

## Válasz Dr. Rábai Gyula, egyetemi tanár bírálatára

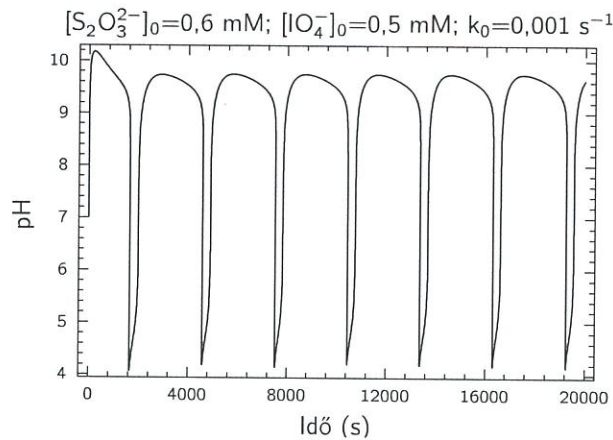
Nagyon köszönöm professzor úrnak értekezésem alapos áttanulmányozását, fontos kritikai megjegyzéseit, észrevételeit és nem utolsósorban támogató véleményét.

Az általános formai bevezető, az időszerűsége és az irodalmi áttekintésre vonatkozó pozitív megjegyzések után bírálom a könnyebb átekinthetőség végett a megfogalmazott 11 tézispontot veszi szemügyre a bírálóat következő részében, értékeli azok újszerűségét és jelentőségét. Elmondható, hogy a 11 tézispont közül tízet elfogad új tudományos eredményként, az utolsó, 11. tézispontot a válaszómban megfogalmazottak után fogja értékelné, utalva arra, hogy az ezzel kapcsolatos kérdéseire gondosan megfogalmazott választ vár. Mindezek mellett a 4. és a 6. tézisponthoz fűz egy-egy észrevételt. A bírálóat további részében 4 megjegyzést és 4 kérdést fogalmaz meg, melyek közül az utolsó negyedik kérdésnek további 5 alpontja van, s ezek mindegyike az utolsó 11. tézisponttal kapcsolatos.

Válaszómban igyekszem követni a bírálóat menetét, elsőként a 4. és 6. tézispontokkal kapcsolatos észrevételeire fogok reflektálni.

