Ha [A]\_0 kicsi (<10^{-5} M) és [H]\_0 abban a tartományban van, ahol az

$$K_2[B]_0^2 \ll [B]_0(K_3 - 3K_1)$$
 (4.84)

 $<sup>[</sup>A]_0/3$  jodidion keletkezik, azaz differenciálegyenlet baloldalán az integrálást 0 és  $[A]_0/3$  között kell végrehajtani.

egyenlőtlenség fennáll, akkor

$$t_{i}(1) = \frac{1}{2[B]_{0}(K_{3} - 3K_{1})} \ln \frac{K_{3}}{3K_{1}}.$$
(4.85)

Ezek után vizsgáljuk meg a (4.81) egyenlet második, azaz az arkusz tangens függvényt tartalmazó részét! Ha a fenti kísérleti körülményeket alkalmazzuk, akkor a V<sup>2</sup> >4K<sub>2</sub>(W+K<sub>1</sub>[A]<sub>0</sub>) egyenlőtlenség teljesülése azt jelenti, hogy az arkusz tangens függvény argumentumában egy képzetes szám áll. Kihasználva azonban az alábbi azonosságot

$$\operatorname{arctg}(i \cdot x) = i \cdot \ln \sqrt{\frac{1+x}{1-x}},$$
 (4.86)

a (4.81) egyenlet jobb oldalának második tagja a következő formára hozható

$$t_{i}(2) = \frac{1}{[B]_{0}(K_{3} - 3K_{1})} \ln \sqrt{\frac{1 + \frac{1}{\frac{6K_{1}}{V} + 1}}{1 - \frac{1}{\frac{6K_{1}}{V} + 1}}},$$
(4.87)

amelyet átrendezve kapjuk, hogy

$$t_i(2) = \frac{1}{2[B]_0(K_3 - 3K_1)} ln \frac{K_3}{3K_1}, \qquad (4.88)$$

azaz (4.85) és (4.88) egyenletek összegzésével a következő egyszerű összefüggést kapjuk a Landolt-időre:

$$t_i = t_i(1) + t_i(2) = \frac{1}{[B]_0(K_3 - 3K_1)} \ln \frac{K_3}{3K_1}. \tag{4.89}$$

A fenti egyenlőséget összevetve az Eggert által felállított tapasztalati összefüggésre az egyezés szinte tökéletes. Egyetlen eltérés a két képletben az, hogy míg (4.89) egyenlet szerint a Landolt-idő fordítottan arányos a  $[B]_0$ -val (kezdeti jodátion koncentráció), addig az Eggert-féle empirikus összefüggésben  $[B]_0^2$ -tel arányos. Az eltérés okára elfogadható magyarázatot nem találtunk. Még egy fontos dolgot érdemes megemlíteni a fenti eredménnyel kapcsolatban. Amennyiben  $[A]_0$  és  $[C]_0$  kicsi, és ezzel egyidejűleg a pH értéke nem túl kicsi, úgy a (4.76) differenciál egyenlet közvetlen egyszerűsítése az alábbi összefüggést eredményezi:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = K_1([A]_0 - 3x)[B]_0 + K_3[B]_0 x$$
(4.90)

Ennek a viszonylag egyszerű, szeparálható változójú differenciálegyenletnek a megoldása éppen (4.89) egyenletet fogja adni. Ez pedig, ha visszafejtjük a K<sub>3</sub> paraméter jelentését, arra utal, hogy ez a Dushman-reakció sebességi egyenletének azon tagja,

amely a jodidion koncentrációtól, s nem pedig annak négyzetétől függ. Más szavakkal Eggert jóval a korát megelőzően közvetett úton már igazolta a Dushman-reakció sebességi egyenletének szimplán a jodidion koncentrációtól függő tagját, ami csak mintegy 80 évvel később Schmitz munkája nyomán vált világossá!<sup>187</sup>

A Landolt időre a másik ismert összefüggés, ami pufferelt közegre vonatkozik, Skrabal nevéhez fűződik. Az empirikus összefüggés értelmében a Landolt-idő egyenesen arányos a  $[HSO_3^-]_0$ -val, fordítottan arányos a  $[IO_3^-]_0$ -val, illetve fordítottan arányos mind a  $[I^-]_0^2$ -vel, mind pedig a  $[H^+]_0^2$ -vel, amennyiben a  $[HSO_3^-]_0$  elhanyagolhatóan kicsi az összes anyagfajta kiindulási koncentrációjához képest. Ekkor nyilván a  $W \gg K_1[A]_0$  egyenlőtlenség teljesül. Ismételten vizsgáljuk külön-külön a (4.81) egyenlet logaritmus és arkusz tangens függvényeket tartalmazó tagjait. A logaritmusos kifejezés négyzetgyökös kifejezése az alábbi módon közelíthető

$$\sqrt{\frac{[A]_0^2 K_2 + 3[A]_0 V + 9W}{W}} \approx 3 + \frac{[A]_0 V}{2W},$$
(4.91)

ezt behelyettesítve a (4.81) egyenlet logaritmusos tagjának felébe az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$t_{i}(1) = \frac{\ln\left(1 + \frac{[A]_{0}\left(1 + \frac{[B]_{0}V}{2W}\right)}{3[B]_{0} - [A]_{0}}\right)}{[B]_{0}^{2}K_{2} + [B]_{0}V + W}.$$
(4.92)

Mivel a fenti kifejezés számlálójában lévő logaritmus függvény argumentuma egyhez közeli érték, hiszen  $[A]_0$  kicsi, ezért az összefüggés tovább egyszerűsödik, így jutunk el a következő egyenlethez:

$$t_{i}(1) = [A]_{0} \frac{1 + \frac{[B]_{0}V}{2W}}{3[B]_{0}(K_{2}[B]_{0}^{2} + [B]_{0}V + W)}.$$
(4.93)

A (4.81) egyenlet arkusz tangens függvényt tartalmazó része pedig, kihasználva azt, hogy  $\operatorname{arctg}(y) \approx y$ , ha y kicsi, a következőképpen alakul:

$$t_{i}(2) = \frac{V + 2[B]_{0}K_{2}}{6W(K_{2}[B]_{0}^{2} + [B]_{0}V + W)}[A]_{0}.$$
(4.94)

Így végül (4.93) és (4.94) egyenleteket összeadva azt kapjuk, hogy

$$\begin{split} t_{i} &= t_{i}(1) + t_{i}(2) = \tag{4.95} \\ &= [A]_{0} \left( \frac{1 + \frac{[B]_{0}V}{2W}}{3[B]_{0}(K_{2}[B]_{0}^{2} + [B]_{0}V + W)} + \frac{V + 2[B]_{0}K_{2}}{6W([B]_{0}^{2}K_{2} + [B]_{0}V + W)} \right). \end{split}$$

Elvégezve a fennmaradó, viszonylag egyszerű algebrai átalakításokat a Landolt-idő koncentrációfüggéseire az alábbi egyenletet nyerjük:

$$t_{i} = \frac{[A]_{0}}{3[B]_{0}W} \approx \frac{1}{3k_{2}} \cdot \frac{[A]_{0}}{[B]_{0}[C]_{0}^{2}[H]_{0}^{2}}.$$
(4.96)

A fenti egyenlet azt mutatja, hogy a Landolt-idő és a különböző reaktáns koncentrációk megfelelő hatványa között a Dushman-reakció  $k_2$  sebességi együtthatója teremt kapcsolatot.

### 4.2.1.2 A Landolt-idő koncentrációfüggése pufferolatlan közegben

Pufferolatlan közegben a (4.75) differenciálegyenlet az alábbi alakban írható fel:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1([A]_0 - 3x)([B]_0 - x) + k_1'([H]_0 + x)([A]_0 - 3x)([B]_0 - x) + k_1''([H]_0 + x)^2([A]_0 - 3x)([B]_0 - x) + k_2([H]_0 + x)^2([C]_0 + x)^2([B]_0 - x) + k_2'([H]_0 + x)([C]_0 + x)([B]_0 - x)$$

$$(4.97)$$

Ennek az egyenletnek átrendezése a megfelelő határok közötti integrálás után a következő összefüggést eredményezi:

$$\mathbf{t}_{i} = \int_{0}^{\frac{|A|_{0}}{3}} \frac{1}{([A]_{0} - 3x)([B]_{0} - x)Q_{1}(x) + ([C]_{0} + x)([B]_{0} - x)([H]_{0} + x)Q_{2}(x)} dx,$$
(4.98)

ahol

$$Q_1(x) = k_1 + k_1'([H]_0 + x) + k_1''([H]_0 + x)^2; \ Q_2(x) = k_2([H]_0 + x)([C]_0 + x) + k_2'.$$
(4.99)

Sajnos a (4.98) egyenletnek analitikus megoldása nincsen, ám numerikus integrálással minden egyes kiindulási koncentráció mellett a Landolt-idő meghatározható.

A 4.44. ábra mutatja a numerikus integrálás során kapott Landolt-idők reciprok értékeit különböző kezdeti koncentrációk mellett pufferolatlan közegben. Ha a számításokat elvégezzük úgy is, hogy a hidrogénion koncentrációt állandó értéken tartjuk, és az így nyert görbéket (lásd: 4.45. ábra) összehasonlítjuk az előbbi 4.44. ábrával, szembetűnő különbség mutatkozik. Többek között abban, hogy a Landolt-idő reciprokának [HSO<sub>3</sub>]<sub>0</sub>-tól való függése az utóbbi esetben egy szélesen elnyújtott koncentráció tartományban maximummal rendelkezik, addig az előző esetben ez a maximum egy igen szűk tartományban jelentkezik még pedig ott, ahol elérjük azt a határt, ahol még a jodátion éppen sztöchiometriai feleslegben van, tehát a Landolt-idő mérhető. Ez a két ábra messzemenőkig azt támasztja alá, hogy a Landolt-idő–koncentráció kapcsolat feltérképezése esetén igenis szükség van a pufferelt és pufferolatlan eset szétválasztására. A (4.98) egyenlet numerikus integrálása megteremti annak a lehetőségét, hogy a Church és Dreskin<sup>95</sup> által javasolt empirikus összefüggés alapját megkeressük.



4.44. ábra: A Landolt-idő reciprokának változásai különböző reaktáns koncentráció függvényében pufferolatlan közegben. ( $\blacktriangle$ ): különböző [A]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [B]<sub>0</sub> = 4,0 mM; [C]<sub>0</sub> = 0 M és [H]<sub>0</sub> = 0,01 mM; ( $\bullet$ ): különböző [B]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [A]<sub>0</sub> = 4,0 mM, [C]<sub>0</sub> = 0 M és [H]<sub>0</sub>=0,01 mM; ( $\Box$ ): különböző [C]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [A]<sub>0</sub> = 4,0 mM; [B]<sub>0</sub> = 4,0 mM és [H]<sub>0</sub> = 0,01 mM. A ( $\bullet$ )-rel jelzett görbét a jobb láthatóság miatt a y-tengely mentén +0,05-dal elcsúsztattuk.



4.45. ábra: A Landolt-idő reciprokának változásai különböző reaktáns koncentráció függvényében pufferelt közegben. ( $\blacktriangle$ ): különböző [A]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [B]<sub>0</sub> = 4,0 mM; [C]<sub>0</sub> = 0 M és [H]<sub>0</sub> = 1,0 mM; ( $\bullet$ ): különböző [B]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [A]<sub>0</sub> = 4,0 mM, [C]<sub>0</sub> = 0 M és [H]<sub>0</sub>=1,0 mM; ( $\Box$ ): különböző [C]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [A]<sub>0</sub> = 4,0 mM; [B]<sub>0</sub> = 4,0 mM és [H]<sub>0</sub> = 1,0 mM; ( $\diamondsuit$ ) különböző [H]<sub>0</sub> esetén számított értékek, ha [A]<sub>0</sub> = 4,0 mM; [B]<sub>0</sub> = 4,0 mM és [C]<sub>0</sub> = 0 M.

Ennek érdekében több mint száz különböző kiindulási koncentráció mellett elvégeztük a Landolt-idő számítását a (4.98) egyenlet segítségével, majd a Landolt-idő logarit-



4.46. ábra: A Landolt-idő logaritmusának változása a teljes szulfition és a jodátion koncentrációszorzat logaritmusának függvényében, pufferolatlan közegben. (•) esetén  $[S(IV)]_0 = [IO_3^-]_0$ , míg (°) esetén  $[S(IV)]_0 \neq [IO_3^-]_0$ . A (•) pontok lineáris regressziójával kapott egyenes meredeksége  $-1.06\pm0.02$ , tengelymetszete  $-3.12\pm0.01$ . A szaggatott vonal a  $[S(IV)]_0/[IO_3^-]_0 = 2.99$  aránynál számítható Landoltidők segítségével kaptuk.

musát ábrázoltuk a  $\log([S(IV)]_0[IO_3]_0)$  függvényében. Az eredményeket a 4.46. ábrán láthatjuk. A 4.46. ábra azt sugallja, hogy amennyiben a két reaktáns koncentrációja jó közelítéssel egyenlő, úgy szinte tökéletes lineáris kapcsolatot mutat  $\log(t_i)$ - $\log([S(IV)]_0[IO_3]_0)$  függvény, ráadásul a meredekség is közel -1, azaz más szavakkal a Landolt-idő logaritmusa fordítottan arányos a reaktánsok koncentrációszorzatának logaritmusával. Az arányossági tényező egyszerű számolással  $(7,59\pm0,18)\times10^{-4}$  M<sup>2</sup>snak adódik, ami összehasonlítva a Church és Dreskin által empirikusan meghatározott 0,0037 M<sup>2</sup>s értékkel jó egyezésnek mondható. Ez az egyezés tovább javítható, ha nem a transzformált log-log kapcsolatot, hanem a hiperbolikus összefüggést használjuk a paraméter meghatározására, ebben az esetben  $(1,75\pm0,06)\times10^{-3}$  M<sup>2</sup>s értéket kapunk. Ha azonban jelentősen eltérünk a kiindulási koncentráció aránynál az egyes értéktől és például megközelítjük az elméleti 3,0-as határt, akkor már nem érvényes a továbbiakban az az összefüggés, hogy a Landolt-idő fordítottan arányos a kiindulási anyagfajták koncentrációszorzatával. Vagyis a Church és Dreskin által talált empirikus összefüggés sokkal inkább köszönhető a szerencsés véletlennek, vagy az éppen megfelelő kiindulási koncentráció aránynál meghatározott Landolt-időknek, de semmiképpen nem nevezhető általános törvényszerűségnek.

A fenti alfejezetben a klasszikus Landolt reakcióval kapcsolatos új eredményeinket az alábbiakban összegezhetjük:

Kísérletileg igazoltuk, hogy pufferelt közegben a HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>−IO<sub>3</sub><sup>-</sup> reakció indukciós periódusának hossza — bizonyos sztöchiometria kényszerkapcsolat teljesülése mellett — egy minimum görbe szerint változik az [S(IV)]<sub>0</sub> koncentráció függvényében. Megállapítottuk, hogy a Landolt reakció sebességi egyenlete három

tagú, és az egyes tagok rendre nullad-, első- és másodrendben függenek a hidrogénion koncentrációjától, azaz a reakció szuperkatalitikus a protonra nézve.

- Pufferelt közegben levezettük a Landolt-idő és a reaktáns koncentrációk közötti explicit formulát, amelynek segítségével megmutattuk, hogy az irodalomban korábban felállított, egymásnak látszólag ellentmondó, empirikus összefüggések egy az egyben levezethetők a megfelelő kísérleti körülmények figyelembevételével a (4.81) egyenlet alapján.
- Noha pufferolatlan közegben nem létezik analitikus megoldása a (4.76) differenciálegyenletnek, numerikus integrálással igazoltuk a Church és Dreskin által tapasztalati úton felállított összefüggést helyességét, hogy a Landolt-idő fordítottan arányos a reaktánskoncentrációk szorzatával, ám azt is megmutattuk, hogy ez nem általános törvényszerűség, és csak 1:1 sztöchiometria arány közelében érvényes.

## 4.2.2. A tioszulfátion-perturbált Landolt-reakció kinetikai modellje

A bevezetőben említettük, hogy a tioszulfátion-perturbált Landolt reakció egyike azon kevés rendszereknek, amely zárt közegben nagy amplitúdójú pH-oligooszcillációs viselkedést mutat.<sup>190</sup> Rábai és Beck egy érdekes keresztkatalitikus és keresztinhibíciós hatással értelmezte a jelenséget, nevezetesen a tioszulfátion katalizálja a szulfit-jodát reakciót, míg a szulfition inhibeálja a tioszulfát–jodát reakciót. Felmerül a kérdés, hogy szükséges-e a fenti bonyolult kinetikai keresztkapcsolat ahhoz, hogy az oligooszcillációs viselkedést magyarázni tudjuk? Az előző alfejezetben már láttuk, hogy a Landolt-reakció sebességi egyenletében szerepelnie kell egy a hidrogénionra nézve szuperkatalitikus tagnak is. Miután korábbi méréseink monoklórecetsavas pufferben történtek, méréseinket megismételtük ecetsavas pufferben is, annak igazolása érdekében, hogy a hidrogénionra nézve másodrendű kinetikai tag a rendszerben általános érvényű, nem pedig kizárólag egy adott pufferhez, a monoklórecetsavhoz köthető. A 4.47. ábra, ahol az ecetsavas pufferben mért Landolt-idő reciproka látható a hidrogénion koncentráció függvényében, világosan mutatja, hogy ezen kísérleti körülményeknél is meg kell jelennie a kérdéses tagnak. A fenti ábra és a korábbi 4.16. táblázat eredményeit figyelembe véve a Landolt-reakció sebességi egyenletére az alábbi összefüggést írhatjuk fel:

$$\nu_{L} = (k_{1}[H^{+}] + k_{1}^{''}[H^{+}]^{2})[HSO_{3}^{-}][IO_{3}^{-}]$$
 (4.100)

A (4.100) sebességi egyenletet szétválasztható változójú differenciál egyenletté alakítva, majd elvégezve az integrálást az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{1}{t} = k_1[H^+]G + k_1''[H^+]^2G, \qquad (4.101)$$



4.47. ábra: A Landolt-idő reciprokának változása a hidrogénion koncentráció függvényében ecetsavas közegben. A folytonos vonal a mérési pontokra legjobban illeszkedő  $y = ax^2 + bx$  típusú parabolát mutatja. Kiindulási koncentrációk:  $[IO_3^-]_0 = 10,0$  mM;  $[S(IV)]_0 = 6$  mM, T = 25 °C.  $a = (7,28\pm0,07) \times 10^5$  M<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>;  $b = 37\pm3$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Teljes másodfokú egyenlet illesztése esetén a *c* konstans értéke megkülönböztethetetlen a nullától.

ahol

$$G = \frac{[HSO_3^-]_0 - 3[S(IV)]_0}{\ln(\frac{[S(IV)]_t[IO_3^-]_0}{[S(IV)]_0[IO_3^-]_t})}$$
(4.102)

Kihasználva, hogy  $k_1 = 3970 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ , valamint a 4.47. ábra feliratában feltüntetett *a* és *b* paraméterek értékeit azt kapjuk, hogy  $k_1'' = ak_1/b = (1,7\pm0,2)\times10^8 \text{ M}^3\text{s}^{-1}$ . Ez az érték, több mint két nagyságrenddel nagyobb, mint amit klórecetsavas pufferben határoztuk meg. Valószínűnek tűnik tehát, hogy a Landolt-reakció esetén is számolni kell az általános savkatalízissel, azaz a pufferalkotók koncentrációi is jelentős hatással vannak a meghatározott sebességi együttható értékekre.

A jodát–szulfit–tioszulfát rendszer másik fontos folyamata a tioszulfát–jodát reakció, amelyet részletesen Rieder tanulmányozott elsőként.<sup>191</sup> Rieder tanulmánya szerint a reakcióban kizárólag tetrationátion képződik mint kéntartalmú végtermék az alábbi sztöchiometriai egyenletnek megfelelően.

$$6S_2O_3^{2-} + IO_3^- + 6H^+ = 3S_4O_6^{2-} + I^- + 3H_2O.$$
 (4.103)

A fenti sztöchiometriához tartozó sebességi egyenletre a v =  $k_{j1}[S_2O_3^{2-}]^2[IO_3^{-}][H^+]^2$ összefüggést állapította meg, s a sebességi egyenlethez tartozó  $k_{j1}$  értékére pedig az  $5 \times 10^8 \text{ M}^{-4} \text{s}^{-1}$ -t adta meg. Később Rábai és Beck megmutatta, <sup>190</sup> hogy Rieder az eredeti adataiból helytelen következtetést vont le a sebességi együttható értékét illetően, s valójában a korrekt kiértékelés 2,7×10<sup>12</sup> M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>-t eredményezett volna. Ez igen jó egyezést mutat az Indelli által később meghatározott értékkel. <sup>192</sup> Ezzel a két munkával szemben Rábai és Beck azt a javaslatot tette, hogy az oxidáció során számolni kell a biszulfition részleges képződésével is, hiszen zárt rendszerben, egyéb szulfition forrás nélkül, a jodát–szulfit–tioszulfát reakció nem mutathatna oligooszcillációs viselkedést. Hogy Rábai és Beck feltételezését megerősítsük, tioszulfát–jodát rendszert spektrofotometriásan újratanulmányoztuk. Eredményeink egyértelműen alátámasztották Rábai



4.48. ábra: A tioszulfát–jodát reakció mért és számított kinetikai görbéi különböző kiindulási jodátion koncentrációk mellett. Kiindulási koncentrációk:  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 1,2 \text{ mM}, \text{ pH} = 4,75, [IO_3^-]_0/\text{mM} = 0,2$ (•); 0,4 ( $\Box$ ); 0,6 ( $\blacklozenge$ ); 0,8 ( $\triangle$ ); 1,2 (+); 1,4 ( $\circ$ ); 1,6 ( $\blacksquare$ ); 2,0 ( $\diamondsuit$ ); 2,4 ( $\blacktriangle$ ). A  $\lambda = 260 \text{ nm-en}$  meghatározott moláris abszorbanciák értékei ( $M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) a tioszulfát, a jodát és a tetrationát esetén rendre 68,56; 75,83 és 541,9.

és Beck feltételezését, a tioszulfát–jodát reakció során párhuzamos úton igenis keletkezik szulfition, azaz a tioszulfát–jodát reakció helyes leírásakor a (4.103) egyenletet ki kell egészíteni az alábbi folyamattal:

$$3S_2O_3^{2-} + 2IO_3^- + 3H_2O = 6HSO_3^- + 2I^-$$
 (4.104)

Illesztéseink azt mutatták, hogy a (4.104) folyamat sebességi egyenlete az alábbi összefüggéssel adható meg: v =  $k_{i2}[S_2O_3^{2-}][IO_3^{-}]^2[H^+]$ . A 4.48. és 4.49 ábrákon tipikus mért és illesztett kinetikai görbéket látunk a tioszulfát-jodát reakcióban. Az ábrákon szaggatott vonalak mutatják a Rieder-féle javasolt kinetikai modellel számolt görbéket. Ezek egyértelműen megerősítik Rábai és Beck javaslatát a párhuzamos tetrationát- és szulfition képződésre vonatkozóan. k<sub>i1</sub> és k<sub>i2</sub> értékeire az illesztés rendre a  $(1,3\pm0,2)\times10^{12}$  M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> és a  $(4,6\pm0,8)\times10^{6}$  M<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> értékeket határozta meg. Amint látható, kii igen jó egyezést mutat a Rieder-féle mérésből származó, ám helyesen kiértékelt együttható értékével. A fent tárgyalt részeredmények alapján a 4.17. táblázatban feltüntetett kinetikai modellt javasoljuk a jodát-szulfittioszulfát rendszer dinamikai viselkedésének leírásához. Egy pillanatra érdemes elidőzni a 4.17. táblázatban megadott sebességi együttható értékek mellett. Ezek döntő többsége ugyanis irodalomból átvett közvetlen-, vagy esetleg attól kicsiny, de elfogadható mértékben eltérő adat, avagy saját munkán alapuló független mérésekből közvetlenül származó érték. Egyetlen egy kritikus paraméter lóg ki ebből a sorból, ez pedig  $k'_{M2}$ értéke. Korábban már láttuk, hogy pufferelt közegben ennek a sebességi együtthatónak az értéke nagymértékben függ az alkalmazott pufferalkotótól. Ez a közeg, ahol a jodát-szulfit-tioszulfát reakciót vizsgáljuk, eltér mindkettőtől, hiszen pufferelt közegben nincs értelme pH oszcillációról beszélni. Bárhogy is próbálkoztunk visszaszorítani ennek a paraméternek az értékét legalább az ecetsavas közegben meghatározott érték közelébe, minden ilyen irányú kísérletünk sikertelennek bizonyult. Ha ugyanis lényegesen csökkentettük ennek a paraméternek az értékét, akkor a Rábai és Beck által



4.49. ábra: A tioszulfát–jodát reakció mért és számított kinetikai görbéi különböző pH-n. Kiindulási koncentrációk:  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0.8 \text{ mM}$ ;  $[IO_3^-]_0 = 0.6 \text{ mM}$ ; pH = 4,75 (•); 4,57 (□); 4,27 (•); 4,05. A  $\lambda = 260 \text{ nm-en}$  meghatározott moláris abszorbanciák értékei (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> egységben megadva) a tioszulfát-, a jodát- és a tetrationátion esetén rendre 68,56; 75,83 és 541,9.

4.17. táblázat: A jodát–szulfit–tioszulfát rendszer dinamikai viselkedését leíró kinetikai modell. H, A, HA, B, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> és C rendre megfeleltethető a hidrogénionnak, szulfitionnak, a biszulfitionnak, a jodátionnak, a szulfátionnak, a tetrationátionnak és a tioszulfátionnak.

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
(11)		k <sub>M1</sub> [H][A]	$k_{M1} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(111)	$\Pi + A = \Pi A$	k <sub>-M1</sub> [HA]	$k_{-M1}~=10^3~{ m s}^{-1}$
		k <sub>M2</sub> [HA] <sup>2</sup> [B]	$k_{M2} = 20 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$
(M2)	$3HA + B \longrightarrow 3H + P_1$	k <sub>M2</sub> [HA][B][H] <sup>2</sup>	$k'_{M2} = 4,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$
		k <sup>″</sup> <sub>M2</sub> [HA][B][H]	$k_{M2}^{'''} = 8800 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$
(M3)	$6C + B + 6H \longrightarrow P_2$	k <sub>M3</sub> [C] <sup>2</sup> [B][H] <sup>2</sup>	$k_{M3} = 1.3 \times 10^{12} M^{-4} s^{-1}$
(M4)	$3C + 2B \longrightarrow 6HA$	$k_{M4}[C][B]^{2}[H]$	$k_{M4} = 4.6 \times 10^{6} M^{-3} s^{-1}$

publikált valamelyik, jól reprodukálható kísérleti eredménnyel kerültünk volna ellentmondásba. Ezért, ha fenntartásokkal is, de el kellett fogadnunk a  $k'_{M2}$  értékében mutatkozó több mint két nagyságrendnyi eltérést.

Vizsgáljuk meg, hogy a fenti modell hogyan képes értelmezni a rendszerben talált legfontosabb kísérleti sajátságokat. 4.50. ábra mutatja a különböző kiindulási hidrogénion koncentrációk mellett mérhető pH–idő kinetikai görbéket. Látható, hogy bizonyos kiindulási feltételek teljesülése esetén egy jól definiált időpontban a pH hirtelen leesik, majd nagyon gyorsan növekszik mígnem a rendszer eléri a termodinamikai egyensúlyi állapotát. Ezt a rendkívül gyors ugrást azzal értelmezte a Rábai-Beck modell, hogy szulfit jelenlétében a pH növekedéséért felelős tioszulfát–jodát reakció biszulfition-inhibeált, tehát az autokatalitikus Landolt-reakció az, ami a hirtelen pH-csökkenést okozza, s csak az S(IV) elfogyása után indul be tioszulfát–jodát reakció, ami kezdetben gyorsan — annak következtében, hogy a reakció sebességi egyenletében a pH végső értékét. Természetesen amíg jelentős szulfition koncentráció biztosított, addig a Landolt-reakció reakció relatíve lassú marad, mivel a szulfition gyors protoná-



4.50. ábra: A jodát–szulfit–tioszulfát reakció számított pH–idő görbéi különböző kiindulási hidrogénion koncentrációk mellett. Kiindulási koncentrációk:  $[IO_3^-]_0 = 10,0$  mM;  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 10,0$  mM;  $[S(IV)]_0 = 20,0$  mM; valamint  $c_{H^+}/mM = 5,0$  (folytonos vonal); 7,0 (szaggatott); 10,0 (pontozott vonal). A beszúrt ábra az eredeti publikációból<sup>190</sup> származó mért pH–idő görbe.



4.51. ábra: A jodát–szulfit–tioszulfát reakció számított pH–idő görbéi különböző kiindulási jodátion koncentráció mellett. Kiindulási koncentrációk:  $c_{H^+} = 7,0 \text{ mM}$ ;  $[S_2O_3^{2^-}]_0 = 11,0 \text{ mM}$ ;  $[S(IV)]_0 = 19,5 \text{ mM}$ ; valamint  $[IO_3^-]_0/\text{mM} = 12,5$  (folytonos vonal); 11,5 (hosszú szaggatott); 9,0 (rövid szaggatott vonal); 5,5 (pontozott vonal). A beszúrt ábra az eredeti publikációból <sup>190</sup> származó mért pH–idő görbe.

lódási egyensúlya pufferelő hatást fejt ki. Ezzel szemben az általunk javasolt modell a szükséges sebességkülönbséget a pH-csökkenő szakaszban a Landolt reakció szuperkatalitikus hatásával, tehát jóval egyszerűbben tudja biztosítani.

Tovább változtatva a kísérleti körülményeket a 4.51. ábra azt illusztrálja, hogy alkalmasan megválasztott kísérleti körülmények esetén a pH–idő görbéken akár három maximum is megjelenhet. Ez volt az a meggyőző kísérleti bizonyíték Rábai és Beck számára, ami egyértelműen arra utalt, hogy a tioszulfát–jodát reakcióban igenis számolni kell a szulfition részleges visszatermelődésével. Az általuk javasolt bonyolult inhibíciós tagot is tartalmazó egyenletről egy pár évvel később Luo és Epstein megjósolta, hogy minden bizonnyal alkalmasan megválasztott sebességi együttható értékek mellett nincs szükség az inhibíciós tagra ahhoz, hogy az oligooszcilláció jelenségét értelmezni tudjuk.<sup>193</sup> Amint az világosan látható, valóban, a keresztinhibíciós hatást nem tartalmazó (M4) lépés független mérések segítségével meghatározott sebességi együtthatójának értéke meggyőzően adja vissza a rendszer dinamikai viselkedését. A



4.52. ábra: A jodát–szulfit–tioszulfát reakció számított pH–idő görbéi különböző folytonosan kevert tankreaktorban. Kiindulási koncentrációk:  $c_{H^+} = 13,0 \text{ mM}; [S_2O_3^{2-}]_0 = 17,0 \text{ mM}; [S(IV)]_0 = 25,0 \text{ mM}$  valamint  $k_0 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

modell mögött húzódó kémia is könnyen érthető. Amennyiben a kezdeti reaktáns koncentrációk egy jól meghatározott, de kicsiny tartományban vannak, úgy az első hirtelen pH ugrást követő pH növekedési szakaszban nemcsak tetrationátion, hanem biszulfition is termelődik. A képződés arányát nyilván a kezdeti jodátion-, a tioszulfátion és a hidrogénion koncentrációk együttesen határozzák meg. A nagyobb jodátion koncentráció, a kisebb tioszulfátion koncentráció a biszulfition keletkezés irányába szorítja a jodát-tioszulfát reakciót. Elegendő S(IV)-ion visszatermelődés esetén, ami egyúttal a párhuzamos tetrationátion képződés miatt pH növekedéssel is együtt jár, a Landolt-reakció lassan újra átveszi a rendszer irányítását és az oszcillációs ciklus kezdődhet elölről. Nem meglepő módon, ahogy azt a 4.52. ábra mutatja, a 4.17. táblázatban feltüntetett modell folytonosan kevert tankreaktorban, alkalmas körülmények között nagy amplitúdójú csillapítatlan pH-oszcillációt eredményez. A javasolt modell működőképességének illusztrálása után érdemes összehasonlítani azt az eredeti Rábai-Beck modell tulajdonságaival. Az első fontos különbség az, hogy (M1)–(M4) séma összesen öt sebességi együtthatóval dolgozik, szemben a Rábai-Beck modell nyolc paraméterével, nem számítva az egyébként nélkülözhetetlen szulfition protonálódási, gyors egyensúlyát jellemző sebességi együtthatókat. A második, alapvető különbség az, hogy (M1)–(M4) séma nem tartalmaz egyetlen olyan kinetikai tagot sem, ami független kísérletek segítségével ne lenne igazolható. Noha a Rábai és Beck által javasolt keresztkatalitikus és keresztinhibíciós hatások is képesek kvalitatíven értelmezni a kísérleti eredményeket, ezen bonyolult kinetikai kereszthatások a fenti érvrendszert tekintve nem feltétlenül szükségesek a rendszer dinamikai viselkedésének értelmezéséhez. Szeretnénk hangsúlyozni azt is, hogy a (M1)–(M4) modell nemcsak egyetlen kiindulási koncentráció adatsor esetén képes a rendszer viselkedését hűen szimulálni, hanem minden egyes kiindulási koncentrációváltoztatásra a kísérletileg talált viselkedést követve jósolja meg a pH-idő görbék lefutását (lásd: <sup>189</sup>-ben az eredeti közlemény 5.-9. ábráit). Hasonló érvek a Rábai-Beck modell esetén az eredeti közleményben nem találhatók.<sup>190</sup> A teljesség kedvéért azonban illik megjegyezni, hogy az általunk szimulált dinamikai viselkedés koncentrációtartománya kissé eltér a Rábai és Beck

által publikált valós kísérleti koncentrációtartománytól. Ennek magyarázata valószínűleg abban rejlik, hogy a (M1)–(M4) értelemszerűen már egy egyszerűsített kinetikai séma, nem veszi figyelembe a rendszer során kis koncentrációban esetlegesen felhalmozódó, ám jelentős szerepet játszó egyéb köztitermékek megjelenését. Ahhoz, hogy ezt a részletesebb kinetikai modellt megadjuk, mind a tioszulfát–jodát-, mind pedig a szulfit–jodát reakciónak, sőt magának a kevert rendszernek is, sokkal szélesebb körű kinetikai tanulmányozása szükséges.

## 4.2.3. A tioszulfát-perjodát, mint Landolt típusú reakció, kinetikája

A tioszulfát–perjodát reakció kinetikája két alapvető szempont miatt került érdeklődésünk homlokterébe. Egyfelől a rendszer órajellegű sajátságot mutat perjodátion feleslegben, s mint ilyen, az órareakciók kategorizálása szempontjából fontos szempontok azonosítását teszi lehetővé, másrészt a jodát–szulfit–tioszulfát rendszer mellett ez a másik ismert példa, ami nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutat zárt rendszerben, <sup>133</sup> harmadrészt pedig a rendszer pontos viselkedésének megértésére irányuló részletes kinetikai vizsgálatokon alapuló kinetikai modell az irodalom tanúsága szerint még nem született.

