

## Válasz Dr. Fábíán István, egyetemi tanár bírálataira

Nagyon köszönöm Fábíán István egyetemi tanárnak értekezésem alapos és kritikai áttanulmányozását, építő megjegyzéseit, észrevételeit és nem utolsósorban pozitív támogató véleményét.

A disszertációval kapcsolatos megjegyzéseit a formai kitételekre vonatkozóan egytől-egyig elfogadom. Talán a 8. pontban említett felvetésére reagálnék annyit, hogy nemcsak bírálóm, jómagam sem tudom megmondani miféle rendezőelv alapján történt az, hogy bizonyos rendszerek esetén a vizsgált koncentrációtartományok hol részletesen táblázatos formában, hol pedig a szövegben vannak jelezve. Mindenképpen törekedni kellett volna az egységes kezelésmódra.

A formai megjegyzéseit követően bírálóm a tartalmi résszel kapcsolatban további kérdéseket tesz fel, vagy alapos megfontolásra érdemes megjegyzést említ. Válaszaimban, ahogy az szokásos, követem a bírálat menetét.

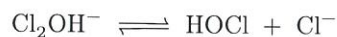
1. Bírálóm teljesen jogosan hiányolja az oxiklór vegyületek irodalmi áttekintését, hiszen a disszertáció jónéhány alfejezete foglalkozik ezzel a kérdéssel, így a klorit-, klór-dioxid, vagy a hipoklórossav reakcióinak irodalmát mindenképpen bele kellett volna röviden illeszteni a dolgozatba. Amiért másik két bírálomban nem maradt hiányérzet e tekintetben, talán azért van, mert a releváns irodalmakat a modellalkotáskor részletesen is feldolgoztam.
2. A kísérleti részben talált néhány általános, de pontosításra szoruló megfogalmazást ezúton szeretném pótolni. Azt az idő, ami alatt a reakció konverziója eléri a 95%-ot,  $t_{reak.idő}$ -nek neveztem. A kinetikai görbék kellő pontosságú leírása pontosabban fogalmazva úgy hangzana, hogy a végső modell a megadott paraméterkészlet segítségével képes arra, hogy a mért és számított abszorbancia-idő görbék átlagos eltérése (négyzetösszeg függvénye) eléri az adott kísérleti körülmények között jellemző abszorbanciamérési bizonytalanságot. Ezzel összefüggésben a négyzetösszegfüggvény szignifikáns növekedéséről akkor beszélünk, ha az abszorbancia egységben meghatározott négyzetösszegfüggvény eléri az abszorbanciamérés bizonytalanságának kétszeresét. Itt szeretném azt is megjegyezni, hogy ennél sokkal kisebb növekedés is elég ahhoz, hogy az a kinetikai modell hibájára utaljon. Könnyű belátni azt, hogy amennyiben egy kinetikai modell egyes lépései csak a koncentrációtér egy szűk tartományára vannak hatással, akkor csak az ilyen körülményeknek megfelelő kinetikai görbék átlagos eltéréseit befolyásolják szignifikánsan az adott paraméter értékek. Természetesen ezzel egyidejűleg ezen lépések többi görbére gyakorolt hatása elenyésző, azaz a modell képes visszaadni ezeket a mért görbéket a mérési bizonytalanságon belül. Ekkor nyilván azt fogjuk tapasztalni, hogy az összes görbére vonatkozó átlagos eltérés értéke viszonylag kis mértékben növekedik, ha a fenti tulajdonságoknak eleget tevő reakcióhoz tartozó sebességi együttható értékét változtatjuk meg kis mértékben, ám ez a növekedés egyértelműen szisztematikus hibát jelez. Ezért fontos az, hogy ne csak az abszolút számadat alapján döntsünk egy modell helyességéről, ahhoz gyakran kellő tapasztalat is szükséges.
3. Bírálóm kérdésére, hogy a stopped-flow készülék mérőcellájában a folyamatos kevertetés hiánya okozott-e bármiféle speciális problémát a tanulmányozott rendszerekben, azt kell, hogy mondjam egyetlenegy rendszernél találkoztunk ezzel a problémával, ez pedig a jodát–arzenessav rendszer volt. Ha ugyanis a reakció végbemeneteléhez szükséges idő meghaladta a 15-20 másodpercet, akkor a cella mögötti, már termékeket tartalmazó részből az autokatalizátornak volt ideje visszadiffundálni, így robbantva be a reakciót a mérőcellában. A problémát úgy tudtuk elkerülni, hogy a pH tartomány további csökkentésével a reakció lejátszódásához szükséges időt 10-15 másodperc alá csökkentettük, így a probléma a továbbiakban megszűnt.

