

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

doktori értekezés

**A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedése és
determinisztikus kinetikai leírása**

Valkai László

témavezető:

Dr. Horváth Attila

habilitált egyetemi docens



Pécs

2018.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	1
A disszertáció témája szempontjából fontosabb definíciók	3
1. Tartalmi összefoglaló	4
2. Abstract	5
3. Bevezetés	6
4. Irodalmi áttekintés	8
4.1. A jodát–arzénessav rendszer	8
4.2. Kísérő egyensúlyok	15
4.3. Sztochasztikus kinetika	16
5. Célkitűzés	19
6. Kísérleti rész	20
6.1. Felhasznált anyagok	20
6.2. Általános oldatkészítési megfontolások	20
6.3. Összetettebb oldatkészítési megfontolások	20
6.4. Alkalmazott minőség- és mennyiség ellenőrzési eljárások	22
6.5. Eszközök és műszerek	23
6.6. Matematikai kezelésmód és alkalmazott programcsomagok	24
7. Eredmények és értékelésük	28
7.1. A jodát–arzénessav reakció bolondóra-jellegének vizsgálata	28
7.1.1. A bolondóra-viselkedéssel kapcsolatos kísérletek	28
7.1.2. A keverés tanulmányozása	38
7.1.3. Bolondóra viselkedés magyarázata	44
7.2. Egy egyszerű modell a jodát–arzénessav reakció leírására	49
7.2.1. Előzetes vizsgálatok	49

7.2.2. Modellalkotás és ellenőrzés	50
7.2.3. További lehetséges módosítások	55
7.3. A Roebuck-reakció	57
7.3.1. Kinetikai leírás	57
7.3.2. A kinetikai modell ellenőrzése	63
7.4. A Dushman-reakció	64
7.4.1. Kinetikai leírás	64
7.4.2. A kinetikai modell ellenőrzése	67
7.5. A jodát–arzénessav reakció	69
8. Összefoglalás	73
9. Köszönetnyilvánítás	74
1. sz. melléklet	76
2. sz. melléklet	77
3. sz. melléklet	78
4. sz. melléklet	79
Irodalomjegyzék	80

A disszertáció témája szempontjából fontosabb definíciók

órareakció (fn.) *gyűjtőfogalom.* Azon kémiai reakció-rendszerek összessége, ahol a reakció egy jól definiált időtartam – úgynevezett Landolt-idő – után mutat jól érzékelhető koncentrációváltozást. Ezt a jelenséget a rendszert jellemző kinetikai és, vagy sztöchiometriai kényszer hozza létre.

bolondóra reakció (fn.) *gyűjtőfogalom.* Ezeknél az órareakcióknál azonos kiindulási feltételek mellett sem azonos az egyedi mérések esetén tapasztalható Landolt-idő. Ezt azt jelenti, hogy a rendszer azonos kiindulási körülmények esetén Landolt-idő eloszlási görbével jellemezhető.

1. Tartalmi összefoglaló

A jodát–arzénessav reakció számos „egzotikus” kémiai jelenség kísérleti demonstrálására alkalmas rendszer. A kinetikai leírást legtöbbször egy kétlépéses modellel hajtják végre, melyek a Dushman- és Roebuck-reakciókból áll. Külön érdekessége a rendszernek, hogy noha igen széleskörűen tanulmányozott, a bolondóra jellegű viselkedés (l. 3. oldal) elkerülte a kutatók figyelmét, mely puffertelt körülmények között is megfigyelhető. A jodát–arzénessav rendszerben puffertelt közegben, jodátfelesleg alkalmazása esetén bizonyítottuk a bolondóra viselkedést. A leírás érdekében 1290 független kinetikai mérést végeztünk el, kiegészítve a keverés hatékonyságának vizsgálatával egy modellrendszeren keresztül. A keverési sebesség szisztematikus változtatásával bizonyítottuk, hogy a hatékonyabb keverés hosszabb átlagos Landolt-időt eredményez. A keverés módjának változtatása azt bizonyította, hogy a reakció kimenetelének szempontjából az indítás pillanatában kialakuló inhomogenitások döntő fontosságúak, azonban a később fellépő keverési elégtelenségeket sem szabad elhanyagolnunk. A teljes oldattérfogat és a reaktor geometriája is jelentős hatással van a mért eloszlásgörbékre, a különböző keveredések miatt. Bizonyítottuk azt a feltételezést, miszerint közel tökéletes kezdeti keverés esetén kis pH beállítása esetén a kinetikai görbék reprodukálhatóvá válnak, és stopped-flow időskálára kerülnek. Az így nyert mérési eredményeket egy ötlépéses, egyszerű kinetikai modellel sikerült megillesztenünk, mely egyszerűsége mellett megfelelően leírja a rendszer főbb karakterisztikáját. Ez két, gyors előegyensúlyt tartalmaz, továbbá egy, a jodát és az arzénessav között lejátszódó közvetlen reakciót. Ily módon az irodalomban széles körben elterjedt nézettel szemben a kezdeti jodidszennyezés nélkül is leírhatóvá válik a rendszer. A Roebuck-reakciót jellemző kísérleti görbéket egy olyan kinetikai modellel sikerült leírni, amely elemi, vagy kvázi-elemi reakcióson keresztül képes értelmezni a reakciót jellemző jodid- és protoninhibíciót. A Dushman-reakció érzékeny az alkalmazott közegre, így a közegfüggő kinetikai paraméterek illesztését elvégeztük. A leíráshoz öt további kémiai reakciót vettünk figyelembe. Ezt követően az összes (determinisztikus kinetikai) mérés illesztésével a két alrendszer és a jodát–arzénessav reakció leírását, 13 kémiai reakció figyelembevételével sikerült megoldanunk.

kulcsszavak: jodát–arzénessav reakció, Dushman-reakció, Roebuck-reakció, órareakció, bolondóra reakció, bolondóra viselkedés

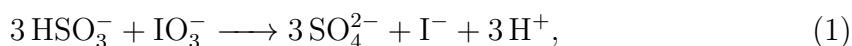
2. Abstract

The iodate–arsenous acid reaction is a suitable candidate to demonstrate various kinds of 'exotic' chemical phenomena. The kinetic description of the system is usually implemented by a two-step kinetic model, which consists of the Dushman and Roebuck reactions. Particularly interesting in this system is that, even though it has been widely studied, crazy-clock behavior (*see* page 3) has avoided the attention of researchers and this phenomena can as well be observed under buffered conditions. We proved the crazy-clock behavior of the iodate–arsenous acid system in buffered medium in the case of iodate excess. In favor of the description of the system, we carried out 1290 individual kinetic measurements and we investigated the mixing process in an appropriate model system. We proved that more efficient mixing causes longer average Landolt times. By changing the mode of mixing at the beginning stage of the reaction we demonstrated that the fate of an individual sample is mostly decided in the first seconds of the reaction, due to the unavoidable inhomogeneities. But we should not underestimate the effect of the deficiency of the mixing in the later stages, because it exists, as well. The overall volume and the shape of the reactor also have a major influence on the measured distribution curves because of the different mixing processes. We have experimentally proven the assumption claiming that in the case of perfect initial mixing, the kinetic curves will be perfectly reproducible at lower pH and the whole reaction will be on the timescale of a stopped-flow instrument. Based on the measurements, a five-step kinetic model was established, that along with its simplicity, provides an adequate description of the most relevant characteristics of the system. It consists of two rapidly established preequilibria, and a direct reaction between the iodate and arsenous acid. This way the description can be done without the assumption of any iodide impurity in the stock solutions in contrast to the generally accepted beliefs. The Roebuck reaction was explained by a kinetic model which interprets the iodide and proton inhibition of the system by elementary, or quasi-elementary sequence of reaction. Thus, we provided a chemistry-based explanation of the iodide and proton inhibition which is a unique feature of the reaction. The Dushman reaction is highly sensitive to the medium applied, thus we fitted these sensitive parameters in the final model as well. For the description of this subsystem, we appended our model by five additional reactions. Finally, we carried out the fitting of all the (deterministic) measurements. By using 13 chemical reactions, the two subsystems and the iodate–arsenous acid reaction can adequately be described.

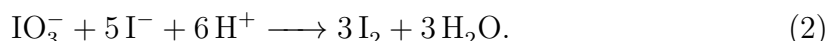
keywords: iodate–arsenous acid reaction, Dushman reaction, Roebuck reaction, clock reaction, crazy-clock reaction, crazy-clock behavior

3. Bevezetés

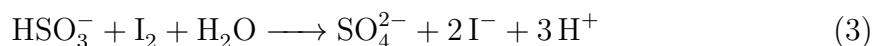
Az órareakciók felfedezése Landolt nevéhez fűződik, aki hidrogénszulfít-jodát reakcióban azt tapasztalta, hogy a jód megjelenése csak egy jól definiált időtartam után történik meg [1]. A reakciót a hidrogénszulfít- és a jodátionok reakciója indítja el (1)



miközben jodid termelődik, mely a joddal a következő egyenlet szerint reagál:



Az itt megjelenő, narancssárga színű jód szemrevételezéssel is könnyedén detektálható. Azonban a joddal a hidrogénszulfition pillanatszerűen elreagál jodidot eredményezve.



A jód egy jól reprodukálható, adott idő (ezt hívjuk Landolt-időnek is) utáni megjelenését, a rendszerben lejátszódó folyamatok sebességének ismeretében magyarázhatjuk. (1) lassan játszódik le, (2) gyors folyamatot jelent, míg a jód (3) szerinti fogyása rendkívül gyors. Mindez azt eredményezi, hogy a jód színe csak a szulfition elfogyása után jelenhet meg a rendszerben. Ez az időtartam jól reprodukálható, a sebességi együtthatók és a közeg ismeretében tervezhető. Továbbá könnyen észrevehető a jód képződése. Emiatt hallgatói laboratóriumi gyakorlatokon előszeretettel használják a kezdeti sebességek módszerének bemutatására és a sebességi együttható ionerősség-függésének tanulmányozására.

Horváth és Nagypál 2015-ben az órareakciók három osztályát különbözteti meg: szubsztrátfogyás-vezérelt-, autokatalízis-vezérelt, valamint ál-órareakciók [2]. Az elsőként említett osztályba, azok a reakciók tartoznak, melyekben órajellegű viselkedést kialakító részecske reprodukálható, késleltetett megjelenése sztöchiometriailag szabályozott. A másodikban a kérdéses anyag megjelenése reprodukálható, azonban a képződést a kinetika határozza meg. A harmadik osztályba tartozó reakciók Landolt ideje egyedi ismétlések során nem reprodukálható, csak a Landolt idő eloszlásgörbéje azonos kísérleti feltételek mellett végrehajtott statisztikai mennyiségű ismétlés esetén. Egy ilyen rendszer jellemzését közölték 1986-ban Nagypál István és Irving Epstein, akik azt találták, hogy a tioszulfát-klorit reakcióban 11-es pH-n, puffereletlen körülmények között a Landolt idő megmarad ugyan, de nem lesz reprodukálható, azonos oldatok, azonos módon történő összemérése esetén sem [3]. Leírnak olyan esetet, amikor ez az időskála 10 s-tól több órás időtartamig terjedt.

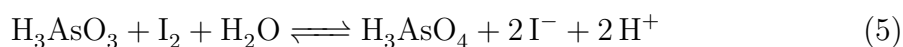
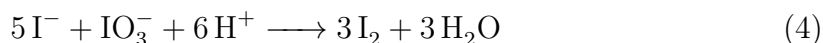
Ez egészen elképesztő az órareakciók szokásos reprodukálhatóságához viszonyítva. A hőmérséklet, térfogat, reaktánsok koncentrációja és a keverési sebesség változtatása alapján vonták le következtetéseiket. Két lehetséges forgatókönyvet vázolnak fel: a reakció kezdeti szakaszán szükségszerűen megjelenő inhomogenitások okozzák a bemutatott viselkedést, vagy az oldatban a reakció későbbi szakaszán jelentkező véletlenszerű koncentráció-ingadozások. Kísérleti eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az úgynevezett bolondóra viselkedést a véletlenszerű fluktuációk okozzák.

Két évvel később a klorit–jodid reakcióról is bizonyították, hogy szintén bolondóra viselkedést mutat [4]. Ebben az esetben is a lokális fluktuációkat okolják a szokatlan viselkedésért, azzal kiegészítve a magyarázatot, hogy a rendszer mikroszkopikus skálán mérve mindig inhomogén, így a reakció egyes térfogategységekben különböző sebességgel játszódik le. Azonban ezeket a keverés egy idő után megszüntetheti. Így a kis térfogatban lejátszódott reakció, majd az ezt követő elkeveredés – megfelelő kinetika esetén – meggyorsítja a teljes oldatban a reakciót, akár annyira, hogy pillanatszerű lejátszódást eredményezzen.

4. Irodalmi áttekintés

4.1. A jodát–arzénessav rendszer

A jodát–arzénessav rendszer két lépésből építhető fel: a Dushman- (4) és a Roebuck-reakciókból (5). Mindkét nevezett reakció a felfedezőjéről kapta a nevét, előbbi jodát- és jodidionok között játszódik le savas körülmények között, míg utóbbi alatt a jód és az arzénessav reakcióját értjük.



Mint láthatjuk, a reakció nem indulhatna el, amennyiben sem jodidot, sem jódot nem adunk a rendszerhez, a reakció azonban mégis lejátszódik. Ezt azzal magyarázzák, hogy a jodát minden esetben tartalmaz valamennyi jodidszennyezést, mely az előállítás és tisztítás során kerül bele [5]. A jodát tisztítása [6] során valószínűleg ezüst-nitrátot adnak az oldathoz, hogy a jodidot csapadékba vigyék. A csapadékképződés egyensúlyi jellege miatt egyértelműnek tűnik, hogy valamennyi szabad jodidionnak maradnia kell az oldatban.

A sebességi egyenletet a Dushman-reakcióra az alábbiak szerint adják meg:

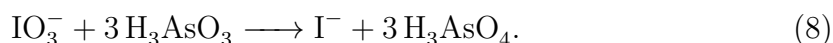
$$R_\alpha = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{I}^-][\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2, \quad (6)$$

ahol $k_1 = 4,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $k_2 = 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ [5, 7]. Míg a Roebuck-reakció esetén a sebességi egyenlet

$$R_\beta = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{k_3[\text{I}_2][\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{I}^-][\text{H}^+]}, \quad (7)$$

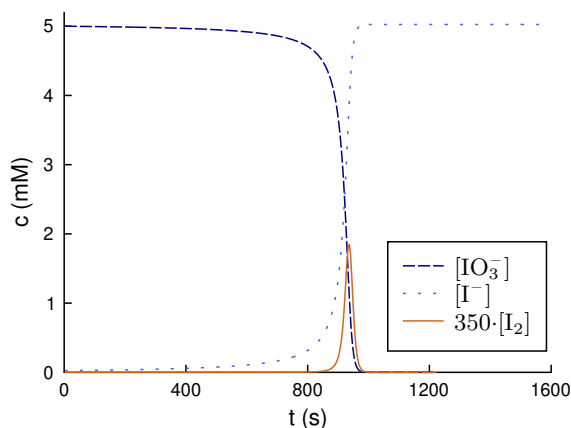
ahol $k_3 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$ [5, 7].

Mint látjuk, a rendszer két határsztöchiometriát vehet fel: az egyik esetben az arzénessavat feleslegben alkalmazzuk, ekkor a bruttó reakció (4)+3·(5) összefüggés szerint, a következő formában írható fel:



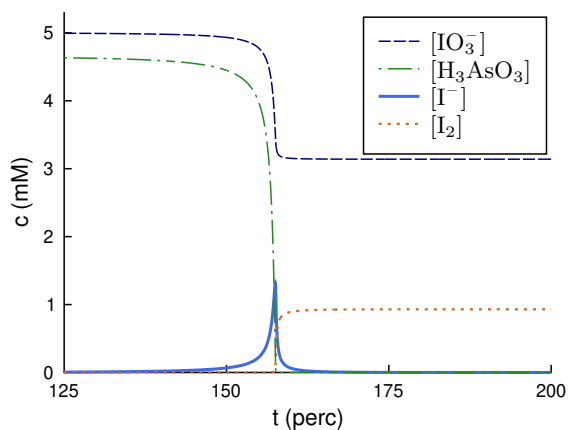
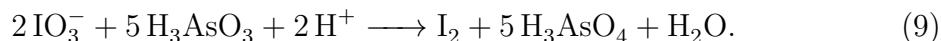
A számított kinetikai görbéket az **1. ábrán** vehetjük szemügyre (az ábra [5, 7] reprodukciója). Jól látszik, hogy a rendszerben az egyetlen színes részecske a jód, mely csak, mint köztitermék van jelen. Praktikus szempontokat is figyelembe kell vennie a kutatóknak, így a reakció követése szempontjából kritikus, hogy a jodátnak és a jodidnak csak az UV-tartományban van jele, addig a jódnak a látható spekt-

rumtartományban is, így ezen részecske spektrofotometriásan könnyedén követhető. Azonban az a tény, hogy a jód csak egy aránylag rövid időtartamig található meg megfogható mennyiségben, problémát okozhat nem megfelelő mintavételezés esetén.



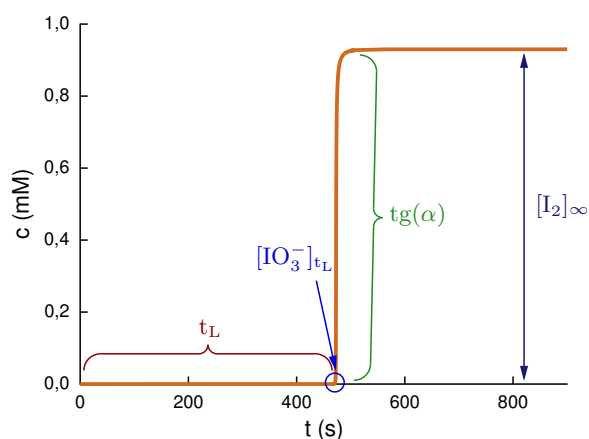
1. ábra. A jodát–arzénessav rendszer számított kinetikai görbéje arzénessavfelesleg esetén. A modell Kenneth Showalter összefoglaló közleményében találhatóval egyezik meg [5]. Kiindulási körülmények: $[\text{IO}_3^-]_0 = 5,00 \text{ mM}$; $[\text{I}^-]_0 = 25,0 \text{ }\mu\text{M}$; $[\text{I}_2]_0 = 1,00 \text{ pM}$; $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 54,3 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 7,10 \text{ mM}$ (utóbbi két érték állandó).

Sokkal praktikusabb a másik határsztöchiometria vizsgálata, mely esetén a jodátot alkalmazzuk feleslegben, így a jód a reakció termékévé válik. Ezt a $2 \cdot (4) + 5 \cdot (5)$ művelet elvégzésével állíthatjuk elő:



2. ábra. A jodát–arzénessav rendszer számított kinetikai görbéje jodátfelesleg esetén. A modell Kenneth Showalter összefoglaló közleményében találhatóval egyezik meg [5]. Kiindulási körülmények: $[\text{IO}_3^-]_0 = 5,00 \text{ mM}$; $[\text{I}^-]_0 = 1,00 \text{ nM}$; $[\text{I}_2]_0 = 1,00 \text{ pM}$; $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 4,65 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 7,10 \text{ mM}$ (utóbbi érték állandó).

Ennél az esetről a jodid lesz a reakció köztterméke, míg a jód hirtelen megjelenik az oldatban, koncentrációja növekszik, majd egy állandó értéket vesz fel. Ahogyan ezt a **2. ábrán** is láthatjuk. A kinetikai görbék egyik jellegzetes pontja a jód megjelenésének pillanata, mely akár szemmel is könnyedén észlelhető, főként ha keményítőt is teszünk az oldatba. Ez esetben a képződő, vízben nem stabilis I_3^- a keményítőben található amilóz apoláris üregében megkötődik, van der Waals kölcsönhatások révén. A képződő klatrátvegyület mély ibolya színű, így rendkívül könnyedén észlelhető. Mivel akár műszer alkalmazása nélkül is eredményhez (Landolt-időhöz) juthatunk az ilyen jellegű reakciókat demonstrációs célra hallgatói laboratóriumi gyakorlatokon is előszeretettel használják a kezdeti sebességek módszerének tanítására.



3. ábra. A jodát–arzenessav rendszer jellemző kinetikai görbéje, a jódkoncentráció követése esetén, jodátfelesleg alkalmazásakor. Az ábrán található mennyiségek magyarázata a (lenti) szövegben található.

A jodát–arzenessav reakció kinetikai görbéjének jellemző szakaszait a **3. ábrán** mutatjuk be. A reakció indításától a jód színének pillanatszerű megjelenéséig eltelt időt Landolt-időnek nevezzük. Ezt az időtartamot az ábrán t_L -vel jelöltük, a szóban forgó időpillanatot egy körrel jelöltük, az ezideig szükséges jodát koncentrációja szerint ($[IO_3^-]_{t_L}$) feliratoztuk. Eddig a pontig (8) sztöchiometria érvényes, így a koncentrációk, megközelítőleg a következők szerint alakulnak:

$$\begin{aligned}
 [IO_3^-]_{t_L} &= \frac{1}{3}[H_3AsO_3]_0, \\
 [H_3AsO_3]_{t_L} &\approx 0, \\
 [I_2]_{t_L} &\approx 0, \\
 [I^-]_{t_L} &= \frac{1}{3}[H_3AsO_3]_0.
 \end{aligned}$$

A koncentrációprofil következő szakasza egy (általában) meredek emelkedéssel jellemezhető, melyet az ábrán $tg(\alpha)$ -val jelöltünk. A meredekséget ezen a szakaszon (az

alkalmazott közegen kívül) a jodát- és a jodidionok egymáshoz viszonyított mennyisége határozza meg, a jodid szerepe jelentős, hiszen a sebességi egyenletben négyzetesen is megjelenik (6). Az utolsó szakaszon a jód koncentrációja telítési jellegű görbén keresztül állandó értéket vesz fel, ezt az elemezett ábrán $[I_2]_\infty$ -nel jelöltük. A plató maximumának értékét a (9) alapján kapjuk meg: amennyiben a jodát van feleslegben, akkor a jodidionok koncentrációja határozza meg a termék mennyiségét

$$[I_2]_\infty = \frac{3}{5}[IO_3^-]_{t_L},$$

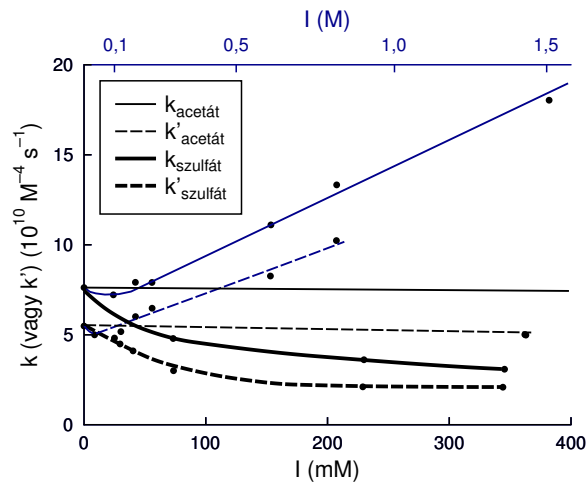
ellenkező esetben pedig a jodát lesz a meghatározó

$$[I_2]_\infty = 3([IO_3^-]_0 - [IO_3^-]_{t_L}).$$

A Dushman-reakciót Saul Dushman írta le 1904-ben [8], a jodometria egyik alap-egyenleteként is szokták emlegetni. A sebességi egyenletben a trijodidionok koncentrációját is belefoglalta, mely a kor számítási- és kiértékelési módszereinek figyelembevételével egészen kimagasló teljesítménynek mondható. Abel és Stadler 1926-ban [9] megerősíti a Dushman által felállított sebességi egyenletet:

$$r_D = [IO_3^-][H^+]^2 (k_D[I^-]^2 + k'_D[I^-][I_3^-]). \quad (10)$$

Az utóbb említett kutatók azonban nem álltak meg itt, kimérték a reakcióra jellemző általános pufferkatalízist is, így bizonyítva, hogy a reakció sebessége függ az alkalmazott puffer anyagi minőségétől és mennyiségétől is. Ezeket az eredményeket egy grafikonon foglalták össze, melyet meg is tekinthetünk a **4. ábrán**. Megmutatták, hogy acetátpufferben a reakció sebessége az alkalmazott puffer koncentrációjának



4. ábra. A Dushman reakció sebességi együtthatójának ionerősség-függése, különböző koncentrációjú acetát és szulfát pufferekben [9].

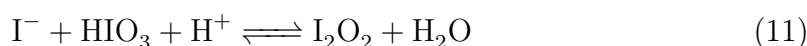
növekedésével nő, míg szulfát esetén az említett érték csökkenő tendenciát mutat.

Ezen a nyomon elindulva nem meglepő, hogy Barton és Wright 1968-as közleménye alapján a reakcióba egy közegfüggő tag bevezetését javasolták, a megfigyelt általános pufferkatalízis miatt [10]. Méréseik alapján a reakciót a karboxilát- és foszfácionok is katalizálják.

További érdekes tény, hogy a jodid részrendje a koncentrációjának függvényében változik: erre utalt Liebhafsky és Roe, amikor, 1979-ben az írták, hogy „The enigma of the iodide exponent”, azaz a jód részrendjének rejtélye [11]. Ennek értéke egy és kettő között változhat, az elmúlt ezredforduló környékén Schmitz 50 nM és 5 μ M jodidkoncentráció-tartományon közli, hogy az első és a másodrendű tagot együttesen megfigyelte [12].

1975-ben Schildcrout és Fortunato a reakció hőmérsékletfüggését vizsgálták és közölték a feltételezett I_2O_2 köztitermékekre vonatkozó entalpiaértékek felső határát [13], melyet -8 kcal mol^{-1} értéknek állapítanak meg, miközben az esetlegesen feltételezhető monomer IO_2^+ részecskét nem találták meg a rendszerben.

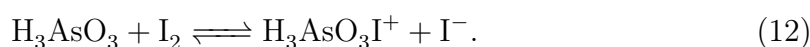
A dimer képződésének egyenletét Agreda [14] az alábbiak szerint definiálja:



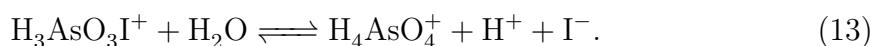
de hozzáteszi, hogy egy vízaddíciós lépésben könnyedén előállítható a $H_2I_2O_3$ forma is, melynek képződése vizes körülmények között korántsem elképzelhetetlen. A stopped-flow-ban végzett kísérletekben nagy jódsav és perklórsav koncentrációk alkalmazása esetén nem egyszerű telítési görbe lett az eredmény, hanem egy rövid felfutással bíró, S-alakú kinetikai görbe, amely alátámasztja a dimer részecske létezését. A kialakuló köztitermék bomlása jód termelésével zárja a reakciót. 1999-ben Xie, McDonald és Margerum megerősítik az ismertetett reakcióutat [15].

Szintén 1999-ben Schmitz rávilágít a modellek közötti ellentmondásokra és megpróbál az átfogóbb kép segítségével egy általános modellt nyújtani [16].

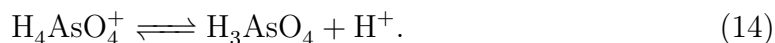
A Roebuck (jód–arzénessav) reakció leírását 1901-re datálják. Roebuck az egyensúlyi reakcióra $8,6 \cdot 10^5$ egyensúlyi állandót határoz meg 0°C -on, kénsavas közegben [17]. Továbbá azt is leírja, hogy az alkalmazott körülmények között a jód fogyása hat nagyságrenddel gyorsabb, mint a képződése. Pendlebury és Smith egy 8 egyensúlyi lépésből álló modellt szolgálta a reakció savas közegű leírására [18]. Ezt az arzénessav jódra történő nukleofil támadása nyitja



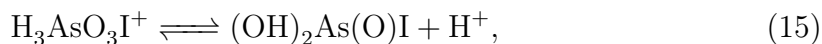
Ezt a gyors egyensúlyt egy lassú hidrolízis követi



A képződő ion gyorsan deprotonálódik



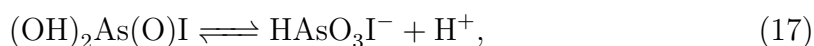
A kialakult, pozitív töltésű addukt deprotonálódását is felírják



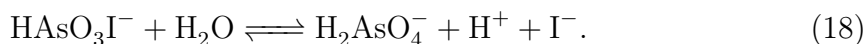
mely szintén hidrolizálhat



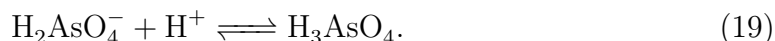
Illetve a már egyszeresen deprotonált átmeneti részecske további protonvesztését is feltételezik



melynek hidrolízise szintén lassú folyamat lehet



Figyelembe veszik továbbá az arzénsav deprotonálódását is:



A reakció sebességi egyenletét az arzénessav és jód között lejátszódó reakcióra a következőképpen adják meg:

$$R_f = \left((4 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1} + \frac{(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ M}^2 \text{ s}^{-1}}{[\text{H}^+]} + \frac{(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ M}^3 \text{ s}^{-1}}{[\text{H}^+]^2} \right) \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^2}, \quad (20)$$

míg a vissza irányú reakcióra vonatkozó egyenlet

$$R_r = ((1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ M}^2 \text{ s}^{-1}[\text{H}^+] + (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ M}^3 \text{ s}^{-1}[\text{H}^+]^2) [\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-]. \quad (21)$$

Ahogy az eddigiekben már láttuk (7) a reakcióra összetett mechanizmus jellemző: a jodid és a proton is inhiálják a jód fogyását.