A rendszer sztöchiometriája Rábai és munkatársai tanulmányának köszönhetően<sup>133</sup> alaposan feltérképezett, perjodátion feleslegében az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$S_2O_3^{2-} + 4IO_4^- + H_2O = 2SO_4^{2-} + 4IO_3^- + 2H^+.$$
 (4.105)

Tioszulfátion feleslegében azonban, elsősorban a pH-tól és a tioszulfátion-perjodátion kiindulási aránytól függően, az oxidáció során tetrationát- és szulfátion is képződhet:

$$S_2O_3^{2-} + IO_4^- + H_2O = 2SO_4^{2-} + I^- + 2H^+$$
 (4.106)

$$8S_2O_3^{2-} + IO_4^- + 8H^+ = 4S_4O_6^{2-} + I^- + 4H_2O$$
(4.107)

A reakció mindenkori sztöchiometriáját a fenti egyenletek lineáris kombinációjával lehet előállítani. Előzetes méréseink egyértelműen megerősítették a fenti megállapításokat, ezért a további részletes sztöchiometriai vizsgálatoktól eltekintettünk, s kinetikai méréseinket ezen eredmények függvényében tudtuk megtervezni.

Mielőtt a kezdeti sebességek módszerével rátérnénk a reaktánsok részrendűségének meghatározására, érdemes összefoglalni a kísérleti görbék legfontosabb sajátságait. 4.53. ábra mutatja a rendszerben detektálható mennyiségben előforduló részecskék abszorpciós spektrumát, amiből megállapítható, hogy az UV-tartományban az összes előforduló részecske elnyel, ezért lehetetlen olyan hullámhosszat találni, ahol kizárólagos elnyelése van egy bizonyos anyagfajtának. A kísérleti görbék legfontosabb sajátságai az alábbi pontokban foglalható össze:

• A 4.54. ábra (A) részén mutatjuk be a kinetikai görbék kezdeti szakaszának pHfüggését. Amint látható, széles pH tartományban a görbék jó ideig együtt fut-



4.53. ábra: A tioszulfát–perjodát reakció reaktánsainak, termékeinek és hosszú élettartamú köztitermékeinek UV-látható spektruma.  $S_2O_3^{2-}$  (fekete),  $IO_4^-$  (kék),  $S_4O_6^{2-}$  (zöld),  $I_2$  (piros),  $IO_3^-$  (sárga),  $I^-$ (ciánkék) és  $I_3^-$  (rózsaszín). A jobboldali y-tengely kizárólag a  $I_3^-$ -hoz tartozik, a jodátion spektrumát +400  $M^{-1}$ cm<sup>-1</sup>-el eltoltuk az y-tengely mentén a jobb láthatóság kedvéért.



4.54. ábra: A tioszulfát–perjodát reakció mért és számított kinetikai görbéi különböző pH-n (A) és (B) 275 nm-en, és állandó tioszulfát–perjodát kiindulási koncentráció aránynál, de különböző abszolút koncentráció mellett 468 nm-en (C) és 275 nm-en (D). (A): Kiindulási koncentrációk:  $S_2O_3^{2-}]_0 = 0,5$  mM és [IO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 2,0 mM, valamint pH = 5,70 (fekete); 5,55 (kék); 5,10 (zöld); 4,65 (ciánkék); 4,35 (piros). (B): Kiindulási koncentrációk:  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 10.0$  mM és  $[IO_4^{-}]_0 = 2,0$  mM. pH = 5,55 (fekete); 5,10 (kék); 4,65 (zöld). (C):  $[S_2O_3^{2-}]_0/[IO_4^{-}]_0 = 4:3$  és pH = 4,65.  $[IO_4^{-}]_0/mM = 4,9$  (fekete); 4,5 (kék); 4,0 (zöld); 3,5 (ciánkék); 3,0 (piros); 2,5 (rózsaszín); 2,0 (barna). (D):  $[S_2O_3^{2-}]_0/[IO_4^{-}]_0 = 1:1,54$  arány és pH = 4,65, valamint  $[IO_4^{-}]_0/mM = 5,0$  (fekete); 4,5 (kék); 4,0 (piros); 3,5 (zöld); 3,0 (rózsaszín); 2,0 (barna).

nak, s csak a végén válnak szét, ami egyértelműen arról tanúskodik, hogy a rendszer sztöchiometriája erősen pH-függő. Ezzel szemben a kezdeti szakasz minden bizonnyal pH-független. Később látni fogjuk, hogy ez a függetlenség nemcsak ezen az egy hullámhosszon jellemző, azaz a látszólagos pH-függetlenség nem lehet szimplán annak a következménye, hogy a reaktánsok pH-függő fogyásából következő abszorbanciacsökkenést a csökkenő pH-val egyre nagyobb szerephez

jutó tetrationátion (a nagyobb elnyelése miatt) kompenzálja, így téve lehetővé a rendszer kinetika pH-függésének elrejtését. Egy "szerencsétlenül" kiválasztott hullámhossz esetén ez lehetséges volna, az eltérő spektrumok azonban megakadályozzák, hogy ez a véletlen más hullámhosszakon is előforduljon. Ezt ezért volt fontos leszögezni, mert Rábai és munkatársai<sup>133</sup> másod- és harmadrendű pH-függést feltételeztek a reakcióban, ennek azonban pufferelt közegben bizonyítékát nem találtuk.

- Ahogy a 4.54. ábra (B) részén látszik 5:1 kiindulási tioszulfát-perjodát aránynál, az abszorbancia-idő görbéknek minimuma van, minél kisebb a pH, annál nagyobb a minimum érték. Ez egyértelműen arra utal, hogy a (4.107) egyenlet preferált a (4.106) sztöchiometriával szemben kisebb pH-n és nagy tioszulfát-perjodát kezdeti koncentráció aránynál.
- 4.54. ábra (C) része világosan jelzi, hogy a reakció során a jód egy jól definiált, reprodukálható indukciós periódus után jelenik meg, ami kizárólag a tioszulfátion elfogyása után keletkezhet, hiszen a tioszulfát–jód reakció pillanatszerű.<sup>194–196</sup> A fejlődött jód mennyisége nem jelentős, talán ez lehet az oka annak, hogy a reakció Landolt jellegét korábban nem ismerték fel. Ráadásul a keletkezett, kicsiny mennyiségű jód lassú reakcióban a folyamat végén elfogy.
- Érdemes felhívni a figyelmet arra, hogy amint a 4.54. ábra (D) része mutatja — állandó reaktáns koncentráció alkalmazása mellett, növekvő perjodátion koncentráció esetében jellegzetes, jól reprodukálható töréspontok jelentkeznek a kinetikai görbéken. Később látni fogjuk, hogy ez a pont jelenti a tioszulfátion elfogyását és egyúttal a trijodidionok (lásd: 4.53. ábra) megjelenését. Az abszorbancia azonban csak egy bizonyos ideig nő tovább, s a maximum elérése után fokozatosan lecseng.



4.55. ábra: A tioszulfát–perjodát reakció mért és számított kinetikai görbéi különböző kiindulási tioszulfátion (A) és perjodátion (B) koncentrációk mellett 275 nm-en. (A): Kezdeti feltételek:  $[IO_4^-]_0 = 2,0 \text{ mM}$  és pH = 4,65, valamint  $[S_2O_3^{2^-}]_0/\text{mM} = 0,5$  (fekete); 1,0 (kék); 2,0 (zöld); 3,0 (piros); 4,0 (rózsaszín); 6,0 (világos szürke); 6,66 (barna); 8,0 (lila), 10,0 (sárga); 12,0 (sötét szürke); 16,0 (narancssárga); 20,0 (ciánkék). (B): Kezdeti feltételek:  $[S_2O_3^{2^-}]_0 = 0,5 \text{ mM}$  és pH = 4,65, valamint  $[IO_4^-]_0/\text{mM} = 4,8$  (fekete); 4,0 (kék); 3,0 (zöld); 2,0 (ciánkék); 1,0 (piros); 0,75 (barna); 0,5 (rózsaszín); 0,25 (sárga).

- 4.55. ábra (A) része egyértelműen jelzi, hogy a mért abszorbancia-idő görbék alakja és lefutása drámaian megváltozik a tioszulfátion koncentrációjának változtatásával. Jól látszik, hogy kis tioszulfátion koncentrációk esetén szigorúan monoton csökkenő görbét mérünk, ám ahogy elérjük a [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub>/[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 2 határt, a trend megfordul. A görbéken egyértelmű minimum jelenik meg, ami további tioszulfátion koncentráció növeléssel növekszik, míg végül nagy tioszulfátion felesleg esetén a minimum eltűnik és szigorúan monoton növekedővé válik a mért görbe. Mint látni fogjuk ebben az esetben is a (4.105)–(4.107) egyenletekkel jellemezhető sztöchiometriák váltása, s ezen keresztül a jód–trijodid részecskék megjelenése, lesz a felelős.
- 4.55. ábra (B) része mutatja a kinetikai görbék lecsengését kicsiny kiindulási tioszulfátion és változó perjodátion koncentrációk mellett. Megállapítható, hogy ilyen körülmények között szinte kizárólag a (4.105) egyenlettel jellemezhető sztöchiometria uralkodik, azaz szulfát- és jodátionok keletkeznek. Minthogy a termékek elnyelése jelentősen kisebb, mint a kiindulási anyagoké, az abszorbancia–idő görbék szigorúan monoton csökkenők maradnak.

A kezdeti sebességek módszerének alkalmazhatósága jelen esetben nem egyértelmű. A látható tartományban ugyan csak a jód és a trijodidion nyel el, izobesztikus pontjuk tehát alkalmas lenne a kiértékelésre, ám mint láttuk, ezek a részecskék csak késleltetve jelennek meg a reakcióban, azaz a 468-nm mért abszorbancia–idő görbék nem alkalmasak a kezdeti sebességek tanulmányozására. Az is látható a 4.53. ábra alapján, hogy az UV-tartományban minden, a reakcióban résztvevő anyagfajta elnyel, ám kétséget kizáróan a perjodátion a domináns speciesz. Ezért a reaktánsok részrendűségének meghatározására két hullámhosszat, a 275 és a 290 nm-t választottuk. Az eredményeket a 4.56. ábrán tüntettük fel. Az eredményekből jól látszik, hogy



4.56. ábra: Kezdeti sebességek tanulmányozása a tioszulfát–perjodát reakcióban.  $[IO_4^-]_0 = 2,00 \text{ mM}$ ; pH=5,55 és c<sub>0</sub> a kiindulási tioszulfátion koncentrációnak felel meg ( $\bullet$ ,  $\circ$ );  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,50 \text{ mM}$ ; pH=5,55 és c<sub>0</sub> a kiindulási perjodátion koncentrációnak felel meg ( $\Box$ ,  $\blacksquare$ ); végül  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,50 \text{ mM}$ ;  $[IO_4^-]_0 = 2,00 \text{ mM}$  és c<sub>0</sub> a hidrogénion koncentrációnak felel meg ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ). A teli szimbólum a 275 nmen, az üres szimbólumok pedig a 290 nm mért abszorbanciák számolt kezdeti sebességeknek felelnek meg.

függetlenül a hullámhossz választásától a tioszulfát- és a perjodátionnak a részren-

dűsége egy, míg a hidrogénioné nulla. Itt érdemes egy pillanatra elidőzni, hiszen Rábai és munkatársai ezzel ellentétben éppen azt javasolták, hogy a tioszulfát-perjodát reakció sebességi egyenletének egyik tagjában a hidrogénion részrendűsége kettő, a másikban három, ami egyértelmű ellentmond a fent megfogalmazott eredményeknek. Az egyik legfontosabb érv amellett, hogy a kezdeti sebességek módszerében kapott eredmények esetleg elrejtik ezt a rendkívül erős hidrogénion függést az, hogy a pH csökkenésével adott kísérleti körülmények között több tetrationátion keletkezik, ami nagyobb abszorbanciát és ezáltal kisebb abszorbancia változást eredményez. Ha a pH csökkenés miatt bekövetkező reakciósebesség növekedésből adódó abszorbancia csökkenést éppen kompenzálja az abszorbancia növekedés, ami a több tetrationátion képződés miatt lenne lehetséges, akkor az eredő effektus az lenne, hogy az abszorbanciaváltozás független lenne a pH-tól, azaz az eredmény értelmezhető úgy, mintha a hidrogénion részrendűsége a kezdeti szakaszon nulla lenne. Annak a valószínűsége, hogy ez több hullámhosszon is így legyen kizárt, hiszen a reaktánsok és a termékek spektruma lényegesen különbözik egymástól. A UV tartomány több hullámhosszát is végigvizsgálva nem tapasztaltunk mást, mint amit a 4.56. ábrán bemutattunk. Ebből nem vonható le más következtetés csak az, hogy a reakció kezdeti szakasza igenis pHfüggetlen, inkább a kései részen mutatkozhat a drámai pH-függés, ami természetesen a sztöchiometria változásában is megnyilvánul.

A bonyolult séma megalkotásában heurisztikus megközelítést alkalmaztunk, tehát kezdetben a reakcióban résztvevő összes anyagfajta (reaktáns, köztitermék) között plauzibilis első- és másodrendű (eltekintve a hidrogénion függésektől) reakciókat felté-teleztünk. Az így kapott több száz lépésből álló kiindulási modellt fokozatosan redukál-tuk. A végső séma kialakítása a kísérleti információk figyelembevételével, valamint a tetrationát–jód, <sup>155</sup> tioszulfát–jodát, <sup>189</sup> a Dushman-<sup>91,197</sup> és a jodid–perjodát<sup>198–200</sup> reakcióval kapcsolatos ismereteink felhasználásával történt meg. A kinetikai görbék együttes, kvantitatív leírásához a 4.18. táblázatban megtalálható, robusztus 28-lépéses kinetikai modellt javasoltuk. A mért és számított kinetikai görbék átlagos, abszolút eltérése 0,0059 abszorbancia egységnek bizonyult, ami kitűnően mutatja a modell működőképességét.

Miután a javasolt kinetikai modell meglehetősen bonyolult, néhány fontos dolgot érdemes kiemelni és egy kicsit részletesebben diszkutálni már csak azért is, mert összesen 22 paraméter értékét tudtuk meghatározni az illesztések során. Elsőként fontosnak tartjuk kiemelni, hogy azon reakciók sebességi együtthatóit, amelyeket az irodalom széles körben elfogad, egy az egyben átvettük a javasolt modellbe. Ilyenek többek között a  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{13}$ ,  $k_{-13}$ ,  $k_{20}$ ,  $k_{21}$  és  $k_{26}$ – $k_{28}$  sebességi együtthatók értékei. Másodsorban hangsúlyosan kiemelendő, hogy a rendszer azon részrendszereinek sebességi együtthatói, amelyek független mérésekből meghatározhatóak, nagyon jó egyezést mutatnak a 4.18. táblázat megfelelő sebességi együttható értékeivel. Ilyen paraméterek többek között  $k_4$ ,  $k_5$  és  $k_{15}$  sebességi együttható értékei közel fele azon értékeknek, amelyeket korábbi munkánkban már meghatároztunk.<sup>200</sup> Ezen eltérések egy része magyarázható azzal,

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Paraméter érték
1	$S \cap^{2-} + 1 \cap^{-} \longrightarrow S \cap^{2-} + 1 \cap^{-}$	$k_1[S_2O_3^{2-}][IO_4^{-}]$	$k_1 = 7,36 \pm 0,07 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
T	$S_2 S_3 + S_4 \leftarrow S_2 S_4 + S_3$	$k_{-1}[S_2O_4^{2-}][IO_3^{-}]$	$k_{-1}=2,70\pm0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
2	$\mathrm{IO_4^-+S_2O_4^{2-}+H_2O} \rightarrow \mathrm{HOI+2SO_4^{2-}+H^+}$	$k_2[IO_4^-][S_2O_4^{2-}]$	k₂=0,89±0,04 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
3	$IO_4^-+S_2O_4^{2-}+H_2O\rightarrow 2HSO_3^-+IO_3^-$	$k_3[IO_4^-][S_2O_4^{2-}]$	k₃=1,50±0,03 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
4	$S_2O_3^{2-}+S_2O_4^{2-}+2H^+\rightarrow S_4O_6^{2-}+H_2O$	$k_4[H^+][S_2O_3^{2-}][S_2O_4^{2-}]$	$k_4 = (7,7\pm0,2) \cdot 10^5 M^{-2} s^{-1}$
5	$S \cap^{2-} + H^{+} \longrightarrow S \cap^{2-} + H^{-}$	k <sub>5</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ]	$k_5 = (2,1\pm0,1)\cdot10^5 M^{-2}s^{-1}$
J	$S_2O_3 + O_3 + O_3 + O_2 + O_2$	$k_{-5}[S_2O_4^{2-}][HIO_2]$	$k_{-5}$ =(3,6±0,1)·10 <sup>7</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
6	$IO_4^- + HIO_2 \rightarrow 2IO_3^- + H^+$	$k_6[IO_4^-][HIO_2]$	$k_6 = (2,1\pm0,1) \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$
7	$IO_4^-+HOI \rightarrow IO_3^-+HIO_2$	$k_7[IO_4^-][HOI]$	k <sub>7</sub> =39,2±1,5 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
8	$IO_4^-+I^-+H^+\rightarrow IO_3^-+HOI$	k <sub>8</sub> [IO <sub>4</sub> ][I <sup>-</sup> ]	$k_8 = 5,4 \pm 0,3 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
0		k <sub>9</sub> [IO <sub>3</sub> ][I <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	k <sub>9</sub> =(3,9±0,2)·10 <sup>8</sup> M <sup>-3</sup> s <sup>−1</sup>
9	$IO_3 + I + 2 \Pi = I_2O_2 + \Pi_2O_2$	$k_{-9}[l_2O_2]$	$k_{-9} = 100 \text{ s}^{-1}$
10	$I_2+I_2O_2+2H_2O\rightarrow 2HIO_2+2I^-+2H^+$	k <sub>10</sub> [l <sub>2</sub> ][l <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ][H <sup>+</sup> ]	$k_{10} = (9,2\pm1,1) \cdot 10^{10} M^{-2} s^{-1}$
11	HIO <sub>2</sub> +I <sup>−</sup> +H <sup>+</sup> →2HOI	k <sub>11</sub> [HIO <sub>2</sub> ][I <sup>−</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$k_{11}=10^9 M^{-2} s^{-1}$
10		$k_{12}[I_2]$	$k_{12}=5,52\cdot10^{-2} \text{ s}^{-1}$
12	$I_2 + \Pi_2 O = \Pi O I + I + \Pi$	k_12[HOI][I <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$k_{-12}=1,02\cdot10^{11} M^{-2}s^{-1}$
10	1.11-	k <sub>13</sub> [l₂][l <sup>−</sup> ]	k <sub>13</sub> =5,6·10 <sup>9</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
13	$I_2 + I \iff I_3$	$k_{-13}[\bar{l}_3]$	k <sub>−13</sub> =8,5·10 <sup>6</sup> s <sup>−1</sup>
14	$HIO_2+I_2+H_2O\rightarrow IO_3^-+2I^-+3H^+$	$k_{14}[HIO_2][I_2]$	$k_{14} = (1,4\pm0,1) \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1}$
15	$S_2O_3^{2-}+I_2 \rightarrow S_2O_3I^{-}+I^{-}$	k <sub>15</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ][I <sub>2</sub> ]	$k_{15}=(2,0\pm0,1)\cdot10^{9} M^{-1}s^{-1}$
16	$S_2O_3I^++H_2O\rightarrow S_2O_3^{2-}+HOI+H^+$	k <sub>16</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I <sup>−</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$k_{16} = (2,4\pm0,2) \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
17	$IO_4^-+S_2O_3I^-+2H_2O\rightarrow 2SO_4^{2-}+I^-+HOI+3H^+$	k <sub>17</sub> [IO <sub>4</sub> <sup>−</sup> ][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I <sup>−</sup> ]	$k_{17} = (1,7\pm0,1) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
18	$S_2O_3^{2-} + HOI \rightarrow S_2O_4^{2-} + I^- + H^+$	k <sub>18</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2–</sup> ][HOI][H <sup>+</sup> ]	$k_{18} = (2,1\pm0,2) \cdot 10^7 M^{-2} s^{-1}$
19	$S_2O_4^{2-}+S_2O_3I^-+H^+\rightarrow S_4O_6^{2-}+HOI$	k <sub>19</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2–</sup> ][S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I <sup>–</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$k_{19} = (4,7\pm0,2) \cdot 10^{12} M^{-2} s^{-1}$
20	$HSO_3^-+I_2^++H_2^-O\rightarrow SO_4^{2-}+2I^-+3H^+$	k <sub>20</sub> [HSO <sub>3</sub> ][l <sub>2</sub> ]	$k_{20}=3,1\cdot10^{9} M^{-1}s^{-1}$
21	$HSO_3^+HOI \rightarrow SO_4^{2-}+I^-+2H^+$	k <sub>21</sub> [HSO <sub>3</sub> ][HOI]	$k_{21}=10^7 M^{-1}s^{-1}$
22	$IO_4^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + IO_3^- + H^+$	k <sub>22</sub> [IO <sub>4</sub> ][HSO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ]	$k_{22}=(1,6\pm0,1)\cdot10^{10} M^{-2}s^{-1}$
23	$S_2O_3^{2-}$ +HIO <sub>2</sub> $\rightarrow$ S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +HOI	$k_{23}[S_2O_3^{2-}][HIO_2][H^+]$	$k_{23} = (3,9\pm0,3)\cdot10^{10} M^{-2} s^{-1}$
24	$2S_2O_4^{2-}+H_2O\rightarrow S_2O_3^{2-}+2HSO_3^{-}$	$k_{24}[S_2O_4^{2-}]^2$	k <sub>24</sub> =6,66±0,51 M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>
25	$S_2O_4^{2-}+IO_3^{-}+H_2O+H^+\rightarrow 2HSO_3^{-}+HIO_2$	$k_{25}[S_2O_4^{2-}][IO_3^{-}][H^+]$	$k_{25} = (2,2\pm0,2) \cdot 10^5 M^{-2} s^{-1}$
06	$C O^{2-} U \rightarrow C O^{1-} U^{-}$	$k_{26}[S_4O_6^{2-}][I_2]$	k <sub>26</sub> =1,92 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
20	$S_4 O_6 + I_2 \longrightarrow S_4 O_6 I + I$	k <sub>−26</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> [ <sup>−</sup> ][[ <sup>−</sup> ]	$k_{-26} = 10^7 M^{-1} s^{-1}$
27	$S_4O_6I^++H_2O\rightarrow S_2O_4^{2-}+S_2O_3I^++2H^+$	k <sub>27</sub> [S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> [ <sup>-</sup> ]	$k_{27}=214 \text{ s}^{-1}$
28	$ ^{-}+S_4O_6 ^{-}\rightarrow 2S_2O_3 ^{-}$	k <sub>28</sub> [I <sup>-</sup> ][S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> I <sup>-</sup> ]	$k_{28} = 1,28 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$

4.18. táblázat: A tioszulfát–perjodát reakció kinetikai modellje a modellben szereplő rögzített és illesztett sebességi együtthatók értékeivel. Amennyiben a paraméter értéke nem tartalmaz szórást, úgy az adott értéket nem változtattuk az illesztés során.

amint azt a 4.57. ábra is mutatja, hogy a reakció kései szakaszát nagymértékben befolyásolja az aktuális pufferkoncentráció, azaz az alrendszerek közül legalább egy esetében általános savkatalízissel is számolni kell. Azt is érdemes kiemelni, hogy a reakció aktuális sztöchiometriájának kialakításáért az indító lépésben keletkező  $S_2O_4^{2-}$ részecske felel. A sebességi együtthatók értékei biztosítják azt, hogy a ditionition, mint köztitermék nem halmozódhat fel. Nagy perjodátion feleslegben a 4.18. táblázatban bemutatott (2) és (3) lépés alapján szulfátion képződik, és (6) és (7) lépéssel együtt adják a (4.105) egyenlettel jellemzett sztöchiometriát. Nagy tioszulfát kiindulási koncentráció mellett és kis pH-n a (2) és (3) lépésekről, a (4) lépésre tevődik a hangsúly,



4.57. ábra: A pufferalkotók koncentrációjának hatása a kinetikai görbék kései szakaszának alakjára a tioszulfát–perjodát reakcióban. Kiindulási feltételek:  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 3,68 \text{ mM}; [IO_4^{-}]_0 = 4,49 \text{ mM}, pH=4,65.$  Az ionerősséget 0,5 M-ra állítottuk nátrium-perklorát segítségével.  $[CH_3COO^{-}]_0/M = 0,5$  (fekete); 0,192 (kék); 0,1 (zöld); 0,042 (ciánkék); 0,025 (piros).

azaz tetrationátion képződik jelentősebb mennyiségben. A (2) és (3) lépés együtt nem túl nagy perjodátion feleslegben megnyitja az utat a jodidion képződése felé, ami egyúttal jódot fog eredményezni, ám amíg tioszulfátion jelen van, a (15) lépésen keresztül gyorsan tetrationátion képződik. Így biztosítja a rendszer, hogy tioszulfátion feleslegben közelítsük a (4.107) egyenlettel jellemzett sztöchiometriát.

Végül, de nem utolsósorban mindenképpen ki kell térnünk a jellegzetes abszorbancia–idő görbealak magyarázatára is. A könnyebb követhetőség végett a 4.58. ábrára fogunk hivatkozni. A reakció kezdeti, első szakaszán a tioszulfátion párhuzamos utakon



4.58. ábra: A tioszulfát–perjodát reakció három jól elkülöníthető szakasza a 275 és 468 nm-en mért kinetikai görbéken. Kezdeti feltételek:  $[IO_4^-]_0 = 4,90 \text{ mM}; [S_2O_3^{2-}]_0 = 3,68 \text{ mM}; \text{pH} = 4,65$ . A baloldali y-tengelye az üres szimbólumokhoz ( $\circ$ ), míg a jobboldali y-tengely a teli szimbólumokhoz ( $\blacksquare$ ) tartozik.

tetrationátionná és végeredményben szulfátionná oxidálódik, arányukat a pH, illetve a reaktánsok kezdeti koncentrációi szabályozzák. 275 nm-en a legnagyobb mértékben a perjodátion nyel el, így az első szakaszon egyértelmű abszorbanciacsökkenést tapasz-talunk. Amíg tioszulfátion jelen van az oldatban, addig a (12) lépésben keletkező jód gyorsan elreagál. Ennek eredményeképpen ebben a szakaszban a jodidion, hipojódossav és a jodátion koncentrációja fokozatosan nő. A hipojódossav abszolút koncentrációját természetesen a (2), (7), (8), (11), (12), (16), (18), (19), (21) és (23) folyamatok

bonyolult hálója szabályozza, de a nettó hatásuk eredménye az lesz, hogy kontrollált körülmények között a hipojódossav kismértékben felhalmozódik. Az első szakasz akkor fejeződik be, amikor a tioszulfátion teljesen elfogy, ez pedig éppen a Landolt-féle indukciós periódusa lesz a rendszernek. Miután az első szakasz a hipojódossavat és a jodidiont felhalmozta, a (12) reakció visszairányú folyamatán keresztül, gyorsan jód képződik. A keletkező jód mennyiségét a hipojódossav koncentráció határozza meg, s mivel a kulcsrészecske koncentráció szabályozott körülmények között képződik, lehetőség sincs arra, hogy tetszőleges mennyiségű jódot szabadítsunk fel az indukciós periódus lezárulta után akár a perjodátion, akár a tioszulfátion koncentráció növelésével. Ez megmagyarázza, miért nem ismerték fel korábban a tioszulfát-perjodát rendszer Landolt-reakció jellegét. A jód és a trijodidion gyors keletkezésének következménve tehát a második szakaszban tapasztalható éles abszorbancia növekedés mind 275, mind pedig 468 nm-en. Amint a hipojódossav elfogy, a 468 nm mért abszorbancia-idő görbe eléri maximumát. Ha jobban megfigyeljük a két különböző hullámhosszon mért kinetikai görbe lefutását az is szembetűnő, hogy a maximum nem egy és ugyanazon helyen van, hanem közel 200 s késleltetéssel jelenik meg az adott kísérleti körülmények között (lásd: 4.58. ábra). Ennek a jelenségnek az a magyarázata, hogy nemcsak a hipojódossav, de a jodidion is fogyásnak indul a reakció második szakaszán, azaz a jód-trijodid egyensúly előbb eltolódik a jód képződés irányába, azaz a trijodidion koncentráció előbb kezd el csökkenni, mint ahogy a hipojódossav elfogyna. Ezért mindig a 275 nm mért abszorbancia-idő görbéken jelentkezik előbb a maximum. A harmadik szakasz ezután következik, s mivel az első két szakaszban jelentős mennyiségű tetrationátion is felhalmozódott, egy részét ennek a jód tovább oxidálja a tetrationát-jód reakcióban. A fenti reakció természetesen jodidiont eredményezne, de a jodidiont a perjodátion fogja oxidálni jóddá, így nyitva meg azt a ciklust, aminek segítségével a tetrationát-jód és jodid–perjodát reakciók szinergizmusa szulfát- és jodátiont termelnek a reakció végére.

A tioszulfát–perjodát reakció tanulmányozása során a rendszerrel kapcsolatos legfontosabb új eredményeket az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- A tioszulfát-perjodát rendszer a Landolt-típusú reakciók közé tartozik a tekintetben, hogy a jód jellegzetes színe egy jól definiált, reprodukálható indukciós periódus után jelenik meg a tioszulfátion elfogyása után, ám különbözik abban, hogy a keletkező jód kicsiny mennyisége az indukciós periódus után eltűnik a lényegesen lassabb tetrationát-jód reakció következtében.
- A kinetikai görbék analízise és a javasolt modell rávilágított arra, hogy a rendszer három jól elkülöníthető szakaszból áll, és egyik kulcs köztiterméke a hipojódossav, amely az indukció periódusban kis mértékben felhalmozódik, egyúttal meghatározza az adott körülmények között a második szakaszban keletkező jód mennyiségének maximumát. A reakció harmadik, leglassabb szakasza a tetrationát–jód és jodid–perjodát reakciókon keresztül állítja elő szulfát- és a jodátiont. Az első szakaszról megállapítottuk, hogy sebessége pH-független, s rendszer sztöchiometriájának nagy mértékű pH-függése különösen a második szakasz pH-függésének következménye.

## 4.2.4. A pentationát-jodát reakció kinetikája

A fenti alcím azt sugallja, hogy a következő alfejezet minden további nélkül a politionátok reakcióinak kinetikai vizsgálata című 4.1 alfejezetbe is kerülhetett volna. A rendszer tárgyalásakor azonban rávilágítunk arra, hogy didaktikai szempontból sokkal inkább indokolt a reakció tárgyalását a Landolt-típusú rendszerek kinetikai vizsgálata című 4.2. alfejezetben megtenni.

A bevezetésben már utaltunk rá, hogy a politionátok oxidációs reakcióinak kinetikai vizsgálata meglehetősen mostoha terület, így rengeteg megválaszolatlan kérdés vár megnyugtató megoldásra a politionátok reaktivitása kapcsán. Ez a szándék vezérelt minket, amikor belefogtunk az alcímreakció tanulmányozásába. Természetesen az irodalomban a rendszer vizsgálatával kapcsolatban semmilyen korábbi előzményt nem találtunk. Előzetes vizsgálataink a sztöchiometria meghatározására vonatkozóan egyértelműen jelezték, hogy a rendszer rendkívül összetett. Nagy jodátion feleslegben az egyedüli kéntartalmú végtermék a szulfátion lesz, jódtartalmú részecskeként ilyen közegben kizárólag a jód jöhet számításba, így a sztöchiometria az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$S_5O_6^{2-} + 4IO_3^- + 2H_2O = 5SO_4^{2-} + 2I_2 + 4H^+$$
 (4.108)

Ahogy a jodátion felesleget csökkentettük, másik határsztöchiometriaként az alábbi egyenletet vártuk

$$3S_5O_6^{2-} + 10IO_3^- + 12H_2O = 15SO_4^{2-} + 10I^- + 24H^+,$$
 (4.109)

ám kéntartalmú vegyületként detektálható mennyiségű elemi kén és oldott kén-dioxid is kimutatható volt. Ezért az aktuális kiindulási koncentrációk mellett pentationátion feleslegben, mind a

$$3S_5O_6^{2-} + 5IO_3^- + 6H^+ = 15SO_2 + 5I^- + 3H_2O$$
 (4.110)

egyenlettel, mind pedig a

$$S_5O_6^{2-} + IO_3^- + 2H^+ = 4SO_2 + S + I^- + H_2O$$
 (4.111)

egyenlettel számolni kell. Így az adott kísérleti körülményekre jellemző sztöchiometriát a fenti egyenletek lineáris kombinációjával állíthatjuk elő. Az elemi kén képződése azonban felvet egy problémát is, hiszen a reakció spektrofotometriás követése során nemcsak fényabszorpcióval, hanem fényszórással is számolnunk kellene. Ezért úgy döntöttünk, hogy kizárólag a kinetikai görbék azon szakaszával foglalkozunk — tudatában annak, hogy így nem teljes kinetikai sémát tudunk felírni —, ahol elemi kén kiválás még nem történik. Tipikus mért abszorbancia–idő görbéket mutat az alábbi 4.59. ábra, amelynek jellegzetességei az alábbiakban foglalhatók össze. A 468 nm-en mért abszorbancia–idő görbe arról tanúskodik, hogy a jód színe egy jól definiált, reprodukálható indukciós periódus után jelenik meg, azaz a rendszer tipikus órajellegű



4.59. ábra: A pentationát–jodát reakció mért abszorbancia–idő görbéi 468 és 800 nm-en. Kiindulási feltételek:  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,0 \text{ mM}; [IO_3^-]_0 = 1,6 \text{ mM}; \text{pH} = 1,8 (üres szimbólumok); <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,4 \text{ mM}; [IO_3^-]_0 = 1,5 \text{ mM}; \text{pH} = 1,4 (teli szimbólumok). A nyilak mutatják a kinetikai görbék illesztésére használt határokat.$ 

sajátságot mutat. Mivel 800 nm-en a rendszerben lévő egyik részecske sem nyeli el a fényt, az itt jelentkező "abszorbancia" az elemi kén megjelenésére utal. Jól látható az is, hogy a jód fejlődéséhez képest mindig késleltetve jelenik meg az elemi kén, azaz az ábrán nyíllal jelölt részig a kinetikai görbék minden további nélkül használhatók az együttes görbeillesztéssel történő kinetikai modell meghatározásra. A fenti görbék még egy nagyon lényeges információt hordoznak magukban. Mint látható, a teljes jód koncentráció az adott kísérleti körülmények között egy maximum görbe szerint változik\*, azaz az indukciós periódus végén a jódot fogyasztó pentationátion még nem tűnik el, hiszen ahogy azt korábban láttuk, a pentationát-jód reakció meglehetősen lassú folyamat. Más szavakkal élve, a jód megjelenésének nem feltétele a redukálószer teljes elfogyása, ebben a tekintetben tehát lényegesen különbözik ez a rendszer a Landolt-reakciótól. A jód megjelenésének késleltetése így többek között történhet egy konszekutív, késleltetett lépéssorozat végén avagy utalhat autokatalízisre. Az autokatalízis tényének megerősítését szolgálja a 4.60. ábra, ami egyúttal azt is jelenti, hogy a jodidion egyértelmű autokatalizátora a reakciónak. Miután a kezdeti sebességek módszere jelen helyzetben nem alkalmas a reaktánsok részrendűségének meghatározására, az indukciós periódus  $(t_i)$  hosszának koncentrációfüggéseit használjuk fel ezek megállapítására. Az indukciós szakasz végének azt tekintjük, amikor a mért abszorbancia már szignifikánsan eltér az abszorbancia mérés zajától. Jelen esetben ezt a határt önkényesen 0,01-nak választottuk. A 4.61. ábrán az így meghatározott indukciós periódus reciprokának logaritmusát ábrázoltuk a megfelelő reaktáns koncentráció logaritmusának függvényében. A 4.61. ábra (A) része azt mutatja, hogy a pentationátion formális részrendűsége 0 és 1 közötti szám, s érzékelhetően nő a pH csökkenésével. A tört részrendűség egy lehetséges magyarázata a következő. A reakció indító szakaszán a jodátion a pentationátiont oxidálja, miközben önmaga jodidionná redukálódik. A jodidion megjelenése beindítja a Dushman-reakciót, ami jódot termel,

<sup>\*</sup>Természetesen mindez kvalitatíve értendő, hiszen a kolloidkén kiválása a 468 nm-en mért abszorbanciát is zavarja.