4. A mátrixranganalízis a független elnyelő részecskék számáról akkor ad egyértelmű információt, ha két, három esetleg négy színes részecske van jelen a rendszerben, és egyéb kísérleti hiba (például alapvonalcsúszás) nem terheli a mérési adatokat. A tapasztalatom az, ha ennél több színes részecske található a rendszerben, akkor következtéseinket kellő óvatossággal kell kezelni.
5. Az 5. pontbeli megjegyzése teljesen jogos bírálómnak, kicsit restellem is magam, hogy ilyen pongyolaság benne maradhatott a dolgozatban különös tekintettel arra, hogy jómagam is oktatom az általános és szerves kémiai. Ahogy azt bírálóm is írja, a tiokénsavnak és a tetrationsavnak a pK-ja kisebb, nem pedig a disszociációs egyensúlyi állandója, mint a vizsgált pH tartomány.
6. Modellszámításokat azért végeztünk a tetrationsát-tioszulfát rendszerben olyan pH-kon is, ahol már a tioszulfát savkatalizált bomlásával is számolni kellene, hogy egyértelműen demonstrálni tudjuk a tetrationsát-tioszulfát rendszer kezdeti sebességének váratlan pH-függését a pH = 4.0–7.0 tartományban. Ráadásul az általunk megadott egyszerű modell képes értelmezni azt is, hogy a tetrationsát fogyásának miért van minimuma a pH-függvényében. Utólag elolvasva a szöveget és a hozzá tartozó ábrákat, belátom a 4.5 ábra ominózus két görbéje nélkül is követhető és érthető az okfejtés.
7. Bírálóm több rendszerrel kapcsolatban is hiányolja, hogy bizonyos végtermékek kimutatása nem direkt analízissel történt meg. A politionsát-klór-dioxid rendszerek mindegyikében Raman mérésekkel igazoltuk a szulfát- és a klorationsát jelenlétét a végtermékben. A kloridiont ezekben az esetekben külön mérni nem láttuk szükségesnek, hiszen sem klorition, sem pedig hipoklorition nem volt kimutatható a végtermékben, ami egyértelműen jelzi azt, hogy a másik klórtartalmú végtermék kloridionnak kell lennie. Az ilyen típusú rendszerekben gyakran előfordul, hogy az adott körülményekre jellemző sztöchiometriát olyan határsztöchiometriák lineáris kombinációjával állíthatjuk elő, amelyek kísérletileg el sem érhetők. A politionsátok klorittal vagy klór-dioxiddal történő reakcióira különösképpen jellemző az, hogy egyetlen sztöchiometriai egyenlettel nem jellemezhető a folyamat. Szeretném megjegyezni továbbá azt, hogy a tetrationsát-szulfid reakció során a mért pH-tartományban kén-hidrogén nem fejlődik, így nagyon valószínű, hogy bírálóm minden bizonnyal a tetrationsát lúgos hidrolízisekor keletkező kén-hidrogén megfelelő formájának ( $H_2S$  vagy  $HS^-$ ) kimutatását hiányolja. Való igaz, hogy ilyen irányú méréseket nem végeztünk, ám korábbi tanulmányok egyértelműsítik, hogy kis mennyiségben, melléktermékként kén-hidrogén/hidrogén-szulfidion is fejlődik ezen reakció során.
8. Ahogy bírálóm is jelezte, a politionsát-klór-dioxid reakciókban egyértelműen demonstráltam a kloridion kinetikai szerepét, azonban minden esetben csak a jelenség formálkinetikai leírását adtam meg. Felvetésére, inkább azt tartom valószínűnek, hogy a köztitermékekkel képes a kloridion kölcsönhatásba lépni, s a keletkezett addukt reaktivitása nő meg a köztitermék reaktivitásához képest, s ezen keresztül értelmezhető a kloridion kinetikai szerepe.
9. Köszönöm bírálómnak az 52. oldalon a  $k_{II}$  sebességi együttható megadott szórását illetően tett megjegyzését. Az eredeti cikkből visszanezve az adatokat egyértelmű sajtóhibáról van szó, a helyes a következő lett volna:  $k_{II} = (1.0 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ellenkező esetben természetesen diszkutálni kellett volna a kérdéses folyamat sebességi együtthatójának bizonytalanságát.
10. Egyetértek bírálóm megjegyzésével. Valóban nem szerencsés sebességi együtthatók értékeivel egy köztitermék rövid élettartamát kapcsolatba hozni, különösen úgy, hogy csak a köztitermékek továbbalakulásának sebességi együtthatóira hivatkozunk. Való igaz ehhez az kell, hogy a keletkezésük sebességéhez képest a továbbalakulás sebessége jóval gyorsabb legyen. A körültekintőbb fogalmazás itt is indokolt lett volna.