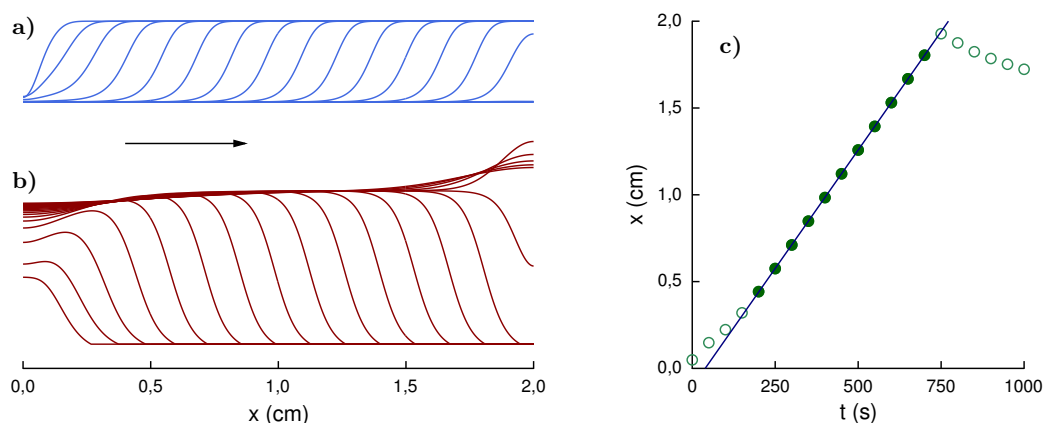
A rendszer – és az alrendszerek is – láthatóan összetett kinetikai jellemzőkkel rendelkeznek. Ez tette lehetővé, a számos „egzotikus” kémiai jelenség létrehozását.

Amennyiben egy rendszerben két stabil stacionárius állapot létezik, akkor bistabilitásról beszélünk. A jodát–arzénessav rendszerben ezt 1981-ben De Kepper és

Showalter, egymástól függetlenül egyszerre közlik [26, 27].

Egy összetettebb, ám hasonló rendszerben jodid, klorit és arzénessav segítségével oszcillációt is sikerült, szintén 1981-ben, Orbánnak és munkatársainak leírniuk [28]. Ennél a jelenségnél a köztitermék koncentrációja időben periodikus változást mutat.

Kémiai reakciófrontnak, vagy frontreakciónak nevezzük azt a jelenséget, amikor egy autokatalitikus reakció valamilyen transzportfolyamattal párosul. Ezt úgy valósítják meg, hogy a rendszert feltöltjük a reaktánsok egy olyan oldatával, ahol a reakció nem, vagy csak rendkívül lassan játszódik le. A sebesség csökkentését rendszerint megfelelő pH beállításával érik el. Majd egy kis térfogategységben olyan anyagot adnak a rendszerhez, amely a reakció elindítását elősegíti: ez lehet az autokatalizátor oldata, egy megfelelő – rendszerint kisebb – pH-jú oldat, vagy egy korábbi reakcióban nyert termékelegy, úgynevezett oltóanyag. Egy tipikus kémiai reakciófrontot szemléltetünk az **5. ábrán**. A jodát–arzénessav rendszerben elsőként megfigyelt reakciófront Epik és Shub nevéhez köthető, akik 1955-ben közölték eredményeiket [19]. Az egydimenziós kísérleteken kívül vékony oldatfilmekben végrehajtott kétdimenziós kísérleteket is találunk Gribschaw és Showalter munkájában [20]. A kísérleti munkákon túlmenően a modellalkotást is megkísérelték. Majd Showalter és munkatársai 1982-ben már az ismertetett modellt ((6) és (7)) használják egydimenziós frontszimulációkban [7]. 1986-ban közlik a puffereletlen körülmények között létrehozott frontokban megfigyelhető nagymértékű pH-változást, melyet a reaktánsok és termékek jelentősen eltérő pK értékei okoznak [21]. Az 1987-es kémiai hullámokkal foglalkozó összefoglaló közleményben – sok egyéb mellett – ezek az eredmények is megjelennek [5].



5. ábra. Egy egydimenziós kémiai hullám **a)** reaktánsának és **b)** autokatalizátorának koncentrációprofiljai különböző időpillanatokban (egyenletes osztásközökkel). **c)** A fronterjedési sebesség meghatározáshoz használatos ábra. Az ábra bal oldalára rajzolt nyíl a front haladási irányát jelzi.

Érdemes Robert Luther munkásságát egy pillanatra szemügyre vennünk, aki 1906-ban egy reakciófront leírását kísérelte meg [22]. Azonban még ennél is sokkal fon-

tosabb eredménye, hogy meghatározta, a front terjedési sebessége (a kémiai reakciófront térbeli előrehaladásának nagysága időegység alatt) négyzetgyökös függést mutat a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható és a diffúzióállandó szorzatával.

$$v = a \cdot \sqrt{k[C]D} = a \cdot \sqrt{k'D} \quad (22)$$

, ahol v a front terjedési sebessége, a egy dimenziómentes, 2 és 10 közé eső állandó, k a kémiai reakció sebességi együtthatója, $[C]$ az autokatalizátor koncentrációja, D a diffúzióállandó, k' pedig a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható.

Visszatérve a napjainkban folyó nemlineáris dinamikai kutatásokra: a hagyományos modellek továbbfejlesztésére vállalkoztak Mercer és munkatársai [23]. A Nernst-Planck transzportegyenlettel a töltés-különbség alapján történő elmozdulást kívánják leírni és azt feltételezik, hogy ezáltal jön létre az elmozdulás és így a kémiai front is.

A kétdimenziós leírás meglehetősen divatosnak mondható: Pópitay-Tóth és munkatársai kétdimenziós Hele-Shaw cellában végeztek vizsgálatokat. Kísérleteikben a kiindulási reaktánsarányokat változtatják [24]. Horváth és munkatársai a rendszerre ható gravitációs erő változtatásával az egyes oldatrészekben fellépő sűrűségkülönbségeket igyekeznek leírni [25].

4.2. Kísérő egyensúlyok

Már több példát is láttunk rá, hogy az egyensúlyi reakciólépések sok esetben jelentős hatással bírnak egy kinetikai rendszer leírására. Így néhány szót érdemes szentelnünk ezeknek is ebben a fejezetben. Nagy segítséget nyújt egyensúlyi állandók értékének, valamint a hozzájuk tartozó hivatkozások keresésében a Stability Constant Database [29].

A jódát–arzenessav rendszerben általában savas körülmények között dolgoznak az irodalomban, így az arzenessav protonálódási egyensúlyaival nem kell számolni, azonban az arzensav esetenként fontos lehet [21], a foszforsavhoz hasonló pK értéke azonban nem indokolja használatát kis pH-kon. Ellenben a jódsav képződésével itt már számolni kell, hiszen ugyanazon vegyület protonált és deprotonált formáinak reaktivitása jelentősen eltérő lehet. Az egyensúlyt a következőképpen adhatjuk meg:



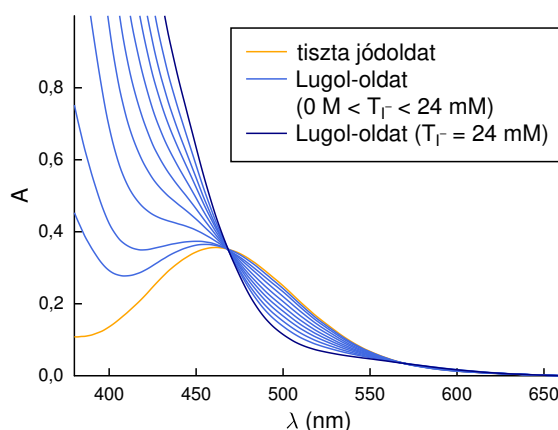
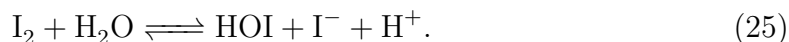
ahol $K_{(23)} = 0,156 \pm 0,002$ ($I=0,0$ M), melyet két független kutatás során is meghatároztak [30, 31]. A vizes közegben lejátszódó protonálódási egyensúlyok, így ez is, gyorsak.

Egy másik fontos egyensúlyi lépés a trijodidionok képződése.



A reakció egyenletét a (24) írja le, a szinproporciós reakció sebességi együtthatója $5,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [32], míg a diszproporciósé pedig $8,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [33], így $pK_{(24)}$ értéke $-2,83$ -nak adódik. Az egyensúly a látható spektrumokra is nagy hatást gyakorol, hiszen a jód és a trijodidionok moláris abszorbanciája eltérő. Ezt kívánjuk szemléltetni a **6. ábrán**. Amennyiben jódoldathoz jodid ionokat tartalmazót adagolunk nagyobb energiáknál nő az abszorbancia, míg kisebbeknél csökken. 468 nm-en – az izobeszti-kus pontban – a két anyag moláris abszorbanciája megegyezik. Ezen a hullámhosszon könnyedén meghatározhatjuk a teljes jódkoncentrációt a mért oldatban.

A jód hidrolízisállandója Bray szerint $6 \cdot 10^{-13} \text{ 0 M}$ ionerősségen [35], melyet az alábbi egyenlettel ír fel:



6. ábra. A jód–trijodid egyensúly spektrofotometriás tanulmányozása. A telített, vizes jódoldat koncentrációja minden esetben 0,47 mM, melyhez 0,0–24,0 mM koncentrációtartományban jodidot adagoltunk.

4.3. Sztochasztikus kinetika

A determinisztikus kinetikai egyenletek felírásakor két törvényszerűségnek, kell hogy eleget tegyen a rendszer: a koncentrációeloszlás homogén, a rendszer jól kevert. Ezt hívjuk homogenitási feltételnek. Ez nem is meglepő, hiszen a nem folytonos, szakadási pontokkal rendelkező függvények deriválása és integrálása során problémába ütközünk. A másik kritériumot folytonossági feltételnek nevezik és azt mondja ki, hogy a reakció megfelelően nagy térfogatban játszódik le, így egy átlagos koncentrációt tudunk felírni és használni.

Amennyiben legalább egy feltétel nem teljesül a felsoroltakból molekulaszámot és valószínűséget, azaz sztochasztikus kinetikai kezelésmódot használunk, erre hozunk néhány példát: Morganék szervesetlen nanorészecskék növekedését írják le sztochasztikus kinetika segítségével [38]. Berry a Michaelis-Menten kinetika érvényességével foglalkozott 2002-ben megjelent publikációjában zsúfolt, inhomogén rendszerekben [39]. A radioaktív bomlás véletlenszerű természete miatt ezen a területen is használják a sztochasztikus kinetikát [40].

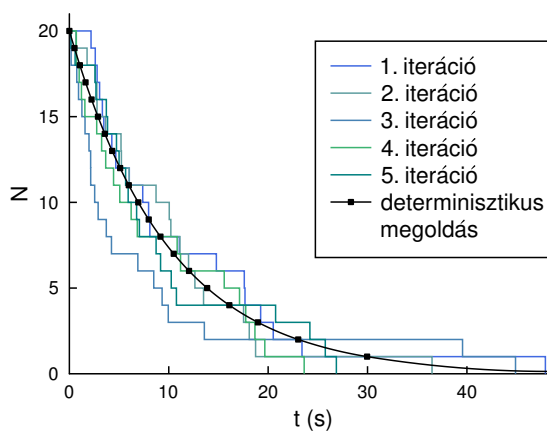
Egy elsőrendű bomlásra



kémiai egyenletet írhatjuk fel. kdt adja meg annak a valószínűségét, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott A molekula elreagál a $[t, t + dt)$ időintervallumban (ahol dt infinitezimálisan kicsi időtartamot jelent). Míg annak a valószínűsége, hogy pontosan egy A molekula bomlik el a $[t, t + dt)$ időtartamon egyenlő $A(t)kdt$ -vel. Amennyiben kezdetben n_0 A molekulánk van, akkor $A(0)$ -t kell meghatároznunk $t > 0$ esetben. Ehhez egy olyan véletlenszám generátorra van szükségünk, mely egyenletes eloszlásban a $(0,1)$ intervallumban állítja elő ezeket (ez legyen r) [41]. Választunk egy kellően kis időkülönbséget, majd kiszámítjuk $A(t)$ -t a $t = i\Delta t$ ($i = 1,2,3, \dots$) időpontokban, a következők szerint:

1. Generálunk egy – már ismertetett feltételeket kielégítő – r -t;
2. Amennyiben $r < A(t)kt$, akkor $A(t + \Delta t) = A(t) - 1$; egyébként $A(t + \Delta t) = A(t)$; majd az elejétől ismételjünk $t + \Delta t$ időpontban, míg $A > 0$.

Ezzel magunk is megpróbálkoztunk és az **1. sz. mellékletben** található C nyelvű kódot írtuk (l. 76. oldal). A paramétereket $k = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $A(0) = 20$ és $\Delta t = 0,005 \text{ s}$ értéknek választva, a végrehajtott szimuláció eredményét a **7. ábrán** tekinthetjük meg. Az öt számítás eredményét a lépcsőzetes vonalak mutatják,

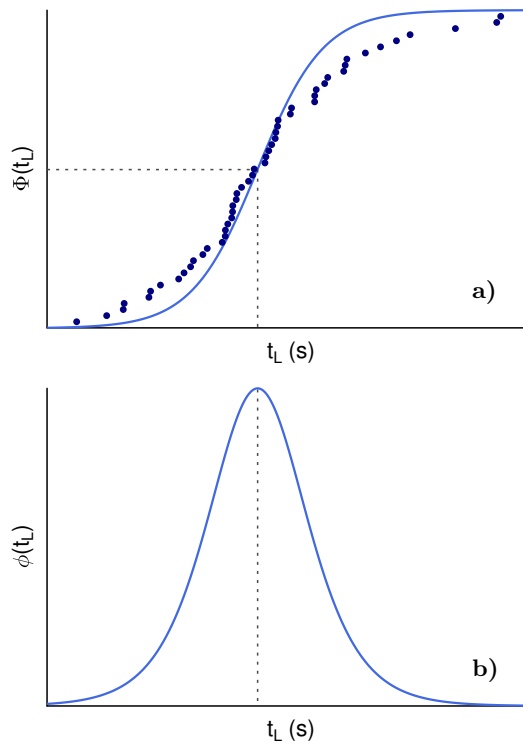


7. ábra. Elsőrendű bomlás sztochasztikus kémiai szimulációjának eredménye $k = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $A(0) = 20$ és $\Delta t = 0,005 \text{ s}$ paraméterek használatával.

míg az exponenciális egyenlettel számított görbét a vonallal összekötött négyzetek jelölik [42].

Bolondóra reakciók esetén [3, 4] az autokatalitikus reakciók és a véletlenszerű fluktuációk együtt okozhatják a sztochasztikus kinetikai, vagy ahhoz hasonló viselkedést. Az azonban bizonyosan kijelenthető, hogy a mért Landolt-idők eloszlása szigmoidális görbét eredményez [43, 44].

Egy példát szemléltet a **8. ábra**, az **a)** kumulatív eloszlásfüggvényt ábrázolja, mely leírja a sötétkékkel ábrázolt mérési pontokat. Az 50%-os valószínűséghez tartozó Landolt-időt, valamint ennek valószínűségi értékét szaggatott vonallal jelöltük. A **b)** ábrán a valószínűségi sűrűségfüggvényt ábrázoltuk, mely az eloszlásfüggvény deriváltja, a legvalószínűbb Landolt-időt itt is szaggatott vonallal jelöltük.



8. ábra. **a)** Egy bolondóra reakcióban mért adatok pontokkal jelölve, az illesztett Gauss-eloszlásfüggvény folytonos vonallal. **b)** Az **a)** ábrán illesztett eloszlásfüggvényhez tartozó valószínűségi sűrűségfüggvény.

5. Célkitűzés

Előzetes kísérleteink azt mutatták, hogy a **Bevezetésben**, valamint az **Irodalmi áttekintésben** ismertetett bolondóra-viselkedés a jodát–arzenessav rendszernek is sajátja 1:1 foszforsav–foszfát puffer, valamint jodátfelesleg alkalmazása esetén. Célul tűztük ki, a Landolt-idő eloszlások különböző kísérleti körülményektől való függésén keresztül a bolondóra viselkedés mélyebb megértését. Ehhez elengedhetetlenül szükséges a jodát–arzenessav rendszer determinisztikus leírása is.

6. Kísérleti rész

6.1. Felhasznált anyagok

A munka során minden vegyszer analitikai tisztaságú volt, így további tisztítás nélkül használtuk őket. Reanal gyártmányú volt a kálium-jodát, a nátrium-jodát, az arzén-trioxid, a nátrium-arzenit, a vízmentes nátrium-szulfát, a jód, a nátrium-jodid, a nátrium-hidrogén-karbonát, a fenolftalein, és a metilvörös indikátorok. A Merck gyártotta az alkalmazott ortofoszforsavat, nátrium-hidroxidot, nátrium-perklorát monohidrátot és abszolút etanolt. A Sigma-Aldrichtól vásároltuk a nátrium-monohidrogénfoszfát monohidrátot, a nátrium-dihidrogén-foszfát dodekahidrátot, nátrium-perklorát monohidrátot. A felhasznált perklorosav Germed gyártmány volt.

6.2. Általános oldatkészítési megfontolások

Az oldatkészítéshez minden esetben desztillált vizet használtunk, melyet úgy készítettünk, hogy az anion, majd kationcserén átesett vizet egy további oszlopon vezettük keresztül, mely kevertágyas technológiával kation- és anioncserét is egy időben hajt végre. Az így nyert kétszeresen desztillált vizet kálium-permanganátról desztilláltuk, az esetleges ioncserélő gyanta maradványok és egyéb szerves szennyezők eltávolítása végett, majd a desztillált vizet még egyszer ledesztilláltuk tiszta üvegből készült Raschig-gyűrűkről, hogy az esetleges kis mennyiségű mangán tartalmat is minimális mennyiségűre csökkentsük.

A számított mennyiségű anyagot analitikai mérlegen bemértük, majd tiszta vízben oldottuk. Az oldatokat ezután a legtöbb esetben argon átbuborékolatásával oxigénmentesítettük (kivéve jodidoldat *l.* lentebb). Az ionerősséget a bolondórajelleg vizsgálata során a nátrium-dihidrogén foszfát és a kálium-jodát határozta meg, ennek értéke 0,16 M volt, Roebuck-reakció mérései során nátrium-szulfáttal állítottuk be az ionerősséget 0,68 M-ra, az összes többi esetben nátrium-perklorátot használtunk és 1,0 M értéket állítottunk be.

Az elkészített oldatokat a mérések idejének kivételével sötétben tartottuk.

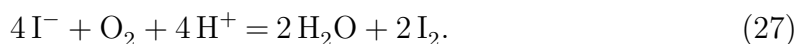
6.3. Összetettebb oldatkészítési megfontolások

A *nátrium-hidroxid-oldat* készítése során minden esetben friss desztillált vizet használtunk, melynek oldott gáz tartalma alacsony volt. Amennyiben frissen desztillált víz nem állt rendelkezésre az oldott gázok eltávolítására legalább negyed órás ultrahangos kezelést alkalmaztunk. Ebbe mértük be a Sørensen-lúg (tömény nátrium-hidroxid vizes oldata) számított mennyiségét. Ezt az oldatot mindig frissen

készítettük és a pontos koncentráció meghatározása után a lehető legrövidebb időn belül használtuk. A használatok között minden esetben gondosan lezártuk.

A jód szublimál, így stabil vizes oldat nem készíthető belőle. Emellett oldódása lassú és tiszta vízben az oldhatósága meglehetősen kicsi (1,3 mM körüli érték), továbbá tudjuk róla, hogy hidrolizál, mely lúgos körülmények között válik kifejezetten számottevővé (*l. Irodalmi áttekintés*), így az összes készített jódoldat tartalmazott valamilyen hozzáadott savat a zavaró mellékreakciók visszaszorítására. A *jódoldatot* minden esetben úgy készítettük, hogy az összes pufferalkotót és az ionerősség beállító sókat is bemértük, a lombikot jelre állítottuk, majd az így elkészült oldathoz feleslegben adtuk a szilárd jódot, melyet aztán legalább egy éjszakán át intenzíven kevertettünk. Az oldatokat sötét üvegben tartottuk, hogy a jód fotolízisét elkerüljük. A kupakokat parafilmmel is lezártuk, hogy a jód kijutását megakadályozzuk.

A *jodidoldatok* készítése során, minden esetben az összes, felhasznált törzsoldatot és a hígításhoz használt vizet, argon átbuborékolatásával legalább 10 percig oxigénmentesítettünk. Eközben egy főzőpoharat argonnal megtöltöttünk, majd bemértük a szükséges jodidmennyiséget, a szilárd anyagra oxigénmentes vizet töltöttünk és ultrahangkádba helyeztük a mintát. Az oldás során egy megfelelő térfogatú mérőlombikot argongázzal töltöttünk meg és ebbe öntöttük az elkészült oldatot. Erre azért volt szükség, mert kisebb pH alkalmazása esetén a jodid a következő egyenlet szerint jóddá oxidálódik, melyet az oldat jellegzetes intenzív narancssárga színe is jelez:



A leírt módszerrel a zavaró oxidáció elkerülhető.

Az *arzénessavoldat* készítése arzén-trioxidból szintén körülményes. Az arzén-trioxid tiszta vízben aránylag jól oldódik – ~ 0.2 M az oldhatósága teljes arzéntartalomra nézve –, azonban ez nagyon sok időt vesz igénybe. Lúgoldatban a só jóval könnyebben feloldható, azonban a lúgoldat minden esetben tartalmaz valamennyi karbonátot, mely az erős sav hozzáadása és az argon-átbuborékolatás után távozott volna a rendszerből, így a kívánt pH elérése bonyolult lett volna. A problémát úgy hidaltuk át, hogy arzén-trioxidot feleslegben tartalmazó oldatot folyamatos keverés mellett felforraltunk, legalább tíz percig ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd a keverés megszűntetése nélkül hagytuk visszahűlni. Ekkor újra felforraltuk, majd folyamatos keverés mellett szobahőmérsékletre hűtöttük. Az így készült oldat tisztáját egy G2-es üvegfrittre pipettáztuk. Az oldat pontos koncentrációja erősen függ a környezet hőmérsékletétől, azonban bomlás, nagy mennyiségű kristálykiválás nem tapasztalható benne. A koncentráció rendszeres ellenőrzése szükséges volt (*l. lentebb*)

6.4. Alkalmazott minőség- és mennyiség ellenőrzési eljárások

A munka során készült *erős savak oldatát* számított tömegű vízmentes, szilárd kálium-hidrogén-karbonát* oldata ellenében titráltuk egy csepp 0,1%-os, 90%-os etanolos metilvörös indikátor oldat hozzáadása mellett, addig míg az oldat sárga színe látszódtott („hagymahéj” színig), majd kiforraltuk a szén-dioxid eltávolítása végett. Ekkor a titrált oldat színe a mérőoldat egyetlen, tört cseppjének hozzáadásakor megváltozik. A végpont térfogatából, a sztöchiometria ismeretében számítottuk a mérőoldat pontos koncentrációját.

A *nátrium-hidroxid-oldat* pontos koncentrációjának meghatározása során, egy ismert koncentrációjú erős sav és egy csepp 0,1%-os fenoltalein 90%-os etanolos oldatát használtuk titrálendő oldatként, és ezt titráltuk az ismeretlen koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal szemben, halvány rózsaszín színig. A számítást az erős savnál leírtak szerint végeztük.

A *foszforsav oldat* pontos koncentrációját ismert mennyiségű savoldat ismert mennyiségű nátrium-hidroxid oldattal való titrálásával végeztük. A titrálás végpontját egy csepp 0,1%-os 90% etil-alkoholos timoltalein oldattal tettük láthatóvá. Az alkalmazott indikátor mellett a foszforsav kétértékű savként titrálható, a végpontban halvány égbék színt láthatunk. A módszer pontosságát potenciometriás titrálással is ellenőriztük, ekkor a foszforsavat szintén nátrium-hidroxiddal határoztuk meg ~ 12 -es pH elérésig, a pontos koncentrációt az első titrálási lépcsőből határoztuk meg**. Az eredmények között $\sim 1,5\%$ -os eltérést tapasztaltunk, így a későbbiekben minden titrálást timoltalein mellett végeztünk el.

Az arzénessav pontos koncentrációjának meghatározására a következő módszert alkalmaztuk: a tömény oldat 1,000 mL-ét 25,00 mL-re hígítottuk. Az így nyert minta 1,000 mL-ét egy 1,000 cm úthosszúságú, jól zárható kvarcküvetébe rétegeztük automata pipetta segítségével, 2,000 mL tömény nátrium-jodát-oldatra, mely ~ 2 M perklórsavat is tartalmazott. A jód keletkezése az alkalmazott körülmények mellett pillanatszerű volt. A küvetét teflondugóval lezártuk, homogenizáltuk, majd felvettük a látható spektrumát, több egymást követő alkalommal. Azt tapasztaltuk, hogy a reakció annyira gyors, hogy a műszerbe helyezés időpontjában a reakció már minden esetben teljes mértékben lejátszódott. 468 nm-en a teljes jód koncentrációjából (l. lentebb) a reakció sztöchiometriájának (28) ismeretében számítottuk az arzénessavoldat pontos koncentrációját.



*A perklórsav oldat titrálása során esetlegesen leváló kálium-perklorát csapadék a meghatározást nem zavarta, hiszen a pH-t nem befolyásolja, a felületen esetlegesen megkötött anyag pedig egyensúlyban volt az oldattal.

**Itt a mért oldat karbonáttartalma gyakorlatilag nem zavarja a titrálást.

A kapott végabszorbancia 0,4 körül volt, mely minden ma használatos spektrofotométerrel jól kezelhető érték. A módszer reprodukálhatósága megfelelő volt, a párhuzamos minták közötti eltérés 0,5% alattinak bizonyult.

6.5. Eszközök és műszerek

A térfogatmérésekhez legtöbbször Eppendorf Reference 1,000 mL-es digitális automata pipettát használtunk. Amennyiben az oldattérfogat ennél nagyobb volt kétjelű 10,00 mL-es, vagy 5,00, vagy 10,00 mL-es osztott pipettát használtunk. A titrálásokat és a nagyobb térfogatok kimérését 25,00 mL-es Witeg üvegcsapos bürettával végeztük. A felsorolt üvegeszközök boroszilikból készültek. Az oldatok tárolására jól záródó, vegyszerálló műanyag kupakkal ellátott, Pyrex üvegeszközöket használtunk. Utóbbiakat használat előtt ~ 2 M-os nátrium-hidroxid oldattal töltöttünk meg, majd állni hagytuk néhány óráig, ezután ezt ~ 2 M koncentrációjú sósavoldattal is megismételtük. Ezt vizes mosás követte, ami után a víznyomokat 120°C -os szárítószekrényben távolítottuk el.

Az UV-látható spektrumokat egy AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométerrel rögzítettük. Az integrációs időt a műszer automatikus beállításával határoztuk meg. Referenciaként egy vízzel töltött kvarcküvetttát használtunk. A mintateret minden mérés során 25°C -os víz keringetésével állítottuk $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ -ra és folyamatosan kevertük. A fotometriás mérések során Suprasil anyagú, jól záródó, teflondugós Hellma kvarcküvetttákat használtunk, melyek úthossza minden esetben 1,000 cm volt. Ezekbe teflonbevonatú mikrokeverőbotot helyeztünk az oldat homogénen tartására. Ez alól kivételt képez a bolondóra jelleg tanulmányozása, ahol egy robusztusabb, hengeres keverőbottal ellátott, szélesszájú kvarcküvetttát használtunk.