4.60. ábra: A pentationát–jodát reakció 468 nm-en mért abszorbancia–idő görbéi változó kiindulási jodidion koncentráció mellett. Kiindulási feltételek:  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,6 \text{ mM}$ ;  $[IO_3^-]_0 = 1,7 \text{ mM}$ ; pH = 1,8; I=0,5 M.  $[I^-]_0/\mu$ M = 0,0 (fekete); 1,07 (piros); 5,33 (kék); 10,0 (rózsaszín); 25,0 (zöld).



4.61. ábra: Az indukciós periódus reciprok logaritmusának koncentrációfüggése a pentationát–jodát reakcióban. (A) Kiindulási feltételek:  $[IO_3^-]_0 = 1,5$  mM; pH = 1,43 (fekete); 1,69 (kék); 1,82 (zöld); 2,24 (piros). (B) Kiindulási feltételek:  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,38$  mM és pH = 1,43 (fekete);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,0$  mM és pH = 1,82 (kék);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,26$  mM és pH = 1,82 (zöld);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,0$  mM és pH = 2,24 (ciánkék);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,25$  mM és pH = 2,24 (piros). (C) Kiindulási feltételek:  $[IO_3^-]_0 = 0,75$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,5$  (fekete);  $[IO_3^-]_0 = 1,5$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 6,0$  (kék);  $[IO_3^-]_0 = 1,5$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,5$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,38$  (ciánkék);  $[IO_3^-]_0 = 0,25$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,38$  (ciánkék);  $[IO_3^-]_0 = 0,6$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,38$  (piros);  $[IO_3^-]_0 = 0,35$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,38$  (rózsaszín).

ám a jódot a pentationát–jód reakció könnyedén elfogyasztja visszatermelve a jodidiont, amíg a jodidion koncentráció kicsi.\* Azaz kellő mennyiségű jodidion jelenlétében a pentationátion fogyásáért már nem a közvetlen reakció felel, hanem a fent említett jodid–jodát és pH-független pentationát–jód reakció kettőse fogja meghatározni a Landolt-időt. Ez mutatkozik meg a pentationátion tört formális részrendűségében. A közvetlen pentationát–jodát reakció pH-függése pedig azt jelenti, hogy növekvő pH esetén ennek a szerepe fokozatosan csökken a pH-független pentationát–jód reak-

<sup>\*</sup>Egy korábbi alfejezetben láttuk, hogy a pentationát-jód reakció a jodidionra nézve autoinhibíciós.

cióhoz képest, azaz a pentationátion formális részrendűségének csökkennie kell pH növekedésével. 4.61. ábra (B) és (C) része egyértelműen jelzi, hogy a jodátion formális részrendűsége egy, míg a hidrogénioné kettő. Ez önmagában is azt sugallja, hogy a fent említett Dushman-reakciónak és a pentationát–jód reakciónak döntő szerep jut a rendszer kinetikai sorsának meghatározását illetően. Hogy a Dushman-reakció kritikus szerepét tovább erősítsük, néhány mérést végrehajtottunk változó pufferkoncentráció mellett úgy, hogy minden egyéb koncentrációt és a pH-t állandó értéken tartottunk. 4.62. ábra jól jelzi, hogy a pufferalkotók koncentrációjának növelése a Landolt-idő jelentős csökkenését idézi elő. A fenti kísérleti eredmények kvantitatív értelmezésére



4.62. ábra: A pufferalkotók koncentrációjának hatása a pentationát–jodát reakcióban. Kiindulási feltételek:  $[IO_3^-]_0 = 1,7$  mM;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,6$  mM; pH =1,8; I =0,5 M nátrium-perkloráttal állítva.  $T_{PO_4^{3-}}/M = 0,1$  (fekete); 0,35 (piros); 0,65 (kék); 0,95 (rózsaszín).

a 4.19. táblázatban szereplő kinetikai sémát javasoltuk. 4.19. táblázat jól mutatja, hogy a kinetikai görbék együttes leírásához mindösszesen 4 illesztett paraméterre volt szükségünk: k<sub>R4</sub>, k<sub>R8</sub>, k<sub>R13</sub> és k<sub>R14</sub>-re. A rögzített értéken tartott sebességi együtthatók egy része esetén csak annyi információt szolgáltatott az illesztés, hogy mindegyiknek viszonylag nagynak kell lennie, ( $k_{R5}$ ,  $k_{R6}$  és  $k_{R11}$  esetén) másik részüket — ez jelenti a döntő többségét — pedig független irodalmi adatokból közvetlenül vettük át. A fenti sémával a kinetikai görbék azon szakasza, ahol nincsen elemi kénképződés végeredményben 3,7%-os relatív átlagos eltéréssel írható le, ami tekintve, hogy a modell nem lehet teljes, több mint elfogadható. A modell működőképességét a 4.63. ábra segítségével illusztráljuk, amelyen tipikus mért és illesztett görbéket mutatunk be. Érdemes néhány szóban visszatérni az illesztett paraméterekre, hiszen ezek közül 3 esetben (k<sub>R4</sub>,  $k_{R13}$  és  $k_{R14}$ ) a korábbi adatokkal összehasonlíthatóak az itt meghatározott paraméter értékek. Nyilván k<sub>R8</sub> esetén ez nem lehetséges, hiszen ennek a munkának korábbi előzménye nem volt.  $k_{R4}$  esetében azonban a pentationát–jód reakcióban a  $S_5O_6I^$ hidrolízisének sebességi együtthatóját 3,29 s<sup>-1</sup> találtuk a pentationát–jodát rendszerben meghatározott 1,62 s<sup>-1</sup> szemben. Mivel a két rendszer esetén az alkalmazott pufferek eltérnek egymástól - az előző esetben acetátpuffert, jelen rendszerben pedig foszfátpuffert alkalmaztunk, így az eltérés minden bizonnyal magyarázható azzal, hogy az acetátpuffer valószínűleg katalizálja a S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>I<sup>-</sup> hidrolízisét, míg a foszfátpuffer esetén lényegesen kisebb mértékben jelenik meg a pufferhatás, ha egyáltalán megjelenik. Korábban már említettük, hogy a Dushman-reakció esetén ez a hatás jól ismert,

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
D1		$k_{R1}[I_3]$	$8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
L1	$I_3 = I_2 + I_2$	$k_{-R1}[l_2][l^-]$	$5 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
БО		$k_{R2}[I_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>
R2		k[HOI][I <sup>_</sup> ][H <sup>+</sup> ]	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
D0'	$I_2 + H_2 O = HOI + H^2 + I$	$k'_{R_2}[I_2][H^+]^{-1}$	$1,98{ imes}10^{-3}~{ m Ms}^{-1}$
R2		k′_ <sub>R2</sub> [HOI][I <sup>−</sup> ]	3,67×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
БЭ	$C \cap^{2-1} $	$k_{R3}[S_5O_6^{2-}][I_2]$	10 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
K3	$S_5O_6 + I_2 = S_5O_6I + I_2$	$k_{-R3}[S_5O_6I^-][I^-]$	$10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R4	$S_5O_6I^++H_2O\rightarrow S_3O_3OH^++S_2O_3I^++H^+$	$k_{R4}[S_5O_6I^-]$	1,63±0,07 s <sup>-1</sup>
R5	S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>−</sup> +3l <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub> O→3HSO <sub>3</sub> +6l <sup>−</sup> +8H <sup>+</sup>	$k_{R5}[S_{3}O_{3}OH^{-}][I_{2}]$	$10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R6	$S_2O_3I^++I_2+3H_2O\rightarrow 2HSO_3^++3I^++4H^+$	$k_{R6}[S_2O_3I^-][I_2]$	$10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R7	$HSO_3^-+I_2^+H_2O\rightarrow SO_4^{2-}+2I^-+3H^+$	$k_{R7}[HSO_3][I_2]$	3×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R8	$S_5O_6^{2-}+IO_3^{-}+2H_2O \rightarrow S_3O_3OH^{-}+2HSO_3^{-}+HOI$	k <sub>R8</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ]	(2,05±0,18)×10 <sup>−2</sup> M <sup>−2</sup> s <sup>−1</sup>
R9		k <sub>R9</sub> [HSO <sub>3</sub> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ]	8800 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
R9'	$HSO_3 + IO_3 \rightarrow SO_4 + HIO_2$	k <sup>'</sup> <sub>R9</sub> [HSO <sub>3</sub> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	10 <sup>8</sup> M <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
R10	$HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow 2HOI$	k <sub>R10</sub> [HIO <sub>2</sub> ][I <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ]	10 <sup>9</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
R11	$HSO_3^+HOI \rightarrow SO_4^{2-}+I^-+2H^+$	k <sub>R11</sub> [HSO <sub>3</sub> ][HOI]	10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R12		k <sub>R12</sub> [IO <sub>3</sub> ][I <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	$10^7 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$
	$IO_3 + I + 2H = I_2O_2 + H_2O_2$	$k_{-R12}[I_2O_2]$	$10^{6} \text{ s}^{-1}$
R13	$H^++I^-+I_2O_2+H_2O\rightarrow 3HOI$	$k_{R13}[I_2O_2][I^-]$	$(1,72\pm0,12)\times10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R14	$I_2O_2+H_2O \rightarrow HOI+HIO_2$	$k_{R14}[I_2O_2][H^+]$	5770±380 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

4.19. táblázat: A pentationát–jodát reakció javasolt kinetikai modellje, illesztett és rögzített sebességi állandó értékei. Amennyiben a sebességi együtthatók mellett nem szerepel szórás, úgy az adott paraméter állandó értéken tartottuk az illesztés során.

azaz k<sub>R13</sub> és k<sub>R14</sub> értékek esetén ez várható is volt. Ezért néhány további kísérletben változtatva a pufferalkotók koncentrációját, a 4.19. táblázatban található modell segítségével illesztettük a kísérleti görbéket úgy, hogy kizárólag k<sub>R13</sub> és k<sub>R14</sub> értékét optimalizálhatta a ZiTa programcsomag. Az eredményt a 4.64 ábrán mutatjuk be. Ezek a mérések lehetővé teszik, hogy ellenőrizzük a 4.19. táblázatban szereplő k<sub>R13</sub> és k<sub>R14</sub> értékete. Minthogy a mérések többségében [ $H_2PO_4^-$ ] = 0,1 M koncentrációt biztosítottunk, a 4.64. ábra alapján a két említett sebességi együttható értékére k<sub>R13</sub> = 2,05×10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> és k<sub>R14</sub> = 5670 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> határozható meg, ami tökéletes összhangban van az együttes illesztéssel meghatározott, 4.19. táblázatban megtalálható sebességi együttható értékkel. Sőt ezen paraméter értékek lehetővé teszik azt, hogy összehasonlítsuk a Dushman-reakció sebességi egyenlete azon tagjának a sebességi együttható értékét, amelyik másodrendű mind a hidrogénionra, mind a jodidionra nézve. Esetünkben ez azt jelenti, hogy K<sub>R12</sub>k<sub>R13</sub> = 2,05×10<sup>8</sup> M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>, ami jó egyezést mutat a más kutatók által foszfát pufferben meghatározott 3,2×10<sup>8</sup> M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> értékkel.<sup>136</sup>

Végül, de nem utolsósorban érdemes néhány gondolatban kiemelni, hogy a fenti rendszer megismerése, milyen információkkal bővíti a Landolt-típusú reakciókkal kapcsolatos ismereteinket. A megalkotott kinetikai modell váza az alábbi 3 kulcslépésre egyszerűsíthető le:

$$3S_5O_6^{2-} + 10IO_3^- + 12H_2O \longrightarrow 15SO_4^{2-} + 10I^- + 24H^+$$
 (4.112)



4.63. ábra: A pentationát–jodát reakció mért és illesztett kinetikai görbéi. Kiindulási feltételek: (A)  $[IO_3^-]_0 = 1.5 \text{ mM}; \text{ pH} = 1.7; [S_5O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 1.9 (kék); 0.72 (ciánkék); 0.48 (prios); 0.35 (rózsaszín); 0.21 (barna); 0.12 (szürke). (B) <math>[IO_3^-]_0 = 1.5 \text{ mM}; \text{ pH} = 2.2; [S_5O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 6.0 (kék); 5.5 (zöld); 5.0 (ciánkék); 4.5 (piros); 4.0 (rózsaszín); 3.5 (barna); 3.0 (szürke). (C) <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 1.0 \text{ mM}; \text{ pH} = 1.3; [IO_3^-]_0/\text{mM} = 2.0 (kék); 1.8 (zöld); 1.6 (ciánkék); 1.4 (piros); 1.2 (rózsaszín); 1.0 (barna); 0.75 (szürke). (D) <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.38 \text{ mM}; \text{ pH} = 1.4; [S_5O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 0.6 (kék); 0.45 (zöld); 0.35 (ciánkék); 0.25 (piros).$ 



4.64. ábra: A pentationát–jodát reakció kinetikai modelljében szereplő k<sub>R13</sub> és k<sub>R14</sub> paraméterek értékeinek függése a dihidrogénfoszfátion koncentrációtól. Kiindulási feltételek, pH = 1,80;  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,6$  mM és  $[IO_3^-]_0 = 1,7$  mM. Az ionerősséget minden esetben 0,5 M állítottuk be.

 $5I^{-} + IO_{3}^{-} + 6H^{+} \longrightarrow 3I_{2} + 3H_{2}O$  (4.113)

$$S_5O_6^{2-} + 10I_2 + 14H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 20I^- + 28H^+$$
 (4.114)

A fenti reakciósor tökéletesen megfeleltethető a Landolt-reakciót jellemző három folyamattal, amennyiben a szulfitiont kicseréljük pentationátionra. Mindkét rendszer

közös és alapvető sajátossága, hogy autokatalitikus a jodidionra nézve és a lassú indító lépés azért szükséges, hogy a kritikus autokatalizátor mennyiséget megtermelje, s onnantól kezdve a (4.113) és (4.114) lépések határozzák meg a folyamat dinamikáját. Az egyetlen, ám nagyon lényeges különbség, a (4.114) folyamat sebességében mutatkozik: míg a klasszikus Landolt-reakcióban a szulfit-jód reakció villámgyors, addig a pentationát–jód reakció már nem pillanatszerű, sőt a jodidionra nézve inhibíciós karakterű. Ebből az következik, hogy a jodidion, mint autokatalizátor felhalmozódása megakadályozza, hogy a pentationát-jód reakció teljes mértékben elfogyassza a jódot, azaz a jód színe még jóval a pentationátion teljes elfogyása előtt megjelenik. Felmerül a kérdés jogosan, hogy ebben az esetben nevezhetjük-e a pentationát-jodát reakciót órareakciónak, vagy kicsit filozofikusabb mezsgyére terelve a kérdést, mitől is lesz egy reakció órareakció? Ebben a pillanatban mindösszesen egy olyan rendszert mutattunk be, amelyik olyan tulajdonsággal bír, hogy a jód, mint órajellegű viselkedésért felelős részecske egy jól definiált indukciós periódus után "hirtelen" jelenik meg, ám megjelenése nem köthető a szubsztrát teljes elfogyásához.\* Egyelőre erre az egyetlen példára nehéz alapozni, abban a tekintetben, hogy érdemes volna újragondolni az órareakciók fogalmának tisztázását. Gondolatébresztőként az alábbiakban összefoglaljuk azokat a fontosabb érveket, amelyek amellett szólnak, hogy órareakcióként tekintsünk a pentationát–jodát reakcióra:

- 1. A pentationát–jodát reakció kulcsfolyamatai egy az egyben megfeleltethetők a Landolt-reakció általánosan elfogadott lépéseivel.
- 2. Mindkét rendszer esetén kísérletileg igazolható, hogy a rendszer autokatalitikus a jodidionra nézve.
- Relatív időskálát tekintve a jód megjelenéshez szükséges indukciós periódus hoszsza mindkét esetben lényegesen hosszabb lehet — akár több mint tízszerese —, mint a jód fejlődés maximumának eléréséhez szükséges indukciós periódus utáni idő. Ez a matematikai szempontból egzaktul kevéssé definiált "hirtelen" szó fogalmát akár ki is merítheti.

A teljesség igénye megköveteli azt, hogy hangsúlyozzuk azt az egyetlen, ám kétségtelenül nem könnyen lesöpörhető ellenérvet is, hogy a rendszert azért nem tekintjük órareakciónak, mert az órajellegű viselkedésért felelős részecske nem a teljes szubsztrát mennyiség elfogyásának következménye.<sup>120</sup> Érthető tehát, hogy amíg nincsenek további rendszerek a kezünkben, amelyek a kérdés eldöntését elősegítik, addig óvatosan kezeljük ezt a kérdést.

<sup>\*</sup>A "hirtelen" szó használata azért indokolt, mert bizonyos esetekben kb. 4 órás periódus után egy mindössze 20–30 perces intervallumon belül a fejlődő jód koncentrációja eléri a maximumot a pentationát–jodát reakcióban, ami relatíve olyan gyors, mintha egy 100 szekundumos indukciós periódus után 10 másodpercen belül érné el a maximális koncentrációt a jód mennyisége a szulfit–jodát reakcióban. Ez még a klasszikus Landolt reakcióban sincs azonban mindig így, lásd: 4.38. ábra!
## 4.2.5. A pentationát-perjodát reakció kinetikája

Az előző alfejezetben láttuk, hogy a pentationát–jodát reakció, noha az alapmodelljét tekintve Landolt-típusú reakció, alapvetően különbözik a klasszikus Landolt-reakciótól. További hasonló viselkedésű reakciót keresvén arra a következtetésre jutottunk, hogy a pentationát–perjodát reakció minden tekintetben rokon tulajdonságokkal bírhat. Ezért a következő alfejezetben, az eddig szintén még nem tanulmányozott reakció kinetikájának megismerését tűztük ki célul. A hasonló kinetikai tulajdonságokat ebben az esetben csak felsorolásszerűen, röviden kommentálva említjük meg, részletes kifejtését nem tartjuk indokoltnak, hiszen azok új információt nem hordoznak. Ehelyett inkább a két rendszerben meglévő különbségek és az alapvető hasonlóságok értelmezésére fogunk fókuszálni.

 Előzetes sztöchiometriai vizsgálataink ebben az esetben is azt mutatták, hogy perjodátion feleslegben a szulfátion a kizárólagos kéntartalmú végtermék, jódtartalmú részecske esetén végtermékként mind jodátionnal, mind pedig jóddal számolnunk kell. Ezért ebben az esetben extrém nagy perjodátion feleslegben az alábbi egyenlet dominál

$$S_5O_6^{2-} + 10IO_4^- + 4H_2O = 5SO_4^{2-} + 10IO_3^- + 8H^+,$$
 (4.115)

ám csökkentve a perjodátion feleslegét az alábbi egyenlet is fokozatos szerephez jut.

$$7S_5O_6^{2-} + 20IO_4^- + 18H_2O = 35SO_4^{2-} + 10I_2 + 36H^+,$$
 (4.116)

Tovább növelve a pentationátion koncentrációt a pentationátion a jodátionnal is reagálni fog, így nyilván a kezdeti pentationát–perjodát aránytól függően a (4.108)–(4.110) sztöchiometriai egyenletek fogják kialakítani az alkalmazott kiindulási koncentráció mellett az aktuális sztöchiometriai arányt.

- A jód színe itt is egy jól definiált indukciós periódus után jelenik meg, a kolloid kénkiválás is ugyanúgy észlelhető, és hasonlóan az előző rendszerhez, itt is a jód megjelenéséhez képest késleltetve indul meg a kénkiválás. Azaz a kinetikai görbék kiértékelésére itt is a csonkolt görbéket használtuk, hogy a kolloidkén fényszórásából adódó "látszólagos abszorbancia" növekedés ne zavarjon.
- Megmutattuk, hogy a jodidion ebben az esetben is autokatalizátora a rendszernek, továbbá a növekvő pufferkoncentráció ebben az esetben is gyorsítja a reakciót. A korábbi eredményeinket figyelembe véve, ez a viselkedés nem meglepő, hiszen ahogy azt a korábbi fejezetben is láttuk, a pentationát–jód-, illetve a pentationát–jodát reakciók kinetikáját is jelentősen befolyásolja a pufferalkotók aktuális koncentrációja.
- A rendszerben a jód megjelenésének pillanatában a pentationátion éppúgy nem tűnik el a rendszerből, mint ahogy azt a pentationát–jodát reakcióban tapasztaltuk. Ezért a reaktánsok részrendűségének megállapítására itt is a pentationát– jodát rendszerben javasolt Landolt-idő koncentráció függéseit használtuk fel.

Ellentétben azonban a pentationát–jód rendszerrel, ahogy azt a 4.65. ábra mutatja, ebben az esetben azt találtuk, hogy a pentationátion nem egész részrendűsége mellett sem a perjodátionnak, sem pedig a hidrogénionnak nem egész szám a részrendűsége. Ez a jelenség egyértelműen arra utal, hogy a pentationát–perjodát reakció kvantitatív leírásához jóval bonyolultabb kinetikai modell szükséges. A perjodátion nem egész



4.65. ábra: Az indukciós periódus reciprok logaritmusának koncentrációfüggése a pentationát-perjodát reakcióban. Kiindulási feltételek: (A)  $[IO_4^-]_0 = 1,5$  mM és pH = 1,1 (fekete);  $[IO_4^-]_0 = 1,5$  mM és pH = 1,31 (kék);  $[IO_4^-]_0 = 2,0$  mM és pH = 1,52 (zöld);  $[IO_4^-]_0 = 2,0$  mM és pH = 1,73 (ci-ánkék);  $[IO_4^-]_0 = 2,0$  mM és pH = 1,93 (piros);  $[IO_4^-]_0 = 2,5$  mM és pH = 2,15 (rózsaszín). (B)  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,49$  mM és pH = 1,1 (fekete);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,55$  mM és pH = 1,31 (kék);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,57$  mM és pH = 1,52 (zöld);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,8$  mM és pH = 1,73 (ciánkék);  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,0$  mM és pH = 2,15 (rózsaszín). (C)  $[IO_4^-]_0 = 1,5$  mM és  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,50$  mM (fekete);  $[IO_4^-]_0 = 5,0$  mM és  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,50$  mM (signature);  $[IO_4^-]_0 = 1,5$  mM és  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,5$  (zöld);  $[IO_4^-]_0 = 1,5$  mM és  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 1,5$  (zöld);  $[IO_4^-]_0 = 1,5$  mM és  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,6$  (piros);  $[IO_4^-]_0 = 5,0$  mM és  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0,8$  mM (rózsaszín).

részrendűsége közvetetten arra utal, hogy a reakció során a keletkező jodátion fokozatosan átveszi a perjodátion szerepét, ám a bruttó hatás, a jód fejlődést tekintve, ugyanaz marad. Hasonló mondható el a hidrogénion részrendűségével kapcsolatban is, hiszen a Dushman-reakció, mint az autokatalitikus út meghatározó folyamata, másodrendben függ a hidrogénion koncentrációtól. Ezzel szemben a jodid–perjodát reakció esetében pH-függés pH = 2,0 felett praktikusan nincs,<sup>200</sup> savasabb pH-kon előbb egy elsőrendű hidrogénion függő tag lép be,<sup>202</sup> majd a pH-t tovább csökkentve 1,0 alá, egy másodrendű hidrogénion függést okozó tag is megjelenik a sebességi egyenletben.<sup>203</sup> Miután a jódfejlődést tekintve a két út hidrogénion függése jelentősen eltér, ezért ahogy várható, a hidrogénion részrendűsége lényegesen 2,0 alá fog csökkenni a pentationát–perjodát reakció esetén. Ennél egy fokkal érdekesebb, hogy a pentationát részrendűségének pH-függése a pentationát–perjodát reakcióban éppen fordított, mint amit a pentationát–jodát rendszerben tapasztaltunk. Jelen esetben a pH növekedésé-

vel a pentationátion formális részrendűsége nő, de nem éri el az egyet az alkalmazott koncentrációtartományban. Ennek egy lehetséges magyarázatát az alábbiakban adjuk meg. Amennyiben a közvetlen reakció határozza meg az indukciós periódus hosszát, úgy a pentationátion részrendűsége értelemszerűen egy, míg fordítva, ha az autokatalitikus út válik meghatározóvá, akkor a pentationát részrendűsége a nullához közelít, mivel a meghatározó folyamat a jodid-perjodát reakció lesz. Ezt tehát azt jelenti, hogy nagyobb pH-kon a pentationát-perjodát reakcióban a közvetlen reakció fogja megszabni az indukciós periódus hosszát. Ez érthető, hiszen a jodid-perjodát reakció lényegében változatlan sebességgel zajlik a pH-tól függetlenül, ám ezen út beindulásának az a feltétele, hogy kellő mennyiségű jodidion már felhalmozódjék a közvetlen reakcióban. A pH csökkenésével a közvetlen reakció szerepe lecsökken hiszen, miután gyorsan elegendő jodidiont termelt, onnantól az autokatalitikus út fogja megszabni az indukciós periódus hosszát. A pentationát-jodát reakció esetén a helyzet éppen fordított, hiszen a jodid–perjodát reakcióval ellentétben a Dushman-reakció erősen pH-függő. Az említett információkat felhasználva, kiindulva a pentationát-jodát kinetikai modelljéből, kiegészítve azt a perjodátion további lehetséges reakcióival a 4.20. táblázatban feltüntetett modellt javasoljuk a pentationát-perjodát reakcióban mérhető kinetikai görbék kvantitatív leírására. A relatív átlagos eltérés a mért és számított adatok között 4,9%-nak bizonyult a modell teljesítőképességét a 4.66. ábrán illusztráljuk. A fenti eredmények alapján, hasonlóan mint azt a pentationát–jodát re-



4.66. ábra: A pentationát–perjodát reakció mért és illesztett kinetikai görbéi különböző pH-n. Kiindulási feltételek: (A)  $[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.5 \text{ mM}; [IO_4^-]_0 = 1.5; \text{ pH} = 1.1 \text{ (kék)}; 1.31 \text{ (zöld)}; 1.52 \text{ (ciánkék)}; 1.73 \text{ (piros)}; 1.94 \text{ (rózsaszín)}; 2.15 \text{ (barna)}. (B) <math>[S_5O_6^{2-}]_0 = 0.8 \text{ mM}; [IO_4^-]_0 = 5.0 \text{ mM}; \text{ pH} = 1.1 \text{ (kék)}; 1.31 \text{ (zöld)}; 1.52 \text{ (ciánkék)}; 1.73 \text{ (piros)}; 1.94 \text{ (rózsaszín)}; 2.15 \text{ (barna)}.$ 

akcióban is tettük, a pentationát-perjodát reakciót egészen az alábbi kinetikai sémáig egyszerűsíthetjük le:

$$4S_5O_6^{2-} + 10IO_4^- + 16H_2O \longrightarrow 20SO_4^{2-} + 10I^- + 32H^+$$
(4.117)

 $2I^{-} + IO_{4}^{-} + 2H^{+} \longrightarrow I_{2} + IO_{3}^{-} + H_{2}O \qquad (4.118)$ 

$$\mathrm{SI}^- + \mathrm{IO}_3^- + \mathrm{6H}^+ \longrightarrow \mathrm{3I}_2 + \mathrm{3H}_2\mathrm{O}$$
 (4.119)

$$S_5O_6^{2-} + 10I_2 + 14H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 20I^- + 28H^+$$
 (4.120)

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
R1	<sup>−</sup>	$k_{R1}[I_3^-]$	8,5×10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
	1 <sub>3</sub> + 1 <sub>2</sub> +1	$k_{-R1}[l_2][l^-]$	$5 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R2		$k_{R2}[l_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>
172		k[HOI][I <sup>_</sup> ][H <sup>+</sup> ]	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
P2'		$k'_{R2}[I_2][H^+]^{-1}$	1,98×10 <sup>−3</sup> Ms <sup>−1</sup>
172		k′_ <sub>R2</sub> [HOI][I <sup>−</sup> ]	3,67×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R3	$S \cap^{2-} \downarrow I \longrightarrow S \cap I^{-} \downarrow I^{-}$	$k_{R3}[S_5O_6^{2-}][I_2]$	$10 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
113	$5_50_6$ $1_2$ $ 5_50_6$ $1_1$	k <sub>-R3</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> I <sup>-</sup> ][I <sup>-</sup> ]	$10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R4	$S_5O_6I^-+H_2O\rightarrow S_3O_3OH^-+S_2O_3I^-+H^+$	k <sub>R4</sub> [S₅O <sub>6</sub> I <sup>−</sup> ]	4,83±0,39 s <sup>−1</sup>
R5	$S_3O_3OH^-+3I_2+5H_2O\rightarrow 3HSO_3^-+6I^-+8H^+$	k <sub>R5</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][I <sub>2</sub> ]	$10^4 M^{-1} s^{-1}$
R6	$S_2O_3I^-+I_2+3H_2O \rightarrow 2HSO_3^-+3I^-+4H^+$	k <sub>R6</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I <sup>−</sup> ][I <sub>2</sub> ]	$10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R7	$HSO_{3}^{-}+I_{2}+H_{2}O\rightarrow SO_{4}^{2-}+2I^{-}+3H^{+}$	$k_{R7}[HSO_3^-][I_2]$	3×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R8	$S_5O_6^{2-}+IO_3^{-}+2H_2O\rightarrow S_3O_3OH^{-}+2HSO_3^{-}+HOI$	k <sub>R8</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ]	0,0205 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
R9		k <sub>R9</sub> [HSO <sub>3</sub> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ]	8800 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
R9'	$1130_3 + 10_3 - 30_4 + 110_2$	k <sup>′</sup> <sub>R9</sub> [HSO <sub>3</sub> ][IO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	$10^8 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$
R10	$\rm HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow 2 \rm HOI$	k <sub>R10</sub> [HIO <sub>2</sub> ][I <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$10^{9} M^{-2} s^{-1}$
R11	$HSO_3^+HOI \rightarrow SO_4^{2-}+I^-+2H^+$	k <sub>R11</sub> [HSO <sub>3</sub> ][HOI]	$10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R12	$ \bigcirc^{-} \downarrow  ^{-} \downarrow 2H^{+} \longrightarrow  \bigcirc^{+} \downarrow \bigcirc^{-} \downarrow H \bigcirc^{-}$	k <sub>R12</sub> [IO <sub>3</sub> ][I <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	$10^7 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$
	$10_3 + 1 + 211$ $- 1_2 0_2 + 1_2 0_3$	$k_{-R12}[I_2O_2]$	$10^{6} \text{ s}^{-1}$
R13	$H^++I^-+I_2O_2+H_2O\rightarrow 3HOI$	k <sub>R13</sub> [l <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ][l <sup>−</sup> ]	$(1,10\pm0,11)\times10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R14	$I_2O_2+H_2O \rightarrow HOI+HIO_2$	$k_{R14}[I_2O_2][H^+]$	10670±990 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R15	$S_2O_3OH^-+IO_3^-+H_2O \rightarrow HIO_2+2HSO_3^-$	k <sub>R15</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ]	$(4,60\pm0,39)\times10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R16	$S_5O_6^{2-}$ +HIO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> +S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> +IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +H <sup>+</sup>	k <sub>R16</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2–</sup> ][HIO <sub>4</sub> ]	0,0121±0,0022 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R17	$I^+ + IO_4^+ + H^+ \rightarrow HOI + IO_3^-$	k <sub>R17</sub> [I <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	5,52±0,39 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R17'	$I^- + HIO_4 \rightarrow HOI + IO_3^-$	k <sub>R17′</sub> [I <sup>−</sup> ][HIO <sub>4</sub> ]	15,5±0,9 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R18	$I^+ + IO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2HIO_2$	k <sub>R18</sub> [I <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	0,792±0,061 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R19	$IO_4^- + HSO_3^- \rightarrow IO_3^- + SO_4^{2-} + H^+$	k <sub>R19</sub> [IO <sub>4</sub> ][HSO <sub>3</sub> ]	$(1,16\pm0,15)\times10^{6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R20	$IO_4^-+S_2O_3OH^-+H_2O \rightarrow HOI+2SO_4^{2-}+2H^+$	k <sub>R20</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ]	95,2±8,9 M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
R21	$IO_4^-+S_3O_3OH^-+2H_2O\rightarrow H^++HOI+3HSO_3^-$	k <sub>R21</sub> [S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> ]	0,093±0,008 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R22	$IO_{4}^{-}+S_{2}O_{3}I^{-}+H_{2}O \rightarrow I_{2}+2SO_{4}^{2-}+2H^{+}$	k <sub>R22</sub> [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> ]	$1,7 \times 10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
R23	$HIO_4 + S_5O_6I^- + 5H_2O \rightarrow 6H^+ + 2I^- + 5HSO_3^-$	k <sub>R23</sub> [S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> I <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	2410±185 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
R24	$IO_4^- + HIO_2 \rightarrow 2IO_3^- + H^+$	$k_{R24}[IO_4^-][HIO_2]$	(5,19±0,35)×10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
DOF		k <sub>R25</sub> [HIO <sub>4</sub> ]	$10^3 \text{ s}^{-1}$
N20	$110_4$ $$ $11$ $+10_4$	$k_{-R25}[H^+][IO_4^-]$	$4,37 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$

4.20. táblázat: A pentationát–perjodát reakció javasolt kinetikai modellje, illesztett és rögzített sebességi állandó értékei. Amennyiben a sebességi együtthatók mellett nem szerepel szórás, úgy az adott paraméter állandó értéken tartottuk az illesztés során.

A kapott egyszerű modellről ugyanazt mondhatjuk el, mint a pentationát–jodát reakció esetében, bár ebben az esetben eggyel több lépésünk van. Vegyük észre azonban, hogy a (4.118) és (4.119) reakciók szerepe ugyanaz: a jodidionra nézve autokatalitikus folyamat indítólépései, amelyek az egyedi kinetikai vonásukban ugyan különböznek, általános hatásmechanizmusukban azonban nem, ezért e tekintetben ugyanúgy Landolt típusú reakció a pentationát–perjodát folyamat. Ebben az esetben is igaz az, hogy a jód színe hosszú indukciós periódus után "hirtelen" jelenik meg, és a megjelenés nem a pentationátion teljes elfogyásának az eredménye, hiszen a jódfogyasztó lépés itt is jodidinhibeált reakció. Fontos eredményként kell tehát elkönyvelnünk, hogy a pentationát–perjodát rendszer már a második olyan valós kémiai folyamat, amely bizonyos szempontból igenis órareakciónak tekinthető annak ellenére, hogy az eredeti Landolt-reakció bizonyos sajátságainak csak egy részét hordozza.

## 4.2.6. Az arzénessav–jodát reakció kinetikája

A "Kéntartalmú vegyületek Landolt típusú reakcióinak kinetikai vizsgálata" című hoszszabb fejezet alfejezetei között ez a rész mindenképpen kakukktojásnak tekinthető, hiszen a szubsztrát nem kéntartalmú részecske. Mégis látni fogjuk, hogy ezen reakció pontos megismerése adta meg a végső hívó szót arra, hogy az órareakció fogalmát és osztályozását újragondoljuk.