11. Igen, bírálóm jól látja, a tetracionát–klorit reakcióban a kloridion kinetikai hatásának egyik lehetséges magyarázata, hogy kloridion jelenlétében savas körülmények között a hipoklórossav elemi klórt képez, ami a kloritonnal gyorsabban reagál mint a hipoklórossavval.  $\text{pH} < 4,0$  esetén a klór diszproporcionálódási egyensúlya viszonylag gyorsan beáll (legalábbis a tetracionát–klorit reakció időskálájához képest), így valóban képes magyarázni a kloridion jelenlétében tapasztalt sebességnövekedési hatást. Abban teljesen igaza van bírálómnak, hogy  $\text{pH} > 4,0$  esetén a



reakció már nem lesz pillanatszerű, hiszen a  $10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$  sebességi együttható azt jelenti, hogy például  $\text{pH}=6,0$  esetén (pufferelt közegben) a fenti reakció látszólagos másodrendű sebességi együtthatója  $0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  környékén alakul, ami már messze nem nevezhető pillanatszerűnek. Egy 2008-ban közölt publikációnkban igazoltuk, hogy a kloridion jelentősen növeli a klór-dioxid keletkezés kezdeti sebességét a hipoklórossav–klorit reakcióban. Ez a jelenség méréseink alapján már  $\text{pH}=5,55$  környékén is megvalósul. Ilyen esetben azt kell feltételeznünk, hogy a klór diszproporcionálódása valójában egy kétlépcsős folyamat:



s a  $\text{Cl}_2\text{OH}^-$  részecske reaktivitása lesz nagyobb, mint a hipoklórossavé, így magyarázva a kloridion klór-dioxid fejlődési sebességének növekedésére kifejtett hatását nagyobb  $\text{pH}$ -k esetén. Azaz a disszertáció ide vonatkozó részénél mindenképpen említést kellett volna tenni arról, hogy kisebb  $\text{pH}$ -kon a  $\text{Cl}_2$  keletkezése, nagyobb  $\text{pH}$ -kon pedig a  $\text{Cl}_2\text{OH}^-$  köztitermék felelős a kloridion kinetikai hatásáért a tetracionát–klorit reakcióban.