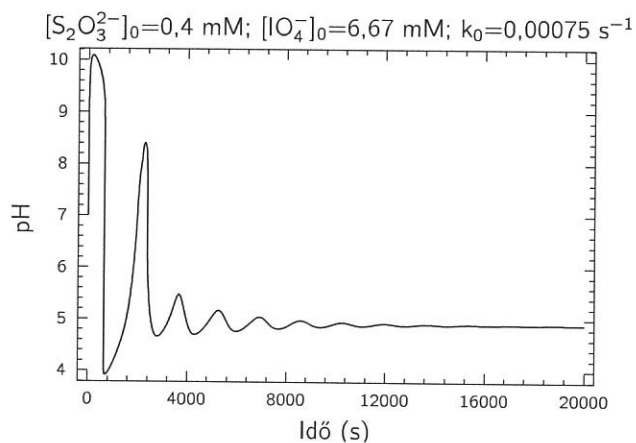
1. Bírálóat vitatja a 4. tézispontban azt a terminológiát, hogy szuperkatalitikusnak kellene nevezni azokat az autokatalitikus reakciókat, amelyben az autokatalizátor részrendűsége egynél nagyobb. Ezt a terminus technicus-t Nagypál és Epstein vezette be még 1986-ban (J. Phys. Chem., 1986, 92, 6285.), amikor a tioszulfát–klorit reakció egyik alrendszerében, a tetracionát–klorit rendszerben előzetes kísérleti eredményeik azt mutatták, hogy a hidrogénion részrendűsége kettő, amely a reakció konverziójával változik, s akár elérheti a hármat is a reakció vége felé. Egyet kell, hogy értsek bírálóatmal abban, hogy a szuperkatalitikus kifejezésből hiányzik egy nagyon fontos ismérv, nevezetesen az, hogy a reakció autokatalitikus, ezért lehet, hogy nem szerencsés. Az is igaz, hogy azokat a rendszereket, ahol az autokatalitikus folyamatban az autokatalizátor részrendűsége egy, kettő vagy akár három, de mindenképpen állandó a reakció folyamán, érdemes elsőrendű, másodrendű, illetve harmadrendű autokatalitikus reakcióknak nevezni. Bár halkán megjegyzem azt is, hogy az irodalom ismeri a négyzetes, illetve köbös autokatalízis fogalmát is, ahol az autokatalizátor részrendűsége egy, illetve kettő, ami szintén elfogadott. Mindenesetre egy biztos, ennek a nomenklatúrának az teremti meg az alapját, hogy a részrendűség a reakcióban végig állandó. Ebből a szempontból figyelembevéve azt, hogy a tetracionát–klorit reakció hidrogénionra vonatkozó részrendűsége változik, nem lehet egyértelműen másod- vagy harmadrendű autokatalízisről beszélni. Ezért, ha fenntartásokkal is, de látom létjogosultságát a szuperkatalízis fogalmának. Arról nem is beszélve, hogy azoknak a reakcióknak, ahol az autokatalizátor részrendűsége határozottan nagyobb egynél, kitüntetett szerepük van a frontinstabilitási vizsgálatokban.
2. Bírálóat teljesen jogosan hiányolja a 6. tézisponttal kapcsolatban annak bemutatását, hogy a tioszulfát–perjodát reakció alkalmasan megválasztott körülmények mellett áramlásos tankreaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutat. Ezt a hiányosságot ezúton szeretném pótolni, s az alábbi, 1. ábrával támasztom alá, hogy a disszertáció 4.18. táblázatában feltüntetett kinetikai modell segítségével, az előbb említett ábrán is látható körülmények között, a rendszer valóban képes értelmezni a kísérletileg tapasztalt dinamikai jelenségeket.

Szabadjon azonban azt is megjegyezmem, hogy noha kvalitatív kép meggyőzőnek tűnik, bírálóat korábbi, a J. Phys. Chem. hasábjain publikált munkája (Rábai et al., J. Phys. Chem., 1989, 93, 2853-2858) alapján az is világos, hogy a kísérletileg tapasztalt amplitúdó nem olyan nagy, mint amit a bővített modell mutat. E mögött az a lehetőség húzódnak, hogy az általunk meghatározott kinetikai modellben szereplő lépések sebességi együtthatóit puffereált közegben határoztuk meg, s a kén- és halogéntartalmú oxianionok reakcióinak sebességi együtthatói sokszor függenek az



1. ábra. A tioszulfát–perjodát reakció disszertációban megadott kinetikai modell segítségével szimulált nagyamplitúdójú, csillapítatlan pH-oszcilláció áramlásos tankreaktorban. A betáplálási koncentrációk és a tartózkodási idők az ábrafeliraton megtalálhatók, ezek megegyeznek a hivatkozott munka kísérleti körülményként megadott értékeivel (Table III, 8. sora az eredeti publikációban).

alkalmazott pufferkoncentrációtól is. A bővített modell védelmében, ha egyáltalán erre szorul, a 2. ábrán azt is bemutatom, hogy nemcsak a nagyamplitúdójú pH oszcilláció jelenségét képes értelmezni, hanem a bírálóm által kísérletesen kimutatott erősen csillapított pH oszcillációt is.



2. ábra. A tioszulfát–perjodát reakció disszertációjában megadott kinetikai modell segítségével szimulált erősen csillapított pH oszcilláció áramlásos tankreaktorban. A betáplálási koncentrációk és a tartózkodási idők az ábrafeliraton megtalálhatók. Az eredeti publikáció Table III 2. sorához képest annyi a változás, hogy a  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,4 \text{ mM}$ , a megadott  $0,6 \text{ mM}$  helyett.