A 3 percnél gyorsabb reakciókat egy Applied Photophysics SX20-as stopped-flow készülékkel végeztük. Fényforrásként egy Osram gyártmányú, ózontermelő 150W-os xenonlámpát használtunk. A kinetikai görbéket Hamamatsu R928 fotoelektron-sokszorozó alkalmazásával rögzítettük. Az alkalmazott fényút hossza minden mérésben 1,000 cm volt. A résszélesség minden kísérletben 0,5 mm (ez 2,3 nm-nek feleltethető meg) volt, mind a belépő, mind pedig a kilépő rész esetén. Az összelövéseket 1:1 arányban, két 2,5 mL térfogatú reagensfecskendőkből végeztük, a megállító fecskendőt pedig úgy állítottuk be, hogy legalább a küvetta térfogatának hússzorosának megfelelő legyen az átáramló térfogat. Az összemérések során 4 baros nyomást alkalmaztunk, a lámpateret pedig folyamatosan, lassú nitrogénárammal öblítettük az ózonképződés megelőzése végett. A reagensfecskendőket és a mintateret termosztált víz keringetésével $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ -ra termosztáltuk.

A potenciometriás titrálásokhoz egy Boeco Germany pH-mérőt használtunk, megfelelő elektrolittal töltött kombinált üvegelektroddal.

Az oldatok keverését IKA és Dragonlab keverőberendezésekkel végeztük. Ezek mindegyike szabályozott fordulatszámú, digitális kijelzésű volt.

6.6. Matematikai kezelésmód és alkalmazott programcsomagok

Ebben az alfejeztben néhány gondolatot kívánok megosztani az alkalmazott jelölésrendszerről, majd az alkalmazott programcsomagokról és a matematikai-, számítási módszerekről.

T_A -n minden esetben az A részecske teljes, totál, vagy bemérési koncentrációját értjük, azaz az adott részecske és az abból egyensúlyban képződő részecskék koncentrációinak összege (a sztöchiometria figyelembevételével). Ez a jódát esetén $T_{\text{IO}_3^-} = [\text{IO}_3^-] + [\text{HIO}_3]$, a jód esetén $T_{\text{I}_2} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$, a szulfátionok esetén $T_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$ (az alkalmazott pH-kon H_2SO_4 gyakorlatilag nincs jelen a rendszerben).

A koncentrációknál feltüntetett 0 a $t=0$ s-nál (a reakció indításakor) vett koncentrációt jelöli, ez teljes koncentráció esetén T_A^0 formában jelenik meg, míg egyébként $[A]_0$ formátumban kerül feltüntetésre.

Azon kísérletek során, ahol abszorbanciamérésen keresztül követtük a reakció előrehaladását, ezt 468 nm-es hullámhosszon tettük, mert ez a jód–trijodid rendszer izobesztikus pontja, a moláris abszorbancia itt mindkét részecskére $747 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Az egyenleteinkben ezt az alábbi formában vettük figyelembe (1 cm-es úthosszúságú követta alkalmazásával)

$$A_{T_{\text{I}_2}}^{468 \text{ nm}} = ([\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]) \cdot 747 \text{ M}^{-1}. \quad (29)$$

A legtöbb kinetikai görbe szimulációjához és az illesztésekhez a Chemmech programcsomag 5.99c verzióját használtuk [45]. A szimulációk a ODEPACK programcsomaggal [46–50] számítottuk a kinetikai görbéket, majd a legkisebb négyzetek módszere segítségével a mért és a számított pontok közötti eltérést minimalizáljuk a Gauss-Newton-Marquardt optimalizáció során. A négyzetösszegfüggvényt (általános esetben) a következő alakban definiálja a programcsomag dokumentációja:

$$S(\vec{k}) = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{c_i} \sum_{l=1}^{n_{i,j}} \left((y(t_{i,j,l}^{\text{expr}}, \vec{k})_j^{\text{calc}} - y_{i,j,l}^{\text{expr}}) \cdot W_{i,j,l} \right)^2 \quad (30)$$

ahol

$S(\vec{k})$ a négyzetösszegfüggvény jelölésére szolgál,

\vec{k} egy paramétereket tartalmazó vektor, mely az iterációkban való előrelépéshez szükséges és számos egyéb komponensből épül fel (bővebben *l.* [45]),

q a különböző kiindulási feltételek mellett mért kísérleti görbék száma,

c_i az i -edik kísérleti görbében a mért mennyiségek száma

$n_{i,j}$ mért pontok száma a j -edik mért mennyiség esetén, az i -edik kísérleti görbében, $t_{i,j,l}^{\text{expr}}$ az l -edik időpontban, az i -edik kísérleti görbe, j -edik mért mennyisége, $y(t_{i,j,l}^{\text{expr}}, \vec{k})_j^{\text{calc}}$ az l -edik időpont, az i -edik kísérleti görbe, j -edik számított mennyisége, $W_{i,j,l}$ az i, j, l pontban a maradék súlyfaktora.

A ChemMech szimulációk során minden esetben a Gear merev integrátormodelljét használtuk, analitikus deriváltak számításával (INTEGRATION METHOD = 21). (Az ODE-solverek hasonlósága miatt, ezek rövid bemutatását a jelen alfejezet keretein belül később tesszük meg.) A számítások relatív hibája 10^{-8} -on volt, míg a kezdeti lépésközt 10^{-10} s értékkel deklaráltuk. Az illesztési folyamat ortogonális volt, hogy ily módon figyelembe tudjuk venni a kísérleti adataink hibáját mindkét tengelyen. Erre azért volt szükség, mert a Landolt-idők detektálása sok esetben szabad szemmel történt, mely kissé nagyobb fokú bizonytalanságot jelent, mint a műszeres mérések. Azt azonban megjegyeznénk, hogy ez a hiba korántsem volt nagy, mindössze 3–6 s, melyet a reakció több száz szekundumos időskálájához kell viszonyítanunk. Nagy hibák esetén az ortogonális illesztések alkalmazása egyébként sem ajánlott, mert a számolt görbék nagyobb mértékben torzítja, így félrevezetheti a felhasználót. (Tipikusan titrálási görbék illesztésénél használják ezt a megközelítést, ahol a térfogat és a mért mennyiség egyaránt hibával terheltek.)

Így azonban a felírt négyzetösszeg függvény módosulni fog a következőképpen:

$$\begin{aligned} \text{SUM}(\vec{\mathcal{P}}) &= \\ &= \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{mc_i} \sum_{l=1}^{d_{i,j}} \left(\sqrt{\left(\frac{t_{i,j,l}^{\text{calc}} - t_{i,j,l}^{\text{expr}}}{t_{i,j}^{\text{max}} - t_{i,j}^{\text{min}}} \right)^2 + \left(\frac{D_j(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}} - D_{i,j,l}^{\text{expr}}}{D_{i,j}^{\text{max}} - D_{i,j}^{\text{min}}} \right)^2 \cdot W_{i,j,l}} \right)^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Itt $\text{SUM}(\vec{\mathcal{P}})$ a minimalizálandó négyzetösszegfüggvény,

nc a különböző kiindulási körülmények között mért kísérleti görbék maximális száma,

mc_i az i -edik görbében található mért mennyiségek száma,

$d_{i,j}$ az adatpontok száma az i -edik kísérleti fájl, j -edik mért mennyisége esetén,

$t_{i,j,l}^{\text{expr}}$ az l -edik időpont, az i -edik kísérleti fájl, j -edik mért mennyisége esetén,

$D_{i,j,l}^{\text{expr}}$ az l -edik mért adat értéke, az i -edik kísérleti fájl, j -edik mért mennyisége esetén,

$D_j(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}}$ $D_{i,j,l}^{\text{expr}}$ számolt analógja,

$W_{i,j,l}$ az indexelésnek megfelelő súlyzófaktor értéke,

$t_{i,j}^{\text{max}}$ az i -edik kísérleti görbe j -edik mért mennyiségének legnagyobb értéke,

$t_{i,j}^{\text{min}}$ az i -edik kísérleti görbe j -edik mért mennyiségének legkisebb értéke,

$t_{i,j,l}^{\text{calc}}$ $t_{i,j,l}^{\text{expr}}$ számított analógja,

$D_j(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}}$ $D_j(t_{i,j,l}^{\text{expr}})$ számított analógja az adott számítási ciklusban.

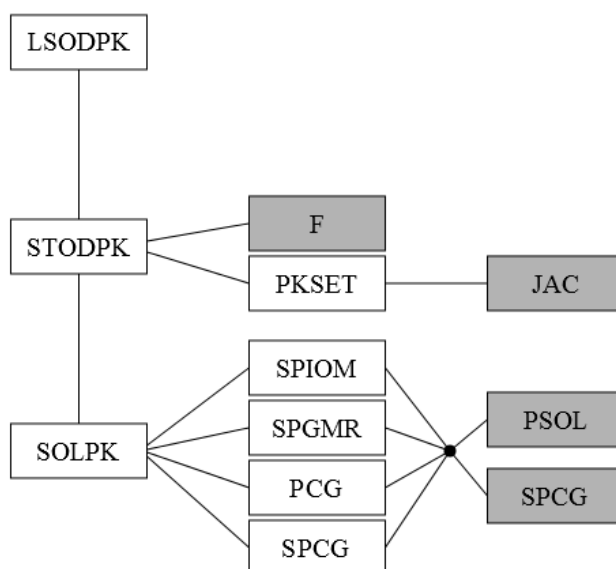
A $(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, D_j(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}})$ adatpár számolása az i, j, l indexeknek megfelelő pontban a következő kifejezés minimalizálásával történik:

$$\Delta(t_x) = \left(\frac{t_x - t_{i,j,l}^{\text{expr}}}{t_{i,j}^{\text{max}} - t_{i,j}^{\text{min}}} \right)^2 + R_{i,j}^2 \cdot \left(\frac{D_j(t_x, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}} - D_{i,j,l}^{\text{expr}}}{D_{i,j}^{\text{max}} - D_{i,j}^{\text{min}}} \right)^2 \quad (32)$$

Amennyiben (32) kifejezést minimalizáljuk t_x függvényében $\left(\left(\frac{\partial \Delta(t_x)}{\partial t_x} \right)_{t_x=t_{\min}} = 0 \right)$,

akkor a $(t_{\min}, D_j(t_{\min}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}})$ adatpárt tekintjük számított értéknek. Itt $R_{i,j}$ -n az idő hibájának és az indexnek megfelelő mért érték hibájának arányát kell érteni.

Továbbá a Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) [51] által fejlesztett DVODE [52] (Double precision (Variable-coefficient Ordinary Differential Equation solver) csomagját is használtuk néhány szimulációhoz. A program általános felépítése, szubrutinjainak kapcsolata a **9. ábrán** látható. A szürkével jelölteket általában a felhasználónak (tehát nekünk) kell létrehozniuk, míg a fehérrel jelöltek minden esetben belsőleg generálódnak. Az F rutin, az alkalmazott fizikai paraméter (esetünkben koncentráció) kezdőértékét és annak időbeli változását tartalmazza. F-et minden esetben meg kell adniuk, azonban a JAC felírásával nem minden esetben kell törődnünk, ez bizonyos beállítások esetén automatikusan is létrehozható, ám ekkor hosszabb futási idővel kell számolnunk. A PSOL és az SPCG rutinokat mi nem használtuk, emiatt ezeket nem részletezem.



9. ábra. A differenciálegyenlet-megoldó programcsomag általános felépítése. A fehérrel jelölt szubrutinok fixek, vagy automatikusan generálódnak, míg a szürkéket a felhasználónak kell biztosítani.

A JAC szubrutin a Jacobi-mátrix megadásának helye, ez egy vektorértékű függvény elsőrendű parciális deriváltjait tartalmazó mátrix, esetünkben a koncentráció időbeli deriváltjának, deriváltja egy adott részecske koncentrációja szerint:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{\partial c_1}{\partial t}}{\partial c_1} & \cdots & \frac{\partial \frac{\partial c_1}{\partial t}}{\partial c_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \frac{\partial c_n}{\partial t}}{\partial c_1} & \cdots & \frac{\partial \frac{\partial c_n}{\partial t}}{\partial c_n} \end{pmatrix} \quad (33)$$

Esetünkben a probléma bonyolultsága nem kívánt meg speciális kezelésmódot, így a merev differenciálegyenlet rendszer megoldását BDF* módszerrel valósítottuk meg, belsőleg generált Jacobi-mátrix használatával. A relatív toleranciafaktor értéke 10^{-14} , az abszolútaké pedig 10^{-16} volt.

Ezen túlmenően használtuk a műszerek saját programjait is, így a diódasoros spektrofotométer Winaspect programjának 2.3.1.0 verzióját, a stopped-flow készülék műszervezélő és adatgyűjtő Pro-Data SX programjának 2.2.5.6 verzióját, a kísérleti fájlok kezelésére szolgáló Pro-Data Viewer program 4.2.0 verzióját, valamint az APLDataConverter fájlkonvertáló program 4.2.7 verziójú változatát.

Továbbá használtuk Peintler Gábor Spline Calculus [53] elnevezésű programját görbék simításához, deriválásához, integrálásához és ábrák készítéséhez. A wxMaxima programot mindig a legfrissebb verzióban alkalmaztuk számos számítási feladat megoldására [54]. Számítógépen használt programozható tudományos számológép-ként a FreeMat programot [55] használtuk. Az ábrák készítéséhez a Graphics Layout Engine (GLE) [56], GhostScript, valamint Ghost View programokat használtuk. A szövegek szerkesztéséhez \LaTeX , \TeX studio [57], \TeX Live [58] volt segítségünkre. Ezekon felül számos házi készítésű program is napvilágot látott FORTRAN, C [59], Pascal [60], valamint Windows kötegfájl programozási nyelveken.

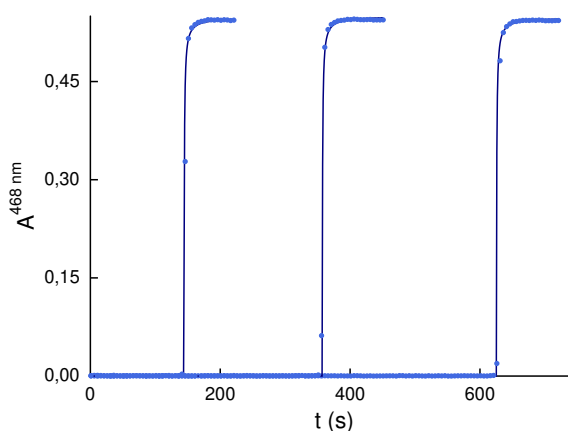
*Backward Differentiation Formula

7. Eredmények és értékelésük

7.1. A jodát–arzenessav reakció bolondóra-jellegének vizsgálata

7.1.1. A bolondóra-viselkedéssel kapcsolatos kísérletek

A jodát–arzenessav reakcióról tudjuk, hogy jodátfelesleg esetén órareakcióként viselkedik. Azt azonban előttünk senki nem közölte egyértelműen, hogy bolondóra viselkedést is képes mutatni. Ez azt jelenti, hogy a Landolt-idő reprodukálhatatlan, ugyanolyan koncentrációjú, pH-jú és ionerősségű oldatok összemérése esetén is. Hogy ezt bizonyítsuk elkészítettük a reaktánsok oldatait, majd ugyanazzal a pipettával, ugyanolyan sorrendben, ugyanabban a mennyiségben mértük őket össze, a küvetában levő oldatot folyamatosan kevertettük, a mintatartó 25°C-ra való termosztálása mellett. A reprodukcióra tett kísérleteket a **10. ábra** mutatja be. Jól látszik, hogy a végabszorbancia minden esetben azonos (az utolsó pontok abszorbanciaértéke balról jobbra: 0,54382; 0,54424; 0,54326). Ez arra enged következtetni, hogy nem kísérleti hibát vétettünk, a Landolt-idők azonban jelentősen eltérnek egymástól, arra utalva, hogy bolondóra reakcióval van dolgunk.



10. ábra. A jodát–arzenessav reakció bolondóra viselkedésének bizonyítása. A kiindulási körülmények minden görbe esetén azonosak: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2,0$, $I = 0,16 \text{ M}$, teljes térfogat: 2,400 mL, a kinetikai görbéket fotometriásan követtük, a keverési sebesség 500 pm.

Az irodalomban elfogadott, hogy a rendszerre jellemző kinetikai viselkedést a szennyezők váltják ki, vagy legalábbis nagyban befolyásolják [5, 7, 61]. Ezt a tényt szem előtt tartva, a rendszer leírása során minden reaktánsból nagyobb térfogatú oldatokat készítettünk, melyek mindegyike tartalmazta a pufferalkotókat, megfelelő koncentrációban. Az alfejezetben bemutatott valamennyi kísérletet ezekből az oldatokból mértük össze, (kivéve az alfejezet végén található keverési vizsgálatokat) így

ha volt is valamilyen szennyeződés ezekben, azok koncentrációja minden oldatban megegyezett. Az oldatokat a mérések között sötétben tároltuk, és stabilnak bizonyultak a munka során. A kiindulási oldatokban a kálium-jodát koncentrációja 10,0 mM, az arzénessavé 3,80 mM volt, az ionerősséget 0,16 M-ra, a pH-t pedig 2,0-re állítottuk be, 0,150 M foszforsav és 0,150 M nátrium-dihidrogén-foszfát segítségével. Az első kísérletsorozatokban 60 párhuzamos mérést hajtottunk végre, majd ezek számát 50-re mérsékeltük, ami elégségesnek bizonyult a statisztikai leíráshoz. Minden esetben igyekeztünk közel azonos körülményeket biztosítani és sorozatonként csak egyetlen paramétert változtatni.

Egy kísérletsorozat után összegyűjtöttük a Landolt-időket, emelkedő sorrendbe rendeztük őket, majd egy valószínűségi értéket rendeltünk hozzájuk. Ezt követően, az így nyert adatsorok illesztése következett: normál eloszlást feltételeztünk, így minden esetben egy Gauss-görbe integrált formáját illesztettük meg, a következő egyenlet szerint:

$$\Phi(t_L) = 50\% \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t_L - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right) \quad (34)$$

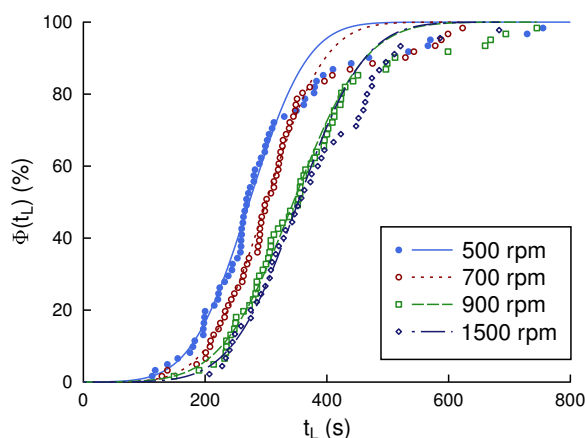
ahol Φ a kumulatív eloszlásfüggvényt, t_L a Landolt-időt, μ az 50%-os valószínűséghez tartozó időpontot (mely egybeesik az eloszlás várható értékével), σ a szórás értékét, $\operatorname{erf}()$ pedig az úgynevezett hibafüggvényt jelöli. Ez utóbbit hívják még Gauss-féle hibafüggvénynek is, alakja szigmoidális, definícióegyenlete az alábbi alakban írható fel:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (35)$$

Elsőként négy kísérletsorozatot mutatunk be, melyek során diódasoros spektrofotométerrel követtük a reakció előrehaladását. A kivetta 1 cm úthosszúságú volt, az oldatot termosztáltuk, az indító ágens a jodátoldat volt, a teljes oldattérfogat minden esetben 2,400 mL. A reaktorunk tartalmát folyamatosan kevertettük, azonban a keverési sebességet változtattuk az egyes sorozatokban, ezek értéke: 500, 700, 900 és 1500 rpm volt. Az eredményeket a **11. ábrán** és az **1. táblázatban** mutatjuk be. Jól látszik, hogy az egyes sorozatokban μ értéke a keverési sebesség növekedésével nő, míg σ értéke közel állandónak mutatkozik.

1. táblázat. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott méréssorozatokban a keverési sebességet változtattuk.

keverési sebesség (rpm)	σ (s)	μ (s)
500	75 ± 3	273 ± 1
700	76 ± 2	300 ± 1
900	92 ± 2	345 ± 1
1500	86 ± 4	353 ± 2



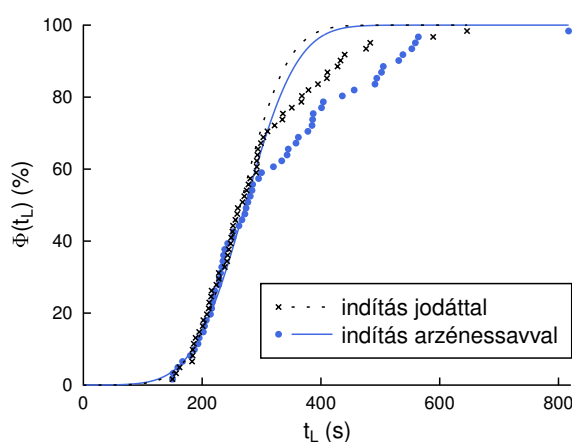
11. ábra. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a keverési sebesség változtatásának hatása. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, pH = 2,0, $I = 0,16$ M, teljes térfogat: 2,400 mL, a kinetikai görbéket fotometriásan követtük. A keverési sebesség a királykék, teli kör alakú jelölők (\bullet) és vonal (—) esetén 500 rpm; vörös, üres kör alakú jelölők (\circ) és vonal (⋯) esetén 700 rpm; zöld, talpán álló, négyzet alakú jelölők (\square) és vonal (---) esetén 900 rpm; éjkék, csúcsán álló, négyzet alakú jelölők (\diamond) és vonal (·—·) esetén 1500 rpm.

Eddig a reakciót a jodátoldattal indítottuk, azonban lehetséges, hogy a reagensek adagolásának sorrendje is befolyásolhatja az eredményeinket. Ennek a kérdésnek a megválaszolása egy további kísérletsorozat segítségével válik lehetővé, melynek eredményét a **12. ábrán** és a **2. táblázatban** láthatjuk. (A detektálás módja, a reaktor, a teljes térfogat, a keverési sebesség és a hőmérséklet eközben az eddigiekben megadottal megegyező volt.) A rendszer statisztikus jellegét figyelembe véve nyugodt szívvel mondhatjuk, hogy tökéletes reprodukciókat látunk, az illesztések során a relatív eltérés a mért és illesztett pontok között 14,2%, valamint 10,3%, míg az 50%-os valószínűséghez tartozó Landolt-idő értéke kísérleti hibán belül megegyezik ((273 ± 3) s és (264 ± 2) s), ugyanez mondható el σ -ról is ((69 ± 5) s és (63 ± 3) s). Ennek fényében azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a mérhető eloszlásgörbét az

alkalmazott kísérleti körülmények között a reagensek adagolásának sorrendje nem befolyásolja.

2. táblázat. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott mérésorozatokban a reaktánsok adagolásának sorrendjét változtattuk.

indító ágens	σ (s)	μ (s)
jodát	69 ± 5	273 ± 3
arzénessav	63 ± 3	264 ± 2



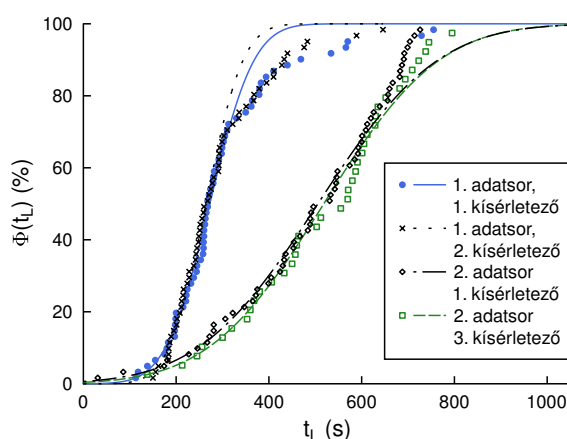
12. ábra. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a reaktánsok adagolási sorrendjének hatása az eloszlásgörbére. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, pH = 2,0, $I = 0,16$ M, a teljes oldattérfogat 2,400 mL, a kinetikai görbéket spektrofotometriásan követtük, a reakcióedény egy 1 cm úthosszúságú kvarcküvetta, a keverési sebesség 500 rpm. A fekete, kereszt alakú jelölők (*) és vonal (···) esetén az utoljára adagolt reaktáns a jodát volt; a királykék, teli kör alakú jelölők (•) és vonal (—) esetén az indítás az arzénessav oldattal történt.

Az eddig, egy ábrán bemutatott kísérleteket minden esetben egyvalaki végezte el, annak biztosítása érdekében, hogy a paraméterek a lehető legegységesebbek legyenek. Azonban érdemes lenne megvizsgálnunk a kísérletet kivitelező személy hatással van-e bármilyen módon az eredményekre, hiszen a következtetések levonásakor ez egy rendkívül fontos kérdéssé válhat. A kérdés eldöntésére egy kísérletező elvégzett egy-egy kísérletsorozatot két különböző kiindulási feltétel mellett, majd két másik kísérletező ezek közül egyet-egyet megismételt. Az eredményeket a **13. ábrán** és a **3. táblázatban** szemléltetjük. Az egyik paraméterkészlet esetén végig 500 rpm volt a keverési sebesség, a pipetta állása indításkor döntött volt a küvetta falával nagyjából 45°-os szöget zárt be. Ennek eredményét egy másik személy tökéletesen tudta reprodukálni. Míg a másik kiindulási feltételek esetén is sikeres reprodukcióról

számolhatunk be. A reakciót itt is mind a négy sorozatban spektrofotometriásan követtük, ugyanabban a kvarcküvetében, ugyanazon keverőbot alkalmazásával.

3. táblázat. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott méréssorozatokban a kísérletet végző személy esetleges hatását vizsgáltuk.

kísérletező sorszáma	pipetta állása	σ (s)	μ (s)
1.	45°	75 ± 3	273 ± 1
2.	45°	69 ± 5	273 ± 3
1.	180°	203 ± 7	506 ± 4
3.	180°	195 ± 6	518 ± 4



13. ábra. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a kísérletet végző személy hatása az eloszlásgörbére. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2,0$, $I = 0,16 \text{ M}$, a teljes oldattérfogat $2,400 \text{ mL}$, a kinetikai görbéket spektrofotometriásan követtük, a reakcióedény egy 1 cm úthosszúságú kvarcküvetta, a keverési sebesség 500 rpm . A királykék, teli kör alakú jelölők (\bullet) és vonal (—) esetén az első kísérletező megdöntött pipettával indította a reakciót; a fekete, kereszt alakú jelölők (\times) és vonal ($\text{-}\cdot\cdot\text{-}$) esetén a második kísérletező megdöntött pipettával indította a reakciót; fekete, csúcsán álló négyzet alakú jelölők (\diamond) és vonal ($\text{-}\text{—}\cdot\text{-}$) esetén az első kísérletező, felülnézetből a küvetta középpontjából indította a reakciót; a zöld, talpán álló, négyzet alakú jelölők (\square) és vonal (---) esetén a harmadik kísérletező, felülnézetből a küvetta középpontjából indította a reakciót.

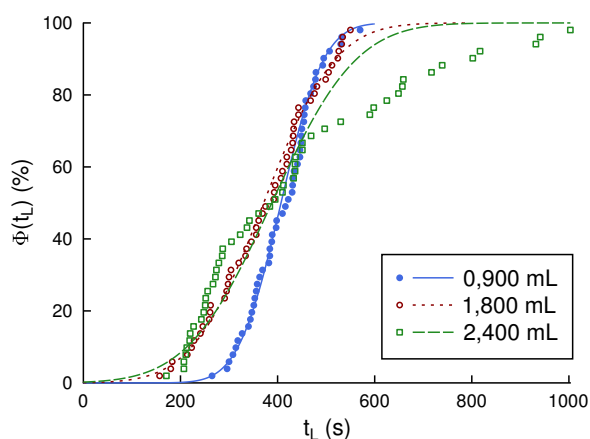
Ahogy azt a mellékelt ábra mutatja a kísérletek során kapott eredmények összehasonlíthatóak abban az esetben is, ha másik személy hajtja végre az adott mérést. A fontos, csak a kísérleti paraméterek állandó értéken tartása.

A következőkben a teljes térfogat változtatásának eloszlásgörbe alakjára gyakorolt hatását vizsgáljuk meg. A kísérletekben a kinetikai görbéket nem, csak a Landolt-

időket jegyeztük fel, a detektálást szabad szemmel végeztük, melyet a reakció végén gyorsan megjelenő jód aránylag nagy moláris abszorbanciája tett lehetővé. A reakcióedényünk továbbra is az eddigiekben is használt kvarcküvetta, ugyanazzal a keverőbottal, a keverési sebesség 500 rpm. Az alkalmazott oldattérfogatok pedig 0,9; 1,8 és 2,4 mL nagyságúak voltak. A kísérletek eredményét a **14. ábrán** és a **4. táblázatban** láthatjuk. Az eloszlásgörbék átlagos Landolt-ideje nem változik számottevően, míg a térfogat növekedésével az illesztett görbék σ paramétere növekvő tendenciát mutat.