Az irodalomban megtalálható közlemények szerzőinek álláspontja sokáig nem volt egységes a tekintetben, hogy létezik-e közvetlen reakció az arzénessav és a jodátion között. Eggert és Scharnow korai munkája egyértelműen azt mutatta, hogy igenis létezik közvetlen reakció, és így annak sebességi együtthatója is meghatározható.<sup>204</sup> Ezt később De Kepper és munkatársai erősen vitatták,<sup>205</sup> és egyértelműen amellett érveltek, hogy az alcím reakciót a jodátban található nyomnyi jodidion szennyeződések indukálják a Dushman-<sup>91</sup> és a Roebuck-reakción<sup>206</sup> keresztül. Annak bizonyítása, hogy létezik közvetlen reakció az arzénessav és a jodátion között, azért lenne fontos, mert akkor várható, hogy a reakció kinetikai modellje ugyanazzal az egyszerű háromlépéses sémával lenne jellemezhető, mint a klasszikus Landolt-reakció.

Korábbi munkánkban megmutattuk, hogy pH = 2 környékén az arzénessav-jodát reakció "bolondóra"-reakcióként viselkedik, azaz egyedi minták esetében a jód megjelenéséhez tartozó időpont (Landolt-idő) nem jelezhető előre, csak statisztikai sokaság esetén tudjunk azt megmondani, hogy milyen valószínűséggel fog adott idő alatt lezajlani a reakció úgy, hogy az egyedi mérések időpontjai ennél jóval rövidebbek vagy hosszabbak is lehetnek.<sup>207</sup> Ez azt jelenti, hogy ettől a pH tartománytól el kell mozdulnunk a savasabb tartomány felé ahhoz, hogy reprodukálható kinetikai görbéket kapjunk, amelyek segítségével igazolható a közvetlen reakció megléte vagy hiánya. A 4.67. ábra egyértelműen alátámasztja, hogy pH<1 esetén a megállított áramlás módszerével reprodukálható kinetikai görbéket kapunk, így megnyílt az út a közvetlen reakció létezésének kísérleti bizonyítása felé. Miután a jód színe ebben a reakcióban is csak egy jól definiált indukciós periódus után jelenik meg a kezdeti sebességek módszere ebben az esetben sem alkalmazható, így a reaktánsok formális részrendűségének meghatározására a korábban alkalmazott, jól bevált módszert használtuk, azaz Landolt-időnek azt az időpontot tekintettük, ahol az abszorbancia már szignifikánsan eltér a zajtól ( $t_{A=0,01}$ ). Az így kapott Landolt-idők reciprokának logaritmusát a megfelelő reaktáns koncentrációk függvényében ábrázolva azt kapjuk, hogy a jodátionnak és a hidrogénionnak a formális részrendűsége rendre egy és kettő, míg az arzénessav esetén ez 0,6 körüli értéknek adódik, ahogy az a 4.68. ábrán látható. Az így meghatározott arzénessav formális részrendűséget egyfajta közvetett bizonyítéknak tekinthetjük annak megerősítésére, hogy igenis létezik közvetlen reakció az arzénessav és a jodátion között. Kinetikai méréseinket a modell és a sebességi együtthatók meghatározása végett az alábbi reaktánskoncentráció tartományban hajtottuk végre:  $[H_3AsO_3]_0 = 1,55-13,0 \text{ mM}; [IO_3]_0 = 0,285-4,7 \text{ mM} \text{ és } [HCIO_4]_0 = 0,14-1,0 \text{ M}, \text{ ter-}$ mészetesen tartva az állandó 1,0 M ionerősséget nátrium-perkloráttal beállítva. A mért görbék alapján a 4.21. táblázatban feltüntetett kinetikai modellre tettünk javas-



4.67. ábra: A mért kinetikai görbék reprodukálhatóságának igazolása az arzénessav–jodát reakcióban. Kiindulási feltételek:  $[HCIO_4]_0 = 0.4 \text{ M}$ ; I = 1.0 M;  $[IO_3^-]_0 = 10.0 \text{ mM}$ ;  $[H_3AsO_3]_0 = 0.95 \text{ mM}$  (színes üres szimbólumok);  $[HCIO_4]_0 = 0.4 \text{ M}$ ; I = 1.0 M;  $[IO_3^-]_0 = 9.0 \text{ mM}$ ;  $[H_3AsO_3]_0 = 3.8 \text{ mM}$  (színes teli szimbólumok).  $\varepsilon_{I_2} = \varepsilon_{I_3^-} = 747 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  Mindkét esetben 5-5 párhuzamosan mért kinetikai görbét ábrázoltunk. A folytonos fekete színű vonal a modell által illesztett görbéket mutatja.

4.21. táblázat: Az arzénessav–jodát reakció kinetikai modellje a meghatározott sebességi együtthatókkal együtt. A modellben szereplő u paraméter értékét méréseink alapján  $(2, 6 \pm 0, 7) \times 10^{-6}$  M-nak találtuk.

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
<b>E</b> 1		k <sub>E1</sub> [HIO <sub>3</sub> ]	$k_{E1} = 1700 \text{ s}^{-1}$
	$110_3 \leftarrow 11 + 10_3$	$k_{-E1}[H^+][IO_3^-]$	$k_{-E1} = 10^4 M^{-1} s^{-1}$
F⊃		$k_{E2}[l_3^-]$	$k_{E2} = 8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
LZ	$I_3 - I + I_2$	$k_{-E2}[I^-][I_2]$	$k_{-E2} = 5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
M1	$3H_3AsO_3 + HIO_3 \longrightarrow 3H_3AsO_4 + I^- + H^+$	$k_1[HIO_3][H_3AsO_3][H^+]^2$	4,03±0,13 M <sup>−3</sup> s <sup>−1</sup>
M2	$5I^{-} + HIO_3 + 5H^{+} \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$	k <sub>2</sub> [HIO <sub>3</sub> ][I <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> [H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	(1,03±0,06)×10 <sup>8</sup> M <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>
M3	$\mathrm{H_3AsO_3} + \mathrm{I_2} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{H_3AsO_4} + 2\mathrm{I^-} + 2\mathrm{H^+}$	$k_3 \frac{[\mathrm{H}_3 \mathrm{AsO}_3][\mathrm{I}_2]}{[\mathrm{H}^+]([\mathrm{I}^-] + \mathfrak{u})}$	$(9,4\pm0,5)\times10^{-2} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

latot. Az átlagos eltérés értéke a mért és számított görbék között 1,9%-nak bizonyult. A modell működőképességét a 4.69. ábrán szemléltetjük. A mért és számított görbék kivételesen jó egyezése a második közvetett érvünk amellett, hogy a közvetlen arzénessav–jodát reakciónak igenis kritikus szerepe van a rendszer kinetikai viselkedésének helyes leírásában.

A kinetikai modell viszonylagos egyszerűsége miatt érdemes egy kicsit mélyebben elemezni a kapott adatokat. Az M1 lépés sebességi egyenletével kapcsolatban nyilván felmerül, hogy szükséges-e a folyamat négyzetes hidrogénion függése. Erről további számításokkal közvetett bizonyítékot tudunk szolgáltatni, hiszen M1 reakció sebességi egyenletét kicserélve két lépésben olyan összefüggésre, amelyben a hidrogénion koncentráció nulladik, illetve első hatványa szerepel, rendre 7,0% és 3,4%-os átlagos eltérést kaptunk. Mivel mindkettő lényegesen nagyobb mint 1,9%, valamint a mért és számított görbék között szisztematikus eltérések jelentkeztek, különösen a pH-függés esetén, ezért közvetetten igazoltnak vehető a sebességi egyenlet négyzetes



4.68. ábra: A reaktánsok formális részrendűségének meghatározása az arzénessav–jodát reakcióban. Az x-tengelyen lévő c<sub>0</sub> rendre az arzénessav- (fekete), a jodát- (kék) és a hidrogénion (zöld) koncentrációknak felel meg. A fekete görbe esetén  $[IO_3^-]_0 = 10,0$  mM és  $[H^+]_0 = 0,4$  M; a kék görbe esetében  $[H_3AsO_3]_0 = 3,8$  mM és  $[H^+]_0 = 0,4$  M, míg a zöld görbe esetében  $[H_3AsO_3]_0 = 3,8$  mM és  $[IO_3^-]_0 = 10,0$  mM.

hidrogénion-függését. Közvetlenül, az alkalmazott sebességi egyenletek különbözősége miatt, nem hasonlíthatjuk össze az általunk meghatározott értéket a korábbi munkák eredményével. Mégis azt mondhatjuk, hogy az Eggert és Scharnow<sup>204</sup> által publikált  $4 \times 10^{-3}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> meglehetősen túlbecsüli a közvetlen reakció szerepét, hiszen az általunk meghatározott érték még tömény savak vizes oldatát alkalmazva sem konvertálható át a fenti értékké. De Kepper és munkatársainak<sup>205</sup> eredeti publikációját megvizsgálva azt találtuk, hogy állandó  $[H^+]_0 = 0,006$  M savkoncentráció mellett határozták meg a  $2 \times 10^{-6}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket. Felhasználva ezt a savkoncentrációt, az alábbi k' =  $k_1[H^+]^2/(1+\frac{K}{H^+})$  összefüggés segítségével 5×10<sup>-6</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket kapunk a 4.21. táblázat adatát figyelembe véve. A két érték közötti egyezés igen jónak mondható. Most már csak azt kell megerősíteni, hogy a reakció indításáért tényleg ez a folyamat a felelős, nem pedig a jodát- vagy az arzénessav oldatban lévő nyomnyi mennyiségű jodidszennyezés. Mivel minden oldatot egyazon törzsoldatból készítettünk, ez megteremti annak a lehetőségét, hogy illesztés segítségével meghatározzuk a törzsoldatok esetleges jodidszennyeződésének mértékét úgy, hogy a közvetlen indítólépés sebességi együtthatóját lenullázzuk. Ha azt feltételeztük, hogy csak az arzénessav törzsoldat tartalmazott volna jodidszennyeződést, az indító lépés nélkül a modell képtelen volt helyesen leírni a kinetikai görbék lefutását együttes illesztés segítségével, amit a 19%-os átlagos eltérés kiválóan mutat.\* Ha feltételeztük, hogy az arzénessav oldat tartalmazott valamekkora kezdeti jodidszennyeződés, és az indítólépés sebességi együtthatója nem 0, akkor az illesztés végén visszakaptuk az 1,9% átlagos eltérést úgy, hogy a jodidszennyeződés mértéke gyakorlatilag 0 lett. Ez egyértelműen azt jelenti,

<sup>\*</sup>Miután közös törzsoldatból dolgoztunk, minden egyes görbe esetén a jodidszennyeződésnek arányosnak kell lennie a mindenkori arzénessav koncentrációval, ezzel a kényszerfeltétellel próbáltuk meghatározni a szennyeződés mértékét.



4.69. ábra: Az arzénessav–jodát reakció mért és illesztett kinetikai görbéi változó reaktáns koncentrációk mellett. Kiindulási feltételek: (A)  $T^0_{IO_3^-} = 10,0$  mM;  $[HCIO_4]_0 = 0,4$  M;  $[H_3AsO_3]_0/mM = 0,29$  (fekete); 0,48 (kék); 0,67 (zöld); 0,95 (ciánkék); 1,9 (piros); 2,9 (rózsaszín); 3,8 (sárga); 4,7 (barna). (B)  $[H_3AsO_3]_0 = 3,8$  mM;  $[HCIO_4]_0 = 0,4$  M;  $T^0_{IO_3^-}/mM = 1,65$  (fekete); 2,1 (kék); 3,5 (zöld); 5,0 (ciánkék); 7,0 (piros); 9,0 (rózsaszín); 10,0 (barna); 13,0 (sárga). (C)  $[H_3AsO_3]_0 = 3,8$  mM;  $[HCIO_4]_0/M = 0,14$  (fekete); 0,2 (kék); 0,4 (zöld); 0,6 (ciánkék); 0,78 (piros); 0,98 (rózsaszín). (D)  $[H_3AsO_3]_0 = 4,1$  mM;  $T^0_{IO_3^-} = 10,0$  mM;  $[HCIO_4]_0 = 0,25$  M;  $[I^-]_0/mM = 0,0$  (fekete); 0,01 (kék); 0,1 (zöld); 1,0 (piros).

hogy az arzénessav oldatnak jodidszennyeződés mentesnek kellett lennie. Teljesen analóg módon ezt elvégeztük a törzs jodátoldatra vonatkozóan is. Ha csak a jodátoldathoz rendeltünk jodidszennyeződést és azt feltételeztük, hogy az indítólépés sebességi együtthatója nulla, akkor az együttes illesztés átlagos eltérése 23%-nak bizonyult. Ha a két paramétert együtt illesztettük, akkor az átlagos eltérés igen minimális értékben csökkent 1,89%-ra úgy, hogy a számítások végén k<sub>1</sub> = 3,70 $\pm$ 0,19 M<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> értéket kaptunk, egyúttal a jodátoldat jodidszennyeződésére 0,00413%-ot kaptunk. Ez azt eredményezi, hogy a 0,01 M jodát törzsoldat  $4,13 \times 10^{-7}$  M jodidiont tartalmazhatott, miközben az indító lépés sebességi együtthatójának értéke mindössze 10%-al csökkent. Ha tehát van is jodidszennyeződése a jodátoldatnak, annak rendkívül kicsinek kell lennie, azaz önmagában az indítólépés nélkül semmiképpen nem határozhatja meg az arzénessav-jodát reakció dinamikai viselkedését. Hogy mennyire jó a jodidszennyeződés becslése azt az alábbiakkal tudjuk alátámasztani. Papsin és munkatársai<sup>208</sup> munkájukban a 0.02295 M jodátoldat esetén hozzávetőlegesen 6.3×10<sup>-7</sup> M jodidion szennyeződést mértek. Ha feltételezzük, hogy teljes jodátmennyiségnek nagyjából 0,00413%-a volt a jodidszennyeződés esetükben is, akkor  $9.5 \times 10^{-7}$  M értéket kapunk, ami nagyságrendileg tökéletes összhangban van az általunk illesztéssel meghatározott szennyeződés mértékével. Mindemellett De Kepper és munkatársai<sup>205</sup> munkájuk során azt becsülték, hogy a  $[IO_3^-]_0 = 0,002$  M oldatban a jodidszennyeződés  $5 \times 10^{-8}$  M körül lehet. A 0,00413%-os szennyezettségből így az előbbi értékkel teljesen összhangban lévő  $8.3 \times 10^{-8}$  M-os értéket kapunk. A fenti érvek meggyőztek minket arról,

hogy az arzénessav és a jodát között igenis létezik közvetlen reakció, a jodátoldat jodidszennyeződése pedig nem lehet akkora, hogy kizárólag ez határozza meg a rendszerben mérhető kinetikai görbék lefutását.

A javasolt modell plauzibilitását az is megerősíti, hogy a klasszikus Dushmanreakció sebességi együtthatójának  $1,03 \times 10^8$  M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> értéke teljes összhangban van azzal, hogy jelen mérések során sem foszforsavat, sem pedig ecetsavat nem alkalmazhattunk, így a sebességi együttható értékében a pufferhatás nem tükröződik. Korábban már láttuk, hogy foszfát jelenlétében ez az állandó a fentinek mintegy durván ötszöröse, acetát jelenlétében pedig mintegy hússzorosa.

A kinetikai modell harmadik folyamata a Roebuck-reakció, <sup>206</sup> amelynek sebességi egyenletére maga Roebuck a következő összefüggést javasolta:

$$v_{3} = -\frac{d[I_{2}]}{dt} = \frac{k_{r}[H_{3}AsO_{3}][I_{2}]}{[H^{+}][I^{-}]}$$
(4.121)

Később Pendlebury és Smith<sup>209</sup> ezt kiegészítette úgy, hogy az arzénessav vizes oldatában lévő különböző protonáltságú arzenit koncentrációkat is figyelembe vette. Minthogy azonban kísérleti körülményeink között az arzénessav kizárólag H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> formában fordul elő, a Roebuck-féle eredeti sebességi egyenlet használatával próbálkoztunk. Jól látható, ha a reakció kezdetén nincs jodidion jelen, akkor  $v_3$  végtelen lenne, ezért ahogy azt már a jodid–klorit reakció egyszerűsített sebességi egyenlete esetében az inhibíció figyelembevételére Weitz,<sup>210</sup> illetve Lengyel<sup>211</sup> és munkatársai tették, a nevezőbe bevezettük az u, koncentráció dimenziójú paramétert, amellyel elkerülhető, hogy v<sub>3</sub> kezdetben végtelen legyen. Természetesen ennek az u paraméternek kell, hogy egy mélyebb kémiai jelentése is legyen, ám ehhez nyilván a Roebuck-reakció részletesebb tanulmányozása szükséges.

# 4.2.6.1 Az arzénessav–jodát-, a Roebuck- és a Dushman reakciók egyesített kinetikai modellje

Miután világosan látható, hogy az arzénessav–jodát reakció elemi vagy kvázi elemi lépések segítségével felállított mechanizmusa az alrendszerek (a Dushman- és a Roebuck reakció) pontos ismerete nélkül nem lehetséges, ezért az alábbi fejezetben lépésről-lépésre építkezve kezdjük meg a kompatibilis kinetikai modell felépítését. Az előző alfejezet már hagyott egy nyitott kérdést, nevezetesen az *u* paraméter mélyebb kémiai értelmének megfejtését, ezért a következőkben elsőként a Roebuck-reakció elemi lépéseken keresztüli kinetikai modelljét építjük ki. A folyamat sztöchiometriája régóta ismert, <sup>206</sup> a sebességi egyenlete az előző fejezet révén kezünkben van, ezekhez kell minden kísérleti eredménnyel összhangban egy plauzibilis mechanizmust alkotni. A jodidion inhibíciónak két lehetséges magyarázata van, az egyik, hogy a trijodidion reaktivitása az elemi jódhoz képest elhanyagolható, így a reakció során folyamatosan növekvő jodidion koncentráció a jódot a kinetikailag inaktív trijodidionná alakítja, a másik pedig, hogy arzénessavval az elemi jód első lépésben egy olyan egyensúlyi

folyamatban reagál, amelynek egyik terméke a jodidion. A 4.70. ábrán egy olyan kísérletsorozatot látunk, ahol az arzénessavat nagy feleslegben alkalmaztuk. A szaggatott



4.70. ábra: Egyedi görbeillesztés eredményei az arzénessav–jód reakcióban. Kiindulási feltételek:  $T_{I_2}^0 = 0.5 \text{ mM}, T_{SO_4^2}^- = 0.2 \text{ M}, [\text{HCIO}_4] = 0.4 \text{ M}. [H_3\text{AsO}_3]_0/\text{mM} = 7.5 (fekete); 10.0 (kék); 20.0 (zöld); 40.0 (ciánkék); 60.0 (piros). A szaggatott vonalak mutatják az egyedi exponenciális görbeillesztés eredményeit. A folytonos vonalak az egyedi görbeillesztés eredményeit mutatják abban az esetben, amikor a jódra és arzénessav is elsőrendű Roebuck-reakció k<sub>r</sub> másodrendű sebességi együtthatót illesztettük, de a fenti folyamatot kiegészítettük a trijodid képződési egyensúlyával.$ 

vonallal jelzett görbék egyértelműen azt mutatják, hogy a görbék egy exponenciális függvény segítségével elfogadható illeszkedéssel nem írhatóak le. A következő lépésben a fenti görbék lecsengését megpróbáltuk azzal az egyszerű kinetikai modellel leírni, amelyben a jódra és az arzénessavra elsőrendű Roebuck-reakciót kiegészítettük a trijodidképződési egyensúllyal. Az eredményeket folytonos vonallal jelöltük. Látható, hogy kismértékben ugyan, de javult az illeszkedés mértéke, azonban a végeredmény mindig távol áll a valóságtól. Ezzel bebizonyítottuk, hogy a Patil és Rewatkar által publikált eredmények,<sup>212</sup> miszerint az arzénessav–jód reakcióban mérhető kinetikai görbék egyedileg leírhatók úgy egy általános másodrendű sebességi egyenlettel, hogy a kapott sebességi együtthatók függenek a pH-tól, de függetlenek a jodidion koncentrációtól, nem helyesek. Megerősítve a jodidion komplex szerepét a 4.71. ábrán illusztráljuk a kezdeti sebességek módszerével kapott eredményeket. Az ábra kiválóan szemlélteti, hogy noha az arzénessav és a jód formális részrendűsége pontosan egy és a hidrogénioné pedig -1, addig a jodidion formális részrendűsége a jodidkoncentrációval folyamatosan változik. Ily módon a jodidion inhibíciós hatásának figyelembe vételéhez két megoldás kínálkozik. Az egyik, kézenfekvőnek tűnő lehetőség az, hogy a hipojódossav lesz a kinetikailag aktív részecske — ezt javasolta korábban maga Roebuck, s utána később Liebhafsky is<sup>213,214</sup> —, hiszen a jód és a hipojódossav vizes oldatban jól ismert egyensúlyban van egymással.<sup>158,215,216</sup> Ezért elsőként az alábbi kézenfekvő mechanizmust használtuk a kísérleti görbék illesztésére:

$$I_2 + I^- \stackrel{k_{\mathbb{R}1}, k_{-\mathbb{R}^1}}{\longleftarrow} I_3^- \tag{4.122}$$

$$I_2 + H_2O \xrightarrow{k_{R2}, k'_{R2}, k_{-R2}, k'_{-R2}} HOI + I^- + H^+$$
 (4.123)



4.71. ábra: Kezdeti sebességek tanulmányozása az arzénessav–jód reakcióban. Kiindulási feltételek: (fekete)  $[H_3AsO_3]_0 = 10 \text{ mM}, T_{I_2}^0 = 0,54 \text{ mM}, [HCIO_4]_0 = 0,4 \text{ M}, c_0 [I^-]_0-nak felel meg;$  (kék)  $[H_3AsO_3]_0 = 10 \text{ mM}, T_{I_2}^0 = 0,65 \text{ mM}, [I^-]_0 = 0 \text{ mM}, c_0 a [HCIO_4]_0-nak felel meg;$  (zöld)  $[H_3AsO_3]_0 = 10 \text{ mM}, [HCIO_4] = 0,4 \text{ M}, [I^-]_0 = 0 \text{ mM}, c_0 a T_{I_2}^0-nak felel meg;$  (piros)  $T_{I_2}^0 = 0,4 \text{ mM}, [I^-]_0 = 0 \text{ mM}, c_0 a T_{I_2}^0-nak felel meg;$  (zöld)  $[H_3AsO_3]_0 = 10 \text{ mM}, [HCIO_4] = 0,4 \text{ M}, [I^-]_0 = 0 \text{ mM}, c_0 a T_{I_2}^0-nak felel meg;$  (piros)  $T_{I_2}^0 = 0,4 \text{ mM}, [I^-]_0 = 0 \text{ mM}, c_0 a T_{I_2}^0-nak felel meg;$  (piros)  $T_{I_2}^0 = 0,4 \text{ mM}, [I^-]_0 = 0 \text{ mM}, c_0 a T_{I_2}^0-nak felel meg;$  (piros)  $T_{I_2}^0 = 0,4 \text{ mM}, a c_0 a z [H_3AsO_3]_0-nak felel meg.$   $T_{SO_4^{2-}} = 0,2 \text{ M}$  az összes kísérlet esetében állandó értéken tartottuk.

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{OI}^{+} \stackrel{\mathrm{k}_{\mathrm{R}_{3}},\mathrm{k}_{-\mathrm{R}_{3}}}{\underbrace{\qquad}} \mathrm{HOI} + \mathrm{H}^{+} \tag{4.124}$$

$$H_3AsO_3 + HOI \xrightarrow{k_{R_4}} H_3AsO_4 + I^- + H^+$$
 (4.125)

$$H_3AsO_3 + H_2OI^+ \xrightarrow{k_{R5}} H_3AsO_4 + I^- + 2H^+$$
 (4.126)

 $k_{R1}-k_{-R3}$  mindegyik sebességi együttható rendelkezésünkre állt a számításokhoz, így az illesztések során kizárólag  $k_{R4}$  és  $k_{R5}$  értékét engedtük változtatni. Az illesztés végeredménye meglehetősen rossz lett, az átlagos relatív eltérés 91%-osnak(!) bizonyult még úgy is, hogy  $k_{R4}$  és  $k_{R5}$  együtthatók értékei messze túllépték a másodrendű sebességi együtthatók vizes oldatokra vonatkozó megengedett diffúzió-kontrollált limitet ( $\approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Ez arra engedett következtetni, hogy a kinetikailag aktív részecske valójában a jód lesz, összhangban néhány korábbi eredménnyel.<sup>209,212</sup> Ezért a fenti (4.122)–(4.126) reakciósort kiegészítettük további két folyamattal:

$$H_3AsO_3 + I_2 \stackrel{k_{R6},k_{R6}}{\longleftarrow} H_2AsO_3I + I^- + H^+$$
(4.127)

$$H_2AsO_3I + H_2O \xrightarrow{k_{R7}} H_3AsO_4 + H^+ + I^-$$
 (4.128)

Az első lépésben  $k_{R4}$  és  $k_{R5}$  sebességi együtthatókat beállítottuk  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  értékre, hogy a hipojódossav út szerepét maximalizáljuk, így  $k_{R6}$ ,  $k_{-R6}$  és  $k_{R7}$  sebességi együtthatókat illesztettük. Kiderült, hogy ezek az értékek nem határozhatók meg a mérésekből a paraméterek között fellépő teljes korreláció miatt, ezért  $k_{-R6} = 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$  értéket lerögzítettük egy következő illesztés során.\* Az illesztés  $k_{R6} = 9040 \pm 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  és  $k_{R7} = 8980 \pm 80 \text{ s}^{-1}$  paraméterek mellett tökéletesen, 0,92% átlagos eltéréssel írta le együttesen az összes kinetikai görbét. Ez azt jelent, hogy a  $k_{R6}k_{R7}/k_{-R6}$  hányados

 $k_{-R6}$  paraméter értékéről csak annyit tudunk, hogy kellően nagynak kell lennie, hogy a  $H_2AsO_3I$  köztitermék ne halmozódhassék fel detektálható koncentrációban.

értéke 0,081±0,002 M·s<sup>-1</sup> lesz, ami kiváló egyezést mutat a 4.21. táblázatban meghatározott k<sub>3</sub> értékkel. Azt is meg lehetett mutatni, hogy k<sub>R4</sub> és k<sub>R5</sub> értékét hiába növeljük egészen a felső határt jelentő 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értékig, az illeszkedés jósága semmit nem javul. Azaz a hipojódossavon keresztül történő arzénessav oxidációnak az adott kísérleti körülmények között nincsen jelentősége. Az illesztés megdöbbentően kiváló eredményeit a 4.72. ábra segítségével mutatjuk be.



4.72. ábra: Az arzénessav–jód reakció mért és illesztett kinetikai görbéi. Kiindulási feltételek: (A)  $T_{I_2}^0 = 0.5 \text{ mM}; T_{SO_4^2} = 0.2 \text{ M}; [HCIO_4]_0 = 0.4 \text{ M}; [H_3AsO_3]_0/mM = 5.0 (fekete); 7.5 (kék); 10.0 (zöld); 20.0 (ciánkék); 40.0 (piros); 60.0 (rózsaszín); 70.0 (barna). (B) [H_3AsO_3]_0 = 10 mM; T_{SO_4^2}^2 = 0.2 \text{ M}; [HCIO_4]_0 = 0.4 \text{ M}; T_{I_2}^0/mM = 0.088 (fekete); 0.19 (kék); 0.23 (zöld); 0.28 (ciánkék); 0.4 (piros); 0.52 (rózsaszín). (C) [H_3AsO_3]_0 = 10 mM és T_{SO_4^2}^2 = 0.2 \text{ M} minden görbe esetén. [HCIO_4]_0 = 0.1 \text{ M}; T_{I_2}^0/mM = 0.41 (fekete); [HCIO_4]_0 = 0.2 \text{ M}; T_{I_2}^0/mM = 0.50 (kék), [HCIO_4]_0 = 0.6 \text{ M}; T_{I_2}^0/mM = 0.62 (zöld), [HCIO_4]_0 = 1.0 \text{ M}; T_{I_2}^0/mM = 0.74 (piros). (D) T_{I_2}^0 = 0.54 \text{ mM}; T_{SO_4^2}^2 = 0.2 \text{ M}; [HCIO_4]_0 = 0.4 \text{ M}; [H_3AsO_3]_0/mM = 10.0. [I^-]_0/mM = 0.05 (fekete); 0.15 (kék); 0.3 (zöld); 0.5 (ciánkék); 1.5 (piros); 3.0 (rózsaszín); 5.0 (barna).$ 

A következő részlépésben, építkezve a fenti mechanizmusra, a Dushman-reakció leírását kíséreljük meg elemi és kvázi-elemi folyamatok segítségével feltérképezni. Az első fontos tény, hogy az alkalmazott pH tartományban jelentős mértékben protonálódik a jodátion, hiszen K<sub>a</sub> értéke nulla ionerősség mellett 0,156.<sup>217,218</sup> Figyelembe véve, hogy az alkalmazott ionerősség esetén a közepes aktivitási együttható értéke hozzávetőlegesen  $\gamma_{\pm} \approx 0,7$  azt jelenti, hogy az adott ionerősségre korrigált savi disszociációs állandó értéke 0,32. Másrészt a Dushman-reakció esetén általánosan elfogadott, hogy a reakció indítólépésében a rövid élettartamú köztitermék  $I_2O_2$  keletkezik, <sup>136,187,219</sup> amelynek további reakciói adják a hipojódossavat és a jódossavat. A hipojódossav azután jodidionnal jódot ad, míg a jódossav jodidionnal reagálva hipojódossavon keresztül vezet jódképződéshez.<sup>6</sup> Az alábbi reakciósor a fenti munkák alapján tehát kézenfekvőnek tűnik a Dushman-reakcióban mérhető kinetikai görbék kvantitatív leírására.

$$\operatorname{HIO}_{3} \stackrel{k_{\mathbb{R}^{8}}, k_{-\mathbb{R}^{8}}}{\underbrace{\longrightarrow}} \operatorname{IO}_{3}^{-} + \operatorname{H}^{+}$$
(4.129)

$$I^{-} + HIO_{3} + H^{+} \stackrel{k_{R^{9},k_{-}R^{9}}}{=} I_{2}O_{2} + H_{2}O \qquad (4.130)$$

$$I^{-} + I_2O_2 + H^{+} \xrightarrow{\kappa_{R10}} I_2 + HIO_2$$

$$(4.131)$$

$$I_2O_2 + H_2O \xrightarrow{k_{R11}} HIO_2 + HOI$$
 (4.132)

$$HIO_2 + I^- + H^+ \xrightarrow{k_{R12}} 2HOI$$
 (4.133)

 $K_{R8}=k_{R8}/k_{-R8}=0,32$  értéket az illesztések során lerögzítettük úgy, hogy a protonálódási egyensúly pillanatszerűen beálljon, a pontos értékeket a 4.22. táblázatban tüntettük fel.  $K_{R9}$ -t méréseink segítségével nem tudjuk meghatározni, ezért egy olyan gyors előegyensúlynak tekintjük kicsiny egyensúlyi állandó értéket feltételezve ( $K_{R9}=0,1 M^{-2}$ ), ami pillanatszerűen beáll, egyúttal biztosítja azt, hogy az  $I_2O_2$  koncentrációja detektálható mennyiségben ne halmozódjon fel. Ezzel a megfontolással a  $k_{R10}$  és  $k_{R11}$ sebességi együtthatók meghatározhatók.  $k_{R12}$  paraméterről független információt méréseink nem szolgáltatnak, de Lengyel és munkatársai publikált eredményei alapján<sup>6</sup>  $k_{R12} = 10^9 M^{-2}s^{-1}$  szintén lerögzíthető az illesztések során. Az eredményt a 4.73. ábrán láthatjuk. Fontos megjegyezni, hogy (4.131) egyenlet tökéletesen helyettesíthető



4.73. ábra: A Dushman-reakció mért és illesztett kinetikai görbéi erősen savas közegben. Kiindulási feltételek: (A)  $[I^-]_0 = 57 \ \mu\text{M}$ ;  $[\text{HCIO}_4]_0 = 0,2 \ \text{M}$ .  $T_{IO_3^{--}}/\text{mM} = 0,5$  (fekete); 1,0 (kék); 2,0 (zöld). (B)  $T_{IO_3^{--}} = 0,66 \ \text{mM}$ ;  $[\text{HCIO}_4]_0 = 0,2 \ \text{M}$ .  $[I^-]_0/\mu\text{M} = 16$  (fekete); 30 (kék); 57 (zöld); 87,5 (ciánkék). (C)  $[I^-]_0 = 57 \ \mu\text{M}$ ;  $T_{IO_3^{--}} = 0,66 \ \text{mM}$ .  $[\text{HCIO}_4]_0/\text{mM} = 0,05$  (fekete); 0,1 (kék), 0,2 (zöld); 0,35 (ciánkék); 0,5 (piros).

az alábbi folyamattal

$$I^- + I_2O_2 + H^+ + H_2O \xrightarrow{k'_{R1Q}} 3HOI,$$
 (4.134)

egyértelmű döntés a görbeillesztések alapján azonban nem hozható, hogy a kulcsköztitermék valójában melyik utat preferálja. Választásunk a végső modellben azért

esett (4.131) egyenletre, mert Schmitz, <sup>187</sup> illetve Agreda és munkatársai<sup>219</sup> egymástól függetlenül ezen folyamat mellett érveltek. Már itt szeretnénk kiemelni, hogy (4.122)– (4.133) folyamatok, a fenti sebességi együttható értékekkel, mindkét rendszert, azaz a Roebuck- és a Dushman-reakcióban mért összes kinetikai görbét, képesek szinte tökéletes pontossággal visszaadni.