3. A 11. tézisponttal kapcsolatban bírálóm azt írja, hogy a később feltett kérdésekre megadott válaszok ismeretében fogja értékelni annak tudományos újszerűségét és jelentőségét. Minthogy ezzel a tézisponttal kapcsolatban a későbbiekben 5 fontos alkérdést is feltesz, kérem engedje meg, hogy ezekre a későbbiekben, az eddig követett eljárásnak megfelelően akkor reagáljak, amikor ezek a konkrét kérdések előkerülnek.

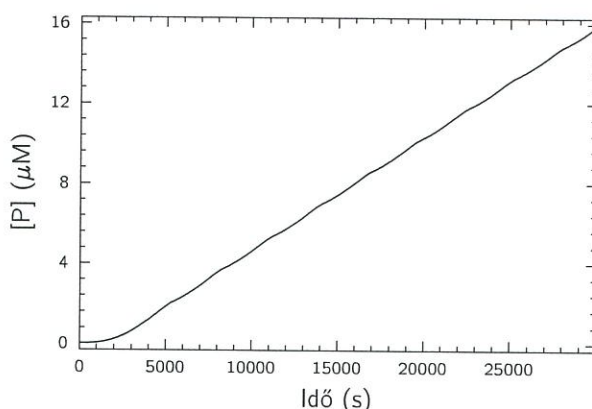
A bírálat következő részében bírálóm 4 apróbb, ámde fontos észrevételt tesz, ezekre a következő válaszokat adom:

1. Bírálóm megjegyzi, és teljesen igaza van abban, hogy a nemlineáris sajátságok demonstrálására legalkalmasabb rendszer a BZ-reakció, ehhez nem fér semmi kétség. Elismerem, hogy a bevezetőben használt mondatot körültekintőbben kellett volna megfogalmaznom.
2. Abban is egyértek Rábai professzor úrral, hogy extrém lassú folyamatok esetén a kinetikai görbék demonstrálására használt ábrákon az időt célszerűbb lett volna órában feltüntetni a másodperc helyett. Tanácsát a későbbiekben alkalmazni fogom.
3. Csak megerősíteni tudom professzor úrnak azt a megjegyzését, hogy a politionát–jód reakciók esetén a kinetikai modellekben szereplő jód diszproporcionálódási egyensúlyi reakciója a modellekből elhagyható, hiszen a reakciók pH függetlensége egyértelműen arra utal, hogy a kinetikailag aktív részecske maga a jód és nem a hipojódosav. A magyarázat prózai: amikor a tetrionát–jód reakcióban kapott eredményeket publikáltuk, az egyik referee erősen hiányolta ezt a folyamatot a modellből, s ilyenkor, ahogy az lenni szokott, természetesen eleget tettünk a kérésének, hogy a kézirat zöld utat kapjon. A jód–trijodid egyensúly elhagyhatóságával kapcsolatban azonban szeretném megjegyezni, hogy pusztán azért tehetnénk meg, mert a kinetikai görbék értékelési a jód–trijodid rendszer izobesztikus pontján történtek. Minden más esetben az egyensúly elengedhetetlen a helyes eredményhez, hiszen más hullámhosszakon jelentősen eltér a jód és a trijodidion moláris abszorbanciája.
4. Igazat kell adjak bírálónak abban is, hogy a 4.16, illetve 4.19, valamint a 4.22 és 4.24 egyenletek érvényességi tartományát célszerű lett volna kiemelni. A hiányosságot pótlandó ezúton szeretném jelezni, hogy 4.16 és 4.19 egyenletek akkor érvényesek, ha  $[I^-]_0 \gg 2,47 \times 10^{-6} \text{ M}$ , míg a 4.22 és 4.24 egyenletek érvényessége akkor áll fenn, ha  $[I^-]_0 \gg 3,29 \times 10^{-6} \text{ M}$ .