4. táblázat. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott méréssorozatokban a teljes térfogat változtatásának hatását vizsgáltuk küvettában.

térfogat (mL)	σ (s)	μ (s)
0,900	69 ± 2	407 ± 1
1,800	116 ± 2	371 ± 1
2,400	137 ± 10	388 ± 6



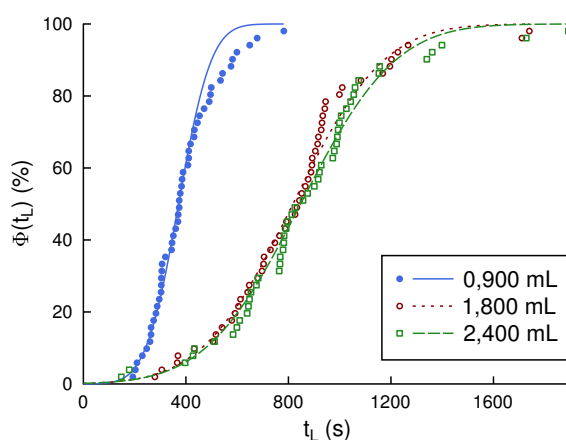
14. ábra. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a teljes oldattérfogat változtatásának hatása. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, pH = 2,0, $I = 0,16$ M, a keverési sebesség 500 rpm, a kinetikai görbék Landolt-idejét szabad szemmel detektáltuk, a reakcióedény egy 1 cm úthosszúságú kvarcküvetta. A teljes oldattérfogat a királykék, teli kör alakú jelölők (\bullet) és vonal (—) esetén 0,900 mL; vörös, üres kör alakú jelölők (\circ) és vonal (\cdots) esetén 1,800 mL; zöld, talpán álló, négyzet alakú jelölők (\square) és vonal ($---$) esetén 2,400 mL.

Az ezt követő kísérletekben egy, az eddigiekkel megegyező geometriájú és anyagú keverőbotot alkalmaztunk, a reaktort pedig lecseréltük egy 1,2 mm belső átmérőjű hengerre (ezután ezt fogjuk kis hengernek hívni), míg a többi paramétert állandó értéken tartottuk. Ebben az esetben is az előzőekben megadott három térfogat alkal-

mazásával hajtottuk végre a kísérleteket. Ezek eredményét a **15. ábra** és az **5. táblázat** szemlélteti.

5. táblázat. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott méréssorozatokban a teljes térfogat változtatásának hatását vizsgáltuk a kis hengerben.

térfogat (mL)	σ (s)	μ (s)
0,900	101 ± 3	371 ± 2
1,800	278 ± 7	818 ± 4
2,400	290 ± 6	848 ± 3



15. ábra. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a teljes oldattérfogat változtatásának hatása. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, pH = 2,0, $I = 0,16$ M, a keverési sebesség 500 rpm, a kinetikai görbék Landolt-idejét szabad szemmel detektáltuk, a reakcióedény a kisebb átmérőjű henger. A teljes oldattérfogat a királykék, teli kör alakú jelölők (\bullet) és vonal (—) esetén 0,900 mL; a vörös, üres kör alakú jelölők (\circ) és vonal (\cdots) esetén 1,800 mL; a zöld, talpán álló, négyzet alakú jelölők (\square) és vonal (---) esetén 2,400 mL.

Rendkívül meglepő a tény, hogy míg egy küvettában a reakció lejátszódásának átlagidejére nincs hatással a térfogat változtatása, addig egy nagyjából azonos területű henger alakú reaktorban ez az érték nagyban változik: a térfogat növekedésével nő. A térfogat változása által kiváltott reakcióidő-különbség nem meglepő egy sztochasztikus reakció esetén [62]. Az irodalomban talált bolondóra reakciók [3, 4] alapján azonban arra számítottunk, hogy a térfogat növekedésével a reakció gyorsulni fog, holott mindkét esetben henger alakú reaktorban történt a reakció vizsgálata.

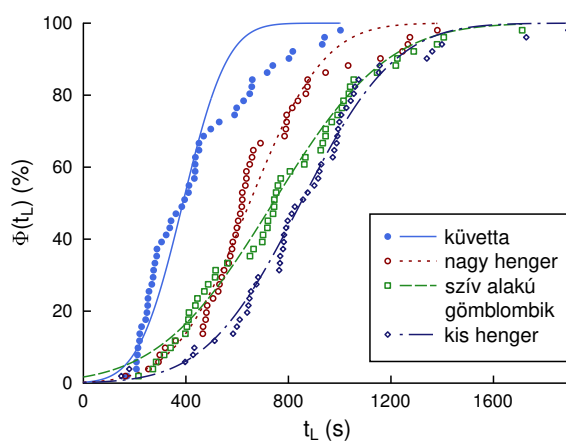
Ez alapján úgy tűnik, hogy még a reaktor alakjának is hatása van az eloszlás-görbére. Ennek alátámasztására és magyarázatára további kísérleteket hajtottunk végre két további reaktorban is. Ezek közül az egyik egy 1,6 cm átmérőjű henger volt

(továbbiakban nagy henger), a másik pedig egy szív alakú lombik, melynek 9 mm átmérőjű az alja, mely 28 mm-es magasságban 31 mm-re szélesedik. A reakcióelegy térfogata 2,400 mL volt, a keverési sebesség 500 rpm, így a kapott eredmények az előző görbékkel összehasonlíthatóak. Az eredményekből a **16. ábra** és a **6. táblázat** készült el. Ahogyan az jól látható jelentős különbségek adódnak. Ebből arra következtethetünk, hogy az oldatok elkeveredésének módja is nagyban befolyásolhatja milyen eredményeket kapunk egy bolondórareakció vizsgálata során, mely nem csupán az alkalmazott reaktor geometriai paramétereitől, hanem a keverés során kialakuló, keverés által kialakított mintázattól is függhet.

Ez utóbbi kijelentés alátámasztására térjünk hát vissza a spektrofotometriás követéshez és dolgozzunk végig a kvarcküvettaiban, miközben az elkeveredés módját

6. táblázat. A jodát–arzenessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott mérésorozatokban a reaktorok alakjának eloszlásra gyakorolt hatását vizsgáltuk.

reaktor	σ (s)	μ (s)
küvetta	137 ± 10	388 ± 6
kis henger	228 ± 10	646 ± 5
nagy henger	349 ± 8	739 ± 5
szív alakú lombik	290 ± 6	848 ± 6

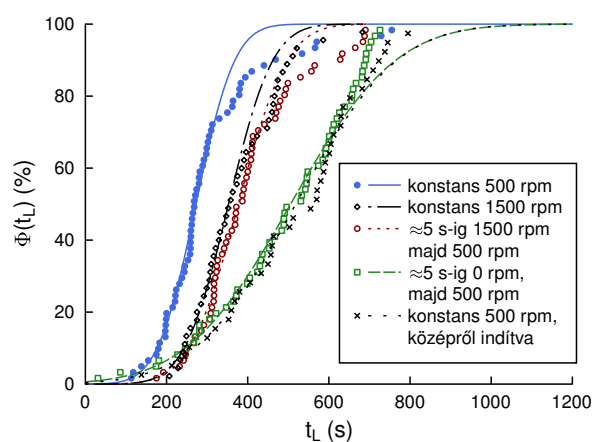


16. ábra. A jodát–arzenessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a reaktor alakjának hatása az eloszlásfüggvényre. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, pH = 2,0, $I = 0,16$ M, teljes térfogat: 2,400 mL, a Landolt-időket szabad szemmel detektáltuk, az alkalmazott keverési sebesség 500 rpm volt. A reakcióedény a királykék teli kör alakú jelölők (•) és vonal (—) esetén egy cm úthosszú kvarcküvetta; vörös üres kör alakú jelölők (◦) és vonal (⋯) esetén a nagy henger; zöld talpán álló, négyzet alakú jelölők (◻) és vonal (---) esetén a szív alakú lombik; éjkék, csúcsán álló, négyzet alakú jelölők (◊) és vonal (-·-) esetén pedig a kis henger volt.

igyekszünk megváltoztatni. Ehhez a következő kísérleteket terveztük: a reakció indításának első, körülbelül 5 másodperce alatt keverjük a rendszert folyamatosan 1500 rpm sebességgel, majd mérsékeljük a keverési sebességet 500 rpm értékre. Egy másik sorozatban a reaktánsok összemérésének időpontjában ne alkalmazzunk keverést, majd az összemérés után öt másodperccel alkalmazzunk 500 rpm keverési sebességet. Végül pedig, alkalmazzunk szintén 500 rpm keverési sebességet a reakció

7. táblázat. A jodát–arzenessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott méréssorozatokban a különböző keverési módok hatását vizsgáltuk.

keverési sebesség (rpm)	pipetta állása	σ (s)	μ (s)
500	45°	75 ± 3	273 ± 1
1500	45°	86 ± 4	353 ± 2
1500, majd 500	45°	95 ± 3	377 ± 2
0, majd 500	45°	203 ± 7	506 ± 4
500	180°	195 ± 6	518 ± 4



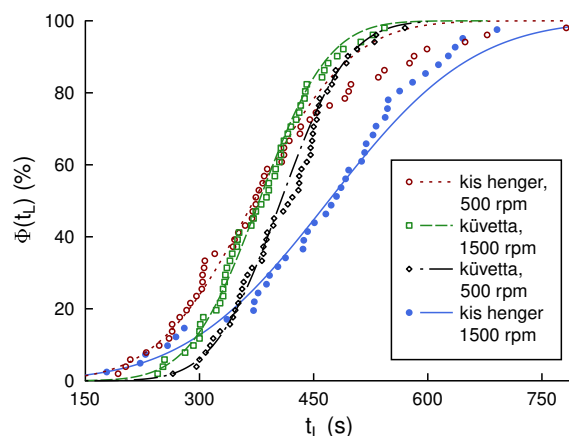
17. ábra. A jodát–arzenessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a kezdeti keverés hatása az eloszlásfüggvényre. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, pH = 2,0, $I = 0,16$ M, teljes térfogat: 2,400 mL, a kinetikai görbéket spektrofotometriásan követtük. Az alkalmazott keverés királykék, teli kör alakú jelölők (•) és vonal (—) esetén folyamatos 500 rpm; fekete, csúcsán álló négyzet alakú jelölők (◐) és vonal (—) esetén folyamatosan 1500 rpm; vörös, üres kör alakú jelölők (◦) és vonal (---) esetén az első ≈ 5 másodpercben 1500 rpm, ezután folyamatosan 500 rpm; zöld, talpán álló, négyzet alakú jelölők (◑) és vonal (---) esetén ≈ 5 másodpercig nincs keverés, majd folyamatosan 500 rpm; a fekete, kereszt alakú jelölők (×) és vonal (···) esetén pedig folyamatos 500 rpm volt a keverési sebesség, és felülnézetből a küvetta középpontjába adagoltuk az indító ágenszt.

teljes időtartama alatt, azonban a pipettát tartsuk a küvetta falával párhuzamosan az indító ágens adagolása során, úgy hogy a bemért oldat felülnézetből a küvetta középpontjába jusson, (eddig nagyjából 45° -ban meg volt döntve a pipetta minden kísérletben, kivéve ahol ezt külön jeleztük) ezzel is befolyásolva az elkeveredéskor kialakuló mintázatot. Az eredményeket a **17. ábra** és a **7. táblázat** mutatja be. A számok, és az ábra is azt sugallják, hogy az öt adatsor három különböző esetet mutat be: a reakció leggyorsabban a folyamatos 500 rpm sebességű keverés esetén játszódott le, míg a folyamatos és a kezdeti 1500 rpm sebességű keverés ugyanazt az eloszlásgörbét eredményezte (kísérleti hibán belül), a harmadik eset pedig a kezdetben nem kevert és a párhuzamosan elhelyezkedő pipetta esetén valósulhatott meg, ez utóbbiak eredményezték a leghosszabb Landolt-időket.

Mielőtt a magyarázatra rátérnénk, még tekintsük meg a **18. ábrát** és a **8. táblázatot**. Ez a reaktorok alakjának és a keverési sebesség változásának hatását kívánja szemléltetni kis oldattérfogatok alkalmazása esetén: a kis hengert és a küvetta-t hasonlítjuk össze, 0,9 mL oldat, 500 és 1500 rpm keverési sebesség esetén. A kis henger 500 rpm keverési sebesség alkalmazása mellett ugyanazon a Landolt-időnél éri el az 50%-os valószínűséget, mint a küvetta 1500 rpm fordulatszám esetén. Ennél valamivel nagyobb átlagos Landolt-időt kapunk a küvetta-ban lassabb keverés esetén. A leghosszabb átlagos Landolt-időt és egyben a legnagyobb σ értékkel rendelkező eloszlásgörbét abban az esetben mértük, amikor a kis hengerrel dolgoztunk nagy keverési sebesség mellett.

8. táblázat. A jodát–arzenessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során mért adatsorok illesztésével nyert paraméterek. A táblázatban bemutatott mérésorozatokban a keverési sebesség változtatásának eloszlásra gyakorolt hatását vizsgáltuk, kis oldattérfogatok esetén.

reaktor	keverési sebesség (rpm)	σ (s)	μ (s)
küvetta	500	69 ± 2	407 ± 1
küvetta	1500	71 ± 1	378 ± 1
kis henger	500	101 ± 3	371 ± 2
kis henger	1500	149 ± 4	470 ± 2



18. ábra. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása: a keverési sebesség változtatásának hatása, különböző reaktorok esetén. Kiindulási körülmények minden görbe esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2,0$, $I = 0,16 \text{ M}$, a teljes oldattérfogat $0,900 \text{ mL}$, görbék Landolt-idejét szabad szemmel detektáltuk. A vörös, üres kör alakú jelölők (\circ) és vonal (---) esetén a reaktor a kis henger, a keverési sebesség 500 rpm ; a zöld, talpán álló, négyzet alakú jelölők (\square) és vonal (---) esetén a reaktor a kűvetta, a keverési sebesség 1500 rpm ; a fekete, csúcsán álló négyzet alakú jelölők (\square) és vonal (—) esetén a reaktor a kűvetta, a keverési sebesség 500 rpm ; a királykék, teli kör alakú jelölők (\bullet) és vonal (—) esetén a reaktor a kis henger, a keverési sebesség 1500 rpm .

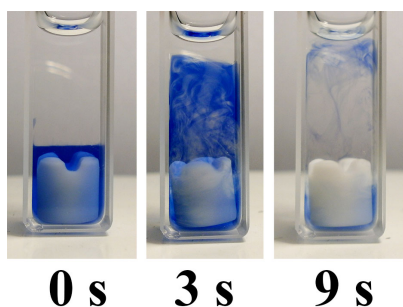
A végrehajtott, összesen 19 mérésorozatban 1290 egyedi kinetikai mérés történt. Az alkalmazott reakciókörülményeket, valamint az illesztések eredményét táblázatos formában foglaltuk össze, melyet az **2. sz. mellékletben** tekinthetünk meg (l. 77. oldal).

7.1.2. A keverés tanulmányozása

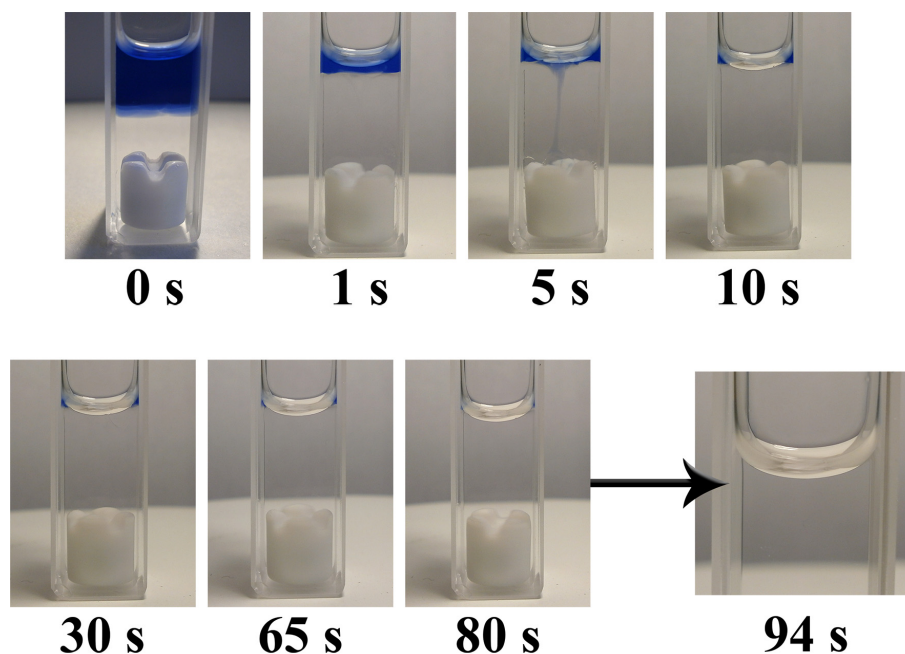
Ahogy az eddigiekben láttuk, az oldat elkeveredésének módja nagyban befolyásolja az átlagos reakcióidőt. A keverés egy mindennapi folyamat egy kémiával foglalkozó laboratóriumban, azonban a bolondóra viselkedés magyarázatához néhány kísérletet mindenképpen el kell végeznünk, hiszen a folyamat elméleti leírásához számos empirikus paraméter bevonására lenne szükségünk, melyek nem álltak rendelkezésünkre. Ezt szem előtt tartva úgy véltük kísérletes úton gyorsabban, egyszerűbben juthatunk pontosabb információkhoz az említett folyamatról, az eddig használt reaktorokban és eszközök felhasználásával.

A kísérletekhez olyan kémiai reakciót kerestünk melynél könnyen detektálható az elkeveredés, és a kísérleti körülmények hasonlóak az eddig elvégzettekhez. A választásunk az erős sav–erős bázis reakciókra esett, melyeknél a pH könnyen követhető megfelelő sav–bázis indikátorok segítségével. Elsőként spektrofotometriásan próbáltuk követni a sósav és nátrium-hidroxid oldatok elkeveredését hozzáadott metilvörös indikátor mellett. Az adagolásnál a reakciókinetikai vizsgálatok során használatos

módszert alkalmaztuk: a mintatartóban levő, termosztált, folyamatosan kevert oldathoz adagoltuk, egy határozott mozdulattal, a másik reaktáns oldatát, egyszerre. Sajnos nem tudtunk értékelhető kinetikai görbét rögzíteni. Így újraterveztünk: készítettünk egy $\sim 0,8$ M nátrium-hidroxid oldatot, mely annyi timolftalein indikátor oldatot tartalmazott, hogy a szín elég mély legyen, és egy $\sim 1,0$ M sósavoldatot. A vizsgált reaktorba behelyeztük a keverőbotot, majd elhelyeztük az üres rendszert a keverő tányérján. Ezt követően belepipettáztuk az egyik oldatot, melyre a másikat is óvatosan rárétegeztük. Egyik kézzel egy stopper indítógombját nyomtuk le, a másikkal pedig az 500 rpm-re állított berendezés bekapcsológombját. Természetesen ez nem adja hűen vissza az eddigi oldatok összemérése során az elkeveredést, hiszen a sűrűségkülönbség eltérő lehet, továbbá az összemérés óvatosabb, nem utolsó sorban pedig a keverő nem volt bekapcsolva az összeméréskor és tudjuk, hogy a beállított fordulatszám elérése is időt igényel (ez olyan 3-5 s volt használt berendezéssel). Azonban szemléltetésnek mindenképpen jó lehet. Az első kísérletben a színes oldat került alulra, a színtelen pedig felülre a kvarcküvetánkban. A rendszerről 3 s-onként tudtunk felvételt is készíteni, így a keverés által kialakított mintázatot is szemügyre vehetjük a teljes homogenitás eléréséhez szükséges idő rögzítésén túl. A kísérletet a **19. ábra** mutatja be. Az oldat a 4. időpontban (12 s) már homogén volt. Látszik, hogy a keverő egy roppant komplex mintázatot alakít ki, mely aránylag hosszú ideig megmarad, továbbá az is szembevetendő, hogy a keverő mellett, a küvetta alsó részén aránylag sokáig megmarad a kék szín, tehát itt alakul ki egy aránylag rosszul kevert régió. A kérdéses térfogatban, a küvetta falán és a keverőn az adhéziós erők ott kívánják tartani az oldatot, mely ellen a nyíróerő dolgozik, és aránylag közel vagyunk a keverés eredőpontjához, ez okozza a rosszabb keveredést a keverőbot alja körül. Ez megmagyarázza azt is, miért nem sikerült rögzítenünk a spektrumsorozatot: a küvetta középső részén egy aránylag kis felületen történik a bevilágítás, mely felületen nem marad túl sokáig életben az inhomogén oldat, ha a kevert oldatba mérjük az indító ágenst.



19. ábra. Az elkeveredés tanulmányozása a kísérletek során alkalmazott kvarcküvetában. A keverési sebesség 500 rpm. A kísérletben óvatosan sósavoldatot rétegeztünk timolftalein indikátorral színezett nátrium-hidroxid-oldatra.

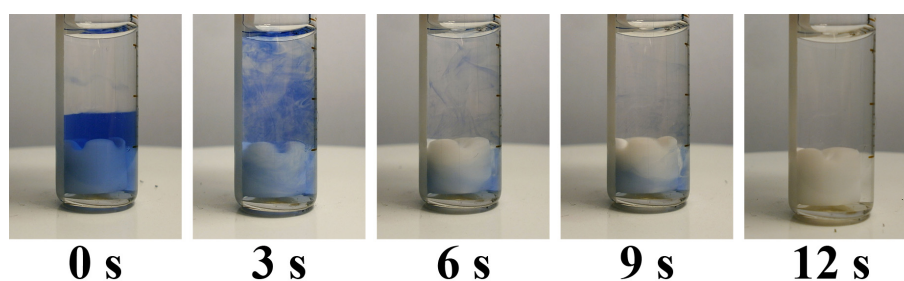


20. ábra. Az elkeveredés tanulmányozása a kísérletek során alkalmazott kvarcküvet-tában. A keverési sebesség 500 rpm. A kísérletben óvatosan timolftalein indikátorral színezett nátrium-hidroxid oldatot rétegeztünk sósavoldatra.

Az utóbbi kísérletet megismételtük fordított adagolási sorrenddel is. Melynek eredményét a **20. ábrán** láthatjuk. Egyből feltűnik, hogy az oldat kék színe a sarkokban megmarad, illetve már az 1 s időpillanatban készült képen is láthatjuk a keverés geometriai középpontjában kialakuló örvényt, mely az 5 s-os képen még látványosabb. Itt a felső oldatréteg a sűrűségkülönbség miatt lefelé törekszik, míg a keverés próbálja homogenizálni a rendszert. Azonban a keverés nem valósul meg a középpontban, hiszen itt megközelítőleg nincs elmozdulás. Ez a jelenség analóg azzal, mint amit a tornádók esetén a tornádó szemének neveznek, ott sincs a középpontban mozgás, az a rész áll, miközben a többi – sokszor roppant erővel – mozog, és azok melyekről hírt kapunk rendkívüli pusztítást visznek véghez. Így a kialakuló tölcséért megmagyaráztuk, térjünk vissza a sarkokhoz: itt az inhomogenitások rendkívül sokáig: 94 s-ig megmaradnak 1,800 mL-es teljes oldattérfogat esetén! Ezt a megfigyelést úgy magyarázhatjuk, hogy a küvetta négy sarka akadályozza a keverés által kiváltott áramlást, így a sarkokban az oldat nem tud olyan tökéletesen és gyorsan elkeveredni. Az, hogy ezt csak az edény tetején látjuk azzal magyarázható, hogy a keverés ebben a távolságban már nem elég erős az oldat homogenizálására. Tovább rontja a helyzetet a kapilláris jelenség, mely görbült folyadék-levegő határfelületet alakít ki. Ebből azt a tanulságot vonhatjuk le, hogy a küvetákban még egy aránylag robusztus keverőbot és átlagosan használt keverési sebesség esetén is aránylag hosszú időre van szükség ahhoz, hogy teljes mértékben homogén oldat alakuljon ki

a rendszerben.

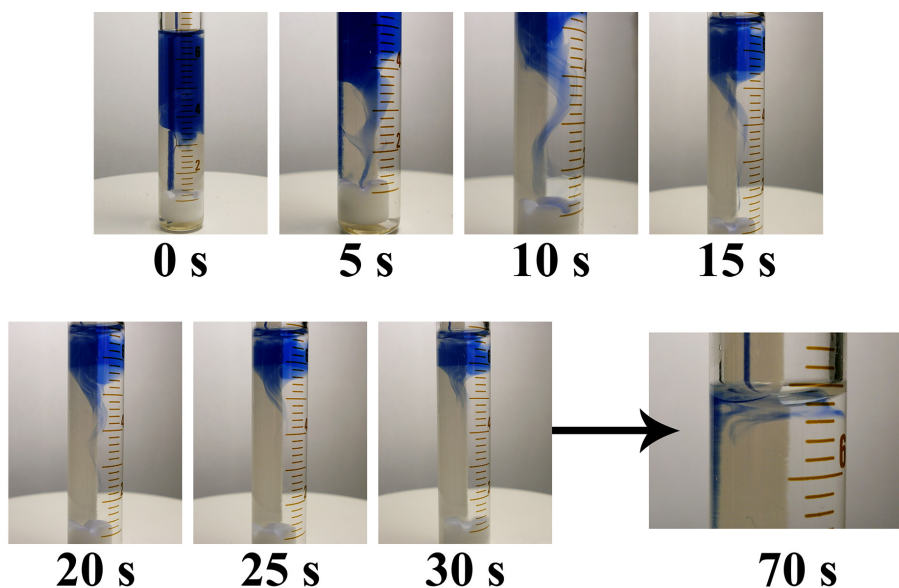
A következő kísérletünket a kis hengerben hajtottuk végre: a színes oldatot tettük a reaktor aljára, aránylag sok lúgoldatot kellett alkalmaznunk, hogy az eddig használt keverési sebességgel szemléletes időfüggést kapjunk. Ezt a **21. ábrán** figyelhetjük meg. Az oldatok elkeveredése ez esetben is bonyolult mintázatot eredményez, mint a küvetta esetén. Azonban jelentős különbség, hogy ez a diffúz zóna a teljes keverő feletti oldatrétegre kiterjed, míg a küvetta esetén, ez jóval kisebb magasságban helyezkedett el. Azt azonban jól láthatjuk, hogy a kék színű oldat legtovább (nagyjából 9 másodpercig) a keverő mellett marad meg, pontosan úgy ahogyan azt a küvettánál is leírtuk. Tehát a keverő melletti térrészben ugyanúgy alakul ki az inhomogén zóna és ugyanannyi ideig marad meg inhomogénnek, mint az alkalmazott, nagyjából azonos alapterületű hasáb alakú reaktor esetén.



21. ábra. Az elkeveredés tanulmányozása a kísérletek során alkalmazott kisebb hengerben. A keverési sebesség 500 rpm. A kísérletben óvatosan sósavoldatot rétegeztünk timolftalein indikátorral színezett nátrium-hidroxid oldatra.

Az előzőekben bemutatott kísérletet érdemes elvégeznünk fordított adagolással is, hiszen már a küvettánál is különböző forgatókönyvekről adott tanúbizonyságot a két, nagyon hasonló vizsgálat. Sajnos az eddig alkalmazott térfogatok mellett nem sikerült rögzítenünk a változást, így az oldat térfogatának növelésére kényszerültünk ebben a kísérletben, melynek eredményét a **22. ábrán** láthatjuk. A keverés a bolondóra viselkedésnél vizsgált paraméterkészlet esetén a keverő feletti részen rendkívül hatékonynak mondható, – a küvettához viszonyítva – hiszen a 2,4 mL oldat homogenizálásához szükséges időt nem sikerült rögzítenünk, míg 6 mL oldat elkeveredéséhez már 70 s-ra volt szükség! Ahogyan azt már a küvettánál is megmutattuk, a keveredés a keverőtől mért magasság növekedésével romlik, ahogyan azt szépen látjuk, van egy olyan magasság, mely felett a kék színű oldat magassága relatíve lassan csökken. Ez a fotósorozat arra is remek alkalmat teremt, hogy megfigyeljük

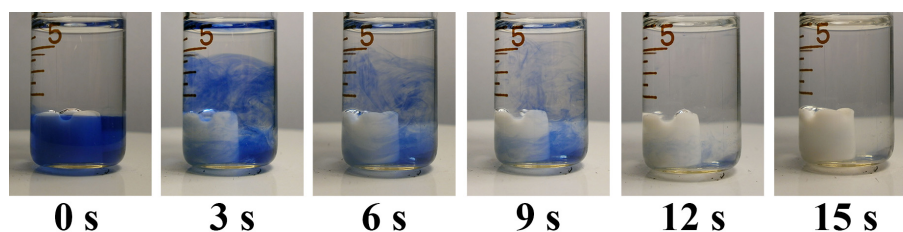
a keverés középpontjában, az álló oldatrész miatt kialakuló tölcsért is.