Végezetül, de nem utolsósorban ahhoz, hogy az eddig alkotott mechanizmus képes legyen kvantitatíven leírni az arzénessav–jodát reakció kísérleti görbéit is, két egyszerű, formális oxigéntranszferrel járó folyamatot kell feltételeznünk, amelyek közül (4.136) folyamat gyors lesz, sebességi együtthatójának értékére mindössze egy alsó határ adható meg méréseink alapján, ami k<sub>R14</sub>  $\geq 10^6$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>-nek bizonyult.

$$H_3AsO_3 + HIO_3 \xrightarrow{k_{R13}} H_3AsO_4 + HIO_2$$
 (4.135)

$$H_3AsO_3 + HIO_2 \xrightarrow{k_{R14}} H_3AsO_4 + HOI$$
 (4.136)

Az így teljes modell a mindhárom rendszerben mért összes kinetikai görbét 1,0% pontossággal képes visszaadni, ami a rendszer bonyolultságát tekintve tökéletesnek mondható. Jelen helyzetben eltekintünk a modell működőképességének bemutatásától az arzénessav–jodát rendszerben, hiszen a 4.69. ábrához képest nüansznyi különbségek vannak, így helyette az eredeti munkánkban publikált ábrákra\* hivatkozunk.<sup>220</sup> A javasolt sebességi együtthatókat a 4.22. táblázatban tüntettük fel. A modell kitűnő működőképessége mellett érdemes rámutatni arra is, hogy a fenti elemi és kvázi-elemi lépéseket tartalmazó mechanizmus hogyan hozható kapcsolatba a Roebuck- és a Dushmanreakció általánosan elfogadott sebességi egyenletével. Korábban láttuk, hogy az arzénessav fogyása a 4.22. táblázatban feltüntetett sebességi együtthatók esetén kizárólag (R6) folyamaton keresztül zajlik. Steady-state közelítést alkalmazva H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>I részecskére, majd felírva az arzénessav fogyását jellemző differenciál-egyenletet a következő összefüggést kapjuk:

$$-\frac{d[\mathrm{H}_{3}\mathrm{AsO}_{3}]}{dt} = -\frac{dT_{\mathrm{I}_{2}}}{dt} = \frac{\mathrm{K}_{\mathrm{R}6}\mathrm{k}_{\mathrm{R}7}[\mathrm{H}_{3}\mathrm{AsO}_{3}][\mathrm{I}_{2}]}{[\mathrm{H}^{+}]([\mathrm{I}^{-}] + \frac{\mathrm{k}_{\mathrm{R}7}}{\mathrm{k}_{-\mathrm{R}6}[\mathrm{H}^{+}]})} = \mathrm{k}_{\mathrm{obs}}\frac{[\mathrm{H}_{3}\mathrm{AsO}_{3}][\mathrm{I}_{2}]}{[\mathrm{H}^{+}]([\mathrm{I}^{-}] + \mathfrak{u})} \quad (4.137)$$

Ha a 4.22. táblázatban meghatározott sebességi együtthatókat behelyettesítjük, akkor  $k_r = K_{R6}k_{R7} = 0,083 \text{ M s}^{-1}$  értéket kapunk, ami kitűnő egyezést mutat a korábban meghatározott 0,094 M s<sup>-1</sup> értékkel.<sup>221</sup> Másrészt azt is láthatjuk, hogy az u paraméter korábban meghatározott értéke az  $u = \frac{k_{R7}}{k_{-R6}[\text{H}^+]}$  összefüggés alapján számítható, ami azt jelenti, hogy nincsen közvetlen kapcsolat a paraméter értéke és a jodidszennyezés mértéke között. Ebből az következik, hogy a pH-től függően az általunk használt kísérleti körülmények között u értéke 0,74×10<sup>-5</sup> M és 5,3×10<sup>-5</sup> M között változik. Érdemes egy kicsit jobban szemügyre venni a hipojódossavon keresztül zajló utat is. Ha feltételezzük, hogy az arzénessav fogyásának ez kizárólagos útja lenne és HOI-re alkalmazzuk a steady-state közelítést, és annak eredményét behelyettesítjük az

<sup>\*</sup>Lásd: 10.-12. ábra a <sup>220</sup> hivatkozásban.

4.22. táblázat: A Roebuck-, a Dushman- és az arzénessav–jodát reakció együttes leírására javasolt
kinetikai modell illesztett és fix sebességi együtthatói. <sup>a</sup> R4 vagy R5 egyike elégséges a kvantitatív
leíráshoz, R4 használata egy kicsit rosszabb (1,15%) illeszkedést eredményez, mint R5. <sup>b</sup> K <sub>R9</sub> = 0,1
önkényesen választva, így K <sub>R9</sub> k <sub>R10</sub> és K <sub>R9</sub> k <sub>R11</sub> határozható meg.

No.	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható értéke	Irodalom
R1	k <sub>R1</sub> [l <sub>2</sub> ][l <sup>-</sup> ]	5,6×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	ref. <sup>156,157</sup>
-R1	$k_{-R1}[I_3^-]$	$8,5 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	ref. <sup>156,157</sup>
R2	$k_{R2}[l_2]/[H^+]$	0,00198 M s <sup>-1</sup>	ref. <sup>6</sup>
-R2	k[HOI][I <sup>−</sup> ]	$3,67 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	ref. <sup>6</sup>
R2'	$k'_{R2}[l_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>	ref. <sup>6</sup>
-R2'	k′[HOI][H <sup>+</sup> ][I <sup>−</sup> ]	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	ref. <sup>6</sup>
R3	$k_{R3}[H_{2}OI^{+}]$	$2 \times 10^{9} \text{ s}^{-1}$	ref. <sup>216</sup>
-R3	$k_{-R3}[HOI][H^+]$	$10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	ref. <sup>216</sup>
R4	k <sub>R4</sub> [H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ][HOI]	_	nem szükséges <sup>a</sup>
R5	$k_{R5}[H_3AsO_3][H_2OI^+]$	(7,4±0,3)×10 <sup>8</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>	ref. <sup>220</sup>
R6	$k_{R6}[H_3AsO_3][I_2]$	10830±70 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	ref. <sup>220</sup>
-R6	$k_{-R6}[H_2AsO_3I][I^-][H^+]$	$10^{9} \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$	gyors
R7	$k_{R7}[H_2AsO_3I]$	$7390\pm50~{ m s}^{-1}$	ref. <sup>220</sup>
R8	k <sub>R8</sub> [HIO <sub>3</sub> ]	$10^8 \text{ s}^{-1}$	ref. <sup>217,218</sup>
-R8	$k_{-R8}[H^+][IO_3^-]$	3,125×10 <sup>8</sup> M <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup>	ref. <sup>217,218</sup>
R9	k <sub>R9</sub> [H <sup>+</sup> ][I <sup>-</sup> ][HIO <sub>3</sub> ]	$\geq 10^5 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$	fix <sup>b</sup>
-R9	$k_{-R9}[I_2O_2]$	$\geq 10^{6} \text{ s}^{-1}$	fix <sup>b</sup>
R10	k <sub>R10</sub> [I <sup>-</sup> ][I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	$(1,02\pm0,01)\times10^{9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref. <sup>220</sup>
R11	k <sub>R11</sub> [H <sup>+</sup> ][l <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	$(3,2\pm0,1)\times10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref. <sup>220</sup>
R12	k <sub>R12</sub> [I <sup>-</sup> ][[H <sup>+</sup> ]HIO <sub>2</sub> ]	$\geq 10^{9} \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$	ref. <sup>6</sup>
R13	k <sub>R13</sub> [H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ][HIO <sub>3</sub> ][H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	0,33±0,01 M <sup>−3</sup> s <sup>−1</sup>	ref. <sup>220</sup>
R14	$k_{R14}[H_3AsO_3][HIO_2]$	$\geq 10^{6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	fix

arzénessav fogyásra felírható differenciál-egyenletbe, akkor a következő összefüggéshez jutunk:

$$-\frac{d[H_{3}AsO_{3}]}{dt} = -\frac{dT_{I_{2}}}{dt} = \frac{dT_{I_{2}}}{[H^{+}]([I^{-}] + \frac{k_{R2} + k'_{R2}[H^{+}]}{k_{-R2} + k'_{-R2}[H^{+}]})} (4.138)$$

Összehasonlítva (4.138) és (4.137) egyenleteket rögtön szembetűnik a drámai hasonlóság. Ha azonban a 4.22. táblázatban megadott sebességi együttható értékeket behelyettesítjük, akkor  $k_r = 4 \times 10^{-4}$  M s<sup>-1</sup>-t kapunk, ami mintegy 200-szor kisebb, mint amekkora az a látszólagos sebességi együttható, amit a görbeillesztések során meghatároztunk. Ez megerősíti azt, hogy a hipojódossavon keresztül zajló út szerepe elhanyagolható. Ám, ha  $k_{R2}$  és  $k_{R2'}$  sebességi együttható értékeit illesztjük, a fenti sebességi egyenletből következően nem meglepő módon, de tökéletes egyezést mutatnának a mért és a számított adatok 0,9%-os átlagos eltéréssel! Az illesztések k<sub>R2</sub> = 0,0555 M s<sup>-1</sup> és  $k_{R2'}$  = 1,54 s<sup>-1</sup> mutattak, amiből a jód hidrolitikus disszociációjának egyensúlyi állandójára az 1,51×10<sup>-11</sup> M<sup>2</sup> értéket kapjuk. Ez ugyan körülbelül két nagyságrenddel nagyobb, mint az általánosan elfogadott (2–6)×10<sup>-13</sup> M<sup>2</sup>

érték, <sup>158,222,223</sup> de a teljesség kedvéért meg kell azt is jegyezni, hogy az irodalom két egymástól független példa is akad, ahol a jód hidrolitikus disszociációjának egyensúlyi állandójára  $1,1\times10^{-11}$  M<sup>2</sup> és  $7,4\times10^{-11}$  M<sup>2</sup> értéket jelentettek le.<sup>224,225</sup> Ez megerősíti azon irányú elképzeléseinket, hogy a jód hidrolízis kinetikájával kapcsolatos lezártnak hitt fejezetet újra kellene nyitni!

A 4.22. táblázat alapján egyértelmű, hogy a Dushman-reakció leírására a (R8)–(R12) és (R1)–(R3) folyamatok szükségesek. Steady-state közelítést alkalmazva a  $I_2O_2$  rövid élettartamú köztitermékre, a kapott eredményt behelyettesítve és figyelembe véve a  $k_{-R9} \gg k_{R10}[I^-]$  és  $k_{-R9} \gg k_{R11}[H^+]$  egyszerűsítési lehetőségeket a Dushman-reakció sebességi egyenletére az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\begin{aligned} r_{d} &= \left(\frac{k_{R9}k_{R10}[I^{-}]}{k_{-R9}} + \frac{k_{R9}k_{R11}[H^{+}]}{k_{-R9}}\right)[H^{+}][I^{-}][HIO_{3}] &= \\ &= \left(\frac{K_{R9}k_{R10}}{K_{R8} + [H^{+}]}[I^{-}] + \frac{K_{R9}k_{R11}[H^{+}]}{K_{R8} + [H^{+}]}\right)[H^{+}]^{2}[I^{-}]T_{IO_{3}^{-}} \end{aligned} \tag{4.139}$$

Felhasználva a 4.22. táblázatban szereplő sebességi együttható értékeket azt kapjuk, hogy a sebességi egyenlet két tagját a  $(0,77-2,18) \times 10^8 \text{ M}^{-4} \text{s}^{-1}$  és 2230–2420 M<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> együttható értékek jellemzik. Összehasonlítva ezeket a Schmitz-féle áttekintő cikkben<sup>136</sup> közölt értékekkel az egyezés meggyőzőnek mondható.

Végül, de nem utolsósorban, ahogy azt már az alfejezet bevezetőjében említettük, ez a rendszer kakukktojásnak tekinthető a tárgyalási szakasz második nagyobb részfejezetének a címét nézve, hiszen szó nincs kéntartalmú részecskéről, mégis azt gondoltuk, ennek az alfejezetnek a fontos előkészítő szerep miatt itt van. Miben is nyilvánul meg ez a beharangozott szerep? A klasszikus Landolt-reakciót nincs olyan kémikus, aki ne az órareakció egyik prototípusának tekintené, és ismeri azt a lényegi információt, hogy a szubsztrát–jód (szulfit–jód) reakció pillanatszerűen játszódik le. Két korábbi alfejezetben ismertettük a pentationát-jodát és pentationát-perjodát reakciókkal kapcsolatos eredményeinket, amelyekben megmutattuk, hogy mindkét rendszer esetén a "lecsupaszított" háromlépéses modell ugyazon három lépésből áll, mint a Landolt-reakció sémája, azzal a különbséggel, hogy a szubsztrát–jód reakció már nem pillanatszerű. Ennek az a következménye, hogy az első esetben a jód megjelenése a szubsztrát teljes elfogyásához köthető, míg a másik esetben a jód egy jól definiált indukciós periódus után még egy jó ideig párhuzamosan együtt van a redukálószerrel. Az arzénessav-jodát rendszer valahol a kettő között helyezkedik el, hiszen az általunk vizsgált tartományban a Dushman-reakció és a Roebuck-reakció sebessége összemérhető. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a pH alkalmas megválasztásával elérhető az\*, hogy a Roebuck-reakció sokkal gyorsabb legyen, mint a Dushman-reakció, azaz az arzénessav-jodát rendszer az eredeti Landolt-reakció tulajdonságait hordozza. Vagy ellenkező esetben, pH csökkenésével a trend éppen megfordítható, tehát az arzénessav-jodát reakció inkább a pentationát-jodát rendszer sajátságait mutatná.

<sup>\*</sup>Ezt a Roebuck- és a Dushman-reakciók korábban bemutatott, gyökeresen eltérő pH függése teszi lehetővé.

Ha tehát azt mondanánk, hogy órareakciónak csak azt a rendszert nevezzük, ahol a órajellegű viselkedésért felelős részecske megjelenéséért a szubsztrát-fogyás felelős, akkor a kísérleti körülményektől függően az a — kis túlzással — skizofrén helyzet állna elő, hogy a jodát–arzénessav reakció egyik esetben órareakció lenne, a másik esetben meg nem! A jodát–arzénessav reakció viselkedésének mélyebb megértése vezetett tehát el minket ahhoz, hogy az órareakciók osztályozását a fenti példák segítségével megkíséreljük.

## 4.2.7. Órareakciók osztályozása

Az arzénessav–jodát reakcióval kapcsolatos eredményeink rávilágítottak arra, hogy a pH változtatásával a reakció autokatalitikus lépéssorát irányító Roebuck- és Dushmanreakció sebességi viszonyai könnyen megváltoztathatók. Ennek eredménye az a legfontosabb felismerés, hogy az egyik esetben a jód megjelenéséhez szükséges feltétel az, hogy az arzénessav teljes mértékben elfogyjon, míg a másik esetben nem. A reakció dinamikai viselkedését irányító kémiai reakciók tehát nem változtak, mindössze a különböző folyamatok sebességi viszonyai alakultak át. A bevezetőben láttuk, hogy az irodalomban egy kisebb vita is kialakult azzal kapcsolatban, hogy melyik reakciót nevezhetjük órareakciónak, s melyiket nem. Előrebocsátjuk, hogy jelen javaslat nem kíván igazságot tenni ebben a vitában, hiszen alapvetően minden ilven típusú osztályozás kulcskérdése a definíció. Ez pedig mindaddig szabadon megtehető, amíg a definíció következményeként olyan tétel vagy törvényszerűség vezethető le, amelynek igazságtartalma nincs vagy legalábbis megkérdőjelezhető, vagy a legrosszabb esetben ellentmond az eddig ismert és igazolt természeti törvényeknek. Az általunk javasolt osztályozás célja, hogy kicsit más megvilágításba és talán egységes szemléletrendszerbe próbálja terelni az eddig ismert és a későbbiekben esetleg felfedezésre váró új órareakciókat. Alapvetően, ahogyan azt a bevezetőben említettük, az irodalom két aspektusból közelíti meg az órareakció definícióját. A, mondjuk azt, fenomenologikusabb megközelítés szerint, órareakcióknak azokat a rendszereket nevezzük, amelyekben valamely termék (vagy reaktáns) egy jól meghatározott indukciós periódus után hirtelen jelenik meg (vagy tűnik el) a reaktív rendszerben (rendszerből).<sup>143</sup> Egy másik, kissé szigorúbb definíció a fentieken túlmenően azt is megköveteli, hogy a hirtelen megjelenés vagy eltűnés egy sztöchiometriai kényszerkapcsolat eredményeként kell, hogy bekövetkezzék.<sup>120</sup> Vizsgáljuk meg egy kicsit mélyebben — már-már filozófiai mélységeket súrolóan — a definíciókat! Látható, hogy mindkettőben szerepel a "hirtelen" szó, ám túlzás lenne azt állítani, hogy matematikailag ez a megfogalmazás teljesen egzakt volna. Hogy pontosan mire is szeretnénk utalni, álljon itt példaként az eredeti Landolt-reakció, amit pufferelt közegben mérünk. Az ismert modell és a sebességi együtthatók alapján a különböző részecskékhez tartozó koncentráció-idő görbét, s az abból számolt, a teljes jódmennyiségre utaló abszorbancia-idő függvényt a 4.74. ábrán mutatjuk be. Amint látható, a teljes jód koncentráció 4650 másodperc körül lesz nullától különböző érték, ám a 468 nm-en mért abszorbancia körülbelül 7600 s után éri a 0,01-t, amikor is már elmondható, hogy láthatóvá válik a jód színe. Ekkor már



4.74. ábra: Számított koncentráció-idő (A) és abszorbancia-idő görbék (B) a klasszikus Landolt reakcióban pufferelt közegben a teljes jód (barna), a HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (fekete), jodátion (kék) és a jodidion (piros) esetén. Kiindulási feltételek: pH = 4,0; [S(IV)]<sub>0</sub> = 1,0 mM; [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1,0 mM.  $\varepsilon_{I_2} = \varepsilon_{I_3^-} = 750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 468 nm-en. A használt kinetikai modell a sebességi együtthatókkal együtt a 4.16. táblázatban látható.

mintegy 50 perccel vagyunk túl azon az időponton, amikor a szubsztrát elfogyott. Nehezen mondhatjuk azt, hogy a jód színe pillanatszerűen jelenik meg, egyszerűen azért, mert a Dushman-reakció pufferelt közegben, pH = 4,0 környékén lassú. Azaz ezen körülmények között a Landolt-reakció nem lenne órareakció, hiszen nem teljesíti azt a feltételt, hogy a termék hirtelen jelenik meg! Ennek ellenére nincs olyan kémikus a földkerekségen, aki bátran ki merné jelenteni, hogy a Landolt-reakció nem órareakció! Ezért az első javaslatunk, hogy a matematikailag kevéssé precíz hirtelen szó használatát próbáljuk meg elkerülni a definícióban. Óra jellegű viselkedésnek (vagy egyszerűen késleltetésnek) nevezzük azt a folyamatot, amikor egy termék adott kísérleti körülmények között jól definiált, reprodukálható időintervallum után jelenik meg a reagáló rendszerben. Ezt az időintervallumot nevezzük Landolt-időnek, a megjelenő részecske pedig legyen az óra jellegű viselkedésért felelős anyagfajta. Az így használt definíció egy kicsit szigorúbb annál, ami csak azt követeli meg, hogy az óra jellegű viselkedésért felelős részecske egy bizonyos idő után bekövetkező hirtelen megjelenését kívánja meg, hiszen megköveteljük a reprodukálhatóságot. Ez azért fontos, mert számos olyan autokatalitikus rendszer ismert, 226-229 ahol mindig jelenlévő és nem kontrollálható, nyomnyi mennyiségű autokatalizátor jelenléte megakadályozza a Landolt-idő reprodukálhatóságát. Ugyanakkor kevésbé szigorú, mint az a megközelítés, ami feltételként írja elő a sztöchiometriai kényszerfeltétel meglétét ahhoz, hogy egy reakciót órareakciónak lehessen nevezni.

Eddig pusztán megfigyelő központú szemlélet alakítottunk ki, a következő lépés már avatott kinetikus feladata. El kell dönteni azt, hogy milyen jelenség felelős az óra jellegű viselkedést okozó részecske megjelenésének késleltetéséért, ha egyszer a reprodukálható Landolt-idő rendelkezésünkre áll. Ennek alapján *szubsztrát-fogyás vezérelt órareakciónak* nevezzük azokat az óra jellegű viselkedést mutató reakciókat, amelyekben a szubsztrát elfogyása és az órajellegű viselkedésért felelős részecske megjelenése egyazon időben történik. Későbbiekben megmutatjuk, hogy az órareakció ezen osztályába számos jól ismert rendszer tartozik, köztük a klasszikus Landolt-reakció is.

Abban az esetben, ha az órajellegű viselkedésért egy autokatalitikus folyamat a felelős, akkor *autokatalízis-vezérelt órareakció*ról beszélünk. Természetes az is, hogy a lehetőség itt nincs korlátozva. Újabb alosztályok definiálhatók, ha az órajellegűviselkedéséért felelős folyamat ezektől eltérő lenne és egyúttal elegendő, valós rendszer állna rendelkezésre ezekben az esetekben is. Végezetül, mint látni fogjuk, számos olyan rendszer vált ismertté az elmúlt néhány évtizedben, amelyben a termékképződés ugyan késleltetett, de az egyedi mérések Landolt-ideje nem reprodukálható, ezeket *pszeudo-órareakcióknak* vagy *bolondóra reakcióknak* hívjuk.

## 4.2.7.1 Szubsztrát-fogyás vezérelt órareakciók

Általánosságban elmondható, hogy a kinetikai szempontból legegyszerűbb rendszer, ami óra jellegű sajátságot mutat, az a következő kétlépéses folyamat:

$$A \xrightarrow{k_1} C \tag{4.140}$$

$$B + C \xrightarrow{k_{2}, gyors} termékek.$$
 (4.141)

Amennyiben a  $[A]_0 > [B]_0$  egyenlőtlenség teljesül úgy C, az órajellegű viselkedésért felelős részecske csak akkor jelenhet meg, ha B teljesen elfogyott.\* Legyen t<sub>i</sub> az az időpillanat, amikor C részecske megjelenik. Figyelembe véve az anyagmegmaradási egyenletet ( $[A]_{t_i} = [A]_0 - [B]_0$ ) az alábbi egyszerű összefüggés vezethető le a Landolt-idő és a kiindulási reaktáns koncentrációk valamint a sebességi együttható kapcsola-tára:

$$t_{i} = \frac{\ln\left(\frac{[A]_{0}}{[A]_{0} - [B]_{0}}\right)}{k_{1}}$$
(4.142)

Ez az összefüggés azt mutatja, hogy a Landolt-idő természetesen reprodukálható, és nyilvánvalóan a B elfogyását követően egyidejűleg<sup>†</sup> megjelenik C is, azaz valóban szubsztrát-fogyás vezérelt órareakcióról beszélünk. Erre a rendszerre legegyszerűbb példa az általános és fizikai kémiai gyakorlatokon használt jodid–peroxodiszulfát rendszer<sup>230</sup> tioszulfátion jelenlétében. Jól látható, hogy ebben az esetben semmilyen pozitív vagy negatív visszacsatolásról nincsen szó, azaz ahhoz, hogy egy reakciót szubsztrátfogyás vezérelt órareakciónak nevezzünk nem szükséges, hogy autokatalitikus vagy inhibíciós lépést tartalmazzon.

A helyzet bonyolultabbá válik, ha az alábbi háromlépéses rendszert tekintjük, amelyben a folyamatok mind tömeghatás kinetikájú lépések:

$$P + Q \xrightarrow{k_{L1}} R, L1$$
 (4.143)

<sup>\*</sup>Az is nyilvánvaló, ha  $[A]_0 < [B]_0$  teljesül, akkor C sohasem jelenik meg számottevő mértékben, tehát nincsen órajellegű viselkedés.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Természetesen valós kísérletekben C már akkor megjelenik, amikor v<sub>1</sub> > v<sub>2</sub>, de praktikusan ez azt jelenti, hogy a limitáló ágens (B) már elfogyott.

$$R + Q \xrightarrow{k_{L2}} C, L2$$
 (4.144)

$$P + C \xrightarrow{k_{L3}} 2R, L3,$$
 (4.145)

ahol P, Q, R és C megfeleltethetők például rendre a  $HSO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $I^-$  és  $I_2$  részecskéknek. A sztöchiometriai együtthatóktól eltekintve a fenti reakció sor a Landolt-reakció sémája, s a továbbiakban azokat a rendszereket, ahol a kinetikai viselkedés az alábbi egyenletek szabályozzák, Landolt-típusú reakcióknak nevezzük. Első közelítésben tekintsük azt az esetet, amikor  $k_{L3}$  kellően nagy, azaz L3 lépés gyors.

A  $[Q]_0 > [P]_0$  egyenlőtlenség teljesülése ebben az esetben azt jelenti, hogy C csak akkor jelenhet meg, ha P szubsztrát már elfogyott a rendszerből. Azaz egészen a Landolt-időig a C részecskére alkalmazható a steady-state közelítés, így az alábbi differenciál-egyenlet érvényessége áll fenn:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t} = k_{L1}[\mathrm{P}][\mathrm{Q}] - k_{L2}[\mathrm{R}][\mathrm{Q}] + 2k_{L3}[\mathrm{P}][\mathrm{C}] = k_{L1}[\mathrm{P}][\mathrm{Q}] + k_{L2}[\mathrm{R}][\mathrm{Q}], \qquad (4.146)$$

ami egyértelműen arra utal, hogy minden Landolt-típusú rendszer *ab ovo* autokatalitikus, a reakció autokatalizátora pedig maga az *R* részecske. A 4.146. egyenletbe behelyettesítve a  $[P]=[P]_0-[R]$  és  $[Q]=[Q]_0-[R]$  anyagmegmaradási egyenleteket, majd integrálva, a következő összefüggéshez jutunk:

$$[R] = \frac{k_{L1}[P]_0[Q]_0(e^{(k_{L1}[P]_0 + (k_{L2} - k_{L1})[Q]_0)t} - 1)}{(k_{L2} - k_{L1})[Q]_0 + k_{L1}[P]_0e^{(k_{L1}[P]_0 + (k_{L2} - k_{L1})[Q]_0)t}}$$
(4.147)

Ebből egyszerű algebrai átalakítással, figyelembe véve azt, hogy  $t_i$  időpillanatban  $[R] = [P]_0$ , kapjuk az alábbi egyenletet a Landolt-időre:

$$t_{i} = \frac{1}{k_{L1}[P]_{0} + (k_{L2} - k_{L1})[Q]_{0}} \ln\left(\frac{k_{L2}[Q]_{0}}{k_{L1}([Q]_{0} - [P]_{0})}\right),$$
(4.148)

Egyszerű számítással belátható, hogy  $t_i > 0$  mindig teljesül, ráadásul  $t_i$  csak a kiindulási koncentrációktól és a  $k_{L1}$ , illetve  $k_{L2}$  sebességi együtthatóktól függ, tehát reprodukálható, jól definiált érték, ráadásul csak ettől az időpillanattól kezdve jelenhet meg C az oldatban, ami egyúttal P elfogyását is jelenti. Azaz ebben az esetben a Landolt-típusú reakció szubsztrát-fogyás vezérelt órareakcióként viselkedik. Tipikus koncentráció–idő görbéket szemléltet a 4.75. ábra az órareakciók ezen osztálya esetén. Az irodalomban több valós rendszert is találunk, természetesen a klasszikus Landoltreakción kívül, amelyek megfelelnek ennek a kritériumnak. A teljesség igénye nélkül ide tartozik a tiokarbamid–bromát,<sup>231</sup> a hidroxi-metánszulfinsav–bromát,<sup>232</sup> a hidroximetánszulfinsav–jodát,<sup>233</sup> az N-acetilcisztein–bromát,<sup>234</sup> a kaptopril–bromát,<sup>235</sup> a tioszulfát–jodát<sup>59</sup> és az amino-imino-metánszulfinsav–bromát reakció<sup>236</sup> is. Ezekben a rendszerekben az a közös, hogy mindegyik autokatalitikus a megfelelő halogenidionra nézve és a szubsztrát–halogén reakció pillanatszerűen játszódik le.



4.75. ábra: Számított koncentráció-idő görbék szubsztrát-fogyás vezérelt Landolt-típusú reakciókban. A szimuláció során használt paraméter értékek:  $k_{L1} = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $k_{L2} = 0.25 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  és  $k_{L3} = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ . [P]<sub>0</sub> =  $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; [Q]<sub>0</sub> =  $10^{-2} \text{ M}$ . A fekete, a kék, a zöld és a piros görbék rendre megfelelnek a P, Q, R és C koncentráció-idő függvényeknek. A kis ábra a Landolt-időhöz tartozó részt nagyítja ki.

## 4.2.7.2 Autokatalízis-vezérelt órareakciók

A Landolt típusú reakciók esetén, valós kémiai rendszerekből kiindulva, 237,238 előfordul, hogy a szubsztrát és az órajellegű viselkedésért felelős részecske közvetlen reakciója nem pillanatszerű, például azért, mert a reakció autokatalizátora inhibeálja ezt a folyamatot. Ennek eredményeként a két részecske viszonylag hosszú ideig létezhet egymás mellett az oldatban, és magától értetődik az is, hogy a szubsztrát elfogyása nem feltétele az órajellegű viselkedésért felelős részecske megjelenésének. Sajnos ebben az esetben (amennyiben  $k_{L3}$  kicsi) az (L1)–(L3) egyenletekkel jellemzett reakciósor esetén nincs analitikusan levezethető formája a koncentráció–idő görbéknek, ezért a Landoltidő definíciója egy pillanatra kérdésessé válik. Ha azonban visszatérünk a fenomenologikus megközelítéshez, akkor kísérletesen igenis meghatározható az az idő, amikor az órajellegű viselkedésért felelős részecske koncentrációja már akkora, hogy az adott detektálási módszerrel "látható" lesz. A különbség az, hogy ez a részecske szubsztrát feleslegében hosszú élettartamú köztitermék, tehát a reakció végére teljesen elfogy. Tipikus koncentráció-idő profilokat mutat autokatalízis-vezérelt órareakciók esetén a 4.76. ábra. A kérdés nyilvánvalóan adódik: vannak-e további hasonló tulajdonsággal bíró rendszerek a fent említett reakciókon kívül? Az irodalom áttekintése után négy olyan korábbi rendszert találtunk, ami kísértetiesen hasonlít a pentationát-jodát és pentationát-perjodát reakciókra. Ezek közül a legelsőt, a tiocianát-jodát reakciót, Simoyi és munkatársai már 1991-ben tanulmányozták, <sup>239</sup> de az, hogy ez a Landolt-típusú órareakció másként viselkedik, mint a klasszikus Landolt-reakció, elkerülte figyelmüket. Simoyi és munkacsoportja később további három teljesen hasonló viselkedésű rendszert talált, az amino-imino-metánszulfinsav-jodát, 240 a 2-amino-etánszulfonsav-jodát 241 és az N.N'-dimetilamino-imino-metánszulfinsav-jodát<sup>242</sup> reakciót. Ezek mindegyikére igaz, hogy a jód–szubsztrát reakció relatíve lassú, ráadásul jodidinhibeált is, így a jód



4.76. ábra: Számított koncentráció–idő görbék autokatalízis vezérelt Landolt-típusú reakciókban. A szimuláció során használt paraméter értékek:  $k_{L1} = 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $k_{L2} = 4,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  és  $k_{L3} = 0,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . [P]<sub>0</sub> =  $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; [Q]<sub>0</sub> =  $10^{-2} \text{ M}$ . A fekete, a kék, a zöld és a piros görbék rendre megfelelnek a P, Q, R és C koncentráció–idő függvényeknek.

színe még a szubsztrát elfogyása előtt megjelenik.

## 4.2.7.3 Bolondóra reakciók

Érdemes pár szóban megemlíteni azt is, hogy jó néhány olyan, többnyire autokatalitikus rendszer ismert, ahol az óra jellegű viselkedés megjelenik, ám az egyedi kísérletekhez tartozó reakcióidők nem reprodukálhatóak. Statisztikailag elegendő mennyiségű ismétlés esetén egy adott összetétel mellett csak az jósolható meg, hogy milyen valószínűséggel megy végbe teljesen az egyedi mintában a reakció egy adott időintervallum esetén. Ez első ilyen munkákat Nagypál és Epstein publikálták 30 évvel ezelőtt, a tioszulfát-klorit-25 és a jodid-klorit reakcióban.243 Az elmúlt esztendőben kutatócsoportunk munkájának köszönhetően tovább bővült a bolondóra reakciók családja az arzénessav-jodát rendszerrel.<sup>207</sup> Érdekességként feltétlenül érdemes megemlíteni, hogy ebben a rendszerben már egy korábbi, 1963-ban született publikáció, <sup>244</sup> — amiben a rendszer órajellegű tulajdonságát használták analitikai módszer kidolgozására -, vagy a szintén ebben a rendszerben 1999-ben megfigyelt CSTR-ben talált bistabilitási ágak keverési sebesség függése<sup>245</sup> is utalhatott volna a rendszer bolondóra jellegének felismerésére. Ám a kutatók figyelmét elkerülte ez a következtetés. A fent említett reakciók közös tulajdonsága, hogy a bolondóra viselkedés nem a nyomnyi mennyiségű, elkerülhetetlen autokatalizátor szennyeződések következménye. Ez azért fontos, mert korábban már említettük, hogy számos olyan rendszer vált az elmúlt évtizedekben ismertté, ahol a látszólagos reprodukálhatatlanság oka éppen ez a szennyeződés. 226-229,246,247

A fenti csoportosításnak van egy nagyon fontos következménye, nevezetesen, hogy a javasolt kategóriáknak nincsen éles határa. Az tehát, hogy egy reakció melyik kategóriába sorolható, bizony az is befolyásolja, hogy milyen kísérleti körülmények között vizsgáljuk a rendszert. Az arzénessav–jodát rendszert vizsgálva például megállapít-

ható, hogy erősen savas körülmények között autokatalízis-vezérelt órareakció, ám ha a pH-t kettő fölé növeljük, akkor a rendszer viselkedése bolondóra jellegűvé válik még pufferelt közegben is. A tioszulfát–klorit reakció pufferolatlan közegben egyértelműen a bolondóra reakciók közé sorolandó, ám pufferelt közegben, semleges és gyengén lúgos tartományban, a rendszer viselkedése reprodukálhatóvá válik, így szubsztrát-fogyás vezérelt órareakcióvá válik a gyors klór-dioxid-tioszulfát reakció miatt.<sup>12,248</sup> Hasonlóan a jodid-klorit reakcióval kapcsolatosan elmondható, hogy gyengén savas közegben bolondóra reakcióként viselkedik a rendszer, ám erősen savas közegben a kinetikai görbék reprodukciója már nem okoz gondot és klasszikus autokatalízis-vezérelt órareakcióként viselkedik. Ez az észrevétel erősen azt sugallja, hogy a Landolt-típusú reakciók esetén, ha a kísérleti körülmények engedik, akkor könnyen kategóriát válthatunk, azaz az elkövetkező évek jó néhány új bolondóra reakció felfedezésével örvendeztethet meg minket. Ekkor tényleg esély nyílhat arra, hogy eldönthessük az azt alapvető kérdést, hogy a bolondóra jellegű viselkedés valójában annak a koncentráció-fluktuációnak a következménye, ami az autokatalitikus folyamat indukciós periódusának kései szakaszán alakul ki, avagy a rendszer sorsa már eleve eldöntetett az összekeverés pillanatban, amikor is a rendszer még inhomogén és az inhomogenitás miatt kialakuló nyomnyi autokatalizátor koncentrációk közti különbségek döntik el a rendszer sorsát.

## 4.3. Összetett reakciók kinetikai modellalkotásának kísérleti és értékelési kelepcéi

Az előző fejezetekben valós kémiai példákon keresztül illusztráltuk, hogy az összetett reakciórendszerek kinetikai modellalkotása, akkor vezet megbízható eredményre, ha a kinetikai görbék együttes illesztésével teszünk javaslatot a kinetikai sémára. Ebben a fejezetben megmutatjuk azt, hogy noha az esetek döntő többségében ezzel a módszerrel elkerülhetőek azok a buktatók, amelyek hibás modellalkotáshoz vezetnek, ahhoz képest, ha kizárólag az ún. egyszerűsített görbeillesztéssel kapott eredményekből próbálunk következtetni a kinetikai modellre.