Végezetül bírálata végén a tézispontokkal kapcsolatban 4 további kérdést tesz fel, melyek közül 11. tézispontra vonatkozó kérdésének további öt alpontja van. Szeretném előre jelezni, hogy ezekre egyetlen pontban, ha megengedi, együttesen adom meg konkrét válaszaimat.

1. A kinetikai modell és a mechanizmus közti különbségtétel nem véletlen, hiszen ahogy bírálóm is észrevette, az értekezés folyamán igyekeztem kerülni a mechanizmus szót. Ennek magyarázata egyszerű, mechanizmuson szigorúan a rendszer leírása szempontjából szükséges elemi reakciók sokaságát értjük, míg a kinetikai modell sokszor olyan összetett lépéseket (ún. mechanisztikus folyamatokat) is tartalmaz az elemi lépések mellett, amelyek felbontása elemi reakciókra lehetséges ugyan, de nem egyértelmű. Erre a disszertációban szereplő rendszerek esetén rengeteg példát találunk. Mivel azonban több vizsgált rendszer esetén is lényeges információkat kaptam elemi lépésekre vonatkozóan, gondoljunk csak a politionátok lúgos hidrolízisére, a politionát–jód reakciók vagy az arzénessav–jodát rendszert felépítő részfolyamatokra, indokoltnak érzem azt, hogy legalább a címben megemlítésre kerüljön az ominózus kifejezés. Ezzel egyidejűleg teljesen világos az a tény, hogy pusztán elemi reakcióra épülő mechanizmus egy vizsgált kinetikai rendszerrel kapcsolatban oldatkinetika esetén igen ritka, már ha egyáltalán létezik.
2. Igen, bírálóm helyesen látja azt is, hogy a 4.11. táblázatban szereplő R9 és R10 (a bírálótban ugyan R10 és R11 szerepel, de talán joggal tételezhetem fel azt, hogy valójában R9 és R10 folyamatokra gondolt bírálóm) sztöchiometriájú folyamatok igen komplex reakciósort takarnak. Természetesen újabb köztitermékek segítségével ezeket az összetett folyamatokat is fel tudtuk volna bontani olyan konzekutív reakciósorra, amelynek első, sebességmeghatározó folyamata az  $S_5O_8^{2-}$  és a klór-dioxid közötti elektron- vagy oxigénatom transzfer reakció, míg a másik esetben az  $S_5O_{10}^{2-}$  köztitermék és a klorition közötti minden valószínűség szerint oxigéntranszfer folyamat. Ezeket a sebességmeghatározó folyamatokat olyan reakciósorok követik, amelyben minden lépés lényegesen

- gyorsabb mint az első lépés, és a reakciósoroknak ki kell adniuk az R9 és R10 lépésekkel jelzett sztöchiometriákat.
3. Bírálóm kérdésére, hogy a tetracionát–klór-dioxid reakcióban vizsgáltuk-e az ionerősség hatását azt kell, hogy mondjam, sajnos nem. Ugyanakkor egyetértek professzor úrral abban, hogy jelen esetben a kinetikai modell megerősítésének szempontjából az átlagosnál is indokoltabb lett volna ennek a kérdésnek a pontos tisztázása.
  4. Végül, de nem utolsósorban igyekszem válaszolni a bírálóm által feltett kérdésekre a 11. tézispontra vonatkozóan. Minthogy ezzel kapcsolatban Fábíán István professzor úrnak is voltak komoly észrevételei, talán megengedhető, hogy mindkét bírálómnak ebben a pontban összevontan válaszoljak. 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-tetracionát 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 mikroelektrod, 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 hosszúas 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 előidézze a tetracionation 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



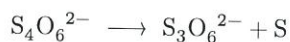
3. ábra. A disszertációban szereplő kinetikai modell alapján szimulált lépcsőzetes emelkedést mutató P anyagfajta koncentrációja az idő függvényében.  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,001 \text{ M}$ .

együtthatójának egy szűk határon belül kell maradni, hogy a periodikus viselkedés megjelenjen. Szeretném azt is jelezni, hogy a modell egyik legfontosabb autokatalitikus lépése, a tetratiónt gyök 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.