22. ábra. Az elkeveredés tanulmányozása a kísérletek során alkalmazott kisebb hengerben. A keverési sebesség 500 rpm. A kísérletben óvatosan timolftalein indikátorral színezett nátrium-hidroxid-oldatot rétegeztünk sósavoldatra.

Itt már nem csodálkozunk annyira a bolondóra viselkedés tanulmányozásakor kapott, jelentősen eltérő eloszlásgörbéken a hengerekben és küvettákban elvégzett mérések esetén: míg a keveredés a keverőbot mellett egyik esetben sem ideális és a kialakuló kép hasonló, addig a keverő feletti réteg a henger esetén sokkal jobban kevert. Továbbá a küvettában a sarkokban az oldat megrekedhet, mely a hengernél hiányzik, ezzel javítva a keveredést.

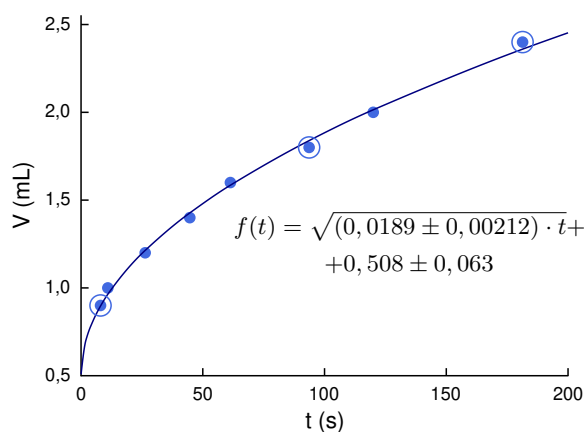
A nagy henger esetén is megismételtük a kísérletet, úgy hogy a lúgoldal volt alul. Az eredményt a **23. ábrán** tekinthetjük meg. Nagy meglepetést talán nem okoz, hogy a keverő mellett alakul ki egy aránylag hosszú élettartamú inhomogén oldatrész, mint eddig is minden esetben. A homogenitás eléréséhez szükséges idő valamivel több, mint 12 s, kissé hosszabb, mint a kisebb átmérőjű henger esetén. A



23. ábra. Az elkeveredés tanulmányozása a kísérletek során alkalmazott nagyobb hengerben. A keverési sebesség 500 rpm. A kísérletben óvatosan sósavoldatot rétegeztünk timolftalein indikátorral színezett nátrium-hidroxid-oldatra.

kísérlet eredménye fordított adagolással a kis hengerrel azonos, új információt nem nyernénk vele, így azt nem rögzítettük.

A küvettában a sarkokban a lassú keveredés térfogatfüggését is megvizsgálhatjuk: összemérjük az oldatainkat a megfelelő sorrendben, a bolondóra reakciónál leírt arányban és feljegyezzük az oldat homogénné válásának időpontját: azaz azt az időt, amikor a sarkokban eltűnik a kék szín. Ezt a mérést minden térfogat esetén három alkalommal végeztük el, majd az értékeket átlagoltuk. Így készítettük el a **24. ábrát**, ahol az idők átlagát az x-tengelyen, a teljes oldattérfogatot pedig az y-tengelyen ábrázoltuk. Az ábrán található nagyobb méretű, üres kör alakú jelölők a bolondóra viselkedés leírása során használt térfogatokot hivatottak kiemelni. A kapott pontokra egy ordinátán elcsúsztatott négyzetgyökös összefüggést illesztettünk, a jó illeszkedés annak tudható be, hogy a diffúzióknak is komoly szerepe van az elkeveredésben.



24. ábra. A teljes oldattérfogat a mért homogén oldat eléréséhez szükséges idő függvényében. A mérések során a **20. ábrán** látható elrendezést használtunk különböző teljes oldattérfogatok esetén, a homogén oldat kialakulásához szükséges időt szemmel detektáltuk három alkalommal, majd minden azonos térfogathoz átlagoltuk a kapott időket.

A diffúzió során Fick II. törvényét kell használnunk, melyet a következőképpen definiálhatunk (egy dimenzióban):

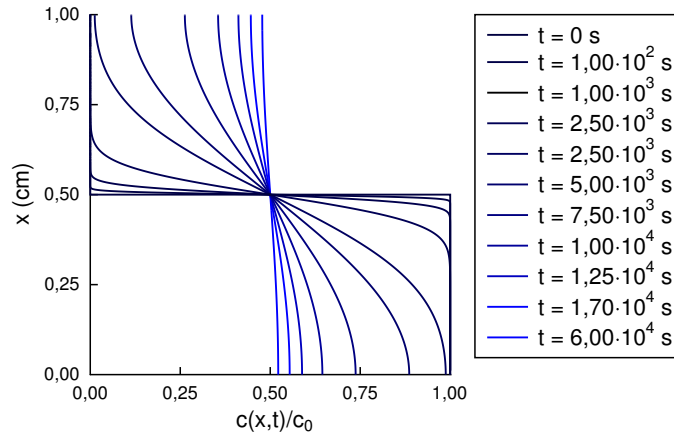
$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i(x, t). \quad (36)$$

Itt c_i az i -edik anyag koncentrációja, x a távolság, t az idő, D_i a i -edik anyagfajta diffúzióállandója. Ennek egyik szemléletes és aránylag könnyen használható esete a határolt diffúzióra levezetett egyenlet, melyben egy h hosszúságú, egydimenziós csövet, $h/2$ magasságban töltünk meg c_0 koncentrációjú oldattal, majd erre óvatosan,

azonos térfogatú vizet rétegezzük. Ilyenkor a következő összefüggés írható fel:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} \sin\left(\frac{i\pi}{2}\right) \cos\left(\frac{i\pi x}{h}\right) e^{-\frac{i^2 \pi^2 D t}{h^2}}. \quad (37)$$

Az utóbbi egyenlet alapján számított koncentrácioprofilokat néhány esetben be is mutatjuk 1 cm-es oldatmagasság és $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ diffúzióállandó esetén a **25. ábrán**. Amennyiben csak és kizárólag a diffúzió okozhat homogenizálódást rendkívül sok időre ($\approx 6 \cdot 10^4 \text{ s}$) lenne szükségünk, hogy homogén oldatot kapjunk, 1 cm-es oldatmagasság esetén. Azonban ha a számítást megismételjük 0,1 cm oldatmagassággal 200 s értéket kapunk, 0,3 cm-nél az idő 2000 s, 0,1 μm méret esetén pedig 20 ms-ra van csupán szükség. Ez szintén négyzetgyökös függést jelent.

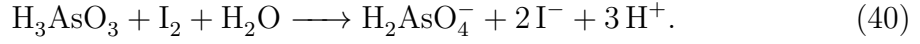
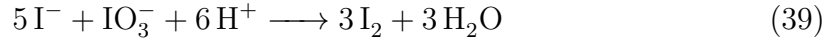
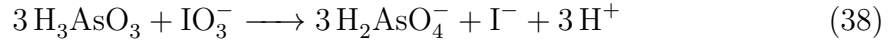


25. ábra. Határolt diffúzió bemutatása. A számítások a (37) egyenlet alapján történtek. A kialakuló koncentrácioprofilokat az ábramagyarázatban feltüntetett időpillanatokban ábrázoltuk.

Nem kívánjuk azt mondani, hogy a diffúzió határoz meg mindent a rendszerben, azonban a **24. ábrán** látható gyökös összefüggés kiválóan illeszkedik. Továbbá az utóbbi számításokban kapott néhány 100 s-os homogenizálódási idő eléggé jó egyezést mutat a mérésekben kapott értékkel, hiszen ahogyan azt a **20. ábrán** láthatjuk a kérdéses oldatmagasság éppen ebbe a nagyságrendbe esik. Így a sarkokban a kivetta alkalmazása esetén a diffúziónak is fontos szerep juthat. Főképp, hogy akár reakció-diffúzió frontok is kialakulhatnak ebben a kis térrészben, mely szintén egy gyökös összefüggést eredményez a diffúzió hatása miatt, ahogyan azt Luther 1906-ban közölte is [22].

7.1.3. Bolondóra viselkedés magyarázata

A jodát–arzenessav rendszer jól kevert közegű kinetikai leírására az alábbi háromlépéses reakciósor írható fel az irodalom alapján:



A (38) közvetlen reakció az arzénessav és a jodát között, jodidot és arzénsavat termel, ami után a (39) jódot eredményez, ami a (40) egyenlet szerint szintén jodidot termel.

(38) létezése vitatott, ennek bevezetését rendszerint kiküszöbölik, úgy, hogy feltételezik a jodátoldat nyomnyi mennyiségű jodidot tartalmaz. E mögött az húzódik, hogy a kálium-jodid előállításánál a jodátoldatot ezüstionokkal próbálják megtisztítani a jodid szennyeződéstől. Ekkor ezüst-jodid csapadék formájában kiválik az oldatból, míg megfelelő bemérés esetén a jodát nem, hiszen $pL(\text{AgI}) = 15,8$, míg $pL(\text{AgIO}_3) = 8,0$. Ez azt jelentené, hogy a jodát 12,3 nM jodidot is tartalmazhat. Így a reakciót, lassan (39) indítja, melyet (40) követ. Azt tudjuk, hogy (39) jodidion [8, 12] és pH-függő [13–15], a sebességi egyenlet a következőképpen alakul:

$$R_\alpha = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{I}^-][\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2, \quad (41)$$

ahol $k_1 = 4,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $k_2 = 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$. (40) is függ az említett részecskéktől, számos beszámoló alapján [7, 17, 26], a sebességi egyenlet a következő formában adható meg:

$$R_\beta = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{k_3[\text{I}_2][\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{I}^-][\text{H}^+]} \quad (42)$$

, ahol $k_3 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$.

Azt viszont nyugodt szívvel kijelenthetjük, hogy jodátfelesleg alkalmazásakor a (39) reakcióban keletkező jód hirtelen megjelenik, és meg is marad a rendszerben, létrehozva ezzel a jellegzetes S-alakú kinetikai görbét (l. **10. ábra**).

A bolondóra viselkedés magyarázataként Nagypál István és Irving Epstein [3,4] két javaslattal is élt: az egyik szerint a reakció egy rosszul kevert oldatrészben másként (gyorsabban) játszódik le, mint a jól kevert térfogatban, ennek a résznek az elkeveredése a reakció gyors lejátszódását eredményezi. Ez az inhomogenitás, a kezdetben kialakuló tökéletlen keveredés miatt jöhet létre elsősorban. A másik elképzelés az, hogy az oldatban véletlenszerűen kialakuló random fluktuációk okozzák a szokatlan viselkedést, mert a rendszerre jellemző kinetikai sajátságok ezeket a kis különbségeket képesek felnagyítani. Azonban a két javaslat közül nem tudtak egyértelműen választani az eredményeik alapján, a két lehetőség közül a véletlenszerűen megjelenő fluktuációk megjelenését valószínűsítették.

Vegyük szemügyre a küvettában mért Landolt-időket azon esetekben, ahol a kezdeti szakaszon igyekeztünk befolyásolni az elkeveredés módját (l. **17. ábra**). Aho-

gyan a keverési sebesség eloszlásgörbére gyakorolt hatásának vizsgálatánál láttuk, hogy az 50%-os értékhez tartozó Landolt-idő egyre nagyobb értéket vesz fel a sebesség növekedésével (**18. ábra**). Ez arra enged következtetni, hogy a keverés javulása hosszabb Landolt-időket eredményez. Abban az esetben, amikor 1500 rpm keverési sebességet alkalmazunk 500 rpm helyett, a reakció lassul. Éppen ugyanezt az esetet kapjuk vissza akkor is, amikor csupán az első 5 másodpercben alkalmazunk ilyen gyors keverési sebességet, utána azt 500 rpm-re mérsékeljük. Ez azt jelenti, hogy a reakció sorsa a kezdeti szakaszon eldőlt. De a középről indított 500 rpm keverési sebességgel indított reakció kilóg a sorból, ott az illesztett eloszlásgörbe a kezdetben nem, majd 500 rpm sebességgel kevert esetben kapott eredményekkel esik egybe. A magyarázathoz hívjuk segítségül a keveredés tanulmányozásakor leírtakat: a középpontban az oldat nagyon rosszul kevert, ezáltal gyakorlatilag ugyanazt a hatást érzük el, mintha a reakció indításakor nem is kevernénk a rendszert. Ez alapján is azt mondhatjuk, hogy a reakció sorsa a kezdeti időpillanatban dől el, az akkor kialakuló koncentráció-különbségek különbözőképpen befolyásolják a reakció előrehaladását, ezek megmaradnak, majd az elkeveredés után döntően ezek határozzák meg a Landolt-időt. Tehát a lokális fluktuációk feltételezésére – úgy tűnik – nincs szükségünk a jodát- arzénessav rendszer bolondóra viselkedésének leírásához. (Ezzel természetesen nem azt akarjuk állítani, hogy később nem alakulhatnak ki rosszabbul kevert térfogatrészek, ezáltal kis térfogatú inhomogenitások, hiszen a keverés vizsgálatok elvégzett kísérleteink alapján egyértelműen arra következtethetünk, hogy ezek a későbbi szakaszon is léteznek. Csupán azt, hogy ezek jóval kisebb koncentráció-különbségeket eredményeznek, ezáltal nem befolyásolják olyan erőteljesen az eloszlásgörbét, mint a kezdetben kialakuló keverési mintázatok.)

A kísérleteink kivitelezése során még nem volt teljesen egyértelmű a küvetta és az azonos alapterületű hengerben, azonos körülmények között elvégzett térfogatfüggések magyarázata. Hiszen a küvetta esetén (**14. ábra**) a Landolt-idő gyakorlatilag nem, a görbe nyílása viszont jelentősen változott, míg a kis henger esetén (**15. ábra**) az alkalmazott nagyobb térfogatoknál ugyanolyan paraméterekkel rendelkező eloszlást kaptunk, míg a kis térfogat esetén a Landolt-idő jóval kisebb volt és a σ paraméter értéke is kisebb. A magyarázat nem is annyira nehéz, amennyiben elővesszük a keveredés tanulmányozása során látottakat. Mindkét esetben nagyon hasonló képet kapunk a keverő körüli térfogatban, azonban a küvetta sarkai különbséget okoznak. A küvetta esetén az oldat sarkokból való kijutásának lesz fontos szerepe, mely egyre elnyúltabb eloszlásgörbét eredményez. A henger esetén pedig a már megállapított „jobb keveredés kisebb átlagidőt eredményez” elvet alkalmazhatjuk. Felvetődik azonban a kérdés, hogy kis térfogatban miért is lesz jobb a keveredés, hiszen a keverőbot melletti oldatrészek homogenizálódásához térfogattól függetlenül, nagyjából ugyanannyi időre volt szükség. A válasz az indító ágens adagolásában keresendő:

a legkisebb térfogat esetén az oldat éppen hogy csak ellepte a keverőbotot, így az adagolás által okozott keveredés sokkal jobban segítette a keveredést, mint a másik két esetben, ahol az indító ágenszt a keverő feletti térbe juttattuk.

A reaktor alakjától való függésnél (a **16. ábra**) a leggyorsabb reakciót a küvetta esetén kaptuk, melyet a nagy henger, a szív alakú lombik, majd a kis henger követtek, egyre magasabb átlagos Landolt-idő értékekkel. Ahogyan láttuk, az elkeveredés a küvetta esetén a legrosszabb, így nem csoda, hogy ebben az esetben kapjuk a leggyorsabb reakciókat. A kis és a nagy henger közül a kis hengerben volt hatékonyabb a keverés (ahogyan azt a keveredés tanulmányozásakor láttuk), így a kis hengerben kialakuló jobb keverés lassabb átlagos időt eredményez. A kettő közé kerül a szív alakú lombik. A gömblombikokban a keverés megfelelő oldatmagasság esetén jó, ami elég kézenfekvő is, hiszen a szintézisek során, ahol a keverés fontos, ezt az üvegeszközt használják legtöbbször. A szív alakú lombiknál is hasonlókat mondhatunk, hiszen ennek az alakja éppen olyan, mint a keverés által kialakított tölcseré. Ami miatt mégis kisebb μ -t kapunk, mint a kis henger esetén azzal magyarázható, hogy a reakciót itt is éppen a keverés középpontjából indítottuk, így valamivel lassabb elkeveredéshez jutunk, mintha az indítás egy másik pontból történt volna (ennek fizikai oka volt: a lombik nyaka miatt ezt az egy pozíciót tudtuk a lehető legállandóbban kiválasztani az indítás során).

Még nem ejtettünk szót a **18. ábráról**, melyen a keverési sebesség és edényalak hatását mutatjuk kis térfogatok alkalmazásakor. Itt minden méréshez 0,900 mL oldatot használtunk. A leggyorsabb, és egyben jól megegyező átlagos időket a kis hengerben 500 rpm keverési sebesség és a küvettaiban való 1500 rpm-el kevert reakciónál figyelhetjük meg, ennél lassabb az 500 rpm-mel kevert küvetta, a leglassabb pedig az 1500 rpm-mel kevert henger. Ebben a kísérletben a keverőbot melletti oldatrész hatása hangsúlyosabb, mint a nagyobb térfogatoknál volt. Ahogyan a kis hengernél láthatjuk a gyorsabb keverési sebesség lassabb időket eredményez, hiszen jobb keverést valósítottunk meg. Azonban a küvetta esetén az 1500 rpm-es érték lesz a kisebb, melyet úgy magyarázhatunk, hogy a gyorsabb keverés ilyen kis térfogatnál jóval magasabbra juttatta fel az oldatot a küvetta falán és sarkaiban, így jóval nagyobb inhomogén térfogatot eredményezett, a kisebb sebességnél látotthoz képest, ezáltal rövidebb átlagos Landolt-időhöz jutottunk.

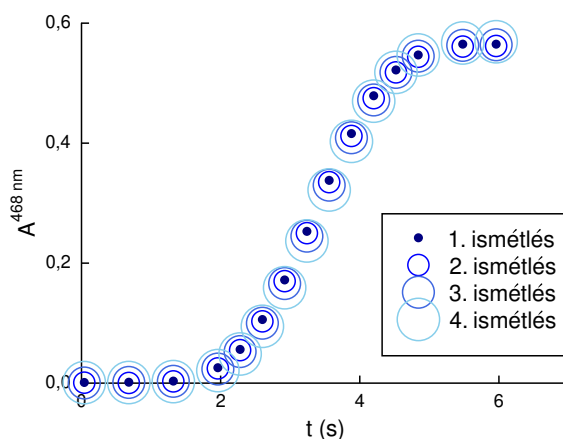
Ahogyan láttuk a reakció kezdeti szakaszán a keverés tökéletessége, majd az oldat további homogenitása is fontos a kinetikai görbék szempontjából, azonban a kezdeti inhomogenitások hatása dominál. Ha ez igaz, akkor a kezdeti tökéletes keverés elérése esetén a kinetikai görbék reprodukciója problémamentes lenne, azonban tökéletes keverés elérése gyakorlatilag lehetetlen. Ezt leginkább a stopped-flow készülékekben alkalmazott, úgynevezett jet-mixerrel közelíthetjük meg, itt azonban az oldat keverése a későbbiekben nem lehetséges. Ezen oknál fogva csak gyors reakciókat vizs-

gálhatunk stopped-flow technikával, melyet a következő fejezetben meg is kísérünk, azonban ehhez, az eddigiektől eltérő kiindulási oldat-összetételt kell választanunk.

7.2. Egy egyszerű modell a jodát–arzénessav reakció leírására

7.2.1. Előzetes vizsgálatok

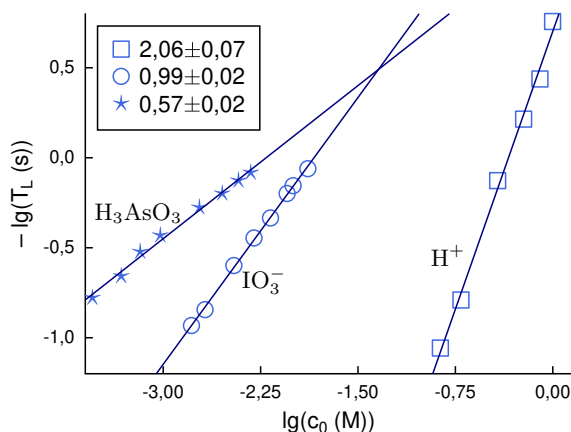
A jodát–arzénessav reakció kinetikai leírásához reprodukálható kinetikai görbékre volt szükségünk. Az alapötlet, miszerint a kezdeti keverési elégtelenségek kiküszöbölésével a reakció bolondóra jellege megszűnik, a stopped-flow technika alkalmazását eredményezte, hiszen a ma elérhető legjobb keverést, az említett műszerben alkalmazott keverőkamra biztosítja. További probléma azonban, hogy a reakció indítása után kapott oldat nem keverhető, így a kísérleti körülményeket úgy kellett beállítanunk, hogy a teljes reakció hossza ne legyen több egy percnél. A felállított követelményeket 1,00-nél kisebb pH beállításával sikerült elérni, melyet perklórsav adagolásával értük el, ennek mennyisége 0,14 és 1,00 M között változott. Az ionerősséget 1,00 M-ra állítottuk nátrium-perklorát alkalmazásával. Az alkalmazott jodátkoncentráció 0,29 és 4,70 mM, az arzénessav pedig 1,55 és 13,00 mM tartományban volt. A kinetikai görbéket 468 nm-es hullámhosszon követtük. A reprodukálhatóságot kívánjuk szemléltetni a **26. ábrán**, az ismétléseket különböző méretű körökkel ábrázoltuk. Jól látható, hogy a négy görbe egymás tökéletes reprodukciója, így nyugodt szívvel alkalmazhatjuk őket a továbbiakban a rendszer kinetikai leírására.



26. ábra. A reakció reprodukálhatóságának bizonyítása. Az alkalmazott kiindulási koncentrációk a következők: $[\text{HClO}_4]_0 = 0,400 \text{ M}$, $I = 1,00 \text{ M}$, $[\text{IO}_3^-]_0 = 9,00 \text{ mM}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$.

Nagy segítséget jelent a reaktánsok, valamint a proton részrendjének ismerete, ezért a kezdeti sebességek módszerét alkalmaztuk. Az órareakciókra jellemző (szigmoidális) görbéknél szokásos módon a Landolt-időekkel közelíthetjük a kezdeti sebesség értéket. Ehhez megkerestük minden kinetikai görbében azt az időpontot, amikor az abszorbancia eléri a 0,010-es értéket. A meghatározott időpontok tízes alapú logaritmusának mínusz egyszeresét vesszük és ezt ábrázoljuk a változó kiindulási koncentrációjú reaktáns koncentrációjának tízes alapú logaritmusában függvényében

(miközben a többi kiindulási koncentrációt állandó értéken tartjuk). Az értékek ábrázolása után a **27. ábrához** jutunk. Jól látszik, hogy a proton részrendje a reakcióban 2 ($2,06 \pm 0,07$), míg a jodáté 1 ($0,99 \pm 0,02$). Ezzel szemben az arzénessav esetén bonyolultabb függésre következtethetünk a $0,57 \pm 0,02$ -es illesztett meredekségből és a pontok hajlásából. Ez a megfigyelés azt sejteti, hogy az arzénessav és a jodátion közötti direkt reakció létezik, mely megkérdőjelezi, hogy a jodát–arzénessav reakció csak a jodidszennyeződés hatására indul el [63]. Hiszen, ha csak a jodidszennyezés hatására indulna el a reakció [7,26,27,61], akkor az arzénessav részrendje zérus lenne.

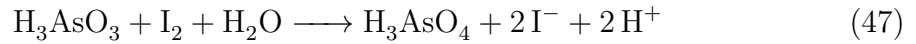
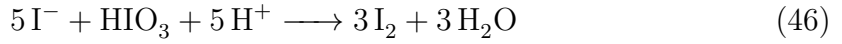


27. ábra. A rendszerre jellemző részrendek meghatározása: a Landolt-idő tízes alapú logaritmusának mínusz egyszerese a változtatott koncentrációjú részecske kiindulási koncentrációjának tízes alapú logaritmusára függvényében. Az adatsorokra illesztett egyenesek (–) meredekségét az ábramagyarázat tartalmazza. A kiindulási koncentrációk a következők: a csillag alakú jelölők (★) esetén $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{H}^+]_0 = 0,400 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ változik; a kör alakú jelölők (○) esetén $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$, $[\text{H}^+]_0 = 0,400 \text{ M}$, $[\text{IO}_3^-]_0$ változik; a négyzet alakú jelölők (□) esetén $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$, $[\text{IO}_3^-]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{H}^+]_0$ változik.

7.2.2. Modellalkotás és ellenőrzés

A kvantitatív leíráshoz a (45)–(47) egyenletekkel felírt reakciókon túl a (43) és (44) egyensúlyokat is figyelembe vettük. A (43) egyensúlyi lépésben a jodát protonálódási egyensúlyát kezeljük, az alkalmazott $pK_{(43)}$ érték $0,77$ [29]. Erre azért volt szükség, mert a jódsav reaktivitása az arzénessavval szemben nagyobb, mint a jodáté [64], és, mint az a $pK_{(43)}$ érték alapján jól látszódik, az alkalmazott reakciókörülmények között számolnunk kell vele. A folyamatot gyors előegyensúlyként kezeljük, az oda és vissza irányú reakciók sebességi együtthatóit úgy állítottuk be, hogy biztosan ne ezek legyenek a sebességmeghatározó lépések. A trijodidionok képződésével is számolnunk kell, hiszen ez nagyban befolyásolja a jód- és jodidionok koncentrációját, mely a jodid által betöltött autokatalitikus jelleg miatt döntő fontosságú a kvantitatív leíráshoz. A reakció sztöchiometriáját a (44) írja le, a szinproporciós

reakció sebességi együtthatója $5,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [32], míg a diszproporciósé pedig $8,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [33] volt a számításaink során, így $pK_{(44)}$ értéke $-2,83$ -nak adódott.



A reakciókra jellemző sebességi együtthatók értékét a ChemMech programcsomaggal nemlineáris paraméterbecslés segítségével határoztuk meg. A feltételezett sebességi egyenleteket a **9. táblázat** szemlélteti. Az illeszkedés minőségét 1,9%-os átlagos ortogonális eltérés jellemzi. Az eredmények grafikus reprezentációja a **28–30. ábrákon** látható.

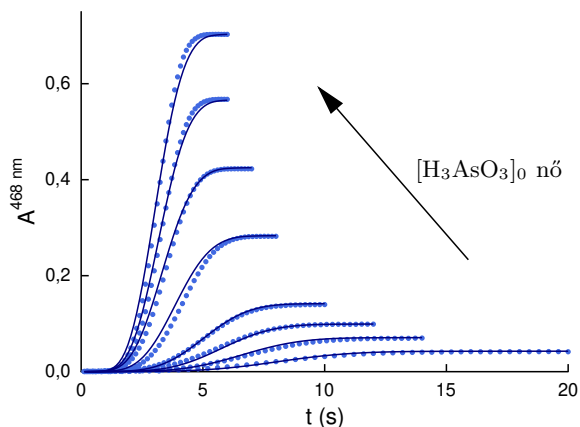
9. táblázat. A kinetikai modell sebességi egyenletei és az illesztett sebességi együtthatói.

lépés	sebességi egyenlet	paraméter értéke
(45)	$k_{(45)}[\text{HIO}_3][\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{H}^+]^2$	$4,03 \pm 0,13 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
(46)	$k_{(46)}[\text{HIO}_3][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2$	$(1,03 \pm 0,06) \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$
(47)	$k_{(47)} \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]}{[\text{H}^+](\text{I}^- + u)}$	$(9,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$

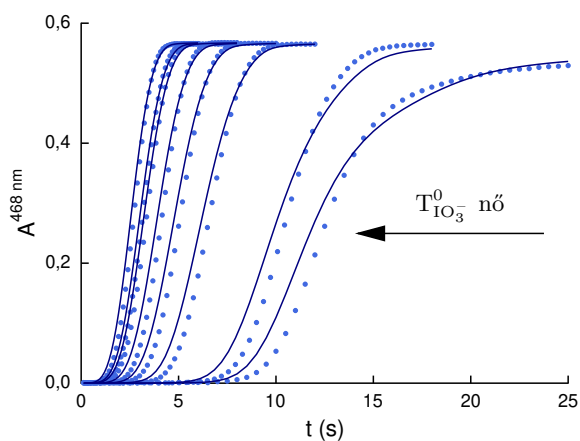
A reakciót a (45) indítja, melyben a jódsav az arzénessavval reagálva jodidiont termel. E lépésre $4,03 \pm 0,13 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható értéket kaptunk, mely jelentős eltérést mutat az irodalomban közölt $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ másodrendű értéktől [63]. Azonban fontos megjegyeznünk hogy az említett munka a proton hatását elhanyagolja, mely szöges ellentéte az általunk bemutatott eredményeknek (lásd **27.** és **30. ábra**).