## 4.3.1. A jodid–perjodát reakció kinetikai vizsgálata

A jodid–perjodát reakció pontos kinetikájának ismeretét, mint ahogy azt láttuk, számos korábban már tárgyalt reakció sem nélkülözheti. A reakció kinetikájával kapcsolatos irodalmát áttekintve azonban meglepő dologra derült fény. Az első, ezen reakcióval kapcsolatos eredmények Abel és Fürth nevéhez fűződnek. Megállapították, hogy a

$$2I^{-} + IO_{4}^{-} + 2H^{+} = I_{2} + IO_{3}^{-} + H_{2}O$$
 (4.149)

sztöchiometriával jellemzett folyamat gyengén savas és semleges körülmények között pH független.<sup>249</sup> Később ezeket a vizsgálatokat kiterjesztették savasabb közegre is, ahol a sebességi egyenletben a pH-független tag mellett már egy [H<sup>+</sup>]<sup>2</sup>-től függő tagot is találtak.<sup>203</sup> Jóval később Indelli és munkatársai egy [H<sup>+</sup>]-től függő tag bevezetését

javasolták gyengén savas közegben.<sup>202</sup> A kísérleti módszerük lényege az volt, hogy a reakció során kis mennyiségű tioszulfátot adtak a rendszerhez, s mérték azt az időt, ami ahhoz volt szükséges, hogy a jód színe újra megjelenjen, s ebből számították ki a reakciósebességet és tettek javaslatot a sebességi egyenletre. Az eljárást egy mérés során többször is megismételték. Az alkalmazott módszer azonban felveti azt a kérdést, hogy valóban csak a jodid-perjodát reakció során képződött jódmennyiségét méri a tioszulfátion, vagy esetleg mind a jodátionnal,<sup>59</sup> mind pedig a perjodátionnal<sup>60</sup> ilyen körülmények között reagálva a mérési eredményeket a mellékreakciók hozzájárulása lényegesen befolyásolja. A módszer hiányosságait Marques és Hasty is észrevették, <sup>198</sup> és erősen bírálták Indelliék eredményét a módosított sebességi egyenlet vonatkozásában. Mindamellett megerősítették Abel és Fürth eredményeit, a reakciósebesség pH függetlenségét gyengén savas közegben. Válaszul Ferranti és Indelli módszert váltottak, és spektrofotometriásan a kezdeti sebességek módszerének alkalmazásával érveltek tovább igazuk mellett.<sup>199</sup> Miután a jodid-perjodát reakció kinetikájának pontos ismeretére szükségünk volt korábbi rendszerek kvantitatív leírásához, ráadásul az ellentmondó irodalmi előzmények mögött húzódó megoldás egy kinetikus szemszögéből is megfelelő kihívást jelent, a rendszer újratanulmányozása célszerűnek látszott.

Mint ahogy azt korábban több rendszer esetén is láttuk a kinetikai viselkedés megismeréséhez vezető út első lépéseként sztöchiometriai vizsgálatokkal kezdtünk. Az eredményeket jodid feleslegben a 4.23. táblázatban mutatjuk be. Ezek a mért adatok egyértelműen azt mutatják, hogy — különösen kisebb pH-kon, jodidion feleslegben a (4.149) egyenlet nem elégséges a reakció sztöchiometriájának megadásakor, hiszen SR értéke szignifikánsan eltér a kettőtől. Ezt azt jelenti, hogy az adott kísérleti körülményhez tartozó aktuális sztöchiometria megállapításakor figyelembe kell venni az alábbi egyenletet is

$$7I^{-} + IO_{4}^{-} + 8H^{+} \rightarrow 4I_{2} + 4H_{2}O.$$
 (4.150)

Perjodátion feleslegben a várakozásoknak megfelelően jód és jodátion keletkezhet végtermékként, az anyagmérleg egyenletet és az oxidációs szám változásokat figyelembe véve a sztöchiometriai arány (SR) perjodát feleslegben az alábbi összefüggéssel számítható:

$$SR = \frac{[I^{-}]_{0}}{3[I^{-}]_{0} - 5[I_{2}]_{\infty}}$$
(4.151)

A kapott eredményeket a 4.24. táblázat mutatja. Miután mindegyik esetben a sztöchiometriai arány szignifikánsan kisebb kettőnél, ez azt jelenti, hogy perjodátion feleslegében sem kizárólagos érvényű a (4.149) egyenlettel jellemezhető sztöchiometria, hanem a pontos sztöchiometria megadásakor számolni kell az alábbi határsztöchiometriával is:

$$I^{-} + 3IO_{4}^{-} = 4IO_{3}^{-}$$
(4.152)

Hallgatólagosan megjegyezzük, hogy Abel és Fürth korai méréseik alapján javaslatot tettek ennek a határsztöchiometriának a létezésére,<sup>249</sup> ám a későbbi munkák során ez az eredmény teljességgel feledésbe merült. A fenti eredményeinkből egyértelműen

[I <sup>−</sup> ]₀/mM	$[IO_4^-]_0/mM$	pН	$[I_3^-]_{\infty}/mM$	$[I^-]_{\infty}/mM$	SR
3,0	0,4	5,55	0,2262	0,1706	1,96
1,0	0,14	5,55	0,0427	0,0946	2,00
1,4	0,4	5,55	0,1046	0,2911	1,89
1,0	0,3	5,03	0,0607	0,2329	1,83
1,4	0,4	5,03	0,1038	0,2900	1,90
2,0	0,4	5,03	0,1615	0,2353	2,02
1,0	0,1	4,55	0,0346	0,0687	2,09
1,0	0,2	4,55	0,0556	0,1497	1,93
1,4	0,4	4,55	0,0977	0,3054	2,05
1,0	0,01667	4,48	0,006829	0,9551	2,28
1,0	0,01667	4,30	0,007033	0,9542	2,32
1,0	0,01667	4,18	0,007017	0,9508	2,53
1,0	0,01667	4,08	0,007561	0,9460	2,78
1,0	0,01667	4,00	0,007780	0,9486	2,62
1,0	0,01667	3,93	0,007864	0,9449	2,83
1,0	0,01667	3,88	0,007787	0,9399	3,13
1,0	0,01667	3,78	0,008515	0,9419	2,97
1,0	0,01667	3,70	0,009025	0,9327	3,49
1,0	0,01667	3,63	0,009289	0,9343	3,38
1,0	0,01667	3,57	0,009964	0,9282	3,71
1,0	0,01667	3,52	0,01055	0,9248	3,87
1,0	0,01667	3,48	0,01097	0,9201	4,13
1,0	0,01667	3,13	0,01756	0,8871	5,72

4.23. táblázat: A sztöchiometriai arány meghatározása a jodid–perjodát reakcióban jodidion feleslegében. SR =  $\frac{[I^-]_0 - [I_3^-_\infty] - [I^-]_\infty}{[IO_4^-]_0}$ 

következik, hogy a jodid-perjodát reakció aktuális összetétel mellett meghatározható sztöchiometriáját az említett egyenletek lineáris kombinációja állítja elő. A következő lépésben, a kezdeti sebességek módszerével, meghatároztuk a reaktánsok részrendűségét különböző pH-kon. A 4.77. ábra minden kétséget kizáróan azt mutatja, hogy mind a jodidion, mind pedig a perjodátion részrendűsége tökéletesen egy, függetlenül a pH-tól. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy egyedi görbeillesztés segítségével, figyelembe véve a (4.149) sztöchiometriát, – az összes görbe esetén meghatározzuk a másodrendű sebességi együttható értékét minden egyes pH-n. pH = 5,55; 5,03 és 4,55 esetén rendre a  $12,17\pm0,91$ ,  $12,13\pm0,71$  és  $12,05\pm0,62$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értékeket kaptuk, ami egyértelműen azt mutatja, teljes összhangban Abel és Fürth, 249 valamint Marques és Hasty<sup>198</sup> korábbi eredményeivel, hogy a reakció sebességi együttható értéke független a pH-től. Ellenőrizni kellett azt is, hogy az alkalmazott pufferkoncentráció milyen hatással van a sebességi együttható értékére, ám azt találtuk, hogy a  $[CH_3COO^-]_0 = 0,04-0,4$  M tartományban (állandó ionerősséget és pH-t tartva) a sebességi együttható értéke független a pufferkoncentrációtól. Ezt azért volt fontos megmutatni, mert Ferranti és Indelli<sup>199</sup> a pufferhatással próbálta magyarázni eltérő eredményeiket. Természetesen megismételtük Ferranti és Indelli kísérle-

[]_]	[10-]	$[I_2]_{\infty}$ (mM)		SR			
[I ]o	$[IO_4]_0$	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pH <sub>3</sub>	$pH_1$	$pH_2$	pH <sub>3</sub>
0,1	0,4	0,0448	0,0439	0,0396	1,32	1,24	0,98
0,2	0,4	0,0928	0,0895	0,0848	1,47	1,31	1,14
0,3	0,4	0,1399	0,1313	0,1343	1,50	1,43	1,31
0,4	0,4	0,1892	0,1864	0,1799	1,58	1,49	1,33
0,5	0,4	0,2388	0,2341	0,2269	1,63	1,52	1,37
0,7	0,4	0,3452	0,3411	0,3407	1,87	1,77	1,76
1,0	1,0	0,4811	0,4803	0,4681	1,68	1,67	1,52
1,0	1,4	0,4819	0,4792	0,4649	1,69	1,66	1,48
1,0	2,0	0,4792	0,4772	0,4640	1,66	1,63	1,47

4.24. táblázat: A sztöchiometriai arány meghatározása a jodid–perjodát reakcióban perjodátion feleslegében.



4.77. ábra: A reaktánsok részrendűségének meghatározása a jodid-perjodát reakcióban különböző pHkon. Kiindulási feltételek:  $[IO_4^-]_0 = 0,4$  mM és  $[I^-]_0 = 1,0$  mM; pH=5,55 és J=0 esetén (•) és (•); pH = 5,03 és J=0,1 esetén (•) és (□); valamint pH = 4,55 és J = 0,2 esetén (◊) és (♦). J jelenti az adott görbék esetén az y-tengely menti eltolást a jobb láthatóság kedvéért.

teit, akik a reakció kezdeti sebességét különböző kiindulási hidrogénion koncentráció mellett határozták meg puffermentes közegben, spektrofotometriásan. Eredményeinket a 4.78. ábrán illusztráljuk, ami egyértelműen azt mutatja, hogy a reakció kezdeti sebessége lineárisan függ a hidrogénion koncentrációtól. Ebből lineáris regresszióval azt kapjuk, hogy a reakció sebességi egyenletében lévő a pH-független taghoz tartozó sebességi együttható értéke 4,82 $\pm$ 0,13 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, míg a pH-függő tag esetén 6680 $\pm$ 420 M<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> értékeket kaptunk. Ezek közül a pH-függő taghoz tartozó érték egy kicsit nagyobb, két-háromszoros, mint amit korábban Ferrantiék közöltek, ám a pH-független taghoz tartozó érték tökéletes egyezést mutat. Ezek az eredményeink azt mutatják, hogy a kísérleti eredmények mindegyik kutatócsoport esetén megismételhetőek, ám a belőlük levont eredmények közül az egyik biztosan nem lehet jó, a következtetések levonásánál nem várt hiba csúszott az értelmezésbe. Hogy megértsük az



4.78. ábra: A kezdeti sebességek módszeréből spektrofotometriásan meghatározott másodrendű sebességi együttható függése a hidrogénion koncentrációtól. Kiindulási feltételek:  $[I^-]_0 = 1,0$  mM;  $[IO_4^-]_0 = 0,01667$  mM; I=0.5 M nátrium-perkloráttal állítva.

okot, mérési eredményeink alapján együttes görbeillesztés segítségével meghatároztuk azt a kinetikai modellt, amely az összes mért kinetikai görbe leírására alkalmas. A kinetikai sémát a 4.25. táblázatban tüntettük fel. A fenti adatokból látszik, hogy összesen

4.25. táblázat: A jodid–perjodát reakció kinetikai sémája a meghatározott sebességi együtthatókkal együtt. Amennyiben az érték mellett szórás nem szerepel, úgy az adott paraméter értékét az illesztés során lefixáltuk. Megjegyzendő, hogy a  $k_2/k_3$  és  $k_4/k_5$  arányokat lehet csak meghatározni a mérésekből.

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Paraméter	Referencia
(R1)	$I^- + IO_4^- \rightarrow I_2O_4^{2-}$	k <sub>1</sub> [I <sup>-</sup> ][IO <sub>4</sub> ]	12,3±0,3 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	ref. <sup>200</sup>
(R2)	$I_2O_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2HIO_2$	$k_2[l_2O_4^{2-}][H^+]$	$k_{1}/k_{2} = 0.83 \pm 0.00$	rof 200
(R3)	$I_2O_4^{2-} + I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + IO_3^- + H_2O$	k <sub>3</sub> [l <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2–</sup> ][l <sup>–</sup> ]	K2/K3=0,05±0,09	Ter.
(R4)	$HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow 2HOI$	$k_4[HIO_2][I^-][H^+]$	10 <sup>9</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	ref. <sup>6</sup>
(R5)	$\mathrm{HIO}_{2}+\mathrm{IO}_{4}^{-}\rightarrow\mathrm{2IO}_{3}^{-}+\mathrm{H}^{+}$	$k_5[HIO_2][IO_4^-]$	$(1,23\pm0,34)\times10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref. 200
		$k_6[l_2]$	0,0552 s <sup>-1</sup>	
(Dc)		k_6[HOI][I <sup>−</sup> ][H <sup>+</sup> ]	1,023×10 <sup>11</sup> M <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	rof 6
(R0)	$I_2 + H_2 O$ $\longrightarrow$ HOI + I + H	k <sub>6</sub> [l <sub>2</sub> ]/[H <sup>+</sup> ]	$1,98 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$	rei.
		k′_ <sub>6</sub> [HOI][I⁻]	3,67×10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
(D7)		$k_7[l_2][l^-]$	$5 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	rof 156.157
$(\mathbf{R}^{\prime})$	$I_2 + I  = I_3$	$k_{-7}[\bar{l}_3]$	$8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	rel.
(R8)	$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$	$k_8[IO_3^-][I^-]^2[H^+]^2$	$(2,35\pm0,71)\times10^9 \text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$	ref. 200

4 illesztett kinetikai paraméterre volt szükség a kinetikai görbék leírásához. Ezek közül k<sub>1</sub> és k<sub>8</sub> értéke szinte tökéletes összhangban van korábbi munkák eredményeivel. A teljesség kedvéért meg kell jegyezni, hogy Abel és Fürth<sup>249</sup> eredeti publikációjukban 707 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket adott meg a sebességmeghatározó lépés sebességi együtthatójára 0,4 M ionerősség mellett. Sokkal valószínűbb az, hogy a közölt eredmény dimenziója valójában M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, ami átszámítva 11,8 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket ad. Ez az egyezés szinte tökéletes a 0,5 M ionerősség mellett általunk meghatározott 12,3 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket, amit

I = 0 M ionerősségre extrapolált értékként adtak meg eredeti munkájukban, a 0,5 M ionerősségre korrigáljuk, akkor 12,6 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> kapunk, ami szintén kiváló egyezést mutat a fenti táblázatban megadott k<sub>1</sub> értékkel. Harmadrészt, k<sub>8</sub> =  $2,35 \times 10^{9}$  M<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> érték szintén tökéletes összhangban van a Dushman-reakció mért sebességi együtthatóját illetően, amennyiben acetátpufferben dolgozunk.<sup>136</sup> A maradék két paraméter páros esetén csak a hányadosuk értékeit tudjuk meghatározni, ami azt jelenti, hogy ezek a sebességi együttható arányok szabályozzák az elágazó sztöchiometriának megfelelő termékképződést. (R1) és (R3) reakció sorozata a (4.149) egyenlettel jellemzett-, (R1)–(R2), (R4) és (R6) reakciók sorozat a (4.150) egyenlettel meghatározott-, az (R1), (R2) és (R5) reakciók pedig a (4.152) egyenlettel megadott határsztöchiometria felé vezető utakat jelenti. A fenti modellel kapott átlagos eltérés 0,0039 abszorbancia egységnek adódott abszolút illesztés esetén. A 4.79. ábrák tipikus mért és illesztett abszorbancia-idő görbéket mutatnak, amelyek egyértelműen alátámasztják a kinetikai modell kiváló teljesítőképességét. A vázolt eredmények alapján egyszerű megvilágítani, mi is a kézenfekvő magyarázata a különböző módszerekkel kapott eredmények látszólagos ellentmondásának. Már utaltunk rá, hogy a folyamat indító, sebességmeghatározó lépése pH-független, ami azt jelenti, hogy az egyedi görbeillesztések során kapott másodrendű sebességi együtthatóknak tényleg pH-függetlennek kell lenniük. Mint ahogy azonban azt (R2) és (R3) folyamatok sebességi egyenletei jelzik, az elágazó sztöchiometriák felé vezető utak pH-függőek, azaz kisebb pH-kon a (4.150) egyenlettel jellemzett sztöchiometria kezd dominálni, ami azt jelenti, hogy a reakció elején a fejlődött teljes jód mennyisége a pH csökkenésével nő. Ha tehát a reakció kezdeti sebességét az abszorbancia–idő görbék kezdeti szakaszából számítjuk, akkor a dA/dt értéke a t = 0 s időpillanatban pH csökkenésével növekedni fog, ami félreértelmezhető úgy, hogy a reakció sebességi egyenletének létezik egy [H<sup>+</sup>]-függő tagja. Ezt a csapdát csak úgy lehet elkerülni, ha a teljes abszorbancia-idő görbét használjuk a sebességi együttható meghatározására, mert ezen értékelési eljárás használatakor kapott sebességi együtthatóknak pH-függetlennek kell lennie. Hogy ezt megerősítsük a 4.79. ábra D részén ábrázolt görbék esetén, egyedileg meghatároztuk a másodrendű sebességi együtthatókat egyedi görbeillesztéssel, végeredményként  $13,5\pm1,2$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket kaptunk, ami tökéletesen alátámasztja korábbi érvelésünket. A fenti munkánknak legfontosabb mondanivalója a jodid-perjodát reakció sztöchiometriai és kinetikai eredményein túlmenően inkább az, hogy az egyszerűsített eljárások segítségével kapott eredményeket kellő körültekintéssel kell kezelni, mert egy rosszul megválasztott módszer következtében könnyen félreértelmezhetőek a kísérleti adatok. Megmutattuk továbbá azt is, hogy az együttes görbeillesztési eljáráson alapuló módszer segítségével könnyen elkerülhetőek ezek a csapdák.

## 4.3.2. A tetrationát–perjodát reakció kinetikai vizsgálata

A 4.2.3. alfejezetben már láttuk, hogy a tioszulfát–perjodát reakciónak kései szakaszában bekövetkező változás, a jodid–perjodát és a tetrationát–jód reakciók szinergikus hatásának az eredménye vezet a szulfát- és jodátionok, mint végtermékek keletkezé-



4.79. ábra: A jodid-perjodát reakció mért és illesztett abszorbancia-idő görbéi különböző hullámhosszakon. Kiindulási feltételek: (A) pH = 5,55 és  $[IO_4^-]_0 = 0,4$  mM, acetát puffer jelenlétében.  $[I^-]_0 (mM) = 0,1(\bullet); 0,2(\Box); 0,3(\blacktriangle); 0,4(\diamondsuit); 0,5(+); 0,7(\circ); 1,0(\blacksquare); 1,4(\bigtriangleup); 2,0(\diamondsuit); 3,0(\nabla).$  (B) pH = 5,55 és  $[I^-]_0 = 1,0$  mM acetát puffer jelenlétében.  $[IO_4^-]_0 (mM) = 0,1(\bullet); 0,14\Box); 0,2(\bigstar); 0,3(\diamondsuit); 0,4(+); 0,5(\circ); 0,7(\blacksquare); 1,0(\bigtriangleup); 1,4(\diamondsuit); 2,0(\nabla).$  (C) pH = 5,03 és  $[IO_4^-]_0 = 0,4$  mM acetát pufferben.  $[I^-]_0 (mM) = 0,1(\bullet); 0,2(\Box); 0,3(\bigstar); 0,4(\diamondsuit); 0,5(+); 0,7(\circ); 1,0(\blacksquare); 1,4(\bigtriangleup); 2,0(\diamondsuit); 3,0(\nabla).$  (D)  $[I^-]_0 = 1,0$  mM és  $[IO_4^-]_0 = 0,016667$  mM acetát puffer alkalmazása nélkül. pH = 4,48(•); 4,18(\Box); 4,08(\blacksquare); 3,78(+); 3,70(\diamondsuit); 3,57(X); 3,52(\blacktriangledown); 3,13(\diamondsuit). (E)  $[I^-]_0 = 0,7$  mM és  $[IO_4^-]_0 = 0,4$  mM acetát pufferben.  $[IO_4^-]_0 (mM) = 0,1(\bullet); 0,14\Box); 0,2(\bigstar); 0,3(\diamondsuit); 0,4(+); 0,5(\circ); 0,7(\blacksquare); 1,0(\bigtriangleup); 1,4(\diamondsuit); 2,0(\nabla).$  Moláris abszorbanciák (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>):  $\epsilon_{290}(IO_4^-) = 224,6; \epsilon_{320}(IO_4^-) = 37,7; \epsilon_{350}(IO_4^-) = 2,97; \epsilon_{290}(IO_3^-) = 1,76; \epsilon_{290}(I_2^-) = 302,1; \epsilon_{320}(I_2^-) = 74,47; \epsilon_{350}(I_2^-) = 36,9; \epsilon_{468}(I_2^-) = 754,2; \epsilon_{490}(I_2^-) = 605; \epsilon_{290}(I_3^-) = 38431; \epsilon_{320}(I_3^-) = 14157; \epsilon_{350}(I_3^-) = 26035; \epsilon_{468}(I_3^-) = 747,1; \epsilon_{490}(I_3^-) = 323.$ 

séhez.<sup>60</sup> Arra, hogy a reakcióra nyomnyi mennyiségű jód katalitikus hatással van, már Rábai és munkatársai is rájöttek,<sup>133</sup> ám plauzibilis magyarázat akkor még nem született ennek a jelenségnek a kvantitatív értelmezésére. A következőkben tehát a fenti rendszer kinetikai viselkedésének feltérképezése során elért eredményeinket mutatjuk

be.

Kezdeti vizsgálataink egyértelműen alátámasztották Rábai és munkatársai eredményeit, miszerint a reakció sztöchiometriája az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$S_4O_6^{2-} + 7IO_4^{-} + 3H_2O = 4SO_4^{2-} + 7IO_3^{-} + 6H^+$$
 (4.153)

A kinetikai méréseket a 250–500 nm-es hullámhossztartományban az alábbi kiindulási rekatáns koncentrációk mellett végeztük el:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,25-2,0 \text{ mM}; [IO_4^{-}]_0 = 0,25-2,0 \text{ mM};$ 2,1 mM; pH = 4,55–5,55;  $[I_2] = 0-39,2 \mu M$  és  $[I^-]_0 = 0-50 \mu M$ . Fontos megjegyezni, hogy ha másképpen nem jelezzük, akkor a kísérleteink során ugyanazt a megvilágítási protokollt használtuk, nevezetesen az analizáló fényforrás 200 s-ként 1 s-ig világította meg a mintát. Erre azért volt szükség, mert mint látni fogjuk, a kinetikai görbék lefutását igen erőteljesen befolyásolja a megvilágítási periódus időtartama, azaz fotokémiai hatásokkal is számolni kell. A kén- és halogéntartalmú részecskék esetén a jelenség, ha nem is általános, de viszonylag gyakorinak nevezhető, hiszen többek között a szulfition autooxidációs reakciója halogenidionok jelenlétében, <sup>142</sup> a tetrationátion oszcillációs fotokémia bomlása, 141 a klór-dioxid fotokémiai diszproporciója, 250 a klórossav elsőrendű fotokémiailag inicializált bomlása<sup>175</sup> mind-mind a nagy intenzitású, analizáláshoz használt polikromatikus fényforrás alkalmazásának következménye. Ez azt jelenti, — mint ahogy azt Lente és Espenson megmutatta<sup>140</sup> — hogy a diódasoros spektrofotométerek alkalmazásakor vigyázni kell, nehogy fotokémiai hatások megzavarják a tanulmányozni kívánt termikus reakciót, mivel a műszer alkalmas arra, hogy egyidejűleg fotokémiai reaktorként és a fotokémiai reakció előrehaladását mérő detektorként használják. Az, hogy ez nem evidens, elegendő Oliveira és Faria munkájára utalni, 143 akik munkájukban a jód-klorátion reakciót az első kloráttartalmú órareakcióként aposztrofálták, ám kiderült, hogy termikus reakció egyáltalán nincs, valójában a detektáló nagy intenzitású fényforrás által generált fotokémiailag indukált reakciót mérik.144

A tetrationát–perjodát rendszerben mért kinetikai görbék sajátságait az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- Az abszorbancia-idő görbék jellegzetes szigmoid-alakúak, meglehetősen hosszú indukciós periódussal, ami akár három nap is lehet! Az indukciós periódus hossza — a vártaknak megfelelően — fordítottan arányos a kiindulási tetrationátion- és perjodátion koncentrációkkal, ahogy azt 4.80. ábrán láthatjuk. Sem a pH-nak, sem pedig a termékeknek nincs hatása a kinetikai görbék lefutására.
- Az indukciós periódus hosszát nemcsak a nyomnyi mennyiségű jód rövidíti le számottevően, hanem a jodidion is, amint az a 4.81. ábrán megfigyelhető.
- A szokatlanul hosszú indukciós periódus megléte felvetette annak a lehetőségét is, hogy ebben az esetben is számolni kell fotokémiai reakció jelenlétével. Ahogy azt a 4.82. ábra is mutatja az indukciós periódus hossza jelentősen lerövidül a megvilágítás időtartamának növelésével, ami egyértelműen alátámasztja azt az



4.80. ábra: A tetrationát–perjodát reakció mért és illesztett abszorbancia–idő görbéi különböző kiindulási perjodát (A) és tetrationát (B) koncentrációk mellett. Kiindulási feltételek: pH = 4,95;  $[I_2]_0 = 0,0 \text{ mM}; [I^-]_0 = 0,0 \text{ mM}. \varepsilon_{S_4O_6^{-}} = 158,9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}; \varepsilon_{IO_4^{-}} = 305,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1};$  $\varepsilon_{IO_3^{-}} = 5,4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}.$  (A)  $[S_4O_6^{2^-}]_0 = 2,0 \text{ mM}$  valamint  $[IO_4^{-}]_0/\text{mM} = 2,0$  (ciánkék); 1,0 (rózsaszín); 0,5 (barna); 0,25 (sárga). (B)  $[IO_4^{-}]_0 = 2,0 \text{ mM}$  valamint  $[S_4O_6^{2^-}]_0/\text{mM} = 2,0$  (fekete); 1,0 (kék); 0,5 (zöld); 0,25 (piros).



4.81. ábra: A tetrationát–perjodát reakció mért és illesztett abszorbancia–idő görbéi különböző nyomnyi mennyiségű jód (A) és jodidion (B) jelenlétében. Kiindulási feltételek: (A)  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,6$  mM;  $[IO_4^-]_0 = 2,1$  mM; pH = 4,95 valamint  $[I_2]_0/\mu$ M = 0,0 (fekete); 0,98 (kék); 1,96 (zöld); 3,92 (ciánkék); 9,8 (piros); 19,6 (barna); 39,2 (sárga). (B)  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,6$  mM;  $[IO_4^-]_0 = 2,1$  mM; pH = 4,95 valamint  $[I^-]_0/\mu$ M = 0,0 (fekete); 1,0 (kék); 2,0 (zöld); 5,0 (ciánkék); 10,0 (piros); 20,0 (barna); 50,0 (sárga).

elképzelést, hogy a reakció indításában kulcsszerepe van a fotokémiai reakcióban képződő reaktív részecskének.

A kísérleti adatok együttes leírására a 4.26. táblázatban feltüntetett kinetikai modellt javasoltuk, az átlagos eltérés a mért és számított görbék között 2,0%-nak bizonyult. A kinetikai modell működőképességét a 4.80–4.82. ábrákon illusztráljuk.

A javasolt kinetikai séma részletes elemzése során a következő lényeges elemeket kell kiemelnünk:

 A reakció javasolt indító lépése a tetrationátion fotokémiailag inicializált homolitikus disszociációja tioszulfátgyököket eredményezve. A tetrationátion ilyen irányú tulajdonságai jól ismertek, a következő alfejezetben tárgyalni fogjuk azt, hogy "szerencsés" körülmények között, akár oszcillálva bomlik a tetrationát-



4.82. ábra: A megvilágítási időtartam hatása a tetrationát–perjodát reakcióban. Kiindulási feltételek:  $[S_4O_6^{2^-}]_0 = 1,6 \text{ mM}; [IO_4^-]_0 = 2,1 \text{ mM}; \text{ pH} = 4,95; [I_2]_0 = [I^-]_0 = 10 \text{ mM}.$  Megvilágítási szakasz hossza: 1 s/3600 s (fekete); 1 s/200 s (kék); 1 s/10 s (zöld); 5 s/15 s (ciánkék); folyamatos megvilágítás (piros).

4.26. táblázat: A tetrationát–perjodát reakció kinetikai sémája a meghatározott sebességi együtthatókkal együtt. Amennyiben az érték mellett szórás nem szerepel, úgy az adott paraméter értékét az illesztés során lerögzítettük.

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Paraméter		
(D1)	$S \cap^{2-} \longrightarrow 2S \cap^{-}$	$v_1 = \Phi \times I_a[S_4O_6^{2-}]$	$\Phi \times I_{a} = (8,83 \pm 0,30) \times 10^{-15} \text{ s}^{-1,a}$		
$(\mathbf{N}\mathbf{I})$	$S_4O_6 \longrightarrow 2.S_2O_3$	$v_{-1} = k_{-1} [\cdot S_2 O_3^-]^2$	$k_{-1} = 3.5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$		
(R2)	$\cdot$ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> +IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +2H <sup>+</sup> +·I	$v_2 = k_2[\cdot S_2O_3^-][IO_4^-]$	$k_2 = 10^6 M^{-1} s^{-1, a, b}$		
(R3)	$\cdot S_2 O_3^- + \cdot I \rightarrow S_2 O_3 I^-$	$v_3 = k_3[\cdot S_2O_3^-][\cdot I]$	$k_3 = 10^{10} M^{-1} s^{-1, b}$		
(R4)	$S_4O_6^{2-}+\cdot I \rightarrow S_2O_3I^-+\cdot S_2O_3^-$	$v_4 = k_4[S_4O_6^{2-}][\cdot I]$	$k_4 = (1,74\pm0,15) \times 10^6 M^{-1} s^{-1,b}$		
1 (R5)	$2S_2O_3I^-\toS_4O_6^{2-}+I_2$	$v_5 = k_5 [S_2 O_3 I^-]^2$	$k_5 = 0,113\pm0,009 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
(R6)	$I_2 + S_2O_3I^- + 3H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + 3I^- + 4H^+$	$v_6 = k_6[l_2][S_2O_3l^-]$	$k_6 = 77 \pm 6 M^{-1} s^{-1}$		
(R7)	$HSO_3^-+IO_4^- \rightarrow SO_4^{2-}+IO_3^-+H^+$	$v_7 = k_7 [HSO_3^-][IO_4^-]$	$k_7 = 10^4 s^{-1}$		
(R8)	$2I^{-}+IO^{-}_{4}+2H^{+} \rightarrow I_{2}+IO^{-}_{3}+H_{2}O$	$v_8 = k_8[I^-][IO_4^-]$	$k_8 = 11,8\pm0,3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
(R9)	$S_4O_6^{2-}+7I_2+10H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-}+14I^-+20H^+$	$v_9 = k_9[S_4O_6^{2-}][I_2]$	11,7±1,5 M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		
<sup>a</sup> A mérésekből csak a $\Phi I_a k_2^2 = (8,83\pm0,30) \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{s}^{-3}$ határozható meg, ha $2000 \le k_2 \le 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ .					
<sup>b</sup> A mérésekből csak $k_4/(k_3k_2) = (1,74\pm0,15)\times10^{-10}$ M s határozható meg, ha $k_{-1} = 3,5\times10^9$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .					

ion.<sup>141</sup> A 4.26. táblázatban feltüntetett kinetikai modell egyensúlyra vezető folyamatának odairányú sebessége tehát arányos a kvantumhatásfokkal ( $\Phi$ ), a térfogategységre jutó fotonok abszorpciójának sebességével ( $I_a$ ), valamint a tetrationátion koncentrációval.  $I_a$  természetesen készülékfüggő paraméter. A kinetikai modell paramétereinek illesztése azt mutatta, hogy  $\Phi$  és  $I_a$  szorzata fordítottan arányos k<sub>2</sub>-vel, amennyiben  $2 \times 10^3 \leq k_2 \leq 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  egyenlőtlenség teljesül. Egészen pontosan  $\Phi \times I_a \times k_2^2 = 8,83 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-3}$  határozható meg a mérésekből. Ha tehát  $k_2$ -t a  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  értékre rögzítjük, akkor  $\Phi I_a = (8,83 \pm 0,15) \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ teljesül abban az esetben, ha a kétszáz másodpercenkénti 1 másodperces megvilágítási protokollt használjuk a mérések során.\* A visszairányú reakció sebességi

<sup>\*</sup>Azokban az esetekben, ahol eltérő megvilágítási protokollt használtunk természetesen  $\Phi I_a$  értékét illesztenünk kellett, miközben az összes többi paraméter értékét változatlanul hagytuk. Az 1/3600,

együtthatójára a Dogliotti és Hayon<sup>164</sup> által független mérések segítségével meghatározott k<sub>-1</sub> =  $3,5 \times 10^{9}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értéket használtuk. Természetesen próbáltunk számolni azzal a lehetőséggel is, hogy a reakciót a gerjesztett perjodátion indítja a következő lépéssorozat eredményeképpen, ám a számítások egyértelműen kizárták ennek a lehetőségét.

$$\mathrm{IO}_4^- + \mathrm{h}\nu \rightarrow \mathrm{IO}_4^{-*}$$
 (4.154)

$$\mathrm{IO}_{4}^{-*} + \mathrm{S}_{4}\mathrm{O}_{6}^{2-} \rightarrow \mathrm{IO}_{4}^{-} + 2 \cdot \mathrm{S}_{2}\mathrm{O}_{3}^{-}$$
 (4.155)

- A  $k_2$  és a  $\Phi I_{\alpha}$  paraméterek közötti korreláció az alábbi összefüggések révén válik világossá. Az illesztések azt mutatták, hogy rendkívül erős korreláció mutatkozik a  $\Phi I_a$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  és  $k_4$  illetve a  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  és  $k_4$  paraméter készletek között. Egészen pontosan  $\Phi I_a k_2 k_4 / k_3 = 1,54 \times 10^{-12} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-2}$  és  $k_4 k_{-1} / (k_2 k_3) = 0,609$  határozható meg a mérések együttes illesztésével. Mindezekből a  $\Phi I_a k_2^2/k_{-1}$  hányados értéke  $2,52 \times 10^{-12}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-2</sup>-nek adódik, amibe behelyettesítve a független mérések segítségével meghatározott  $k_{-1} = 3.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  sebességi együttható értéket kapjuk a már korábban vázolt  $\Phi I_{\alpha} k_2^2 = 8,83 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{s}^{-3}$  értéket. k<sub>2</sub> értékének tehát azért kell egy jól meghatározott tartományba esni, mivel a tioszulfátgyök rekombinációja és a 4.26. táblázatban mutatott R3 és R4 lépések együttesen kontrollálják a S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>I<sup>-</sup> részecske megjelenését, amiből azután (R5) lépésen keresztül elegendő mennyiségű jód keletkezik, ami beindítja azt a termikus reakciósort, ami a továbbiakban a tetrationátiont szulfátionná oxidálja, míg a perjodátiont jodátionná redukálja (R6)–(R9) folyamatokon keresztül. Ha  $k_2$  értéke túlságosan kicsiny lenne, akkor  $\Phi I_{\alpha}$  értéke nagy lenne, azaz a tioszulfátgyök felhalmozódásához vezetne a modell, ami nyilván nem megengedhető. Ha pedig k<sub>2</sub> túlságosan nagy lenne, akkor  $\Phi I_a$  vagy k<sub>4</sub>/k<sub>3</sub> értékét (vagy esetleg mindkettőt) kellene csökkenteni a fentiek értelmében, ami azt jelentené, a kísérletesen tapasztalt indukciós periódus hossza és az illesztett görbék jellege jelentősen eltérne a mért értékektől. A kinetikai modellben javasolt k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> és k<sub>4</sub> sebességi együttható értékek tehát nem abszolút sebességi együtthatók, hanem egy lehetséges és plauzibilis értékkészlet, ami a megfelelő korrelációt figyelembe véve került feltüntetésre a 4.26. táblázatban.
- (R5) és (R6) lépések felelősek azért, hogy az indítólépések során keletkezett S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>I<sup>-</sup> részecske ne halmozódjék fel\*, egyúttal a katalitikus ciklushoz szükséges jodidion és jódmennyiséget a rendszer előállítsa. Joggal merül fel a kérdés, hogy a perjodátion képes-e oxidálni a S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>I<sup>-</sup> köztiterméket, ezért az alábbi egyenletet is figyelembe vettük az illesztés során:

$$S_2O_3I^- + IO_4^- + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2 + 2H^+$$
 (4.156)

<sup>1/10, 5/15</sup> és folytonos megvilágítás esetén a fenti szorzatra rendre a  $1,92 \times 10^{-15}$ ,  $1,57 \times 10^{-13}$ ,  $5,79 \times 10^{-13}$  és  $3,04 \times 10^{-12}$  s<sup>-1</sup> értékeket határoztuk meg.