12. Köszönöm bírálóm elismerő szavait a tetracionát–klorit reakció háromváltozós modelljét illetően. Én is azt gondolom, hogy a frontinstabilitási vizsgálatok során nyilván minél részletesebb, "mechanizmusközelí" modellel kellene dolgozni. Ugyanakkor abban egyáltalán nem vagyok biztos, hogy egy 27 lépéses, közel 20 részecskét is tartalmazó teljes kinetikai modell belátható időn belül eredményt hozhat-e 2D- vagy a 3D-frontinstabilitási vizsgálatok számításánál. Azt gondolom, hogy ezen parciális differenciálegyenlet rendszerek megoldása még mindig túl sok számítási időt igényelne, nem beszélve arról a bizonytalanságról, hogy több részecske esetén a diffúzió állandó értéke sem ismert kellő pontossággal. A cél az volt, hogy a jelen számítástechnikai kapacitásához mérten kellően egyszerű, de az anyareakció legfontosabb kinetikai és sztöchiometriai sajátosságait visszaadó modellt alkossak ilyen típusú számításokhoz, mégha a disszertáció közvetlen vonulatába nem is illeszkedik szervesen ez a probléma.
13. A perjodátion vizes oldatban, ahogy bírálóm is említi, különböző sav-bázis egyensúlyi folyamatokban vesz részt, ráadásul a perjodátion az oktaédes orto- és a tetraédes metaformaként is megjelenhet ilyen körülmények között. Az irodalom sajnos sokszor elég ellentmondásos tekintetben, hogy mely formák és milyen körülmények között dominálnak a rendszerben. Bírálóm 2004-es munkájában külön alfejezetet szentel annak—a vas(III)-hidroxó dimer és perjodátion között kialakuló komplex képződésének tanulmányozása mellett—, hogy megmutassa, az utóbbi időben elterjedt nézetten szemben vizes közegben nem a tetraédes metaforma, hanem az oktaédes ortoforma a domináns részecske. 2017-ben PhD hallgatómmal közösen úgy gondoltuk, hogy megérne egy misét a perjodátion oldategyensúlyi viszonyait UV-spektroszkópia, gravimetria, potenciometria és Raman spektroszkópia segítségével ismételtelen áttanulmányozni (Valkai et al.

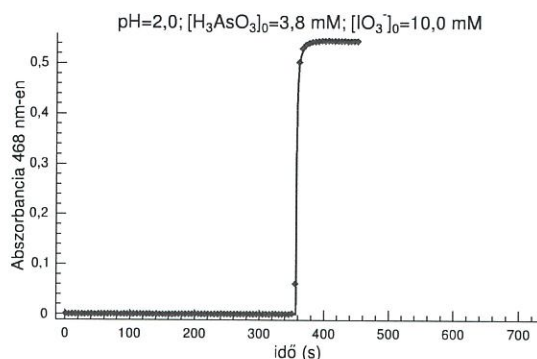
Inorg. Chem., 2017, 56, 11417). Méréseink alapján világossá vált, hogy metaforma gyakorlatilag nincs vizes közegben, így a tioszulfát–perjodát reakcióban a vizsgált pH tartományban több mint 99%-ban a  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  forma van jelen. Az ortoperjodátion vizes oldatban lejátszódó protonálódási, deprotonálódási folyamatai gyorsak, így a fenti adatok alapján világossá vált, hogy a többi részecske szerepe elhanyagolható a fenti reakció kinetikai leírásában. Ebből az is következik, hogy mindegyik reakció esetén a disszertációban, amelyben  $\text{IO}_4^-$  van feltüntetve, helyesebb lett volna a  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  formát szerepeltetni.

14. Amennyiben irodalmi sebességi együtthatókat építettünk be a kinetikai modellbe, a végső illesztések során természetesen ezek értékeit is megpróbáltuk illeszteni. Ha az illeszkedés csak minimális mértékben javult, akkor a modellben meghagytuk az irodalomból átvett értéket, ha pedig szignifikáns javulást értünk el, akkor végső eredményként az általunk meghatározott adatot publikáltuk. Természetesen olyan eset is előfordult, hogy egy gyors folyamat sebességi együtthatóját vettük át az irodalomból. Ekkor nyilván az adott folyamatra, mint egy elegendően gyors lépésre volt szükség, a sebességi együttható értékét ebben az esetben magától értetődően nem tudtuk finomítani.
15. Bírálóm az órreakciók osztályozásával kapcsolatos észrevételeire a következő választ adom. Az órreakciók fogalmával kapcsolatban sajnos nem olyan egységes az irodalom, mint amilyen egyszerűnek tűnik. Nem véletlen, hogy bírálóm 2007-ben megjelent, hivatkozott publikációjának címe "What is and what isn't a clock reaction?", amelyben rámutat arra, hogy több kutatócsoport egymástól függetlenül is úgy véli, egy órreakció nem kizárólag sztöchiometriai okok miatt lehet órreakció. Engedje meg, hogy itt egy kicsit hosszasan fejtssem ki álláspontomat, amely során talán kiderül, miért is került be kakukktójásként a jodát–arzenessav reakció a disszertációba. Azt gondolom, az vitán felüli, hogy a klasszikus Landolt-féle reakció órreakció. Bármilyen pH-n, ahol egyáltalán van értelme ezt a reakciót vizsgálni, igaz az, hogy a jód színe csak akkor jelenhet meg, ha  $3[\text{IO}_3^-]_0 > [\text{S(IV)}]_0$  sztöchiometriai kényszerfeltétel teljesül. Ez annak a következménye, hogy a Landolt-típusú reakciók harmadik lépése, a szubsztrát–jód reakció pillanatszerű. Mivel a hidrogénszulfít–jód reakció másodrendű sebességi együtthatója közel van a diffúzió-kontrollált limítthez, esély sincs arra, hogy a kezdeti körülmények megváltoztatásával, ennek a reakciónak a sebességét összemérhetővé tegyük a Dushman-reakció sebességével. A kérdés alapvetően az, hogy mi a helyzet ha a szubsztrátot lecseréljük arzenessavra? Ekkor a probléma egy kissé bonyolódik, hiszen a Roebuck-reakció (arzenessav–jód reakció) sebességi egyenlete a következőképpen néz ki:

$$v_3 = k_3 \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]}{[\text{H}^+](u + [\text{I}^-])}$$

Ennek a reakciónak a sebességi együtthatója korántsem olyan nagy, mint a hidrogén-szulfít–jód reakcióé, ráadásul a hidrogénionra és a jodidionra nézve is inhibíciós a folyamat. Mivel a Dushman-reakció sebességi egyenlete a hidrogénion koncentráció négyzetét tartalmazza, ez azt jelenti, hogy a pH alkalmas megválasztásával elérhetjük azt, hogy a Dushman-reakció és a Roebuck-reakció sebességi viszonya megforduljon. Nagy pH-kon a Roebuck-reakció gyors lesz, a Dushman-reakció pedig kellően lassú ahhoz, hogy ismét igaz legyen az, hogy a jód színe csak akkor jelenjen meg, ha az arzenessav teljesen elfogy, azaz a kérdéses reakcióban a jód színének megjelenése sztöchiometriai kényszerfeltételhez kötött. Egy tipikus órajellegű viselkedést az 1. ábrán látható (Valkai et al, PCCP, 2015, 17, 22187.)

De mi van akkor, ha a pH-t csökkentjük? Nyilván a Dushman-reakció (a jodid–jodát) sebessége négyzetesen növekszik a hidrogénion koncentráció növekedésével, míg a Roebuck-reakció sebessége csökken. Azaz a második reakciólépésben a jód gyorsabban jelenik meg, mint ahogy a



1. ábra. Tipikus mért abszorbancia–idő görbe a jodát–arzénessav reakcióban. A kísérleti körülmények az ábrán láthatók.

harmadik lépésben el tudna fogyni. Ráadásul a Roebuck-reakció hatása a reakció előrehaladásával tovább csökken, hiszen a termelődő jodidion is inhibicálja a reakciót! Azaz a jód színe átmenetileg megjelenhet úgy is, hogy a szubsztrát (az arzénessav) el sem fogyott. Sőt akkor is, ha az arzénessav sztöchiometriai feleslegben van! Akkor ezek szerint a jodát–arzénessav reakció kicsiny pH-kon nem órareakció, míg nagyobb pH-k esetén igen, úgy, hogy még mechanizmusváltás sem következett be, pusztán az egyes lépések sebességviszonyai változtak a körülményekkel? Ezért vélem úgy, hogy van létjogosultsága annak, hogy megkülönböztessünk szubsztrát-fogyás vezérelt és autokatalízis-vezérelt órareakciókat.