Ezt követően a keletkező jodidionok a jódsavval reagálnak, 2-es részrendűséggel (46) szerint. Az ötödrendű reakció sebességi együtthatója $(1,03 \pm 0,06) \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ értéknek adódott, amennyiben a proton koncentrációját második hatványon vittük be a sebességi egyenletbe. Hogy bizonyítsuk az utóbb említett hatványkitevő szükségességét megváltoztattuk azt, 1-re, majd 0-ra, és újabb illesztéseket hajtottunk végre. Ekkor az 1,9%-os átlagos eltérés, rendre, 3,4%, ill. 7,0%-os értékre változott, mely bizonyítja az erőteljes pH-függést és a másodrendű hatványkitevő szükségességét. Ez teljes összhangban áll azzal az általános megállapítással, hogy a jodát (ill.

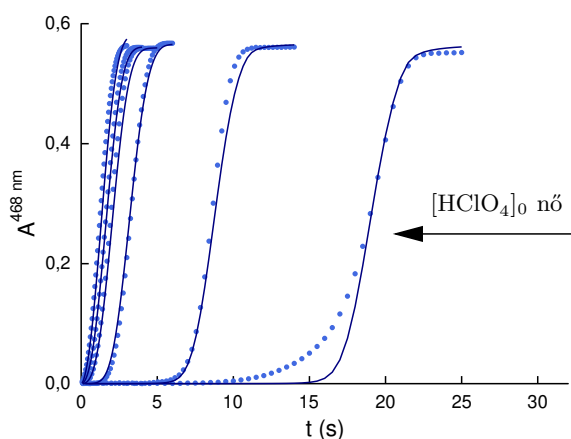
megfelelő körülmények között a jódsav) oxidációja erősen pH függő.



28. ábra. A mért értékek (\bullet) és az illesztett kinetikai görbék ($-$). A kiindulási koncentrációk a következők: $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 10,0$ mM, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,400$ M, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ (mM) = 0,290; 0,480; 0,670; 0,950; 1,90; 2,90; 3,80; 4,70. Az ábrára rajzolt nyíl az arzénessav kiindulási koncentrációjának növekedése irányába mutat.



29. ábra. A mért értékek (\bullet) és az illesztett kinetikai görbék ($-$). A kiindulási koncentrációk a következők: $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,400$ M, $T_{\text{IO}_3^-}^0$ (mM) = 1,65; 2,10; 3,50; 5,00; 7,00; 9,00; 10,0; 13,0. Az ábrára rajzolt nyíl a teljes jodát kiindulási koncentrációjának növekedése irányába mutat.



30. ábra. A mért értékek (\cdot) és az illesztett kinetikai görbék ($-$). A kiindulási koncentrációk a következők: $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80 \text{ mM}$, $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{HClO}_4]_0 \text{ (mM)} = 0,140; 0,200; 0,400; 0,600; 0,780; 0,980$. Az ábrára rajzolt nyíl a perklórsav kiindulási koncentrációjának növekedése irányába mutat.

Általánosan ismert, hogy a jodát tartalmaz(hat) jodidszennyeződést, mely a gyártás során kerül bele és a tisztítás során nem lehet teljes egészében eltávolítani. Emiatt elfogadott, hogy a rendszerben a reakciót nem a közvetlen reakció, hanem a szennyező jodidionok indítják el. A kérdés aránylag egyszerűen egyszerűen megválaszolható, hiszen együttes görbeillesztést végezhetünk, mivel minden oldatot, egy megfelelő törzsoldatból, hígítással készítettünk, így ha van is jodidszennyeződés az oldatainkban azt egy koncentráció illesztésével és a megfelelő hígítások segítségével számíthatjuk.

Amennyiben azzal a feltételezéssel élünk, hogy az indítólépés nem létezik, és az arzénessavoldatunk tartalmaz jodidszennyezést, az illesztés összeomlik és 19%-os átlagos eltéréssel lép ki az utolsó ciklusból. Ha, az utóbbi modellbe bevesszük a közvetlen reakciót is, visszkapjuk a kezdeti 1,9%-os eltérést, miközben a jodidszennyeződés mennyisége praktikusán 0-nak adódik. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy az arzénessavoldatunk, a méréseink alapján nem tartalmazhat jodidszennyeződést.

A leírtakat a jodátoldatok esetén megismételve a direkt reakciót mellőző modellben 23%-os eltérést kapunk, így kijelenthetjük, hogy a modellünk csődöt mondott. Tehát, ahogyan azt már gyanítottuk, önmagában a jodidszennyeződés segítségével a rendszer leírása nem lehetséges, a közvetlen reakcióra (45) mindenképpen szükség van!

A jodátoldat jodidszennyezésének és a direkt reakció illesztésével az átlagos eltérés kismértékű javulást mutat, az átlagos eltérés értéke ekkor 1,89%, az illesztett sebességi együttható értéke $3,70 \pm 0,19 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -nek adódik, a jodidszennyezés mennyisége pedig a teljes jodátkoncentráció 0,00413%-a. Ez azt jelenti, hogy az alkalmazott 10,0 mM koncentrációjú jodátoldatokban 413 nM jodid található, mely összhangban van a korábban közölt értékekkel. Papsin és mtsai munkájából [27] a

jodidszennyeződést 630 nM-os értékkel közelíthetjük, 22,95 mM-os jodátoldatban, mely 0,00275%-os jodidszennyeződésnek felel meg*. Továbbá, DeKepper és mtsai a jodidszennyeződés mennyiségét 50 nM-os maximális értéknek írják le, 2 mM-os jodátoldatban [26], ez 0,00250%-os jodidion-mennyiségnek felel meg.

Az eddigi eredmények alapján bátran kijelenthetjük, hogy a direkt reakció létezik, a jodátoldatokban a jodidszennyeződés mennyisége, az alkalmazott jodát koncentrációjának ezred százaléka.

Az indítólépésben termelődő jodid a (46) egyenlet szerint viszi tovább a reakciót. Ez a reakció felfedezőjéről Saul Dushman-ról kapta nevét, Dushman-reakciónak nevezzük [8], kinetikai leírása 1904-ben történt. Mielőtt összehasonlítanánk az általunk kapott értéket bármely irodalmi adattal, érdemes kissé körülnéznünk a Dushman-reakció körülményekre való érzékenységevel kapcsolatos munkák háza táján. Schmitz szerint a reakció erősen függ az alkalmazott puffer minőségétől és koncentrációjától [16]. Továbbá erőteljesen függ az alkalmazott háttérelktrolittól és az alkalmazott pH-tól is, ahogy azt Xie és mtsai [15], illetve Agreda és mtsai [14] leírták. Az általunk alkalmazott perklórsav/perklorát, 1,00 M-es ionerősségű közegben a sebességi együttható értéke $(1,03 \pm 0,06) \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ volt, mely jó egyezést mutat a Schilderout és Fortunato által meghatározott $(4,23 \pm 0,16) \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ -os értékkel [13].

A következő reakciót szintén a felfedezőjéről, Roebuckról, nevezték el, aki 1902-ben kísérte meg a jód–arzénessav reakció leírását [17] a (48) sebességi egyenlettel.

$$v_3 = -\frac{dI_2}{dt} = k_3 \frac{[H_3AsO_3][I_2]}{[H^+][I^-]} \quad (48)$$

Hetvenkét évvel később Pendlebury és Smith az arzénessav különböző protonáltsági fokú formáinak hatását is megvizsgálták.

Azonban a felállított egyenletben (48) a jodidionok koncentrációja szerepel a nevezőben, ez végtelen kiindulási reakciósebességet eredményez, amennyiben a szóban forgó koncentráció értéke nulla. Egy u (M) paraméterrel bővítettük az egyenletet (49), így elkerülve a nullával való osztást és az így keletkező végtelen értéket. Az alkalmazott eljárás használata és eredményessége általánosan elfogadott [65, 66].

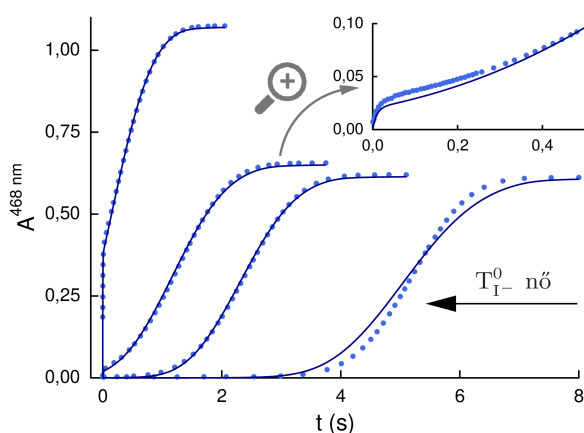
$$v_3 = -\frac{dI_2}{dt} = k_3 \frac{[H_3AsO_3][I_2]}{[H^+]([I^-] + u)} \quad (49)$$

A numerikus paraméterbecslés során a Roebuck-reakció sebességi együtthatójának értéke $(0,094 \pm 0,05) \text{ M s}^{-1}$, mely nagyságrendileg megegyezik azzal, amelyet a jodát–arzénessav rendszerben a bistabilitás szimulációjára használnak $(0,032 \text{ M s}^{-1})$ [26]. Eközben az u paraméter értéke $(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Az illesztett paramétereink jodidionokkal szembeni érzékenységének ellenőrzése

*Az idézett munka 2. ábrájáról olvastuk le az értéket.

végeztünk egy további kísérletsorozatot terveztünk, melyben az arzénessav-oldathoz nátrium-jodidot adtunk ismert mennyiségben. Az eredmények grafikus reprezentációját a **31. ábrán** láthatjuk. A hozzáadott jodidot nem tartalmazó oldatban játszódik le a leglassabb reakció a sorozatban, az 1 μM jodidot tartalmazó oldat a kontrollhoz hasonló szigmoidális kinetikai görbét eredményez, az időskála rövidülése mellett. Amennyiben 0,1 mM jodidot adunk az oldathoz a kezdeti szakaszon egy további növekedési lépést látunk az abszorbanciában (jódkoncentrációban), a görbe kettős S-alakú lesz, míg 1 mM jodid alkalmazása esetén egy gyors növekedést látunk a kezdeti szakaszon, a kinetikai görbe S-alakja eltűnik. A számított görbék szemmel láthatóan egészen jól leírják a mért pontokat.



31. ábra. A mért értékek (\bullet) és az illesztett kinetikai görbék ($-$). A kiindulási koncentrációk a következők: $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 4,10 \text{ mM}$, $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,250 \text{ M}$, $T_{\text{I}^-}^0 \text{ (mM)} = 0,000; 0,001; 0,100; 1,000$. Az ábrára rajzolt nyíl a bemért jodid ionok kiindulási koncentrációjának növekedése irányába mutat. Jobbról a második görbe kezdeti szakasza az ábra jobb felső sarkában kinagyítva látható, a belső ábrán a tengelyeken ábrázolt mennyiség azonos a külső tengelyen látható mennyiséggel.

7.2.3. További lehetséges módosítások

A teljesség kedvéért azt az illesztést is elvégeztük, amikor a (49) sebességi egyenletben a nevező egy. Ekkor a sebességi együttható értéke $(6460 \pm 340) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, az átlagos eltérés a számított és mért értékek között 3,2%.

Amennyiben tovább szeretnénk finomítani az utóbbi modellt a közvetlen reakció protonfüggését elsőrendűnek választhatjuk, a Dushman-reakciót pedig két sebességi egyenlettel írhatjuk fel, melyek között a különbség csupán a jodid részrendjében lesz: az egyik esetben első, a másikban pedig másodrendű függést feltételezünk, melyek kiindulási értéke rendre $k_{(46)} = (9,76 \pm 0,69) \cdot 10^6 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ és $k'_{(46)} = (1580 \pm \pm 170) \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [12]. A Roebuck-reakcióba pedig beépíthetjük a protoninhibíciót. A leírt illesztés eredménye 2,9%-os átlagos eltérés, $k_{(46)} = (1,19 \pm 0,09) \cdot 10^7 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$

és $k'_{(46)} = (950 \pm 80) \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{(47)} = (2850 \pm 200) \text{ s}^{-1}$. Ebből arra a következtetésre jutunk, hogy a jodid inhibíciója szükséges a Roebuck-reakció leírásakor, hiszen használatával sokat javul az illeszkedés.

Az elvégzett nemlineáris paraméterbecslések eredményeiből látjuk, hogy egy korántsem tökéletes, de a rendszerre jellemző főbb karakterisztikát leíró modellt sikerült felállítanunk. Ez aránylag egyszerű, így gyors szimulációkra alkalmas, például kísérletek tervezésénél, vagy egyéb, nagy számítási kapacitást és időt igénylő munkában.

7.3. A Roebuck-reakció

7.3.1. Kinetikai leírás

Ahogy láttuk a jodát–arzénessav reakció esetén egy elfogadható, de korántsem teljes, mechanizmuson alapuló leírást sikerült adnunk. Az eredmény abból a szempontból fontos, hogy relatíve egyszerű és könnyen használható. A Dushman-reakció (46) leírását már többen is megkísérelték [8, 13–16] sikeresen. A jodát–arzénessav reakciót indító lépést; a direkt reakciót (45) is leírták már [63], és az általánosan elfogadott sebességi egyenlet régóta ismert, ezt azonban többen vitatják. A Roebuck-reakcióval kapcsolatban – hasonlóan a Dushman-reakcióhoz – elmondható, hogy régóta ismeretes egy széles körben elfogadott és használt sebességi egyenlet, de tisztázásra vár többek között az, hogy a jód, vagy a hipojódossav a kinetikailag aktív részecske, továbbá az is, hogy tudunk-e a (47) egyenletben szereplő u paraméternek valamilyen fizikai jelentést tulajdonítani. Az azonban biztos, hogy a (49) egyenlet nem lehet jó a Roebuck-reakció kinetikai leírásához, már csak azért sem, mert zérus jodidkoncentráció esetén a sebesség végtelen lenne.

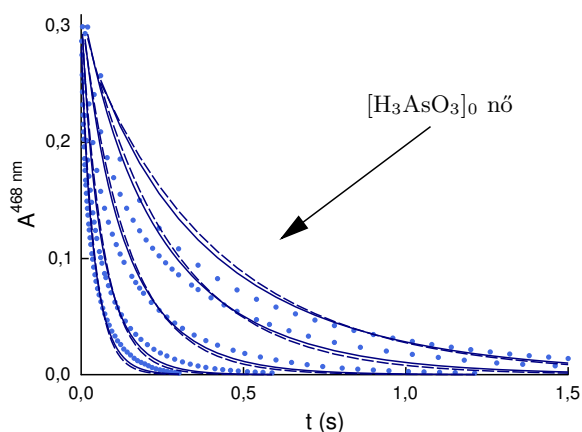
Ezért elkezdtük a Roebuck-reakciót részletesen vizsgálni. A kísérletek során 0,68 M-os ionerősséget állítottunk be nátrium-szulfát segítségével. A reakciók időskálája alapján a megállított áramlások módszerét alkalmaztuk. Elsőként a reakció arzénessav-függését vizsgáltuk meg, 400 mM perklórsav és 200 mM nátrium-szulfát alkották a háttérektrólitot, az arzénessavat legalább 15-szörös feleslegben alkalmaztuk minden kísérletben, a kinetikai görbéket 468 nm-en a jód-trijodid rendszer izobesztikus pontján követtük. A körülmények alapján a pseudo-zérusrendek módszerét alkalmasnak gondoltuk a kísérleti adataink leírására, így görbénként megillesztettük az alábbi, jódra nézve elsőrendű kinetikát feltételező egyenletet:

$$[\text{I}_2]_t = [\text{I}_2]_0 e^{-k_{obs}t}. \quad (50)$$

Az eredményekből készült ábrát a **32. ábrán** láthatjuk, a mért adatokat ponttal ábrázoltuk, az egyes illesztésekkel nyert kinetikai görbéket pedig szaggatott vonallal. Ahogy azt a mellékelt ábra jól mutatja, a mért kinetikai görbéket az alkalmazott elsőrendű közelítés nem írja le, a mérési hibánál jóval nagyobb szisztematikus eltérést látunk.

A reakció során keletkező jodidionok a jóddal egyensúlyban trijodidionokat képeznek (44), melyek kinetikai aktivitása a jódhoz viszonyítva kisebb. Ha ezt az előegyensúlyt figyelembe vesszük, majd a

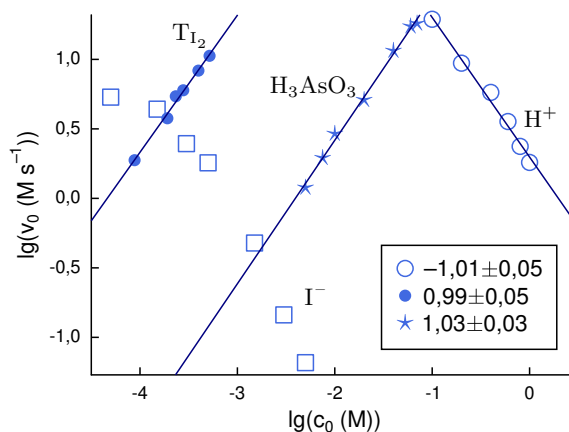
$$v = k'_{obs}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2] \quad (51)$$



32. ábra. Görbénkénti illesztések a Roebuck-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett exponenciális görbét szaggatott vonallal ($--$), a (47) sztöchiometria alapján, a trijodidionok képződésnek figyelembevételével illesztett másodrendű görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $T_{I_2}^0 = 0,500$ mM, $[HClO_4]_0 = 400$ mM, $T_{SO_4^{2-}}^0 = 200$ mM, $[I^-]_0 = 0,000$ mM, $[H_3AsO_3]_0$ (mM) = 7,50; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0. Az ábrára rajzolt nyíl a teljes arzénessav kiindulási koncentrációjának növekedése irányába mutat.

sebességi egyenlet alapján a sebességi együtthatókat illesztjük görbénként, az eredményt szintén a **32. ábrán** mutatjuk be, azonban ez esetben a folytonos vonalak mutatják az illesztett görbék lefutását. Az alkalmazott modell finomítása sajnos nem hozta meg a hően áhított illeszkedést. Bár az átlagos eltérés 2,8%-ról, némileg javult, hiszen most 2,1%-ot kaptunk, de a mért kinetikai görbék karakterisztikájától meglehetősen messze vagyunk. Ebből arra következtethetünk, hogy a trijodidionok képződése mellett egyéb folyamatokkal is számolnunk kell. Ez a kijelentés szöges ellentétben áll Patil és Rewatkar munkájával, akik azt állították, hogy a Roebuck-reakció egy másodrendű sebességi együtthatóval leírható, mely függ a közeg pH-jától, azonban független a jodidionok koncentrációjától [67].

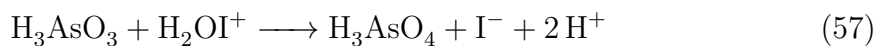
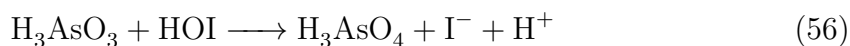
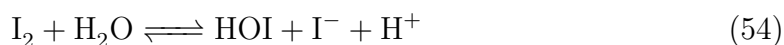
Megállapításunk alátámasztásához a kezdeti sebességek módszerét hívjuk segítségül. Egy mérésorozatban változtattuk a kiindulási teljes jód, arzénessav, jodidion koncentrációt, valamint a pH-t, úgy hogy egy esetben mindig csak egyetlen kiindulási paraméter változott, míg a többi állandó kiindulási értéken volt tartva. A kezdetben mért reakciósebesség tízes alapú logaritmusát a változtatott részecske koncentrációjának tízes alapú logaritmusának függvényében ábrázolva a **33. ábrát** kapjuk. Az egyes adathalmazokra illesztett egyenes meredeksége megmutatja az adott részecske részrendjét a vizsgált reakcióban. A jód és az arzénessav részrendje egyaránt 1-nek, míg a protoné -1 -nek adódik, ezzel szemben a jodidionok esetén nem egyenest kaptunk, mely arra utal, hogy a jodidionoknak igenis van hatása a Roebuck-reakcióra, méghozzá – a görbe menetéből ítélve – meglehetősen összetett. Azt azonban megállapíthatjuk, hogy a jodid inhibíciós hatással bír, hiszen koncentrációjának növekedése



33. ábra. A Roebuck-reakcióra jellemző részrendek meghatározása: a reakció kezdeti szakaszán mért reakciósebesség tízes alapú logaritmusa a változtatott koncentrációjú részecske koncentrációjának tízes alapú logaritmusa függvényében. Az adat-sorokra illesztett egyenesek (–) meredekségét az ábramagyarázat tartalmazza. A kiindulási koncentrációk a következők: a négyzet alakú jelölők (□) esetén $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $T_{\text{I}_2}^0 = 0,540 \text{ mM}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 400 \text{ mM}$, $[\text{I}^-]_0$ változik; a teli kör alakú jelölők (●) esetén $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{I}^-]_0 = 0,000 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 400 \text{ mM}$, $T_{\text{I}_2}^0$ változik; a csillag alakú jelölők (★) esetén $T_{\text{I}_2}^0 = 0,400 \text{ mM}$, $[\text{I}^-]_0 = 0,000 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 400 \text{ mM}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ változik; az üres kör alakú jelölők (○) esetén $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $T_{\text{I}_2}^0 = 0,650 \text{ mM}$, $[\text{I}^-]_0 = 0,000 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0$ változik.

a reakció lassulását eredményezi.

A rendszer leírásához első közelítésként alábbi reakciókat (52)–(57) vettük figyelembe. Az (52) egy gyors előegyensúly, melyet a reakció során bekövetkező kicsiny pH-változás figyelembevételére építettünk be a modellünkbe. A sebességi együtthatókat úgy választottuk meg, hogy kellően gyorsak legyenek és hányadosuk megfeleljen az alkalmazott körülmények között publikált $\text{p}K(\text{HSO}_4^-) = 1,24$ értéknek [29], így $k_{(52)} = 5,75 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ és $k_{-(52)} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ voltak. A trijodidionok képződését éppúgy, ahogyan az előző fejezetben most is $k_{(53)} = 5,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [32], és $k_{-(53)} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [33] értékkel deklaráltuk.



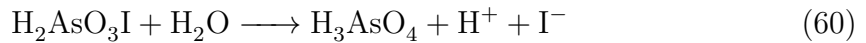
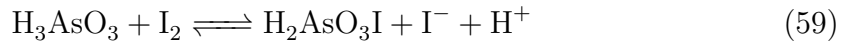
A jód hidrolízisét számos lépéssel írja le az irodalom [34–37, 66]. Az általunk alkal-

mazott kísérleti körülmények között, kutatócsoportunkban korábban végzett munka [68] alapján az ismert jódtartalmú részecskék közül a jodidiont, a hipojódossavat, valamint ennek egyszeresen protonált formáját vettük figyelembe. Így az (54) egyenletet a következő sebességi egyenlettel jellemeztük:

$$v_{(54)} = k_{(54)} \frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}^+]} - k_{-(54)}[\text{HOI}][\text{I}^-], \quad (58)$$

ahol $k_{(54)} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ és $k_{-(54)} = 3,67 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mely $K_{(54)} = 5,4 \cdot 10^{-13}$ értéknek [34, 69] felel meg. [34] szerint $K_{(55)} = 2,0$, ezért a következő sebességi együtthatókat használtuk: $k_{(55)} = 2,0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ és $k_{-(55)} = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Két paraméternek nem ismert az értéke az irodalomból: $k_{(56)}$ és $k_{(57)}$, ezeket illesztve 91%-os átlagos eltérést kapunk, miközben a sebességi együtthatók értéke nagyságrendekkel meghaladja a vizes közegben, másodrendű reakcióra megengedhető értéket. Ebből arra következtethetünk, hogy a jód és arzénessav közötti reakcióval is számolnunk kell, ahogyan azt irodalomból is látjuk [18, 67]. Így a modellünket két további kémiai reakcióval, (59) és (60), bővítjük.

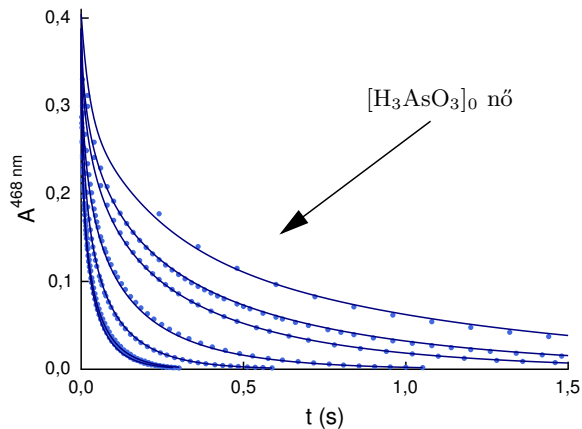


Az illesztés kezdetén a kiindulási paraméterhalmazt igyekeztük úgy definiálni, hogy a hipojódossav-részecskék reakcióját a paraméterbecslés meg tudja határozni, így $k_{(56)}$ és $k_{(57)}$ reakciók sebességi együtthatóját $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékkel közelítettük.

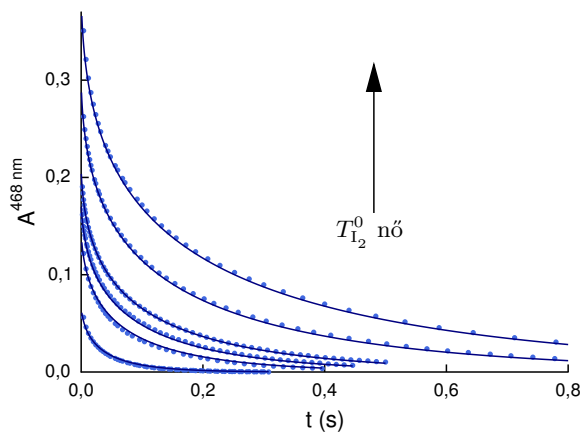
Ettől a ponttól fogva a fejezet végéig az illesztés minden esetben *együttes görbeillesztést* jelent, nem pedig görbénkéntit.

Ahogyan az várható volt, az illesztés során a $k_{(59)}$, $k_{-(59)}$ és $k_{(60)}$ paraméterek között erős korrelációt kapunk, így $k_{-(59)}$ értékét rögzítettük, miközben $k_{(59)}$ -ot és $k_{(60)}$ -et illesztettük, miközben $k_{-(59)} = 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ volt. A kísérleti adatok és az illesztett értékek közötti átlagos eltérés 0,92%-nak adódott, miközben $k_{(59)} = 9040 \pm \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és $k_{(60)} = 8980 \pm 80 \text{ s}^{-1}$, az utóbbi két érték erőteljes korrelációban áll egymással, míg $k_{(60)}$ és $k_{-(59)}$ teljes korrelációba kerül, így csak $k_{(59)}k_{(60)}/k_{-(59)}$ határozható meg, $0,081 \pm 0,002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékkel. Ez azonban jó hír, hiszen ez az érték megegyezik az előzőekben meghatározottal (*l. 9. táblázat*). $k_{(56)}$ és $k_{(57)}$ értékére érzéketlen az illesztés, így kijelenthetjük, hogy ezek a Roebuck-reakció esetén elhanyagolhatóak. Az illesztéssel nyert kinetikai görbék és a mért értékek közötti eltérést a **34–37. ábrákon** láthatjuk*.

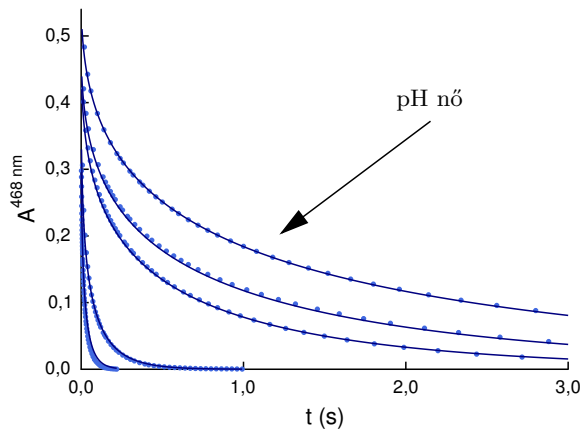
*Az ábrák valójában a jodát–arzénessav reakció együttes illesztése során keletkeztek, de mivel olyan paramétert nem vittünk be, melyre a rendszer érzékeny lenne, így gyakorlatilag ugyanezeket a görbéket kapnánk vissza.