<sup>\*</sup>Az alkalmazott koncentrációban az említett részecske koncentrációja kisebb lesz, mint  $10^{-5}$  M.

A számítások azonban azt mutatták, a fenti folyamat bevétele a kinetikai modellbe ugyan az átlagos eltérés kis növekedését eredményezte (2,2%), ám a k<sub>3</sub> és k<sub>4</sub> paraméterek közötti teljes korreláció megszűnt, ha k<sub>2</sub>-t lerögzítettük, így k<sub>3</sub> = 77±6 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> és k<sub>4</sub> = 0,34±0,08 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> meghatározható lenne. Noha matematikailag ez egy szintén helyes paraméterkészlet lenne, kémiailag nehezen lenne értelmezhető, hogy a reaktív gyököket tartalmazó (R3), illetve (R4) folyamatok sebességi együtthatója ilyen kicsiny érték, ezért ezt a lehetőséget elvetettük.

- (R7) folyamat sebességi együtthatóját tekintve a kísérleti eredmények azt mutatták, hogy k<sub>7</sub>  $\geq$ 1 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> egyenlőtlenségnek kell teljesülnie. Ez csupán azt jelenti, hogy a folyamatnak kellően gyorsnak kell lennie ahhoz, hogy a biszulfition ne halmozódjék fel a rendszerben.
- A kritikus mennyiségű jodidion, illetve jód kialakulása után a reakció irányítását fokozatosan (R8) és (R9) folyamatok veszik át. Mint látható k<sub>8</sub> értéke tökéletes összhangban van a jodid-perjodát rendszerben független mérések segítségével meghatározott sebességi együttható értékkel (12,3 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, lásd: 4.25. táblázat) összehasonlítva. Ezzel szemben első ránézésre úgy tűnik, hogy k<sub>9</sub> értéke jelentősen eltér a 4.3. táblázatban feltüntetett  $k_{R1}$  értéktől, a különbség közel egy nagyságrend. Figyelembe véve azonban a reakció sztöchiometriáját a jelen esetben mért tetrationátion fogyási sebesség hétszerese a jódfogyási sebességének, azaz valójában a  $11,7/7 = 1,67 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  értéket kell összehasonlítani a 4.3. táblázatban látható 1,92 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> értékkel, ami már kitűnő egyezésnek mondható. Magától értetődően felmerül a kérdés, hogy jelen esetben miért nem a (4.7) egyenletben feltüntetett sebességi egyenletet használtuk az illesztés során? A magyarázat viszonylag egyszerű, hiszen a jodidion olyan kis mértékben jelenik meg a rendszerben (és persze nem is halmozódhat fel!), hogy inhibíciós hatása nem juthat érvényre, azaz valójában a tetrationát-jód átalakulás sebességmeghatározó lépése a 4.3. táblázatban látható (R1) lépés odairányú folyamata lesz.
- Végül, de nem utolsósorban jogos kritikaként fogalmazódhat meg az olvasóban, hogy nyomnyi mennyiségű jodidszennyeződés bizony ugyanígy elindíthatja a reakciót, és (R1)–(R7) folyamatokra a modellben tulajdonképpen nincs is szükség. Erre két ellenérvet tudunk felsorakoztatni. Először is, ha ez így lenne, akkor fotokémiai hatásnak nem szabadna megjelennie a reakcióban, hiszen a korábbiakban már láttuk, hogy mind (R8), mind pedig (R9) önállóan is tanulmányozható független termikus reakciók. Másodsorban a 4.83. ábrán mutatjuk be azokat a szimulációkat, amelyeket kizárólag (R8) és (R9) folyamatok figyelembevételével kapnánk különböző kezdeti jodidion koncentrációk esetén. Ebből világosan kiderül, hogy a termikus reakciók pusztán jodidszennyeződés figyelembevételével nem alkalmasak a kísérleti görbék kvantitatív leírására.



4.83. ábra: A tetrationát–perjodát reakció szimulált abszorbancia–idő görbéi különböző kiindulási jodidion koncentrációk mellett kizárólag a jodid–perjodát- és tetrationát–jód termikus reakciókkal számolva. Kiindulási feltételek:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1.6 \text{ mM}; [IO_4^-]_0 = 2.1 \text{ mM}; \text{ pH} = 4.95; 10^7 \times [I^-]_0/\text{mM} = 0.3 \text{ (kék)}; 0,582 (zöld); 1.74 (piros). Pontokkal a mért abszorbancia görbét tüntettük fel, míg fekete folytonos vonal mutatja a javasolt modell által kapott abszorbancia–idő görbét.$ 

Összegezve a rendszerről alkotott ismereteinket elmondható, hogy a tetrationát– perjodát közvetlen termikus reakció szerepe bizonyosan kizárható a tioszulfát–perjodát rendszer kései szakaszán, a reakció fotokémiailag inicializált folyamat, amely során nyomnyi mennyiségű jód és/vagy jodidion keletkezése beindítja a tetrationát–jód és jodid–perjodát folyamatok szinergikus hatását, a tetrationát- és a perjodátionokat katalitikusan alakítva szulfát-, illetve jodátionokká. Egyúttal megerősíti azt a tényt, hogy kinetikai modellalkotásnál mindig körültekintetőnek kell lenni a tekintetben, hogy az alkalmazott mérési technika nem okoz-e olyan nem kívánt mellékhatásokat, amelyek az egyébként egymással nem reagáló ágensek esetén arra engednék következtetni az óvatlan kísérletezőt, mintha mégiscsak létezne közvetlen reakció a reaktánsok között.

## 4.3.3. A tetrationátion fotokémiai bomlása

Az előző alfejezetben kísérletesen demonstráltuk, hogy a tetrationátion nagy intenzitású polikromatikus fény hatására a  $\beta$ - $\beta'$  kénatomok közti kötés homolitikus felszakadásával olyan mellékreakciókat indít be tetrationát-perjodát rendszerben, amely azt a látszatot kelti, mintha a két reaktáns között egy lassú, autokatalitikus termikus folyamat játszódna le. Váratlanul azonban azt találtuk, hogy HP 8452A diódasoros spektrofotométert használva maga, az egyébként gyengén savas körülmények között stabil tetrationátion vizes oldata<sup>251</sup> bomlik, ráadásul a 4.84. ábrán látható módon a bomlás oszcillációs jelleggel zajlik, mintegy egyórás periódusidővel és kicsiny, mindössze 0,002–0,003-es abszorbancia amplitúdóval. Nemlineáris dinamikai jelenséget mutató bistabil fotokémiai rendszerek az irodalomban már korábban is ismertek voltak,<sup>252</sup> sőt fotokémiai oszcillációs rendszerek elméleti modellezése is megvalósult,<sup>253</sup> ám tudomásunk szerint ez az első olyan egyszerű oszcilláló fotokémiai rendszer jól kevert



4.84. ábra: Mért és illesztett abszorbancia–idő görbék a tetrationát gyengén savas közegű fotokémiai bomlása során két különböző hullámhosszon. Kiindulási adatok:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,0 \text{ mM}$ ; pH = 4,2. A megvilágítás időtartama 60 másodpercenként 1 s volt.  $\epsilon_{270 \text{ nm}}(S_4O_6^{2-}) = 437 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ;  $\epsilon_{290 \text{ nm}}(S_4O_6^{2-}) = 106,5 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ;  $\epsilon_{270 \text{ nm}}(P) = 2985 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ;  $\epsilon_{290 \text{ nm}}(P) = 1802 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .

közegben\*, amely kísérletileg is alátámasztott plauzibilis kémiai modellen alapul.

A kinetikai modell megalkotásakor elsőként a fotokémiai bomlás során mért abszorbancia növekedésre kellett elfogadható magyarázatot találni, hiszen a bomlás során a kénlánc hosszának csökkenése abszorbanciacsökkenést kellene, hogy eredményezzen, hiszen a kisebb kénatomszámú politionátionok, illetve a szulfit- és szulfátionok esetén az adott hullámhosszon mért moláris abszorbancia értékei jelentősen kisebbek, mint a tetrationátioné.<sup>255,256</sup> Az abszorbancia növekedést tehát vagy nagyobb kénatomszámú politionátok képződésével vagy (akár ezzel párhuzamosan is) kolloid kénkiválással tudjuk magyarázni. A négynél nagyobb kénatomszámú politionátionok moláris abszorbanciája ugyanis nagyobb, mint a tetrationátioné, 255,256 a kolloid kén képződése pedig fényszóródást eredményez, ami látszólagos abszorbancia növekedést okoz. Miután azonban a 252–290 nm-es tartományban a pentationátion és a tetrationátion közötti moláris abszorbancia különbség 2000 és 10 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> között változik, míg a mért abszorbancia különbség csupán mintegy kétszeres (0,06 és 0,03 között van), ezért kolloid kénkiválással mindenképpen számolnunk kell, ám kizárólagos szerepe a fenti adatok alapján nem bizonyított. Ezért a megadott egyszerű kinetikai sémában P-vel jelöltük a termékeket, amelyek minden bizonnyal a tritionátion, pentationátion és kolloid kén "keverékét" jelöli. A kísérleti adatok kvantitatív illesztése a 4.27. táblázat egyszerű kinetikai modell segítségével vált lehetővé. A fenti táblázatban szereplő hét sebességi együttható közül három  $(k_{-1}, k_{-3} \text{ és } k_4)$  korábban publikált munkákban egy az egyben megtalálható, azokat változtatások nélkül átvettük és használtuk az illesztések során.<sup>12,164,257</sup> A fennmaradó négy paraméter nemlineáris paraméterbecslés segítségével határoztuk. Természetesen a kinetikai paraméterek mellett szükség volt a

<sup>\*</sup>Nem kevert rendszerben folytonos megvilágítás hidrodinamikailag vezérelt oszcillátort eredményezhet. <sup>254</sup>
#### 4 Eredmények

4.27. táblázat: A tetrationát fotokémiai bomlásának kvantitatív leírására javasolt kinetikai séma. Amennyiben az érték mellett szórás nem szerepel, úgy az adott paraméter értékét az illesztés során lerögzítettük.

No.	Reakció	Sebességi egyenlet	Paraméter
(P1)	$S \cap^{2-} \longrightarrow 2.S \cap^{-}$	$v_1 = \Phi \times I_{\mathfrak{a}}[S_4O_6^{2-}]$	$\Phi \times I_a = (6,9\pm0,1) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
(1(1)	$\mathbf{S}_4\mathbf{O}_6  \mathbf{\overline{\qquad}}  2 \cdot \mathbf{S}_2\mathbf{O}_3$	$v_{-1} = k_{-1} [\cdot S_2 O_3^-]^2$	$k_{-1} = 3,5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
(R2)	$S \cap^{2-} + S \cap^{-} \longrightarrow S \cap^{3-} + S \cap$	$v_2 = k_2[S_4O_6^{2-}][\cdot S_2O_3^{-}]$	$k_2 = 270 \pm 10 M^{-1} s^{-1}$
(1\2)	$5_4 0_6 + 5_2 0_3 - 5_4 0_6 + 5_2 0_3$	$v_{-2} = k_{-2}[\cdot S_4O_6^{3-}][S_2O_3]$	$k_{-2} = 1700 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$
(R3)	$\cdot S_4O_6^{3-} \implies S_2O_3^{2-} + \cdot S_2O_3^{-}$	$v_3 = k_3[\cdot S_4 O_6^{3-}]$	$k_3 = 0,11 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$
		$v_{-3} = k_{-3}[S_2O_3^{2-}][\cdot S_2O_3^{-}]$	$k_{-3} = 1.8 \times 10^{9} M^{-1} s^{-1}$
(R4)	$2 \cdot S_4 O_6^{3-} + S_2 O_3^{2-} \rightarrow 3S_2 O_3^{2-} + P$	$v_4 = k_4 [\cdot S_4 O_6^{3-}] [S_2 O_3^{2-}]$	$k_4 = 7,3 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$

P termék moláris abszorbanciáinak illesztésére, a 4.84. ábrán két konkrét hullámhossz esetén ezeket az értékeket fel is tüntettük. Az illesztése elvégezve a 252–290 nm hullámhossztartományban azt találtuk, hogy a P termék moláris abszorbanciája a  $1/\lambda^4$ függvényében kielégítő lineáris összefüggést ad (R<sup>2</sup> =0,9983), ami megerősíti azt a feltételezést, hogy a termékek között feltétlenül számolnunk kell kolloid kén megjelenésével. Az oszcillációs viselkedés magyarázatát az alábbiakban adjuk meg a 4.85. ábra segítségével. Megvilágítás hatására tioszulfátgyök keletkezik, ami (R2)–(R4) folyama-



4.85. ábra: Szimulált koncentráció-idő görbék a tetrationát fotokémiai bomlása során (A), továbbá a kinetikai modell egyensúlyra vezető folyamatai adott időpillanatbeli reakcióhányadosának és egyensúlyi állandójának hányadosa (B). Kiindulási feltételek:  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 1,0 \text{ mM.}$  (A)  $[\cdot S_2O_3^{-}]$ -idő görbe (fekete);  $[\cdot S_4O_6^{3-}]$ -idő görbe (kék);  $[S_2O_3^{-}]$ -idő görbe (zöld);  $[S_2O_3^{2-}]$ -idő görbe (piros). (B)  $Q_1/K_1$  (fekete);  $Q_2/K_2$  (kék);  $Q_3/K_3$  (zöld).

tok hiányában gyorsan elérné a stacionárius koncentrációját. (R2) lépés azonban elfogyasztja azt, miközben tetrationátgyök keletkezik.\* A tetrationátgyök disszociációja az (R3) lépésben tioszulfátiont eredményez. Ha pedig a tioszulfátion koncentrációja elér egy kritikus értéket, akkor az autokatalitikus (R4) folyamat lecsökkenti a tetrationátgyök koncentrációját. Ezt azt jelenti, hogy az (R3) folyamat távolabb kerül az egyen-

<sup>\*</sup>Természetesen a (R2) folyamatban szereplő  $\rm S_2O_3$  részecske minden további nélkül helyettesíthető a ditionitionnal.

súlyi állapottól, azaz a megvilágítás által termelt elegendő mennyiségű tioszulfátgyök segítségével a tetrationátgyök koncentrációja ismét növekedni kezd (R1), (R2) és (R3) folyamatok segítségével. Amikor a tioszulfátion és tetrationátgyök koncentrációja ismét megfelelő koncentrációtartományba kerül, az oszcillációs periódus újrakezdődhet. A modell részletes tanulmányozása arra is rávilágított, hogy az oszcillációs viselkedés egy meglehetősen szűk paramétertartományban lehetséges csak, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>-2</sub> és k<sub>3</sub> sebességi együtthatóknak a  $4,8 \times 10^{-7} \leq k_1 \leq 8,4 \times 10^{-7} s^{-1}$ ,  $260 \leq k_2 \leq 460 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $120 \leq k_{-2} \leq 2000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $0,085 \leq k_3 \leq 0,15 \text{ s}^{-1}$  intervallumokba kell esniük, miközben a többi paraméter értéke változatlan marad.

# 5. Összefoglalás

Értekezésem anyaga az elmúlt tizenöt év kutatómunkája során gyűjtött ismereteket mutatja be egységes keretek közé rendezve. A disszertációban bemutatott legfontosabb tudományos eredmények három szerkezetileg elkülönített, ám tartalmilag összefüggő kisebb-nagyobb alfejezetre oszthatók. Az első, nagyobb lélegzetvételű részben, a különböző kénatomszámú politionátionok kevéssé tanulmányozott redoxireakcióinak feltérképezéséhez szolgáltattunk olyan új információkat, amelyek segítik megérteni a politionátionok, mint lehetséges és fontos köztitermékek, szerepét különböző redoxireakciókban. A legfontosabbnak gondolt tudományos eredmények, az ezen a területen végzett kutatásainkkal kapcsolatban, az alábbiakban foglalhatók össze:

- Javaslatot tettünk a politionátionok lúgos közegű diszproporciójának húszlépéses kompatibilis kinetikai modelljére, amely együttesen képes értelmezni a politionát– hidroxid folyamatok változatos termékeloszlását. A kinetikai séma rámutat arra, hogy az indító, sebességmeghatározó lépéseken túlmenően a kinetikai szempontból is fontos politionát–tioszulfát és politionát–szulfit reakciók is döntő mértékben befolyásolják a rendszer viselkedését. A kinetikai modellben szereplő, folyamatok sebességmeghatározó lépéseinek sebességi együtthatói és a politionátionok kénláncának belső, támadható kénatomjain kialakuló elektroneloszlás közötti korreláció alapján megadható, hogy valamely nukleofil ágens a különböző politionátok melyik kénatomját támadja meg legnagyobb valószínűséggel.
  - Megmutattuk, hogy a tetrationátion lúgos közegű hidrolitikus bomlásának termékeloszlása összetett, ami a pH függvényében változik, s végtermékként tioszulfát-, tritionát-, szulfit- és szulfátionok keletkeznek a pH-tól függő arányokban. A sebességmeghatározó, indítólépésben a hidroxidionok a tetrationátion kénláncának β (vagy β') kénatomját támadják felhasítva a kénlánc meglazult S–S kötését. A kénlánc degradációjába a reakcióban keletkező szulfitionok is bekapcsolódnak, s hasonlóképpen a hidroxidionhoz, a tetrationátion kénláncának β (vagy β') kénatomját támadva az S–S kötés felhasadása tritionát- és tioszulfátionok képződéséhez vezetnek. Kisebb

pH-kon nemcsak a szulfitionok, hanem a tioszulfátionok is képesek a tetrationátion kénláncának hosszát megváltoztatni, aminek eredményeképpen pentationátion is megjelenhet — az adott kísérleti körülmények között kis koncentrációban — köztitermékként. Mivel a tetrationát–hidroxid közvetlen reakció sebességi együtthatója több mint másfél nagyságrenddel kisebb, mint a pentationát–hidroxid közvetlen reakcióé, az adott kísérleti körülmények között a pentationátion nem, vagy csak a kísérleti hibák határáig mutatható ki.

- Kísérletileg igazoltuk, hogy a pentationátion lúgos közegű diszproporciója pH = 9,3 és 11,0 között első lépésben főként tioszulfát- és tetrationátionok keletkezéséhez vezet, amit a tetrationátion jelentősen lassabb hidrolízise követ. A reakció során jól detektálható mennyiségben megjelenik
  hexationátion, a kén-kén kötés felhasadása után keletkezett köztitermék
  és a pentationátion közvetlen reakciója, valamint a pentationát-tioszulfát
  reakció révén. A hexationátion detektálhatósága annak köszönhető, hogy
  a pentationátion és a hidroxidionok közötti reakció sebességi együtthatója
  mintegy fele akkora, mint a hexationát-hidroxidion reakcióé. Ez valószínűsíti, hogy a pentationátion esetén a hidroxidion támadása a közel semleges
  γ-kénatomon következik be, egyúttal rávilágít arra is lévén a hexationátionban a γ- és γ'-kénatomok kémiailag ekvivalensek —, hogy a közvetlen reakció mérhető sebességi együtthatója pusztán valószínűségszámítási
  megfontolások alapján is közel fele akkora, mint a hexationát-hidroxid reakció sebességi együtthatója.
- A tetrationát-tioszulfát és tioszulfát-szulfit reakciók együttes tanulmányozása révén, a tetrationátion koncentráció-idő, a tioszulfátion koncentrációidő, valamint a pentationátion koncentráció-idő görbék együttes illesztésének segítségével, először sikerült meghatároznunk a tetrationátion lúgos közegű bomlásában is érintett tioszulfátolízis mint egyensúlyra vezető reakció oda- és visszairányú folyamatainak sebességi együtthatóit. A tetrationátszulfit reakció sebességi együtthatójának ismeretében értelmeztük, hogy a látszólag pH-függetlennek vélt tetrationát-tioszulfát reakcióban a tetrationátion fogyása azért mutat lokális minimumot a pH függvényében, mert a kinetikailag aktív szulfition koncentrációját két ellentétes hatású folyamat határozza meg.
- 2. Megállapítottuk, hogy a jód a politionátokat  $(S_xO_6^{2-}; x\geq 3)$  az általánosnak bizonyult  $S_xO_6^{2-} + (3x-5)I_2 + (4x-6)H_2O \rightarrow xSO_4^{2-} + (6x-10)I^- + (8x-12)H^+$  sztöchiometriai egyenleteknek megfelelően oxidálja. A kinetikai görbék lefutását pedig a  $-\frac{dT_{I_2}}{(3x-5)dt} = k_{app} \frac{[S_xO_6^{2-}]T_{I_2}}{[I^-]}$  általános tapasztalati sebességi egyenlet határozza meg, s az egyenlet látszólagos sebességi együtthatója függ a jodidion koncentrációtól is. A sebességi egyenlet egyértelműen megmutatja, hogy a politionát–jód reakciók termékinhibeáltak, azonban a jodidinhibícióért döntő mértékben az in-

dító egyensúly a felelős ( $S_xO_6^{2-}+I_2 \iff S_xO_6I^-+I^-$ ). Igazoltuk azt is, hogy a jód és trijodidion reaktivitásbeli különbsége önmagában nem elegendő a jodidinhibíció kvantitatív magyarázatához. Megmutattuk továbbá azt is, hogy a reakció minden esetben pH-független a vizsgált (gyengén savas) pH-tartományon belül.

- A politionát–jód reakciók fenti sebességi egyenlettel meghatározott látszólagos sebességi együtthatóiból számolt felezési idők rendre növekednek a politionátionok kénláncának növekedésével. A felezési idő a tritionát-jód reakció esetén bizonyult a legrövidebbnek (840±150 s). Ez megerősíti azt, hogy a politionát–jód reakciók egy, a politionátionok kénláncának sztérikusan nem gátolt  $\beta$ -kénatomjára irányuló halóniumion transzferrel indulnak. Mivel ezen a helyen az elektronsűrűség a kénlánc hosszának növelésével jelentősen csökken, ha a tritionátion kénláncába egy újabb kénatom épül be, a halóniumion transzfer, s a kénlánc azt követő hasítása kevésbé preferált, ami a reakcióidő jelentős növekedéséhez vezet. Az egyedi görbeillesztések azt is megmutatták, hogy a tritionát-jód reakció abban tér el a többi politionát–jód reakciótól, hogy nagy jód feleslegben a reakció másodrendűvé válik a teljes jódkoncentrációra nézve, ami könnyen értelmezhető az indító, egyensúlyi lépésben keletkezett  $S_3O_6I^-$  és a jód közvetlen reakciójával. Egy négylépéses modell kiegészülve a jód hidrolitikus disszociációjának ismert folyamatával, valamint a trijodidion gyors képződési egyensúlyával kiválóan képes leírni a rendszer kinetikai sajátságait széles koncentrációtartományban.
- A tetrationát–jód reakció indító lépésében keletkezett S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>l<sup>-</sup> köztitermék továbbalakulására a kén-kén kötés felhasadásával járó két különböző reakcióutat javasoltunk. Együttes görbeillesztéssel, közvetett úton azt találtuk, hogy a kézenfekvő hidrolízis mellett egy további jodidion támadása is a kén-kén kötés felszakításához vezet, ami után a feltételezett, rövid élettartamú köztitermékek gyors reakcióban jóddal szulfátig oxidálhatóak. Ez mindösszesen öt reakciót takar, amit kiegészítve a jód hidrolitikus disszociáció-jával és a trijodidion gyors képződési egyensúlyával kapjuk az észlelt jelenségeket leíró kinetikai modellt. A javasolt séma segítségével megmutatható a meghatározott sebességi együtthatók ismeretében, hogy a sebességi egyenletben szereplő k<sub>app</sub> értéke kismértékben függ a jodidion koncentrációtól, ami választ ad az Awtrey és Connick által még 1951-ben megfogalmazott nyitott kérdésre.
- A pentationát–jód reakció kinetikai modellje nem különbözik számottevően a tetrationát–jód rendszeréhez képest. Egy új kénatom beépülése a kénláncba csak elenyészően csökkenti a β-kénatom körül az elektronsűrűséget. Ebből következik, hogy a sztöchiometriailag nem feleslegben lévő reaktáns felezési ideje csak kis mértékben különbözhet a két rendszerben. Ezzel összhangban a tetrationát–jód és pentationát–jód reakciókban a látszólagos

sebességi együtthatói nagy jodidion koncentrációk esetén 4,1×10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>nek, valamint 3,15×10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>-nek adódtak, ami azt jelenti, hogy a felezési idő mindössze 20%-al növekszik szemben azzal, hogy a tritionát–jód rendszerben a felezési idő több mint másfél nagyságrenddel kisebb, mint a tetrationát–jód rendszerben.

- 3. A politionát–klór-dioxid reakciók kinetikai vizsgálatával nyert eredmények alapján megállapítottuk, hogy e reakciók kéntartalmú végterméke kizárólag a szulfátion, míg a klórtartalmú végtermékek között a termodinamikailag kedvezményezett kloridion mellett minden esetben képződik klorátion is, ami változó sztöchiometriára utal. A reakciók közös sajátsága, hogy a kloridionok és a hidrogénionok a reakciókban katalizátorként működnek, s egyúttal a nagyobb kiindulási kloridion koncentrációk a sztöchiometriát a nagyobb klór-dioxid–politionát arányra jellemző határsztöchiometria felé tolják el. Mindegyik esetben javaslatot tettünk a kísérleti görbék legfontosabb sajátságait leíró kinetikai modellre, amelyben központi szerep jut a rövid élettartamú, kis koncentrációban megjelenő ·S<sub>x</sub>O<sub>6</sub>ClO<sub>2</sub><sup>2-</sup> adduktnak.
- 4. Értelmeztük a tetrationát-klorit reakció kezdeti szakaszán észlelt, mindkét reaktánstól függő szokatlan változást a klór-dioxid keletkezésében. Megmutattuk, hogy a reakció nemcsak a hidrogénionra és a kloridionra nézve autokatalitikus, hanem a hipoklórossavra, mint kulcsköztitermékre nézve is. A hidrogénion szuperkatalitikus jellege (az autokatalizátor részrendűsége nagyobb mint egy) nemcsak a közvetlen reakcióban jelenik meg, hanem a hipoklórossavra nézve autokatalikus útban is.
  - Megmutattuk, hogy már egy egyszerű ötlépéses, ám kémiai evidenciákon alapuló, kinetikai modell is képes megmagyarázni a tetrationát–klorit reakcióban bizonyos kiindulási reaktáns koncentrációk mellett tapasztalható szokatlan kinetikai sajátságokat, mint a tetrationátion extrém magas formális részrendűsége (+9,4!), és a klorition klór-dioxid fejlődés kezdeti sebességére kifejtett inhibíciós hatását. Ennek az a magyarázata, hogy a váltás a lassú közvetlen reakció és a hipoklórossavra nézve autokatalitikus út között egy jól definiált kiindulási reaktáns koncentráció tartománynál következik be.
  - Egy háromváltozós kinetikai modellt javasoltunk a tetrationát-klorit reakció kinetikájának leírására, ami értelmezi a hipoklórossavra nézve autokatalitikus út másodrendű [H<sup>+</sup>]-függését és figyelembe veszi a reakció sztöchiometriájának változását a reaktáns koncentrációk függvényében. Rávilágítottunk arra, hogy az irodalomban a reakció sebességi együtthatójában tapasztalt több nagyságrendi különbség annak az egyszerű ténynek a következménye, hogy az eltérő kísérleti körülmények között a hipoklórossavra nézve autokatalitikus út különböző mértékben járul a közvetlen reakcióúthoz. A háromváltozós kinetikai modell a térbeli struktúrák dinamikai félkvantitatív leírásásának is hasznos eszköze lehet.

 Megalkottuk a tetrationát-klorit reakció egy lehetséges, robusztus kinetikai modelljét, amely magában foglalja a tetrationát-klór-dioxid reakció kinetikai modelljét is. A kapott bonyolult séma kiválóan értelmezi a rendszer legfontosabb kinetikai sajátságait, köztük az autokatalitikus jelleget a hidrogénionra, a hipoklórossavra és a kloridionra nézve, és figyelembe veszi a kísérletileg tapasztalt változó sztöchiometriát a reaktáns koncentrációk függvényében.

Az értekezés második részében a Landolt-reakcióról korábban szerzett ismeretek bővítése során elért legfontosabb eredményeinket foglaltam össze, amelyek az alábbiakban összegezem.

- 5. Kimutattuk, hogy a Landolt-reakció (szulfit–jodát reakció) Landolt-idejének szulfit függése egy minimum görbe szerint változik, a Landolt-idő pedig fordítottan arányos a jodátion-, jodidion- és hidrogénion koncentrációkkal. Igazoltuk azt is, hogy pufferelt közegben lejátszódó reakciók Landolt-ideje a reaktánsok koncentrációjának függvényében egy zárt formulával írható le, amely közvetlen kapcsolatot teremt a Landolt-idő és a kiindulási reaktáns koncentrációk között. Megmutattuk, hogy az új formulából levezethetőek az irodalomban eddig megjelent, látszólag egymásnak ellentmondó összefüggések az alkalmazott kísérleti körülmények figyelembevételével.
- 6. Javaslatot tettünk Landolt-típusú tioszulfát-perjodát reakció komplett kinetikai modelljeire, ami nemcsak a Landolt-idő koncentrációfüggéseit képes kellő pontossággal leírni, hanem a mért görbék kései szakaszát is, amelyek több esetben igen komplex [l<sub>2</sub>]-idő függvényt mutatnak.
  - Kidolgoztuk a tioszulfát-perjodát reakció robusztus 28 lépéses modelljét, amely — hasonlóan a tioszulfát-jodát reakcióhoz — három jól elkülönült szakaszból áll: az indukciós periódusban itt is a tioszulfátion oxidációjakor tetrationát- és szulfátion képződik, miközben a perjodátion jodátionná, hipojódossavvá és jodidionná redukálódik. A tioszulfátion elfogyását követően a jodid-hipojódossav reakcióban elemi jód keletkezik, biztosítva a reakció órajellegű viselkedését, majd következik a reakció zárószakasza, amelyben a tetrationát-jód és a jodid-perjodát reakciók következtében a szulfát- és jodátion végtermékek képződése kedvezményezett.
- 7. A Landolt-, valamint a tioszulfát–jodát reakció tanulmányozása során elért eredmények alapján javaslatot tettünk a jodát–szulfit–tioszulfát rendszer egyszerűsített kinetikai modelljére. Megmutattuk, hogy a zárt rendszerben tapasztalható extrém éles szélsőértékkel rendelkező pH–idő görbék, valamint a szűk feltételek mellett tapasztalható, zárt rendszerű oligooszcillációs viselkedés magyarázatához nem szükséges a tioszulfátion katalitikus, illetve a biszulfition inhibíciós hatásának feltételezése ezekben a reakciókban. E bonyolult kinetikai kereszteffektusok

helyett elegendő figyelembe venni a Landolt reakció hidrogénionra nézve szuperkatalitikus tulajdonságát, valamint a szulfition részleges visszatermelődését a tioszulfát–jodát reakcióban.

- 8. Kísérletileg igazoltuk, hogy mind a pentationát–jodát, mind pedig a pentationát– perjodát reakció ún. Landolt típusú reakció. Ez azt jelenti, hogy a reakció vázmechanizmusa három reakcióval jellemezhető: 1) a rendkívül lassú közvetlen reakcióval, ami fokozatosan halmozza fel a jodidiont, mint autokatalizátort, 2) az autokatalizátor és az oxidálószer között lejátszódó reakcióval, amely az órajellegű viselkedésért felelős jódot termeli, s végül 3) a pentationát–jód reakcióval, ami végeredményben visszaalakítja az autokatalizátort. Mindkét reakció különbözik azonban az eredeti Landolt-reakciótól abban, hogy az órajellegű viselkedésért felelős jód megjelenése nem feltétlenül esik egybe a szubsztrát (pentationátion) teljes elfogyásával. A különbség az eredeti Landolt-reakcióhoz képest arra vezethető vissza, hogy a harmadik lépés — a szulfit–jód reakcióhoz képest — nem pillanatszerű.
  - Javaslatot tettünk a pentationát–jodát rendszerben mérhető kinetikai görbék pontos leírására alkalmas 14 lépéses modellre, ami tartalmazza a közvetlen indító reakción kívül a Dushman-reakció kinetikailag releváns folyamatait, valamint a pentationát–jód reakció általunk korábban megalkotott modelljét. Az így összeállított komplex modell — olyan kísérleti körülmények között, ahol kénkiválás nem tapasztalható — kiválóan adja vissza az indukciós periódus reaktánskoncentráció függéseit, valamint pentationátion feleslegben a jód megjelenésére és eltűnésére jellemző kinetikai görbéket. A modell helyességét az a tény is megerősíti, hogy a bonyolult 14 lépéses modellben összesen 4 illesztett sebességi együtthatóra volt szükségünk, a többit független mérésekből az irodalomban már korábban meghatározták.
  - Megalkottuk a pentationát-perjodát reakció egy olyan kinetikai modelljét, ami megfelelően értelmezi az indukciós periódusban tapasztalt Landolt-idő pentationát-, perjodát- és hidrogénion koncentrációk függéseit. A modell kidolgozása során a pentationát-jodát reakció kinetikai sémáját bővítettük ki a pentationát-perjodát-, a jodid-perjodát-, valamint azon legfontosabb köztitermék-perjodát reakciókkal, amik a kísérleti görbék együttes illesztése során szükségesnek bizonyultak. A pentationát-jodát reakcióval ellentétben azonban ebben a rendszerben — az adott koncentrációtartományban — jóval gyakrabban tapasztaltunk kénkiválást. A reakció ezen fázisának kinetikai leírására nem tettünk kísérletet.
  - A Landolt-típusú reakciók mélyreható vizsgálatával elért eredményeinket elemezve javaslatot tettünk az órareakciók osztályozására. Az osztályozás alapja, hogy az ún. órajellegű viselkedésért felelős részecske reprodukálható, késleltetett megjelenése sztöchiometriai kényszerfeltételekhez kötött, avagy kinetikai okai vannak. Az előbbi osztályba kategorizált reakciókat

szubsztrátfogyás-vezérelt órareakcióknak nevezzük. Ezeknél egyéb kinetikai feltétel, például autokatalízis, nem szükséges. Azokat az órareakciókat, amelyekben a reprodukálható késleltetés autokatalízisre vezethető vissza, autokatalízis-vezérelt órareakcióknak nevezzük. Az ún. Landolt-típusú reakciók közül azok, amelyekben az órajellegű viselkedésért felelős részecske (legtöbbször ez a jód) és a szubsztrát között lejátszódó reakció pillanatszerű az előbbi kategóriába tartoznak, amelyekben pedig a többi folyamathoz képest lassabb ez a reakció, azok az utóbbi kategóriába sorolhatók. Azokat a reakciókat, ahol az óra jellegű viselkedés az egyedi mérések esetén a leggondosabb kísérletezés ellenére sem reprodukálható, "bolondóra"-reakciónak hívjuk.