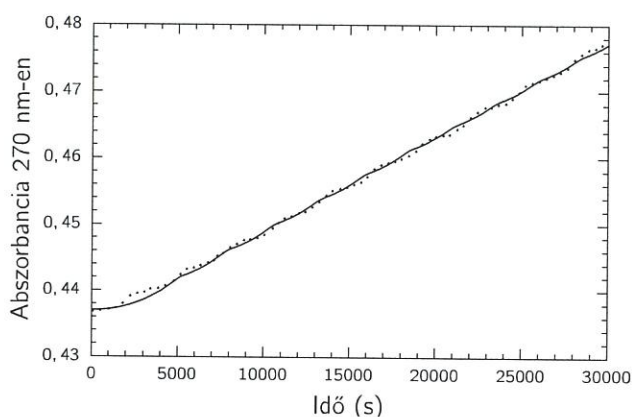
A fenti, 3. ábrából világosan látszik, hogy P termék koncentráció–idő görbéjére jellemző a lépcsőzetes emelkedés, ami—figyelembe véve a 4.84 ábrán mutatott moláris abszorbancia értékeket—, magyarázza az abszorbancia–idő görbék periodikus emelkedését. Ez nyilvánvalóvá teszi, hogy hiába tűnik kézenfekvőnek P tetratióntként 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 "összerakható", hogy egy tritiónt és mellette egy elemi ként jelöl P. Ha így teszünk, akkor az oszcilláció nem határciklusos, a fotokémiai folyamat tulajdonképpen a



sztoichiometriával jellemezhető.

Természetesen elvégeztem a bírálóm által javasolt modell számításokat is, nevezetesen, hogy 4.27 táblázatban megadott modell (R4) lépését úgy módosítottam, hogy a P termék a tetratiónt legyen, s egyúttal kiegészítettem a négylépéses modellt a tioszulfátion savkatalizált bomlásával.

Ahogy az várható volt, ez a modell is képes visszaadni az oszcillációs jelleget—amit az alábbi, 4. ábrán szeretnék bemutatni, ám a kolloid kén látszólagos moláris abszorbanciájára irreálisan nagy értéket kaptam ( $\epsilon_{270\text{nm}}=26350000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  és  $\epsilon_{290\text{nm}}=17505000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), ami megkérdőjelezné a modell jóságát. Ennek magyarázata az, hogy amennyiben a tioszulfát savkatalizált bomlása vezetne a kén képződéséhez, ennek a reakciónak sebessége kellően kicsi kell legyen, hogy a tioszulfátion koncentrációja a megfelelő tartományban maradhasson 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 tényt, hogy a tetracionát gyök tioszulfát katalizált bomlásának sebességi együtthatóját a korábban, függetlenül, mások által meghatározott értéken tartjuk.



4. ábra. Szimulált abszorbancia–idő görbe 270 nm-en a bírálóm által javasolt kinetikai modell segítségével. A beillesztendő 5. lépés sebességi együtthatója  $k_5 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , a többi esetén változatlanul hagytam a disszertációban szereplő értékeket.

Még egyszer köszönöm bírálómnak az értékezés egészéről alkotott támogató véleményét, s bízom abban, hogy a bírálata során feltett kérdéseire, különösen a 11. tézisponttal kapcsolatos észrevételeire megnyugtató válaszokat tudtam adni.

Tisztelettel:

Horváth Attila  
egyetemi docens

Pécs, 2018. március 16.