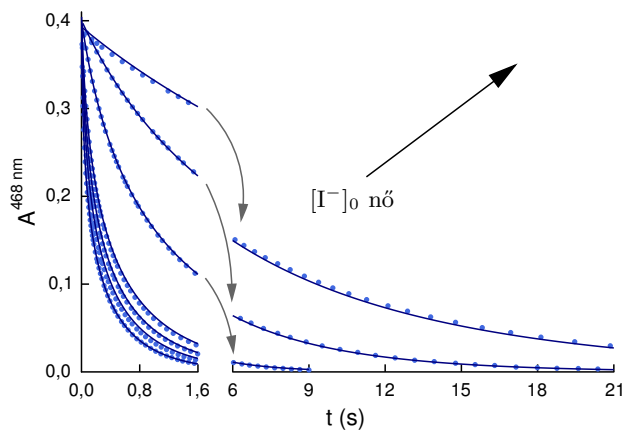
34. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Roebuck-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett kinetikai görbéket folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $T_{I_2}^0 = 0,500$ mM, $[HClO_4]_0 = 400$ mM, $T_{SO_4^{2-}}^0 = 200$ mM, $[I^-]_0 = 0,000$ mM, $[H_3AsO_3]_0$ (mM) = = 7,50; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 70,0. Az ábrára rajzolt nyíl a teljes arzénessav kiindulási koncentrációjának növekedése irányába mutat.



35. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Roebuck-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett kinetikai görbéket folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[H_3AsO_3]_0 = 10,0$ mM, $[HClO_4]_0 = 400$ mM, $T_{SO_4^{2-}}^0 = 200$ mM, $[I^-]_0 = 0,000$ mM, $T_{I_2}^0$ (μ M) = = 88,0; 190; 230; 280; 400; 520. Az ábrára rajzolt nyíl a teljes kiindulási jód koncentrációjának növekedése irányába mutat.



36. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Roebuck-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\cdot), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $T_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 200 \text{ mM}$, $[\text{I}^-]_0 = 0,000 \text{ mM}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 100 \text{ mM}$ és $T_{\text{I}_2}^0 = 410 \text{ }\mu\text{M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 200 \text{ mM}$ és $T_{\text{I}_2}^0 = 500 \text{ }\mu\text{M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 600 \text{ mM}$ és $T_{\text{I}_2}^0 = 620 \text{ }\mu\text{M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 800 \text{ mM}$ és $T_{\text{I}_2}^0 = 640 \text{ }\mu\text{M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 1,00 \text{ M}$ és $T_{\text{I}_2}^0 = 740 \text{ }\mu\text{M}$. Az ábrára rajzolt nyíl a pH növekedése irányába mutat.



37. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Roebuck-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\cdot), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $T_{\text{I}_2}^0 = 0,540 \text{ mM}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 10,0 \text{ mM}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 400 \text{ mM}$, $T_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 200 \text{ mM}$, $[\text{I}^-]_0 \text{ (mM)} = 0,0500; 0,150; 0,300; 0,500; 1,50; 3,00; 5,00$. Az ábrára rajzolt nyíl a bemért jodidionok koncentrációjának növekedése irányába mutat.

7.3.2. A kinetikai modell ellenőrzése

A kinetikai modell ellenőrzéshez írjuk fel a gyors egyensúlyban keletkező, majd aránylag lassan elhidrolizáló köztitermék időbeli változását, ehhez az (59) és (60) egyenletek szerinti sztöchiometriát fogjuk alapul venni a megfelelő sebességi egyenlettel (*l. 10. táblázat*). Ekkor a következő kifejezést írhatjuk fel:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_3\text{AsO}_3\text{I}]}{dt} &= k_{(59)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2] - k_{-(59)}[\text{H}_3\text{AsO}_3\text{I}][\text{I}^-][\text{H}^+] \\ &\quad - k_{(60)}[\text{H}_3\text{AsO}_3\text{I}] \stackrel{\text{S.S.K.}}{\approx} 0. \end{aligned} \quad (61)$$

Ezt átrendezve:

$$[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}] = \frac{k_{(59)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]}{k_{-(59)}[\text{I}^-][\text{H}^+] + k_{(60)}} \quad (62)$$

alakú kifejezést kapjuk. Továbbá megadhatjuk a jód koncentrációjának időbeli változását a következő formában:

$$-\frac{d[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{dt} = -\frac{dT_{\text{I}_2}}{dt} = k_{(60)}[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}], \quad (63)$$

melybe a steady-state részecske koncentrációját behelyettesítve:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{dt} &= -\frac{dT_{\text{I}_2}}{dt} = \\ &= \frac{K_{(59)}k_{(60)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]}{[\text{H}^+] \left([\text{I}^-] + \frac{k_{(60)}}{k_{-(59)}[\text{H}^+]} \right)} = \\ &= k_{obs} \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]}{[\text{H}^+] ([\text{I}^-] + u)}. \end{aligned} \quad (64)$$

k_{obs} értékét a sebességi együtthatók ismeretében kiszámíthatjuk, $K_{(59)}k_{(60)} = 0,083 \text{ M s}^{-1}$, mely kísérleti hibán belül megegyezik az egyszerűbb modell meghatározása során kapott $k_{(47)} = 0,094 \text{ M s}^{-1}$ értékkel (*l. 9. táblázat*). A levezetésünkéből az is következik, hogy

$$u = \frac{k_{(60)}}{k_{-(59)}[\text{H}^+]} \quad (65)$$

azaz, az u paraméter értéke nem áll semmilyen összefüggésben jodidszennyeződéssel.

7.4. A Dushman-reakció

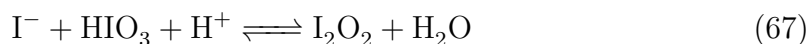
7.4.1. Kinetikai leírás

A jodát–arzénessav reakció egyik alrendszere a Dushman-reakció, mely több közegefüggő lépést is tartalmaz, ezért ezek meghatározását is megkíséreltük a lehető legpontosabb leírás érdekében.

A beállított pH-n nem áll rendelkezésre egyensúlyi állandó érték a jódsav deprotonálódásának leírására, így 0 M ionerősségre beállított értéket kerestünk az irodalomban. $K_{(66)} = 0,156 \pm 0,002$ ($I=0,0$ M), melyet két független munka is megerősít [30, 31]. Az alkalmazott 0,68 M-os ionerősségen $\gamma_{\pm} \approx 0,7$, így esetünkben $K_{(66)} = 0,32$ értéknek adódik, melyet gyors egyensúlynak feltételezünk.



Több forrás szerint is egy reaktív dimer, egyensúlyi lépésben való képződésével kezdődik a Dushman-reakció, melyet a (67) egyenlet ír le [12, 14, 16]. Ez egy gyors reakció, de kis egyensúlyi állandó jellemzi, azaz I_2O_2 kis koncentrációban van jelen az oldatban [70, 71].



A képződő dimer részecske ezután két reakcióban is részt vehet: elreagálhat az oldatban található jodidionokkal, ekkor jód és jódsav képződik belőle (68),



vagy hidrolízis keretein belül jódsav és hipójódsav keletkezhet belőle (69).



A jódsav jodidionok jelenlétében savas közegben gyors reakcióban hipójódsavvá szinproporcionálódik [72].

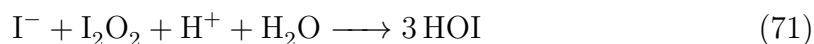


Az (53), (54), valamint (66)–(70) reakciólépésekből felépíthető a Dushman-reakció (46). A (67)-es számú reakciót gyors egyensúlyi lépésként kezeljük $K_{(70)} = 0,100$ értékre rögzített egyensúlyi állandóval. A Dushman-reakció sebességét így a $K_{(67)}k_{(68)}$ és a $K_{(67)}k_{(69)}$ együtt adja. $k_{(68)}$ és $k_{(69)}$ erősen függenek az alkalmazott pufferalkotók mennyiségétől és minőségétől, továbbá az ionerősség beállítására használt sótól is [16], ezért ezeket az értékeket illesztünk kell. A (69) reakció esetén, bár hid-

rolízist ír le a sztöchiometriai egyenlet, a proton azonban sem a reaktánsok, sem a termékek között nem jelenik meg, a sebességi egyenletben azonban mégis szerepeltettük. (Ennek szükségességét a későbbiekben részletezzük.)

Az illesztés után a **10. táblázatban** látható sebességi egyenleteket használva és a megfelelő sebességi együtthatókat illesztve $8 \cdot 10^{-4}$ átlagos abszorbancia-eltérést kapunk*, mely rendkívül jónak mondható**. A (69) reakció sebességi egyenletében a proton szükségességét könnyedén ellenőrizhetjük úgy, hogy az illesztést megismételjük e nélkül is. Ekkor kétszeresére nő az átlagos eltérés, ami alátámasztja az eredeti egyenletünk helyességét, így azt meghagytuk az eredeti formájában. A (70) reakció azonban az alkalmazott kísérleti körülmények között gyors, így ennek az értéknek a minimumát kerestük meg, mellyel ugyanez az eredmény érhető el. Így $k_{(70)}$ értéke $10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ -nek adódik, mely megegyezik a Lengyel és mtsai. által korábban meghatározott értékkel [72]. A teljesség kedvéért megjegyezzük, hogy Furrow egy ötszörekora, elsőrendű értéket közölt a jodát és hidrogén-peroxid között lejátszódó reakció leírása során, mely nem tartalmazott $[\text{H}^+]$ -függő tagot [69].

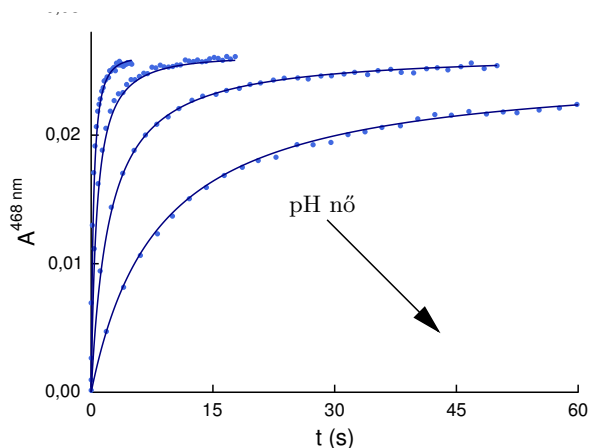
Továbbá elképzelhető, hogy (68) nem a felírt formában játszódik le, hanem szinproporciós reakcióként, így a jodid, a dimer, protonnal és vízzel hipojódosavat eredményez a (71) egyenlet szerint. A rendszer matematikai leírását ez nem befolyásolja, így Schmitz és Agreda és mtsai nyomán [12, 14] maradunk a (68) egyenletnél.



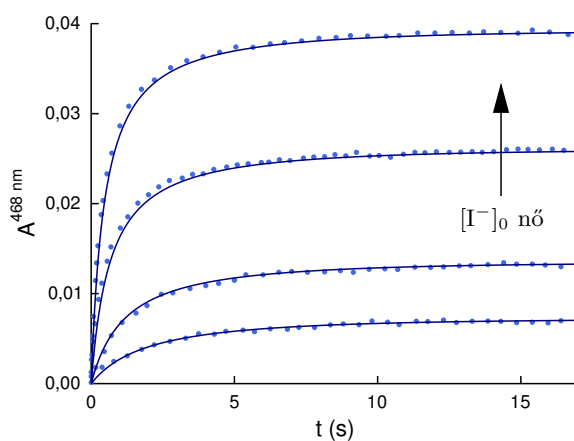
Az illesztések eredményességét reprezentálják a **38–40. ábrák**, melyeken a mért értékeket pontokkal, az illesztéssel számolt adatokat pedig folytonos vonallal ábrázoltuk. A meghatározott, illetve alkalmazott sebességi együtthatók értékeit a **10. táblázat** tartalmazza.

*Jelen esetben az ortogonális hiba nem jellemezné túl jól az illesztést, mivel a szokásosan használt abszorbanciatartományhoz képest, jóval kisebb végabszorbanciákkal dolgoztunk Agreda és mtsai alapján [14].

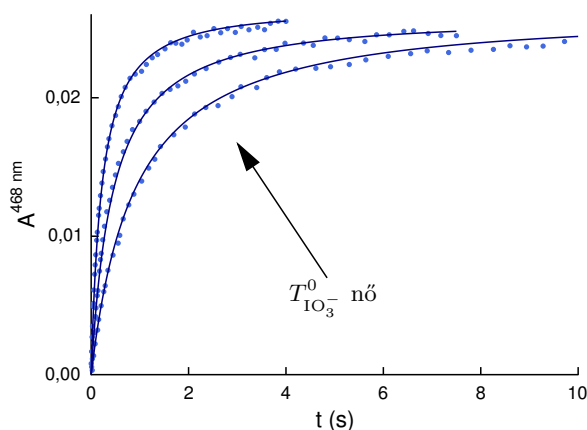
**Az UV/Vis készülékeket gyártó és forgalmazó vállalatok kétsugaras technológia alkalmazása esetén $\pm 0,0005$ abszorbanciaegység reprodukálhatóságot ígérnek (0,0 – 0,5 A. U. tartományban) (ABL&E Jasco és Analytik Jena egyaránt). Tekintve, hogy a stopped-flow készülékünk egysugaras technológiát alkalmaz, ez az érték tényleg rendkívül alacsony.



38. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Dushman-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[I^-]_0 = 58,0 \mu\text{M}$, $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 660 \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4]_0 (\mu\text{M}) = 50,0; 100; 200; 350$. Az ionerősséget nátrium-perkloráttal 1,00 M-ra állítottuk. Az ábrára rajzolt nyíl a pH növekedése irányába mutat.



39. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Dushman-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 660 \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 200 \text{ mM}$, $[I^-]_0 (\mu\text{M}) = 16,0; 30,0; 57,0; 87,5$. Az ionerősséget nátrium-perkloráttal 1,00 M-ra állítottuk. Az ábrára rajzolt nyíl a bemért jodidionok koncentrációjának növekedése irányába mutat.



40. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a Dushman-reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett kinetikai görbéket folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[I^-]_0 = 58,0 \mu\text{M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 200 \text{ mM}$, TlO_3^- (mM) = 0,500; 1,00; 2,00. Az ionerősséget nátrium-perkloráttal 1,00 M-ra állítottuk. Az ábrára rajzolt nyíl a kiindulási teljes jódát koncentrációjának növekedése irányába mutat.

7.4.2. A kinetikai modell ellenőrzése

A képződő I_2O_2 részecske kis koncentrációban van jelen, majd gyorsan fog, így alkalmazhatjuk rá a steady-state közelítést:

$$\frac{d[I_2O_2]}{dt} = k_{(67)}[I^-][H^+][HIO_3] - k_{-(67)}[I_2O_2] - k_{(68)}[I_2O_2][I^-] - k_{(69)}[H^+][I_2O_2] \stackrel{\text{S.S.K.}}{\approx} 0. \quad (72)$$

I_2O_2 adott időpillanatbeli koncentrációját kifejezve a következő kifejezést kapjuk:

$$[I_2O_2] \approx \frac{k_{(67)}[I^-][H^+][HIO_3]}{k_{-(67)} + k_{(68)}[I^-] + k_{(69)}[H^+]}. \quad (73)$$

A Dushman-reakció sebességét a következőképpen írhatjuk fel:

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{d[HIO_3]}{dt} = v_{(67)} - v_{-(67)} = \\ &= k_{(67)}[I^-][H^+][HIO_3] - k_{-(67)}[I_2O_2]. \end{aligned} \quad (74)$$

A steady-state közelítésből nyert $[\text{I}_2\text{O}_2]$ értéket behelyettesítve, majd némileg átrendezve:

$$\begin{aligned}
v_D &= k_{(67)}[\text{I}^-][\text{H}^+][\text{HIO}_3] - k_{-(67)} \frac{k_{(67)}[\text{I}^-][\text{H}^+][\text{HIO}_3]}{k_{-(67)} + k_{(68)}[\text{I}^-] + k_{(69)}[\text{H}^+]} = \\
&= k_{(67)}[\text{I}^-][\text{H}^+][\text{HIO}_3] \left(1 - \frac{k_{-(67)}}{k_{-(67)} + k_{(68)}[\text{I}^-] + k_{(69)}[\text{H}^+]} \right) = \\
&= k_{(67)}[\text{I}^-][\text{H}^+][\text{HIO}_3] \frac{k_{(68)}[\text{I}^-] + k_{(69)}[\text{H}^+]}{k_{-(67)} + k_{(68)}[\text{I}^-] + k_{(69)}[\text{H}^+]}.
\end{aligned} \tag{75}$$

Vizsgáljuk meg a nevezőben található sebességi együtthatók értékét! Tudjuk (*l. 10. táblázat*), hogy $k_{-(67)} \geq 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_{(68)} = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{(69)} = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vegyük észre, hogy $k_{-(67)} \gg k_{(68)}[\text{I}^-]$ és $k_{-(67)} \gg k_{(69)}[\text{H}^+]$, így a nevezőben a $k_{(68)}[\text{I}^-]$ és a $k_{(69)}[\text{H}^+]$ tagok $k_{-(67)}$ -hez képest elhanyagolhatók. Eszerint egyszerűsítve:

$$v_D = \frac{k_{(67)}k_{(68)}[\text{I}^-] + k_{(67)}k_{(69)}[\text{H}^+]}{k_{-(67)}}[\text{I}^-][\text{H}^+][\text{HIO}_3]. \tag{76}$$

A teljes jodatkonzentráció (*l. 24. oldal*), valamint a jódsav savi disszociációs állandójának definícióegyenletét felírva, a jodatkonzentrációját behelyettesítve, majd a jódsav koncentrációjára rendezve, az alábbi összefüggést eredményezi:

$$[\text{HIO}_3] = \frac{T_{\text{IO}_3^-}[\text{H}^+]}{K_{(66)} + [\text{H}^+]}. \tag{77}$$

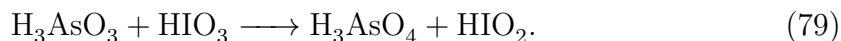
Ezt a Dushman-reakció sebességét leíró egyenletünk utóbbi formájába behelyettesítve:

$$\begin{aligned}
v_D &= \frac{K_{(67)}k_{(68)}[\text{I}^-] + K_{(67)}k_{(69)}[\text{H}^+]}{K_{(66)} + [\text{H}^+]}[\text{I}^-][\text{H}^+]^2 T_{\text{IO}_3^-} \\
&= \left(\frac{K_{(67)}k_{(68)}}{K_{(66)} + [\text{H}^+]}[\text{I}^-] + \frac{K_{(67)}k_{(69)}}{K_{(66)} + [\text{H}^+]}[\text{H}^+] \right) [\text{I}^-][\text{H}^+]^2 T_{\text{IO}_3^-}.
\end{aligned} \tag{78}$$

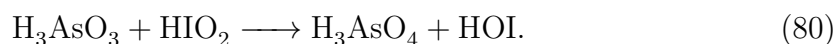
Mint azt a fenti egyenletből is láthatjuk a sebességi egyenlet két részből építhető fel: mindkettő függ a proton, a jodid, valamint a teljes jodát koncentrációktól, azonban ez egyikben megjelenik egy további $[\text{I}^-]$, míg a másikban egy $[\text{H}^+]$ szorzótényező. A megfelelő sebességi együtthatók, egyensúlyi állandók, valamint alkalmazott koncentráció-szélsőértékek behelyettesítése után a négyzetes jodidfüggést tartalmazó tagra $(0,77 - 2,18) \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$, míg a másik reakcióútra $2230 - 2420 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ összeített sebességi együttható értékek-tartományokat kapunk. Ezek az értékek összhangban állnak a Schmitz által közöltekkel $((3,8 - 6,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$, illetve $930 - 1470 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$) [16], így nyugodt szívvel kijelenthetjük, hogy a megfelelő modellt találtuk meg.

7.5. A jodát–arzénessav reakció

Most, hogy a Dushman- és Roebuck-reakciók leírásával megvagyunk, megkísérelhetjük a rendszer teljes leírását, az említett reakciókat, mint alrendszereket kezelve. A jódsav és arzénessav közötti közvetlen reakció létezését az egyszerűbb modellnél már bizonyítottuk, sebességi egyenletét (*l. 9. táblázat*) is jól körüljártuk. A reakciót most egy formális oxigéntranszferként írtuk fel, az alábbi sztöchiometriai egyenlet szerint:



Továbbá feltételezhetünk egy arzénessav és jódsav közötti reakciót is, mely szintén egy formális oxigéntranszferként adható meg:

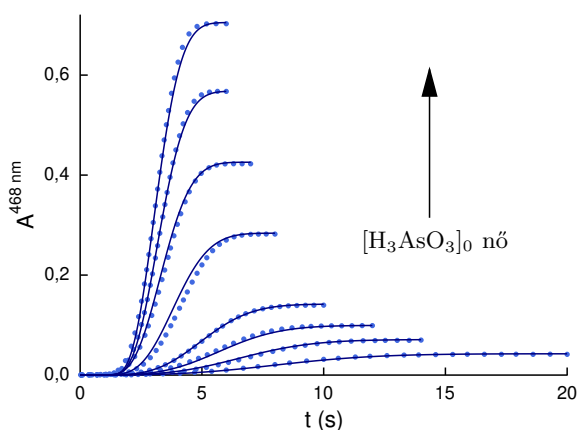


Az eddig meghatározott (53)–(57), (59), (60), valamint (66)–(70) reakciók továbbá a most felírt két további reakció elméletileg le tudja írni a teljes rendszert. Ennek bizonyítására a jodát–arzénessav, Roebuck- és Dushman-reakciók leírása során kapott minden mérést együtt illesztjük. Ez hat illesztett sebességi együtthatót jelent (ezek: $k_{(57)}$, $k_{(59)}$, $k_{(60)}$, $k_{(68)}$, $k_{(69)}$, $k_{(80)}$), a többi értéket vagy az irodalomból vettük, vagy már korábban láttuk, hogy csak alsó határt tudunk megállapítani az adott reakció esetén. A mért 117 kinetikai görbe 10300 pontból állt, melyet a felállított modell 1,0%-os átlagos eltéréssel tud leírni. Az eredményeket a **10. táblázatban** foglaltuk össze.

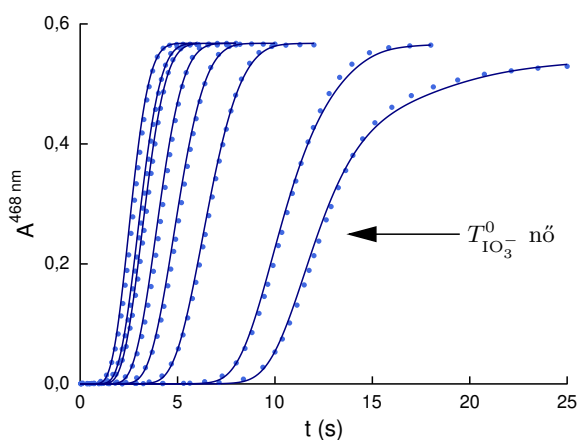
$k_{(57)}$ és $k_{(79)}$ közvetlenül a jodát–arzénessav reakció mért kinetikai görbéi segítségével számítható. $k_{(53)}$ és $k_{(69)}$ a jodát–arzénessav és Dushman-reakciókból egyaránt meghatározhatók és szükségesek leírásukhoz. Ezzel szemben a $k_{(59)}$ és $k_{(60)}$ együtthatók a Roebuck- és a jodát–arzénessav leírásához szükségesek, azonban a Roebuck-reakció leírására végrehajtott illesztésekben erős korrelációt találtunk közöttük, így csak a két érték szorzata ($K_{(59)}k_{(60)}$) volt egyértelműen megadható. Ez a korreláció a két rendszerben végzett mérések együttes illesztése során csökken, így a paraméterek külön-külön is meghatározhatóak lettek. Ez a tapasztalat azzal magyarázható, hogy a jodát–arzénessav reakció indukciós periódusában a jodidion koncentráció meglehetősen kicsi, így $k_{(59)}$ megilleszthető, a későbbi szakaszon pedig $k_{(60)}$ lesz számítható (ahogyan egyensúlyi reakciók illesztésénél bevett szokás $k_{-(59)}$ természetesen rögzített értékű, így valójában $k_{(60)}/k_{-(59)}$ -et illesztjük). Míg a Roebuck-reakcióban a jódsav hidrolízise jodidot (is) termel, így nincs közvetlen információnk $k_{(59)}$ -ről.

Az együttes illesztések eredményét a **10. táblázat** foglaltuk össze, a kapott eredmények minőségének grafikus szemléltetése a Roebuck-reakció esetén a **34–37. ábrákon**, a Dushman-reakció esetén a **38–40. ábrákon**, a Roebuck-reakció esetén

a 41–43. ábrákon látható.



41. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a jodát–arzénessav reakcióban. A mért értékeket ponttal (\cdot), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 10,0$ mM, $[\text{HClO}_4]_0 = 400$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ (mM) = 0,290; 0,480; 0,670; 0,950; 1,90; 2,90; 3,80; 4,70. Az ionerősséget 1,00 M-ra állítottuk nátrium-perklorát segítségével. Az ábrára rajzolt nyíl a kiindulási arzénessav koncentrációjának növekedése irányába mutat.



42. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a jodát–arzénessav reakcióban. A mért értékeket ponttal (\cdot), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, $[\text{HClO}_4]_0 = 400$ mM, $T_{\text{IO}_3^-}^0$ (mM) = 1,65; 2,10; 3,50; 5,00; 7,00; 9,00; 10,0; 13,0. Az ionerősséget 1,00 M-ra állítottuk nátrium-perklorát segítségével. Az ábrára rajzolt nyíl a teljes kiindulási jodátionok koncentrációjának növekedése irányába mutat.

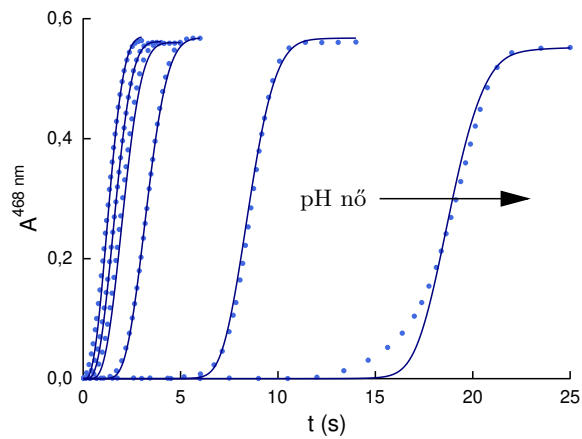
10. táblázat. A jód hidrolízisét is figyelembe vevő kinetikai modell sebességi egyenletei és az illesztett sebességi együtthatói a jodát–arzénessav reakció leírására.

lépés	sebességi egyenlet	paraméter értéke	forrás
(53)	$k_{(53)}[\text{I}_2][\text{I}^-]$	$5,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[73] és [37]
–(53)	$k_{-(53)}[\text{I}_3^-]$	$8,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	[73] és [37]
(54)	$k_{(54)}[\text{I}_2]/[\text{H}^+]$	$0,00198 \text{ M s}^{-1}$	[31]
–(54)	$k_{-(54)}[\text{HOI}][\text{I}^-]$	$3,67 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[31]
(54')	$k'_{(54)}[\text{I}_2]$	$0,0552 \text{ s}^{-1}$	[31]
–(54')	$k'_{-(54)}[\text{HOI}][\text{H}^+][\text{I}^-]$	$1,023 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[31]
(55)	$k_{(55)}[\text{H}_2\text{OI}^+]$	$2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	[68]
–(55)	$k_{-(55)}[\text{HOI}][\text{H}^+]$	$10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[68]
(56)	$k_{(56)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{HOI}]$	nem szükséges*	
(57)	$k_{(57)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{H}_2\text{OI}^+]$	$(7,4 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(59)	$k_{(59)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]$	$10830 \pm 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
–(59)	$k_{-(59)}[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}][\text{I}^-][\text{H}^+]$	$10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	rögzített érték**
(60)	$k_{(60)}[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}]$	$7390 \pm 50 \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(66)	$k_{(66)}[\text{HIO}_3]$	10^8 s^{-1}	[33] és [34]
–(66)	$k_{-(66)}[\text{H}^+][\text{IO}_3^-]$	$3,125 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33] és [34]
(67)	$k_{(67)}[\text{H}^+][\text{I}^-][\text{HIO}_3]$	$\geq 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	rögzített érték***
–(67)	$k_{-(67)}[\text{I}_2\text{O}_2]$	$\geq 10^6 \text{ s}^{-1}$	rögzített érték***
(68)	$k_{(68)}[\text{I}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$	$(1,02 \pm 0,01) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(69)	$k_{(69)}[\text{H}^+][\text{I}_2\text{O}_2]$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(70)	$k_{(70)}[\text{I}^-][[\text{H}^+]\text{HIO}_2]$	$\geq 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[31]
(79)	$k_{(79)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{HIO}_3][\text{H}^+]$	$20,33 \pm 0,01 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(80)	$k_{(80)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{HIO}_2]$	$\geq 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	rögzített érték**

* Vagy (56), vagy (57) szükséges a megfelelő leíráshoz, (56) kissé (0,25%-kal) rosszabb illeszkedést eredményez.