9. Kísérletileg igazoltuk, hogy az arzénessav közvetlenül reagál a jodátionnal egy Landolt-típusú reakcióban, s a reaktánsok esetleges jodidion szennyezésének hatása csak elhanyagolható mértékben változtatja meg a Landolt-időt. Az arzénessav–jodát rendszer alrendszereinek szisztematikus tanulmányozásával felépítettünk egy olyan kompatibilis, 13 lépéses kinetikai modellt, amely képes értelmezni a jodát–arzénessav, a Dushman- és az arzénessav–jód reakciókban mérhető kinetikai görbék sajátságait.

Az értekezés harmadik, kisebb lélegzetű részében néhány konkrét példán keresztül mutatunk rá arra, hogy adekvát kinetikai modellek alkotásának alapvető feltételei — még nem túl bonyolult rendszereknél is — a körültekintően ellenőrzött és bizonyítottan korrekt kísérletek és kiértékelési eljárások. Bár e bevezető mondat második fele triviálisnak tűnik, néhány alábbiakban összefoglalt eredményünk alátámasztja, hogy a korrekt modellalkotásnak a kísérleti és elméleti kutatás összhangján kell alapulni, hiszen akár a választott egyszerűsített értékelési eljárás, akár a reakció követése okozhat olyan nemvárt problémát, ami a kinetikai modellalkotást erőteljesen befolyásolja. Ezekkel kapcsolatos eredményeinket az alábbiakban foglaltuk össze:

- 10. Megmutattuk, hogy a jodid-perjodát reakció esetén a jódfejlődés kezdeti sebességében tapasztalható pH-függés nem a reakció indítólépése pH-függésének a következménye. A reakció indítólépése valójában pH-független, ám a reakció sztöchiometriája változik a pH függvényében, ami könnyedén félreértelmezhető úgy, mintha maga a reakciósebesség lenne pH-függő, ha csak a kezdeti sebességek módszeréből kapott információkra hagyatkozunk.
- 11. Kísérletileg igazoltuk, hogy a tetrationátion fotoérzékenysége autokatalitikus, vagy akár oszcillációs folyamatokat is indukálhat, ám megvilágítás hiányában a "reaktánsok" között termikus reakció nem játszódik le. Emiatt a tetrationátion reakcióinak tanulmányozásakor körültekintően kell bánni az alkalmazott kísérleti technikával, nehogy a fotokémiailag iniciált folyamatot és az azt követő reakciók sorozatát hibásan termikus reakcióként értelmezzük.

- Egy egyszerű négylépéses kinetikai modell segítségével értelmeztük a tetrationátion oszcillációs jellegű fotokémiai bomlását. A modell három irodalmi sebességi együtthatót felhasználva képes kvantitatíven visszaadni az abszorbancia–idő görbéken tapasztalt periodikus jelleget.
- Megmutattuk, hogy a tetrationát- és a perjodátionok között mérhető reakció rendkívül hosszú indukciós periódus után autokatalitikus jellegűvé válik. Fotokémiai reakcióval iniciált folyamatokban nyomnyi mennyiségű jodidion vagy jód képződik. Ezek a részecskék indíthatják el azt a termikus reakciósort, amelyben a reaktánsokból szulfátion és jodátion képződik. A jodid-perjodát reakció jódot és jodátiont termel, ám a keletkezett jód elreagál a tetrationátionnal szulfátiont és jodidiont adva, lezárva így azt a ciklust, amely végeredményeként a reakció végtermékei a szulfátionok és jodátionok lesznek.

A munkánk során elért eredmények szigorú alapkutatásnak tekinthetők, ezért nehéz megjósolni azt, hogy közvetlen társadalmi hasznosulás mikor várható.

## Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom egykori témavezetőmnek, szakmai mentoromnak, Dr. Nagypál lstván, egyetemi tanárnak, aki nemcsak, hogy megszerette velem ezt a kihívásokkal teli szűkebb tudományterületet, de meg is tanított a reakciókinetika fortélyaira, munkámat figyelemmel kísérte, hasznos tanácsokkal látott el, s nem utolsósorban kellő időben tudta elvágni a "köldökzsinórt", hogy a kutatói önállósodás útján elindulhassak. Kedves Pali! Ezúton még egyszer nagyon köszönök mindent!

Köszönetemet fejezem ki Dr. Kollár László, akadémikus, egyetemi tanárnak, aki Pécsre kerülésem után, utazásomat, barangolásaimat a kémiai kinetikában egyengette, hitt bennem, és lehetőséget biztosított arra, hogy önállóan tudjam folytatni a Szegeden megkezdett témákat.

Külön köszönet illeti édesapámat, aki hasznos tanácsaival, kritikus megjegyzéseivel és értékes észrevételeivel segítette e munka elkészültét.

Köszönöm volt és jelenlegi Ph.D. hallgatóimnak Varga Dénesnek, Kormányos Balázsnak, Csekő Györgynek, Xu Li-nek és Valkai Lászlónak a sok-sok áldozatos órát, amit az ezen a területen is nélkülözhetetlen precíz kísérleti munkával töltöttek, a hosszú, ám felettébb hasznos órákat, amiket tartalmas diszkussziókkal fűszereztünk, és azt az élményt, amit egy-egy rendszer részletes megismerése nyújtott. Sajnos Dénes saját Ph.D. védésének és így ennek a munkának elkészültét sem élhette meg egy tragikus véletlen folytán. Tartozom neki annyival, hogy a munkába fektetett energiáját, eredményeit itt hasznosítom.

Köszönet illeti volt egyetemi hallgatóimat is, név szerint és időrendi sorrendben Kerek Attilát, Filáry Ágnest, Rauscher Evelint, akik diplomamunkáik, szakdolgozataik során időt nem kímélve ásták bele magukat a kinetika rejtelmeibe, így segítették ennek a munkának elkészültét.

Köszönetem fejezem ki a Szegedi Tudományegyetem volt Fizikai Kémiai Tanszéke, valamint a Pécsi Tudományegyetem Szervetlen Kémiai Tanszéke oktató kollégáinak név szerint, Peintler Gábornak, Berkesi Ottónak, Tóth Ágotának, Horváth Dezsőnek, Petz Andreának, akik munkám során hasznos tanácsokkal láttak el, műszeres mérésekkel siettek segítségemre, amikor szükséges volt.

Hálásan köszönöm külföldi kollégáimnak, prof. Qingyu Gaonak, illetve prof. Sergei V. Makarovnak azt a most már hosszútávúnak mondható együttműködést, amely során számos kinetikai problémán közösen dolgozhattunk, gondolkodhattunk.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm szüleimnek, feleségemnek és fiaimnak a megértő türelmét és támogatását.

- Hicks, S. D.; Kim, D.; Xiong, S.; Medvedev, G. A.; Caruthers, J.; Hong, S.; Nam, W.; Abu-Omar, M. M. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 3680–3686.
- [2] Awtrey, A. D.; Connick, R. E. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 4546–4549.
- [3] Peintler, G. ZiTa/Chemmech, version 5.99c; a Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanism. University of Szeged: Szeged, 1989-2012.
- [4] Adam, L. C.; Fábián, I.; Suzuki, K.; Gordon, G. Inorg. Chem. 1992, 31, 3534– 3541.
- [5] Balla, J.; Espenson, J. H.; Bakac, A. J. Phys. Chem. 1995, 99, 3598–3604.
- [6] Lengyel, I.; Li, J.; Kustin, K.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3708–3719.
- [7] Frenklach, M.; Packard, A.; Seiler, P.; Feeley, R. Int. J. Chem. Kinet. 2004, 36, 57–66.
- [8] Feeley, R.; Seiler, P.; Packard, A.; Frenklach, M. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 9573–9583.
- [9] Feeley, R.; Frenklach, M.; Onsum, M.; Russi, T.; Arkin, A.; Packard, A. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 6803–6813.
- [10] Singer, A. B.; Taylor, J. W.; Barton, P. I.; Green, W. H. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 971–976.
- [11] Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. 1990, 94, 2954–2958.
- [12] Horváth, A. K.; Nagypál, I. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 7267–7272.
- [13] Horváth, A. K.; Nagypál, I. Int. J. Chem. Kinet. 2000, 32, 395–402.
- [14] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 10063– 10068.
- [15] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Peintler, G.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6246–6247.
- [16] Horváth, A. K.; Nagypál, I. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 4753–4758.
- [17] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. Inorg. Chem. 2006, 45, 9877–9883.
- [18] Kormányos, B.; Horváth, A. K.; Peintler, G.; Nagypál, I. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 8104–8109.

- [19] Pla, F. F. P.; Baeza, J. J. B.; Llopis, E.; Baeza, M. P.; Fernandez, L. Int. J. Chem. Kinet. 2016, 48, 449–463.
- [20] Orbán, M.; Kepper, P. D.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. 1982, 86, 431-433.
- [21] Orbán, M.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. 1982, 86, 3907-3910.
- [22] Maselko, J.; Epstein, I. R. J. Chem. Phys. 1984, 80, 3175-3178.
- [23] Field, R. J.; Körös, E.; Noyes, R. M. J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8649–8664.
- [24] Nagypál, I.; Kustin, K.; Epstein, I. R. Int. J. Chem. Kinet. 1986, 18, 345–353.
- [25] Nagypál, I.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. 1986, 90, 6285–6292.
- [26] Xu, L.; Horváth, A. K.; Hu, Y.; Chen, J.; Zhao, Y.; Gao, Q. J. Phys. Chem. A 2011, 115, 1853–1860.
- [27] Steudel, R.; Holdt, G.; Göbel, T.; Hazeu, W. Angew. Chem. Int. Ed. 1987, 26, 151–153.
- [28] Schippers, A.; Sand, W. Appl. Environ. Microbiol. **1999**, 65, 319–321.
- [29] Takano, B.; Zheng, Q.; Ohsawa, S. J. Volcanol. Geotherm. Res. 2000, 97, 397–406.
- [30] Xu, Y.; Schoonen, M. A. A.; Nordstrom, D. K.; Cunningham, K. M.; Ball, J. W. J. Volcanol. Geotherm. Res. 2000, 97, 407–423.
- [31] Chambers, L. A.; Trudinger, P. A. Geomicrobiol. J. 1979, 1, 249–293.
- [32] Suzuki, I. Can. J. Microbiol. **1998**, 45, 97–105.
- [33] Kelly, D. P. Arch. Microbiol. **1999**, 171, 219–229.
- [34] White, H. A. J. South Afr. Inst. Min. Metall. 1905, 5, 109–111.
- [35] Berezowsky, R. M.; Gormely, L. S. Recovery of Precious Metals from Metal Sulfides. U.S. Patent 4,070,182, 1978.
- [36] Aylmore, M. G.; Muir, D. M. Miner. Eng. **2001**, 14, 135–174.
- [37] Molleman, E.; Dreisinger, D. *Hydrometallurgy* **2002**, *66*, 1–21.
- [38] Zhang, H. Improved Thiosulfate Leach process. International Patent: WO 2005/017215 A1, 2005.
- [39] Zhang, H.; Nicol, M. J.; Staunton, W. P. In *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*; Deschenes, G., Hodouin, D., Lorenzen, L., Eds.; Montreal, Canada, 2005; pp 243–257.

- [40] Chandra, I.; Jeffrey, M. I. Hydrometallurgy 2005, 77, 191–201.
- [41] Steudel, R.; Holdt, G. J. Chromatogr. 1986, 361, 379–384.
- [42] Takano, B.; Watanuki, K. Talanta 1988, 35, 847-854.
- [43] Goehring, M.; Helbing, W.; Appel, I. Z. Anorg. Chem. 1947, 254, 185-200.
- [44] Foss, O. Acta Chem. Scand. 1949, 3, 1385–1399.
- [45] Fava, A.; Bresadola, S. J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 5792–5794.
- [46] Foss, O. Acta Chem. Scand. 1958, 12, 959–966.
- [47] Zhang, H.; Jeffrey, M. I. Inorg. Chem. 2010, 49, 10273–10282.
- [48] Naito, K.; Hayata, H.; Mochizuki, M. J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, 37, 1453– 1457.
- [49] Rolia, E.; Chakrabarti, C. L. Environ. Sci. Technol. 1982, 16, 852–857.
- [50] Kurtenacker, A.; Kaufmann, M. Z. Anorg. Chem. 1925, 148, 43–57.
- [51] Kurtenacker, A.; Kaufmann, M. Z. Anorg. Chem. 1925, 148, 369–381.
- [52] Kurtenacker, A.; Mutschin, A.; Stastny, F. Z. Anorg. Chem. 1935, 224, 399–419.
- [53] Goehring, M. Fortschr. Chem. Forsch. 1952, 2, 444–482.
- [54] Zhang, H.; Dreisinger, D. B. Hydrometallurgy 2002, 66, 59-65.
- [55] Breuer, P. L.; Jeffrey, M. I. *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 335–338.
- [56] Christiansen, J. A.; Drost-Hansen, W.; Nielsen, A. E. Acta Chem. Scand. 1952, 6, 333–340.
- [57] Wagner, H.; Schreier, H. Phosphorus Sulfur Relat. Elem. 1978, 4, 281–284.
- [58] Wagner, H.; Schreier, H. Phosphorus Sulfur Relat. Elem. 1978, 4, 285–286.
- [59] Varga, D.; Nagypál, I.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 5752–5758.
- [60] Rauscher, E.; Csekő, G.; Horváth, A. K. Inorg. Chem. 2011, 50, 5793–5802.
- [61] Wang, Z.; Gao, Q.; Pan, C. W.; Zhao, Y.; Horváth, A. K. Inorg. Chem. 2012, 51, 12062–12064.
- [62] Rábai, G.; Beck, M. T.; Kustin, K.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. 1989, 93, 2853–2858.

- [63] Nagypál, I.; Bazsa, G.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 3635–3640.
- [64] Szirovicza, L.; Nagypál, I.; Bárdi, I. Int. J. Chem. Kinet. 1991, 23, 99–101.
- [65] Zhivotnikov, V. V.; Koptyug, I. V.; Sagdeev, R. Z. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4122–4124.
- [66] Koptyug, I. V.; Zhivotniko, V. V.; Sagdeev, R. Z. J. Phys. Chem. B 2008, 112, 1170–1176.
- [67] Varga, D.; Horváth, A. K.; Nagypál, I. J. Phys. Chem. B **2006**, 110, 2467–2470.
- [68] Du, Z.; Gao, Q.; Feng, J.; Lu, Y.; Wang, J. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 26098–26104.
- [69] Lu, Y.; Gao, Q.; Xu, L.; Zhao, Y.; Epstein, I. R. Inorg. Chem. 2010, 49, 6026– 6034.
- [70] Yuan, L.; Gao, Q.; Zhao, Y.; Tang, X.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 7014–7020.
- [71] Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M.; Rábai, G.; Epstein, I. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996, 92, 2851–2855.
- [72] Rábai, G.; Hanazaki, I. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 7368–7273.
- [73] Tóth, A.; Lagzi, I.; Horváth, D. J. Phys. Chem. 1996, 100, 14838–14839.
- [74] Fuentes, M.; Kuperman, M. N.; Kepper, P. D. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 6769–6774.
- [75] Horváth, D.; Tóth, A. J. Chem. Phys. 1998, 108, 1447–1451.
- [76] Vasquez, D. A.; Wit, A. D. J. Chem. Phys. **2004**, 121, 935–941.
- [77] Lima, D.; D'Onofrio, A.; Wit, A. D. J. Chem. Phys. 2006, 124, 014509(1–10).
- [78] Virányi, Z.; Szommer, A.; Tóth, A.; Horváth, D. Chem. Phys. Lett. 2005, 401, 575–578.
- [79] Rica, T.; Horváth, D.; Tóth, A. Chem. Phys. Lett. 2005, 408, 422–425.
- [80] Gauffre, F.; Labrot, V.; Boissonade, J.; DeKepper, P.; Dulos, E. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 4452–4456.
- [81] Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5124–5128.
- [82] Varga, D.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 9988–9996.
- [83] Filáry, A.; Horváth, A. K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 6742-6749.

- [84] Druschel, G. K.; Hamers, R. J.; Banfield, J. F. Geochim. Cosmochim. Acta 2003, 67, 4457–4469.
- [85] Druschel, G. K.; Hamers, R. J.; Luther, G. W.; Banfield, J. F. Aquatic Geochem. 2004, 9, 145–164.
- [86] Read, J. F.; Bewick, S. A.; Donaher, S. C.; Eelman, M. D.; Oakey, J.; Schaubel, C.; Tam, N. C.; Theriault, A.; Watson, K. J. *Inorg. React. Mech.* **2005**, *5*, 281–304.
- [87] Read, J. F.; Bewick, S. A. Inorg. React. Mech. 2005, 5, 305–330.
- [88] Read, J. F.; Bewick, S. A.; Oikle, S. E.; Schaubel, C.; Taylor, S. N.; Theriault, A.; Watson, K. J. *Inorg. React. Mech.* **2005**, *5*, 265–280.
- [89] Landolt, H. Chem. Ber. 1885, 18, 56-57.
- [90] Landolt, H. Chem. Ber. 1886, 19, 1317–1365.
- [91] Dushman, S. J. Phys. Chem. **1904**, 8, 453–482.
- [92] Yiin, B. S.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 1990, 29, 1559–1564.
- [93] Eggert, J. Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **1917**, 23, 8–19.
- [94] Skrabal, A. Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 1922, 28, 224–244.
- [95] Church, J. A.; Dreskin, A. S. J. Phys. Chem. 1968, 72, 1387–1390.
- [96] Conway, W. J. J. Chem. Educ. **1940**, 17, 398.
- [97] Satterly, J. School Rev. Sci. **1952**, 33, 146–153.
- [98] Shigematsu, E. J. Chem. Educ. 1979, 56, 184.
- [99] Lambert, J. L.; Fina, G. T. J. Chem. Educ. **1984**, 61, 1037–1038.
- [100] Autuori, M. A.; Guimares, A. B.; Mateus, A. L. M. L.; Smith, W. L. J. Chem. Educ. 1989, 66, 852.
- [101] McAlpine, R. K. J. Chem. Educ. **1945**, 22, 387–390.
- [102] Suryaraman, M. G.; Arcot, V. J. Chem. Educ. **1951**, 28, 386–387.
- [103] Jones, P.; Oldham, K. B. J. Chem. Educ. 1963, 40, 366–367.
- [104] Lyndrup, M. L. J. Chem. Educ. 1972, 51, 30.
- [105] Cassen, T. J. Chem. Educ. **1976**, 55, 197–198.

- [106] Jones, P.; Frew, J. E.; Scowen, N.; Beasley, M. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 70–71.
- [107] Watkins, K. W. J. Chem. Educ. 1987, 64, 255–257.
- [108] Fortman, J. J.; Schreier, J. A.; T.Tuttle, J. Chem. Educ. 1991, 68, 324.
- [109] Mitchell, R. S.; Villaescusa, F. W. J. Chem. Educ. 1996, 73, 783.
- [110] Swain, P. A. School Rev. Sci. 1997, 79, 81-85.
- [111] Creary, X.; Morris, K. M. J. Chem. Educ. 1999, 76, 530–531.
- [112] Wright, S. W.; Reedy, P. J. Chem. Educ. 2002, 79, 41–43.
- [113] Wright, S. W.; Folger, M. R.; Rice, M. A. J. Chem. Educ. 2006, 83, 1473–1475.
- [114] Weinberg, R. B. J. Chem. Educ. 2007, 84, 797-800.
- [115] Vitz, E. J. Chem. Educ. 2007, 84, 1156–1157.
- [116] Bauer, J.; Tomisic, V.; Vrkljan, P. B. A. J. Chem. Educ. 2008, 85, 1123–1125.
- [117] Sattsangi, P. D. J. Chem. Educ. 2011, 888, 184–188.
- [118] Bauer, J.; Tomisic, V.; Vrkljan, P. B. A. J. Chem. Educ. 2012, 89, 540–544.
- [119] Goesten, M. G.; de Lange, M. F.; Olivos-Suarez, A. I.; Bavykina, A. V.; Serra-Crespo, P.; Krywka, C.; Bickelhaupt, F. M.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *Nature Communications* **2016**, *7*, doi: 10.1038/ncomms11832.
- [120] Lente, G.; Bazsa, G.; Fábián, I. New J. Chem. 2007, 31, 1707.
- [121] Bose, R. N.; Rajasekar, N.; Thomson, D. M.; Gould, E. S. Inorg. Chem. 1986, 25, 3349–3353.
- [122] Merkin, J. H.; Poole, A. J.; Scott, S. K.; Smith, J. D. B.; Thomson, B. W. J. Math. Chem. 1996, 19, 15–32.
- [123] Preece, S. J.; Billingham, J.; King, A. C. J. Math. Chem. **1999**, 26, 47–73.
- [124] Preece, S. J.; Billingham, J.; King, A. C. J. Eng. Math. 2001, 29, 367–385.
- [125] Williams, B. W. J. Math. Chem. **2011**, 49, 328–334.
- [126] Sant'Anna, R. T. P.; Monteiro, E. V.; Pereira, J. R. T.; Faria, R. B. *Plos One* 2013, *8*, e0083706.
- [127] Kelly, D. P.; Wood, A. P. *Methods Enzymol.* **1994**, *243*, 475–501.

- [128] IUPAC Stability Constant Database. Royal Society of Chemistry: London, 1992-1997.
- [129] Barton, A. F. M.; Wright, G. A. J. Chem. Soc. A 1968, 2096–2103.
- [130] Kumar, K.; Day, R. A.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 1986, 25, 4344–4350.
- [131] Olson, T. M.; Boyce, S. D.; Hoffmann, M. R. J. Phys. Chem. 1986, 90, 2482– 2488.
- [132] Yiin, B. S.; Walker, D. M.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 1987, 26, 3435– 3441.
- [133] Rábai, G.; Epstein, I. R. Inorg. Chem. 1989, 28, 732–736.
- [134] Troy, R. C.; Kelley, M. D.; Nagy, J. C.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 1991, 30, 4838–4845.
- [135] Johnson, D. W.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 1991, 30, 4845–4851.
- [136] Schmitz, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 1909–1914.
- [137] Hartz, K. E. H.; Nicoson, J. S.; Wang, L.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 2003, 42, 78–87.
- [138] Nicoson, J. S.; Perrone, T. F.; Hartz, K. E. H.; Wang, L.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 2003, 42, 5818–5824.
- [139] Odeh, I. N.; Nicoson, J. S.; Hartz, K. E. H.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 2004, 43, 7412–7420.
- [140] Lente, G.; Espenson, J. H. J. Photochem. Photobiol. A 2004, 163, 249–258.
- [141] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10956–10957.
- [142] Kerezsi, I.; Lente, G.; Fábián, I. Inorg. Chem. 2007, 46, 4230-4238.
- [143] Oliveira, A. P.; Faria, R. B. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 18022–18023.
- [144] Galajda, M.; Lente, G.; Fábián, I. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 7738–7739.
- [145] Tonomura, B.; Nakatani, H.; Ohnishi, M.; Yamaguchi-Ito, J.; Hiromi, K. Anal. Biochem. 1978, 84, 370–383.
- [146] Peintler, G.; Nagy, A.; Horváth, A. K.; Körtvélyesi, T.; Nagypál, I. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2575–2586.
- [147] Peintler, G.; Nagypál, I.; Jancsó, A.; Epstein, I. R.; Kustin, K. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 8013–8020.

- [148] Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 3899–3904.
- [149] Varga, D.; Horváth, A. K. Inorg. Chem. 2007, 46, 7654–7661.
- [150] Pan, C.; Wang, W.; Horváth, A. K.; Xie, J.; Lu, Y.; Wang, Z.; Ji, C.; Gao, Q. Inorg. Chem. 2011, 50, 9670–9677.
- [151] Ji, C.; Yan, X.; Horváth, A. K.; Pan, C.; Zhao, Y.; Gao, Q. J. Phys. Chem. A 2015, 50, 1238–1245.
- [152] Davis, R. E. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3565-3569.
- [153] Munchow, V.; Steudel, R. Z. Anorg. Allg. Chem. 1994, 620, 121–126.
- [154] Ji, C.; Yan, X.; Pan, C.; Lv, F.; Gao, Q. Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 35, 5497– 5503.
- [155] Kerek, A.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4235–4241.
- [156] Turner, D. H.; Flynn, G. W.; Sutin, N.; Beitz, J. V. J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1554–1559.
- [157] Ruasse, M.; Aubard, J.; Galland, B.; Adenier, A. J. Phys. Chem. 1986, 90, 4382–4388.
- [158] Eigen, M.; Kustin, K. J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 1355–1361.
- [159] Lengyel, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. Inorg. Chem. **1993**, 32, 5880–5882.
- [160] Csekő, G.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 6521–6526.
- [161] Xu, L.; Csekő, G.; Kégl, T.; Horváth, A. K. Inorg. Chem. 2012, 51, 7837–7843.
- [162] Csordás, V.; Bubnis, B.; Fábián, I.; Gordon, G. Inorg. Chem. 2001, 40, 1833– 1836.
- [163] Fábián, I.; Gordon, G. Inorg. Chem. **1997**, 36, 2494–2497.
- [164] Dogliotti, L.; Hayon, E. J. Phys. Chem. **1968**, 72, 1800–1807.
- [165] Csekő, G.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2012, 116, 2911–2919.
- [166] Suzuki, K.; Gordon, G. Inorg. Chem. **1978**, 17, 3115–3118.
- [167] Wang, L.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 2002, 41, 6099–6105.
- [168] Fogelman, K. D.; Walker, D. M.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 1989, 28, 986–993.

- [169] Frerichs, G. A.; Mlnarik, T. M.; Grun, R. J.; Thompson, R. C. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 829–837.
- [170] Xu, L.; Csekő, G.; Petz, A.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 1293–1299.
- [171] Varga, D.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 13907–13912.
- [172] Schmitz, G.; Rooze, H. Can. J. Chem. 1987, 65, 497–501.
- [173] Jia, Z.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 2000, 39, 2614–2620.
- [174] Cortes, C. E. S.; Faria, R. B. Inorg. Chem. **2004**, 43, 1395–1402.
- [175] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Peintler, G.; Epstein, I. R.; Kustin, K. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 6966–6973.
- [176] Tóth, A.; Horváth, D.; Siska, A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1997**, 93, 73–76.
- [177] Boissonade, J.; Dulos, E.; Gauffre, F.; Kuperman, M. N.; Kepper, P. D. Faraday Discussion 2001, 120, 353–361.
- [178] Strier, D. E.; Boissonade, J. *Phys. Rev. E* **2004**, *70*, 016210.
- [179] Taube, H.; Dodgen, H. J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 3330-3336.
- [180] Emmenegger, F.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 633–635.
- [181] Tang, T. F.; Gordon, G. Environ. Sci. Technol. 1984, 18, 212–216.
- [182] Aieta, E. M.; Roberts, P. X. Environ. Sci. Technol. 1986, 20, 50-55.
- [183] Nicoson, J. S.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. 2002, 41, 342–347.
- [184] Kormányos, B.; Nagypál, I.; Peintler, G.; Horváth, A. K. Inorg. Chem. 2008, 47, 7914–7920.
- [185] Schieldcrout, S. M.; Fortunato, F. A. J. Phys. Chem. **1975**, 79, 31–34.
- [186] Liebhafsky, H. A.; Roe, G. M. Int. J. Chem. Kinet. 1979, 11, 693–703.
- [187] Schmitz, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 4041–4044.
- [188] Skrabal, A.; Zahorka, A. Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 1927, 33, 42–63.
- [189] Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 3935–3942.
- [190] Rábai, G.; Beck, M. T. J. Phys. Chem. 1988, 92, 4831-4835.

- [191] Rieder, R. J. Phys. Chem. 1929, 34, 2111-2116.
- [192] Indelli, A. J. Phys. Chem. 1961, 65, 240–242.
- [193] Luo, Y.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 1518-1522.
- [194] Dodd, G.; Griffith, R. O. Trans. Faraday Soc. 1949, 45, 546–563.
- [195] Awtrey, A. D.; Connick, R. E. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 1341–1348.
- [196] Scheper, W. M.; Margerum, D. W. Inorg. Chem. **1992**, 31, 5466–5473.
- [197] Csekő, G.; Varga, D.; Horváth, A. K.; Nagypál, I. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 5954–5959.
- [198] Marques, C.; Hasty, R. A. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 1269–1271.
- [199] Ferranti, F.; Indelli, A. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 1773–1774.
- [200] Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 890–896.
- [201] Voslar, M.; Matejka, P.; Schreiber, I. Inorg. Chem. 2006, 45, 2824–2834.
- [202] Indelli, A.; Ferranti, F.; Secco, F. J. Phys. Chem. 1966, 70, 631–636.
- [203] Abel, E.; Siebenschein, R. Z. Phys. Chem. 1927, 130, 631-657.
- [204] Eggert, J.; Scharnow, B. Z. ElektroChem. **1921**, 27, 455–470.
- [205] Kepper, P. D.; Epstein, I. R.; Kustin, K. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 6121– 6127.
- [206] Roebuck, J. R. J. Phys. Chem. 1902, 6, 365–398.
- [207] Valkai, L.; Csekő, G.; Horváth, A. K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 22187–22194.
- [208] Papsin, G. A.; Hanna, A.; Showalter, K. J. Phys. Chem. 1981, 85, 2575–2582.
- [209] Pendlebury, J. N.; Smith, R. H. Int. J. Chem. Kinet. 1974, 6, 663–685.
- [210] Weitz, D. M.; Epstein, I. R. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5300-5304.
- [211] Lengyel, I.; Rábai, G.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 9104–9110.
- [212] Patil, D. B.; Rewatkar, S. B. Int. J. Chem. Sci. 2006, 4, 881–886.
- [213] Liebhafsky, H. A. J. Phys. Chem. 1931, 35, 1648–1654.
- [214] Liebhafsky, H. A. J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 3513–3519.

- [215] Furrow, S. J. Phys. Chem. 1987, 91, 2129–2135.
- [216] Schmitz, G. Int. J. Chem. Kinet. 2004, 36, 480-493.
- [217] Ramette, R. W.; Palmer, D. A. J. Solution Chem. 1984, 13, 637-646.
- [218] Strong, L. E.; Pethylbridge, A. D. J. Solution Chem. **1987**, 16, 841–855.
- [219] Agreda, J. A.; Field, R. J.; Lyons, N. J. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 5269– 5274.
- [220] Valkai, L.; Horváth, A. K. Inorg. Chem. 2016, 55, 1595–1603.
- [221] Csekő, G.; Valkai, L.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2015, 119, 11053– 11058.
- [222] Bray, W. J. Am. Chem. Soc. **1910**, 32, 932–938.
- [223] Burns, W. G.; Matsuda, M.; Sims, H. E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1990, 86, 1443–1447.
- [224] Luther, R.; Sammet, G. V. Z. Elektrochem. 1905, 11, 293–295.
- [225] Angelescu, E.; Popescu, V. D. Z. Phys. Chem. **1931**, 156, 304–308.
- [226] Orbán, M.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5911-5918.
- [227] Ogata, Z. In Oxidation in Organic Chemistry, Part C.; Trahanowsky, W. S., Ed.; New York, Academic Press, 1978; p 296.
- [228] Bazsa, G.; Epstein, I. R. Comments Inorg. Chem. 1986, 5, 57-87.
- [229] Lengyel, I.; Nagy, I.; Bazsa, G. J. Phys. Chem. 1989, 93, 2801–2807.
- [230] Rawling, S. O.; Glassett, J. W. J. Phys. Chem. 1924, 29, 414–420.
- [231] Simoyi, R. H. J. Phys. Chem. 1986, 90, 2802–2804.
- [232] Jonnalagadda, S. B.; Chinake, C. R.; Simoyi, R. H. J. Phys. Chem. 1995, 99, 10231–10236.
- [233] Ojo, J. F.; Otoikhian, A.; Olojo, R.; Simoyi, R. H. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 2457–2463.
- [234] Darkwa, J.; Olojo, R.; Olagunju, O.; Otoikhian, A.; Simoyi, R. H. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 9834–9845.
- [235] Kapungu, G. P.; Rukweza, G.; Tran, T.; Mbiya, W.; Adigun, R.; Ndungu, P.; Martincigh, B.; Simoyi, R. H. J. Phys. Chem. A 2013, 117, 2704–2717.

- [236] Chinake, C. R.; Simoyi, R. H.; Jonnalagadda, S. B. J. Phys. Chem. A 1994, 98, 545–550.
- [237] Xu, L.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 6171–6180.
- [238] Xu, L.; Horváth, A. K. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 9811–9819.
- [239] Simoyi, R. H.; Manyonda, M.; Masere, J.; Mtambo, M.; Ncube, I.; Patel, H.; Epstein, I. R.; Kustin, K. J. Phys. Chem. **1991**, 95, 770–774.
- [240] Mambo, E.; Simoyi, R. H. J. Phys. Chem. 1993, 97, 13662-13667.
- [241] Mundoma, C.; Simoyi, R. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1543–1550.
- [242] Otoikhian, A.; Simoyi, R. H. Chem. Res. Toxicol. 2005, 18, 1167–1177.
- [243] Nagypál, I.; Epstein, I. R. J. Chem. Phys. 1988, 89, 6925–6928.
- [244] Bognár, J.; Sárosi, S. Anal. Chim. Acta 1963, 29, 406–414.
- [245] Ali, F.; Strizhak, P.; Menzinger, M. J. Phys. Chem. A **1999**, 103, 10859–10865.
- [246] Stedman, G.; Jones, E.; Garley, M. S. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1990**, *42*, 395–399.
- [247] Jones, E.; Munkley, C. G.; Philips, E. D.; Stedman, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1915–1920.
- [248] Pan, C.; Stanbury, D. M. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 6827–6831.
- [249] Abel, E.; Fürth, A. Z. Phys. Chem. 1924, 107, 313–328.
- [250] Stanbury, D. M.; Figlar, J. N. Coord. Chem. Rev. **1999**, 187, 223–232.
- [251] Mellor, J. W. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry; Longmans Green, London, 1930; p 610.
- [252] Pimienta, V.; Lavabre, D.; Micheau, J. C. J. Mol. Liq. 1995, 63, 121–173.
- [253] Borderie, B.; Lavabre, D.; Micheau, J. C. J. Phys. Chem. **1992**, 96, 2953–2961.
- [254] Epstein, I. R.; Morgan, M.; Steel, C.; Valdes-Aguilera, O. J. Phys. Chem. 1983, 87, 3955–3958.
- [255] Lorenz, L.; Samuel, R. Z. Phys. Chem. **1931**, B14, 219–231.
- [256] Golding, R. M. J. Chem. Phys. 1960, 33, 1666-1668.
- [257] Schöneshöfer, M. Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1973, 5, 375–376.