16. Szeretném megköszönni professzor úr dicséző szavait a jodid–perjodát reakcióban kapott eredményeiről, aminek legfontosabb üzenete túlmutat a reakció megismerésén, s óva int a hagyományos, egyszerűsített értékelési eljárások alkalmazása során levont rutinszerű következtetésektől. Utolsó előtti kérdésére (a jodid–perjodát reakcióban a perjodátion speciációs egyensúlyi viszonyainak) adott válaszaim szövege szerint megegyezne a 13. pontra adott válaszzal, így ennek ismétlésétől, ha megengedhető, eltekintenek.
17. Bírálómnak utolsó pontban feltett a tézispont elfogadásának szempontjából is fontos kérdéseire igyekeztem másik bírálómnak, Dr. Rábai Gyulának hasonló kérdéseire adott válaszaimban részletesebben is kitérni, ezért az ott elmondottakat az alábbiakban megismétlem.

Az első és legfontosabb kérdés az az, hogy a jelenség valós kémiai folyamathoz rendelhető vagy egyszerűen csak az abszorbancia mérés pontatlanságából, fluktuációjából származik? A kísérletekkel kapcsolatban a következőket tudom elmondani: az eredményeket egy laboratóriumban két ember (volt témavezetőm Nagypál István és jómagam) is reprodukálta két különböző szilárd kálium-tetrationát mintából készült oldat segítségével. Minden esetben kontroll méréseket is végeztünk annak érdekében, hogy megállapítsuk az adott spektrofotométer esetén az alapvonal csúszását. Ezek a mérések azt mutatták, hogy egy kb. 8 órás kísérlet során, 2–3 órával azután, hogy a deutériumlámpa elérte az üzemi hőmérsékletét, a vizsgált hullámhossztartományban az alapvonal csúszása kisebb volt, mint 0,005 abszorbancia egység. Ráadásul az alapvonal csúszása egyetlen alkalommal sem mutatott szabályos, periodikus viselkedést. A csúszás mértéke benne van a gyártó által megadott 0,001 AU/óra értékben. Ehhez képest a mért, teljes abszorbancia növekedés a kisebb hullámhosszon több mint 0,04 AU, a nagyobbikon hozzávetőlegesen 0,025 AU. Ez a két tény azt sugallja, hogy a jelenség inkább rendelhető valós kémiai folyamathoz, mintsem az abszorbancia mérés bizonytalanságához. Igazat kell, hogy adjak Rábai professzor úrnak, hogy

jó lett volna ezt a megfigyelést független mérésekkel is megerősíteni. Ehhez tökéletesen megfelelt volna egy, a küvetába is beleillő mikroelektród, aminek segítségével követni lehetett volna a redoxpotenciál változását. Minthogy akkor a laborban nem állt rendelkezésünkre ilyen eszköz, nem tettük meg, egyszerűen azért sem, mert nem ez állt vizsgálatunk középpontjában, csak egy érdekes kitérőnek tartottuk a jelenséget. Nagyon hosszas töprengés után mertük mi is leírni az eredményeket, noha jóval korábban, 2000 végén rendelkezésünkre álltak azok az információk, amelyek képesek voltak értelmezni a kísérleti adatokat. Amit találtunk az az, hogy a diódasoros spektrofotométer fényforrása elegendő ahhoz, hogy előidézzék a tetracionátion fotokémiai bomlását. Az már csak hab volt a tortán, hogy ez a bomlás bizonyos körülmények között szabályos periodikus változást mutatott. Megjegyzendő, hogy ezen műszerek megjelenése tette lehetővé azt, hogy a másodperc tört része alatt hozzájussunk egy teljes UV-vis spektrumhoz. Ez azt eredményezte, hogy a kutatólaboratóriumokból kiszorultak a hagyományos kétutas fotométerek. Azzal nagyon kevesen számoltak, számolhattak, hogy a diódasoros spektrofotométerek széleskörű elterjedésével olyan fotokémiai reakciók indulhatnak el bizonyos anyagfajták spektrumainak felvételekor, ami hagyományos spektrofotométer esetén nem következik be. Csak 2004-ben jelent meg az első olyan publikáció Lente és Espenson tollából, amely megmutatta azt, hogy hogyan használható a diódasoros spektrofotométer arra, hogy egyszerre vezessen és detektáljon egy fotokémiai reakciót. Miután számunkra is világossá vált, hogy a korábbi kísérletek során egy valamit nem mértünk meg pontosan, nevezetesen azt, hogy mekkora volt a fényintenzitása a HP 8452A műszer deutériumlámpájának, ekkor érthetővé vált az is, hogy egy másik műszerrel Specord S10 spektrofotométerrel miért csak a fotokémiai bomlás tényét sikerült megerősíteni, magát az oszcillációs viselkedést ezen utóbbi műszerrel nem sikerült kimutatni. A megadott modell ugyanis rendkívül szűk paraméter tartományban mutat oszcillációs viselkedést, azaz a fotokémiai lépés látszólagos sebességi együtthatójának egy szűk határon belül kell maradni, hogy a periodikus viselkedés megjelenjen. Szeretném azt is jelezni, hogy a modell egyik legfontosabb autokatalitikus lépése, a tetracionátion bomlása, aminek sebességi együtthatóját—tőlünk függetlenül—mások határozták meg. Ezt a folyamatot beépítve a kinetikai modellbe, és felhasználva a mások által meghatározott sebességi együtthatót sikerült modellezni a periodikus viselkedést. Ez alátámasztja, megerősíti, hogy a megfigyelt jelenséget megfelelő kinetikai modellel értelmeztük.