** Csak egy alsó határ határozható meg.

*** $K_{(67)}k_{(68)}$ és $K_{(67)}k_{(69)}$ határozhatók meg, $K_{(67)}$ -et 0,1-nek választottuk.



43. ábra. Együttes illesztések eredményének grafikus reprezentációja a jodát–arzénessav reakcióban. A mért értékeket ponttal (\bullet), az illesztett kinetikai görbét folytonos vonallal ($-$) ábrázoltuk, a következő kiindulási koncentrációk esetén: $T_{\text{IO}_3^-}^0 = 10,0$ mM, $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 = 3,80$ mM, $[\text{HClO}_4]_0$ (M) = 0,140; 0,200; 0,400; 0,600; 0,800; 1,00. Az ionicerősséget 1,00 M-ra állítottuk nátrium-perklorát segítségével. Az ábrára rajzolt nyíl a pH növekedése irányába mutat.

8. Összefoglalás

A kísérleti munka és a kiértékelés alapján az alábbi eredményeket értük el:

A jodát–arzénessav rendszerben 1:1 foszforsav-dihidrogén-foszfát puffer és jodátfelesleg alkalmazása esetén a bolondóra viselkedést kísérletesen igazoltuk.

Bizonyítottuk, hogy jól kezelhető oldattérfogatok esetén, a keveredés javulása, az adott eloszlásgörbére vonatkozó átlagos Landolt-idő értékének növekedését eredményezi, míg a görbe nyílásban nem találtunk szisztematikus változást. Döntően az összeméréstől a homogenizálódásig tartó időben kialakuló nagyobb koncentrációkülönbségek határozzák meg az eloszlásgörbét*.

Bizonyítottuk, hogy stopped-flow segítségével, alacsony pH-n, jodátfelesleg alkalmazása mellett a kinetikai görbék reprodukálhatóvá válnak.

Sikerült felállítanunk egy ötlépéses, egyszerű kinetikai modellt, mely megfelelően leírja a jodát–arzénessav rendszerben mérhető kinetikai görbék főbb karakterisztikáját. Ez a séma két gyors előegyensúlyt tartalmaz, továbbá egy, a jodát és az arzénessav között lejátszódó közvetlen reakciót, így az esetlegesen jodátban megjelenő, kis mennyiségű jodidszennyeződést nem szükséges bevezetnünk az értékelés során.

A Roebuck- (jód–arzénessav) reakcióban az eredményeket egy hat lépésből álló kinetikai modellel sikerült megmagyaráznunk. Így sikerült kémiai alapokon nyugvó magyarázatot találnunk a reakciót jellemző jodid- és proton inhibícióra.

A Dushman-reakció leírásához szükséges kísérleteket is elvégeztük. Ezután a két alrendszerben elvégzett méréseket és a jodát–arzénessav reakcióban mért adatokat felhasználva együttes görbeillesztéssel meghatároztuk a rendszert leíró, 13 kémiai reakcióból álló kinetikai modellt.

*Inhomogenitások és rosszabbul kevert térfogategységek léteznek az oldatainkban a reakció teljes ideje alatt.

9. Köszönetnyilvánítás

... Nem tudom leírni, amit kellene ”
Nem tudom elmondani, amit lehetne,
s tudok én sok mindennek örülni,
” de nem tudok mindent megköszönni; ...
-zsé-

Köszönetet szeretnék mondani családomnak a támogatásért, közülük is kiemelve *édesanyámat* és *édesapámat*, akik az egész út során segítettek, tartották bennem a lelket, és biztosítottak minden körülményt a cél eléréséhez.

Köszönöm *Prof. Kollár László* a PTE TTK Kémiai Intézet igazgatójának és a Szervetlen Kémia Tanszék vezetőjének a munkakörülmények biztosítását és a szakmai konzultációkat.

Továbbá köszönet illeti *Prof. Kulár Ferenc* egyetemi tanárt a PTE Kémia Doktori Iskola vezetőjét, aki mindvégig segített kiigazodni a szabályok útvesztőjében.

Köszönöm témavezetőm *Dr. Horváth Attila* évek során mutatott segítségét, megértését, türelmét, tanítását és iránymutatását. Továbbá köszönöm *Dr. Csekő György* elindulásakor nyújtott segítségét, valamint közreműködését a jodát–arzenessav rendszer mérése során.

Köszönöm a PTE TTK Szervetlen Kémia Tanszék munkatársainak segítségét, kiemelve *Kégl Tímeát*, *Miklő Gábort*, *Szuroczki Pétert*, *Pálinkás Noémit*, *Papp Tamarát* és *Csernák Rékát*.

Továbbá köszönettel tartozom *Prof. Felinger Attilának* és *Dr. Prauda Ibolyának* az Analitikai Kémia Tanszék dolgozóinak is, a doktori munka során elvégzett MS mérésekért és szakmai konzultációkért. Valamint köszönöm az ÁOK Szerves és Gyógyszerkémiai Intézetében dolgozó *Prof. Kálai Tamásnak* és *Pápayné Dr. Sár Cecéliának* az IR, GC, valamint elemanalízis méréseket és a műszerhasználat lehetőségét.

Köszönöm *Kálmista Ildikónak*, akivel együtt jártuk végig az eddigi utunkat.

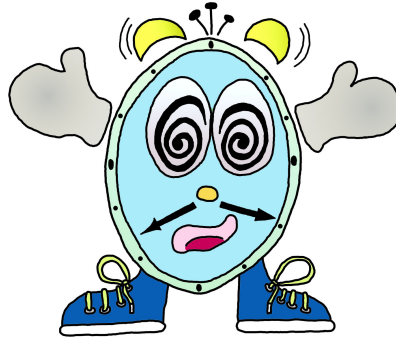
Köszönöm a „szegedi” ismerősöknek a sok-sok segítséget és támogatást, mind szakmai, mind emberi szempontból. Külön köszönet illeti *Mesterházi Editet*, *Varga Andrást*, *Dr. Kutus Bencét*, *Dr. Bajnóczi Évát*, *Dr. Csankó Krisztiánt*, *Dr. Ferencz Zsoltot*, *Kiss Anitát*, *Csipak Brigittát* és *Dr. Janáky-Bohner Báborkát*.

Köszönöm *Dr. Peintler Gábornak* a rengeteg szakmai segítséget, az „érzékeny” szituációkban nyújtott tanácsait és összességében azt, hogy elindított e felé a terület felé és kihozta belőlem, amit tudok.

Köszönöm mindazoknak akiket DOBOZ-ban ismertem meg! Köszönöm a feszültség leküzdésében nyújtott segítséget és a sok-sok motiválást az edzőknek *Égi Fru-*

zsinának, Burgert Andrásnak, Reisz Dánielnek, és persze azoknak is akikkel együtt szenvedtünk, kiemelve Csöndör Izabellát, Dusa Daniellát és Kis-Vörös Szabolcsot.

Valamint köszönöm – és egyúttal elnézést is kérek – mindazoktól akik hozzájárultak a munkámhoz, de a feledékenységem miatt kimaradtak a felsorolásból.



1. sz. melléklet

Egy C-program elsőrendű sztochasztikus kinetikai szimulációk elvégzésére [41, 42]*

radek.c

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <ran2.h>

//          ::: Program MAIN      :::
//      :::  Reproduction of Radek et al. -      :::
//      ::: A PRACTICAL GUIDE TO STOCHASTIC SIMULATIONS OF :::
//      :::          REACTION-DIFFUSION PROCESSES          :::

int main() {
    int i, j, a0, a[1000];
    double k, r, t, dt;

    k=0.1; // sebességi együttható
    a0=20; // 0 időpillanatbeli populáció
    dt=0.005; // delta t
    j=5; // maximális ciklusszám

    for(i=1;i<=j;i++) {
        t=0.0;
        a[1]=a0;
        printf("%lf\t%i\n",t,a[1]);
        while(a[1] > 0) {
            r=ran2((unsigned)time(NULL));

            if (r < (a[1]*k*dt)) {
                printf("%lf\t%i\n",t,a[1]);
                a[1]--;
                printf("%lf\t%i\n",t,a[1]);
            }
            t = t+dt;
        }
        printf("*****\n");
    }
    return 0;
}
```

kód vége

*A véletlenszám generátor az idézett kötetben található, azonos névvel.

2. sz. melléklet

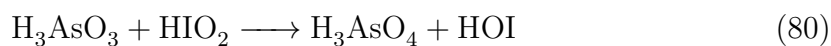
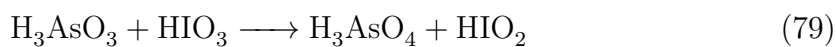
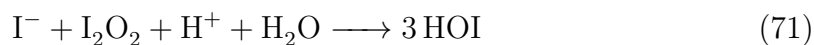
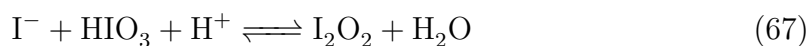
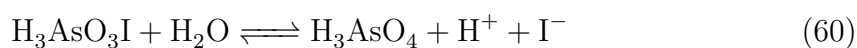
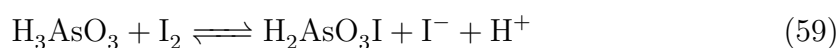
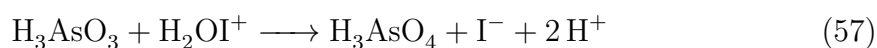
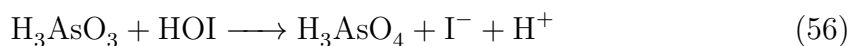
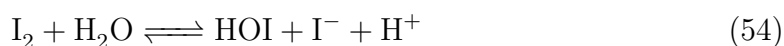
A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során végrehajtott kísérletsorozatok összefoglalása.

11. táblázat. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedésének leírása során kivitelezett kísérletsorozatok összefoglalása.

reaktor	keverési sebesség (rpm)	kísérletező sorszáma	indító az ágens	detektálás módja	teljes térfogat (mL)	pipetta állása	σ (s)	μ (s)	relatív eltérés
küvetta	500	1	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	75 ± 3	273 ± 1	7,8%
küvetta	700	1	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	76 ± 2	300 ± 1	6,7%
küvetta	900	1	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	92 ± 2	345 ± 1	7,4%
küvetta	1500	2	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	86 ± 4	353 ± 2	10,1%
küvetta	500	2	H_3AsO_3	spektrofotométer	2,400	döntött	69 ± 5	273 ± 3	14,2%
küvetta	500	2	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	63 ± 3	264 ± 2	10,3%
küvetta	1500, majd 500	1	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	95 ± 3	377 ± 2	7,1%
küvetta	0, majd 500	1	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	döntött	203 ± 7	506 ± 4	6,7%
küvetta	500	3	IO_3^-	spektrofotométer	2,400	párhuzamos	195 ± 6	518 ± 4	6,0%
küvetta	500	2	IO_3^-	szabad szem	2,400	párhuzamos	137 ± 10	388 ± 6	22,5%
küvetta	500	3	IO_3^-	szabad szem	1,800	párhuzamos	116 ± 2	371 ± 1	6,6%
küvetta	500	3	IO_3^-	szabad szem	0,900	párhuzamos	69 ± 2	407 ± 1	6,3%
küvetta	1500	3	IO_3^-	szabad szem	0,900	párhuzamos	71 ± 1	378 ± 1	6,5%
kis henger	500	2	IO_3^-	szabad szem	2,400	párhuzamos	290 ± 6	848 ± 3	8,8%
kis henger	500	2	IO_3^-	szabad szem	1,800	párhuzamos	278 ± 7	818 ± 4	6,1%
kis henger	500	3	IO_3^-	szabad szem	0,900	párhuzamos	101 ± 3	371 ± 2	8,0%
kis henger	1500	3	IO_3^-	szabad szem	0,900	párhuzamos	149 ± 4	470 ± 2	8,3%
nagy henger	500	2	IO_3^-	szabad szem	2,400	párhuzamos	228 ± 10	648 ± 5	10,1%
szív alakú lombik	500	3	IO_3^-	szabad szem	2,400	párhuzamos	349 ± 8	739 ± 5	15,2%

3. sz. melléklet

A jodát–arzénessav reakció leírása során használt egyenletek listája.



4. sz. melléklet

A jodát–arzénessav rendszer illesztése során nyert paraméterek listája.

lépés	sebességi egyenlet	paraméter értéke	forrás
(53)	$k_{(53)}[\text{I}_2][\text{I}^-]$	$5,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[73] and [37]
–(53)	$k_{-(53)}[\text{I}_3^-]$	$8,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	[73] and [37]
(54)	$k_{(54)}[\text{I}_2]/[\text{H}^+]$	$0,00198 \text{ M s}^{-1}$	[31]
–(54)	$k_{-(54)}[\text{HOI}][\text{I}^-]$	$3,67 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[31]
(54')	$k'_{(54)}[\text{I}_2]$	$0,0552 \text{ s}^{-1}$	[31]
–(54')	$k'_{-(54)}[\text{HOI}][\text{H}^+][\text{I}^-]$	$1,023 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[31]
(55)	$k_{(55)}[\text{H}_2\text{OI}^+]$	$2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	[68]
–(55)	$k_{-(55)}[\text{HOI}][\text{H}^+]$	$10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[68]
(56)	$k_{(56)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{HOI}]$	nem szükséges	
(57)	$k_{(57)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{H}_2\text{OI}^+]$	$(7,4 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(59)	$k_{(59)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_2]$	$10830 \pm 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
–(59)	$k_{-(59)}[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}][\text{I}^-][\text{H}^+]$	$10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	rögzített érték
(60)	$k_{(60)}[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}]$	$7390 \pm 50 \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(66)	$k_{(66)}[\text{HIO}_3]$	10^8 s^{-1}	[33] és [34]
–(66)	$k_{-(66)}[\text{H}^+][\text{IO}_3^-]$	$3,125 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33] és [34]
(67)	$k_{(67)}[\text{H}^+][\text{I}^-][\text{HIO}_3]$	$\geq 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	rögzített érték
–(67)	$k_{-(67)}[\text{I}_2\text{O}_2]$	$\geq 10^6 \text{ s}^{-1}$	rögzített érték
(68)	$k_{(68)}[\text{I}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$	$(1,02 \pm 0,01) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(69)	$k_{(69)}[\text{H}^+][\text{I}_2\text{O}_2]$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(70)	$k_{(70)}[\text{I}^-][[\text{H}^+]\text{HIO}_2]$	$\geq 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[31]
(79)	$k_{(79)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{HIO}_3][\text{H}^+]$	$20,33 \pm 0,01 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	illesztettük
(80)	$k_{(80)}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{HIO}_2]$	$\geq 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	rögzített érték

Irodalomjegyzék

- [1] Landolt H.: Über die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und Schwefliger Saeure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1881**. 19, 1317–1365.
- [2] Horváth A.K., Nagypál I.: Classification of Clock Reactions. *ChemPhysChem*, **2015**. 16, 3, 588–594.
- [3] Nagypál I., Epstein I. R.: Fluctuations and Stirring Rate Effects in the Chlorite-Thiosulfate Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, **1986**. 90, 23, 6285–6292.
- [4] Nagypál I., Epstein I. R.: Stochastic Behavior and Stirring Rate Effects in the Chlorite-Iodide Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, **1988**. 89, 11, 6925–6928.
- [5] Showalter K.: Chemical Waves. *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, **1987**.
- [6] Venkatachalapathy M. S., Krishnan S. S., Ramachandran M., Udupa Handady V., K.: Electrochemical Preparation of Sodium Iodate from Iodine Using Graphite Substrate Lead Dioxide Anode. *Electrochemical Technology*, **1967**. 5, 399–404.
- [7] Hanna A., Saul A., Showalter K.: Detailed Studies of Propagating Fronts in the Iodate Oxidation of Arsenous Acid. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**. 104, 14, 3838–3844.
- [8] Dushman S.: The Rate of the Reaction between Iodic and Hydriodic Acids. *The Journal of Physical Chemistry*, **1903**. 8, 7, 453–482.
- [9] Abel E., Stadler F.: Revision der Kinetik der HJO_3 -HJ-Reaktion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1926**. 49–80.
- [10] Barton A. F. M., Wright G. A.: Kinetics of the Iodate-Iodide Reaction: Catalysis by Carboxylate and Phosphate Ions. *Journal of Chemical Society A*, **1968**. 2096–2103.
- [11] Liebhafsky A. H., Roe M. G.: The Detailed Mechanism of the Dushman Reaction Explored by Computer. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1979**. 11, 693–703
- [12] Schmitz G.: Kinetics of the Dushman Reaction at Low I^- Concentrations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**. 2, 4041–4044.

- [13] Schildcrout S. M., Fortunato F. A.: Spectrophotometric Study of the Rate of the Aqueous Iodate-Iodide Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, **1975**. 79, 1, 31–34.
- [14] Agreda B. J. A., Field R. J., Lyons N. J.: Kinetic Evidence for Accumulation of Stoichiometrically Significant Amounts of $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_3$ during the Reaction of I^- with IO_3^- . *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**. 104, 22, 5269–5274.
- [15] Xie Y., McDonald M. R., Margerum D. W.: Mechanism of the Reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions (Dushman Reaction). *Inorganic Chemistry*, **1999**. 38, 17, 3938–3940.
- [16] Schmitz G.: Kinetics and Mechanism of the Iodate-Iodide reaction and Other Related Reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**. 1, 1909–1914.
- [17] Roebuck J. R.: The Rate of the Reaction Between Arsenious Acid and Iodine in Acid Solution; the Rate of Reverse Reaction; and the Equilibrium Between Them. *The Journal of Physical Chemistry*, **1901**. 6, 365–398.
- [18] Pendlebury J. N., Smith R. H.: Kinetics of the Reversible Reaction between Arsenous Acid and Aqueous Iodine. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1974**. 6, 5, 663–685.
- [19] Epik P. A., Shub N. S.: Frontal Progress of the Oxidation Reaction of Arsenite with Iodate. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1955**. 100, 503–506.
- [20] Gribschaw T.A., Showalter K., Banville D.L., Epstein I.R.: Chemical Waves in the Acidic Iodate Oxidation of Arsenite. *The Journal of Physical Chemistry*, **1981**. 85, 15, 2152–2155.
- [21] Harrison J., Showalter K.: Propagating Acidity Fronts in the Iodate-Arsenous Acid Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, **1986**. 90, 2, 225–226.
- [22] Showalter K., Tyson J. J.: Luther's 1906 Discovery and Analysis of Chemical Waves. *Journal of Chemical Education*, **1987**. 64, 9, 742–744.
- [23] Mercer S. M., Banks J. M., Leait D. G.: Nernst-Planck Analysis of Propagating Reaction-diffusion Fronts in the Aqueous Iodate-Arsenous acid System. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**. 9, 5457–5468.
- [24] Pópitý-Tóth É., Horváth D., Tóth Á.: The Dependence of Scaling Law on Stoichiometry for Horizontally Propagating Vertical Chemical Fronts. *The Journal of Chemical Physics*, **2011**. 135, 7, 074506.

- [25] Horváth D., Budroni M. A., Bába P., Rongy L., De Wit A., Eckert K., Hauser M. J. B., Tóth A.: Convective Dynamics of Traveling Autocatalytic Fronts in a Modulated Gravity Field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**. 16, 26279–26287.
- [26] De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K.: Bistability in the Oxidation of Arsenite by Iodate in a Stirred Flow Reactor. *Journal of the American Chemical Society*, **1981**. 103, 20, 6121–6127.
- [27] Papsin G. A., Hanna A., Showalter K.: Bistability in the Iodate Oxidation of Arsenous Acid. *The Journal of Physical Chemistry*, **1981**. 85, 17, 2575–2582.
- [28] Orbán M., De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K.: New Family of Homogeneous Chemical Oscillators: Chlorite-Iodate-Substrate. *Nature*, **1981**. 292, 816–818.
- [29] Martel E.: IUPAC Stability Constants Database. webes tartalom, **1997**. Version 3.09/04
- [30] Palmer D. A., Ramette R. W., Mesmer R. E.: Triiodide ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution. *Journal of Solution Chemistry*, **1984**. 13, 673, 673–683.
- [31] Strong L. E., Pethybridge A. D.: Aqueous Iodic Acid: Conductance and Thermodynamics. *Journal of Solution Chemistry*, **1987**. 16, 841–855.
- [32] Turner D. H., Flynn G. W., Sutin N., Beitz J. V.: Laser Raman Temperature-jump Study of the Kinetics of the Triiodide Equilibrium. Relaxation Times in the 10^{-8} - 10^{-7} Second Range. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**. 94, 5, 1554–1559.
- [33] Ruasse M. F., Aubard J., Galland B., Adenier A.: Kinetic Study of the Fast Halogen-Trihalide ion Equilibria in Protic Media by the Raman-laser Temperature-jump Technique. A Non-Diffusion-Controlled Ion-Molecule Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, **1986**. 90, 18, 4382–4388.
- [34] Schmitz G.: Inorganic Reactions of Iodine(+1) in Acidic solutions. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2004**. 36, 9, 480–493.
- [35] Bray W. C.: The Hydrolysis of Iodine and Bromine. *Journal of American Chemical Society*, **1910**. 32, 932–938.
- [36] Eigen M., Kustin K.: The Kinetics of Halogen Hydrolysis. *Journal of American Chemical Society*, **1962**. 84, 1355–1361.

- [37] Angelescu E., Popescu V. D.: Die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Jods. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1931**. 156, 304–308.
- [38] Morgan N. M., Wells C. G., Goodson M. J., Kraft M., Wagner W.: A New Numerical Approach for the Simulation of the Growth of Inorganic Nanoparticles. *Journal of Computational Physics*, **2006**. 211, 2, 638–658.
- [39] Hugues B. H.: Monte Carlo Simulations of Enzyme Reactions in Two Dimensions: Fractal Kinetics and Spatial Segregation. *Biophysical Journal*, **2002**. 83, 4, 1891–1901.
- [40] Alves A. S. M., Passos e Melo P. F., Passos E. M., Fontes G. S.: Stochastic and Deterministic Models to Evaluate the Critical Distance of a Near Surface Repository for the Disposal of Intermediate and Low Level Radioactive Wastes. *Nuclear Engineering and Design*, **2015**. 287, 57–67.
- [41] William H. P., Saul A. T., William T. V., Brian P. F.: Numerical Recipes: Art of Scientific Computing. 2nd Edition. **2007**.
- [42] Erban R., Chapman J., Maini P.: A Practical Guide to Stochastic Simulations of Reaction-Diffusion Processes. webes tartalom, **2007**.
- [43] Lente G.: A Novel Method to Compute the time Dependence of State Distributions in the Stochastic Kinetic Description of an Auto-catalytic System. *Computers & Chemical Engineering*, **2018**., DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.08.001>
- [44] Érdi P., Lente G.: Stochastic Chemical Kinetics, *Springer-Verlag New York*, 1. kiadás, **2014**.
- [45] Peintler G.: ChemMech, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms. webes tartalom, **1989–2012**. Version 2.1–5.0
- [46] Hindmarsh A. C.: ODEPACK. webes tartalom, **1993**.
- [47] Hindmarsh A. C.: ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers. *Scientific Computing*, **1983**. 1, 55–64.
- [48] Radhakrishnan K., Hindmarsh A. C.: Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations. *LLNL report*, **1993**.
- [49] Brown P. N. Hindmarsh A. C.: Reduced Storage Matrix Methods in Stiff ODE Systems. *Journal of Applied Mathematics and Computing*, **1989**. 31, 40–91.

- [50] Brown P. N., Byrne G. D., Hindmarsh A. C.: VODE, A Variable- Coefficient ODE Solver. *SIAM Journal on Scientific Computing*, **1989**. 10, 1038–1051.
- [51] Lawrence Livermore National Laboratory. webes tartalom, **2018**.
- [52] The University of Tennessee, Knoxville and Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge: Netlib Repository. webes tartalom, **2018**.
- [53] Peintler G.: Spline Calculus. webes tartalom, **2008**. V2.12a-20080429
- [54] Maxima: A Computer Algebra System. webes tartalom, **2018**. Version 5.38.1
- [55] Basu S.: FreeMat. webes tartalom, **2018**. Version 4.2
- [56] Pugmire C., St. Mundt M., LaBella V. P., Struyf J.: Graphics Layout Engine. webes tartalom, **2018**. Version 4.2.5
- [57] van der Zander B., Sundermeyer J., Braun D., Hoffmann T., Brachet P., Bruant L., Amblard J.: T_EXstudio. webes tartalom, **2018**. Version 2.12.8
- [58] Rahtz S., Kakuto A., Berry K., Scarso L., Miklavac M., Preining N., Kotucha R., Kroonenberg S.: T_EXLive. webes tartalom, **2017**.
- [59] Peters C., Marshall K.: Minimalist GNU for Windows. webes tartalom, **2013**. Version 0.6.2-beta-20131004-1
- [60] Van Canneyt M., Klämpfl F.: Free Pascal. webes tartalom, **2017**. Version 3.0.2
- [61] Hanna A., Saul A., Showalter K.: Chemical Waves in the Iodate-Arsenous Acid System. *The Journal of Physical Chemistry*, **1981**. 85, 2152–2155.
- [62] Lente G.: Stochastic Kinetic Models of Chiral Autocatalysis: A General Tool for the Quantitative Interpretation of Total Asymmetric Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109, 48, 11058–11063.
- [63] Eggert J., Scharnow B.: Einige Analogiefälle zur Landoltreaktion. (Über die Landoltreaktion II.). *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, **1921**. 27, 19-20, 455–470.
- [64] Szivoczka L., Nagypál I., Boga E.: An Algorithm for the Design of Propagating Acidity Fronts. *Journal of the American Chemical Society*, **1989**. 111, 8, 2842–2845.
- [65] Weitz D. M., Epstein I. R.: Spatial Waves in the Reaction of Chlorite with Iodide. *The Journal of Physical Chemistry*, **1984**. 88, 22, 5300–5304.

- [66] Lengyel I., Rábai G., Epstein I. R.: Experimental and Modeling Study of Oscillations in the Chlorine Dioxide-Iodine-Malonic Acid Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **1990**. 112, 25, 9104–9110.
- [67] Patil D. B., Rewatkar S. B.: Kinetics of the Rapid Oxidation of Arsenious Acid by Iodine in Aqueous Solution. *International Journal of Chemical Sciences*, **2006**. 4, 881–886.
- [68] Xu L., Csekő G., Kégl T., Horváth A. K.: General Pathway of Sulfur-Chain Breakage of Polythionates by Iodine Confirmed by the Kinetics and Mechanism of the Pentathionate-Iodine Reaction. *Inorganic Chemistry*, **2012**. 51, 14, 7837–7843.
- [69] Furrow S.: Reactions of Iodine Intermediates in Iodate-Hydrogen Peroxide Oscillators. *The Journal of Physical Chemistry*, **1987**. 91, 8, 2129–2135.
- [70] Xu L., Horváth A. K.: A Possible Candidate to Be Classified as an Autocatalysis-Driven Clock Reaction: Kinetics of the Pentathionate-Iodate Reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, **2014**. 118, 6171–6180.
- [71] Xu L., Horváth A. K.: An Autocatalysis-Driven Clock Reaction II: Kinetics of the Pentathionate-Periodate Reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, **2014**. 118, 9811–9819.
- [72] Lengyel I., Flynn L. J., Kustin K., Epstein I. R.: Rate Constants for Reactions Between Iodine- and Chlorine-Containing Species: A Detailed Mechanism of the Chlorine Dioxide/Chlorite-Iodide Reaction. *Journal of American Chemical Society*, **1996**. 118, 3708–3719.
- [73] Luther R., Sammet G. V.: Die Gleichgewichte $\text{HIO}_3 + 5 \text{HI} \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HBrO}_3 + 5 \text{HBr} \rightleftharpoons 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ Chemisch und Elektromotorisch Bestimmt. *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1905**. 11, 293–295.