A kísérleti körülmények, tehát az, hogy a megvilágítás szakaszos volt, magával a kísérleti körülményekkel magyarázható, hiszen percenként egyszer mértük az oldat elnyelését, ami azt jelenti, hogy a fény körülbelül egy másodpercig érte a mintát, a shutter bezáródása után azonban a minta sötétben maradt.

Rábai professzor úr jogosan jegyzi meg azt, hogy a 4.85 ábrán jelzett anyagfajták koncentráció-idő görbéinek egyike sem mutatja a kísérletileg tapasztalt lépcsőzetes emelkedést. A magyarázat egyszerű, hiszen az adott ábrán mutatott anyagfajták mindegyike köztitermék, így súlyos modell hibára utalna, ha lépcsőzetesen bármelyikük is feldúsulna. A 4.84 ábra az, ami halványan utal arra, hogy mi a magyarázata az abszorbancia növekedésének. Belátom, egy újabb ábra sokat segített volna ennek a kérdésnek tisztázásában, így ezúton szeretném ezt most pótolni.

A fenti, 2. ábrából világosan látszik, hogy P termék koncentráció-idő görbéjére jellemző a lépcsőzetes emelkedés, ami—figyelembe véve a 4.84 ábrán mutatott moláris abszorbancia értékeket—, magyarázza az abszorbancia-idő görbék periodikus emelkedését. Ez nyilvánvalóvá teszi, hogy hiába tűnik kézenfekvőnek P tetracionátként történő azonosítása, nem lehetséges, mert akkor valóban zárt rendszerű csillapítatlan oszcillációval állnánk szemben, ami természetesen termodinamikailag nem megengedett. A négy kénatom, 6 oxigénatom és 2 negatív töltés úgy is "összerak-

a tioszulfátion koncentrációja a megfelelő tartományban maradjon ahhoz, hogy az oszcillációs tartományban tartsa a rendszert. Miután zárt rendszerről van szó, ez csak úgy lehet, hogy a konverzió kicsi, azaz a keletkezett kis koncentrációban megjelenő kén fényszórásából adódó abszorbanciát csak úgy tudjuk szimulálni, hogy kis koncentrációhoz extrém nagy moláris abszorbancia tartozik, ami megkérdőjelezné a modell valóságtartalmát. Nem zárom azonban ki annak a lehetőségét sem, hogy más, reálisabb paraméterkészlettel is elérhető az oszcillációs jelleg szimulációja a bírálóm által javasolt modellel, a rendelkezésre álló időben azonban nem találtam más paraméterkészletet, ami szimulálná az oszcillációs viselkedést, figyelembe véve azt a ténytet, hogy a tetracionát gyök tioszulfát katalizált bomlásának sebességi együtthatóját a korábban, függetlenül, mások által meghatározott értéken tartjuk.

Még egyszer köszönöm bírálómnak az értékezés egészéről alkotott támogató véleményét, s bízom abban, hogy a bírálatában feltett kérdéseire sikerült megnyugtató válaszokat adni.

Tisztelettel:



Horváth Attila  
egyetemi docens

Pécs, 2018. március 17.