

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

**A pentationation különböző halogéntartalmú
oxidálószerekkel történő reakcióinak
kinetikai vizsgálata**

Ph.D. tézisek

Xu Li

Témavezető

Dr. Horváth Attila

egyetemi docens

PÉCS, 2014

1. Bevezetés

A politionátok ($S_xO_6^{2-}$, $x \geq 3$) olyan kéntartalmú vegyületek, melyek kénlánca mindkét végén SO_3^- csoporttal zárul. Ezek a vegyületek, különösen a tritionát, tetracionát, pentacionát és hexacionát, fontos köztitermékei a kéntartalmú anyagok redoxi átalakulásainak. A politionátok kvalitatív és kvantitatív kimutatási lehetőségeinek fejlődése felgyorsította és kiszélesítette a kérdéses vegyületek közvetlen vizsgálatát. A politionátok egy figyelemreméltó tulajdonsága például, hogy elősegítik a réz-szulfidok keletkezését poliamid felületeken, így növelve annak optoelektromos hatékonyságát.

Jól ismert, hogy a nemesfémek (mint a réz, ezüst és arany) érceiből történő kinyerésére a cianidos technológia az egyetlen ismert és gazdaságos lehetőség annak ellenére, hogy maga a technológia számos környezeti veszélyt rejt magába. Napjainkban kiterjedt kutatások folynak, hogy a cianidos technológiát felváltsák egy sokkal környezetbarátabb eljárás segítségével. Ennek egyik lehetősége az előbb említett ércek tioszulfátos kezelése. Ahhoz, hogy esetlegesen szóba jöhető alternatívát jelentsen a tioszulfátos technológia számos problémát kell megoldani. Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy a technológia során elkerüljék a politionátok keletkezését ugyanis amennyiben nagy mennyiségű politionát keletkezik az eljárás során, azok az ioncserélő gyanta gyors kimerülését eredményezik, így akadályozva meg a gazdaságos kitermelést.

A tioszulfátion szulfátionig történő oxidációs reakciói során gyakran megjelennek hosszú élettartamú köztitermékként a politionátok. Ezen reakciók döntő többsége számos időben és térben periodikus exotikus kémia jelenséget mutat, többek között autokatalitikus viselkedést, bistabilitást, komplex periodikus és aperiodikus oszcillációt, kémiai mintázatképződést. Friss kutatási eredmények szerint a tioszulfátionnak nemcsak a kémiai, hanem elektrokémiai oxidációja során is fellépnek hasonló jelenségek. Mindez részben annak is tulajdonítható, hogy a politionátok detektálható mennyiségben jelennek meg köztitermékként. Számos független kinetikai rendszer tanulmányozása során, úgy mint a tioszulfát–hidrogén-peroxid, tioszulfát–klorit és a tioszulfát–hipoklórossav rendszerek, egyértelműen bizonyítást nyert, hogy a szulfátion megjelenése előtt számolni kell tritionát-, tetracionát- és pentacionátion megjelenésével is. A politionátok azonban tovább oxidálhatóak a szóban forgó reaktánsokkal és köztitermékekkel is, amelyek megteremtik a lehető-

ségét a fent említett különböző nemlináris dinamikai viselkedések megjelenésének. Ezért úgy tűnik, hogy ezen jelenségek kvantitatív leírásakor a politionátok reakciói kulcsfontossággal bírnak.

Összehasonlítva a tritionát- és a tetracionáttal a pentationátion kinetikai viselkedéséről az irodalomban meglehetősen szűkösen található információ. Mindössze két olyan publikációt sikerült azonosítani, amelyben ezen anyagfajta oxidációjának kinetikáját tanulmányozták. Hogy jobban megértsük a pentationátion oxidációs reakciókban való viselkedését négy eddig még nem tanulmányozott reakció teljes feltérképezését valósítottam meg.

2. Célkitűzések

A disszertáció során a pentationátion négy különböző oxidálószerrel történő reakcióinak vizsgálatát tűztem ki. Ezek közül elsőként a pentationát-jód reakció kinetikáját tárgyalom, amely alapul szolgál két további rendszer a pentationát-jodát és pentationát-perjodát rendszerek vizsgálatához. Végezetül bemutatom a pentationát-klór-dioxid rendszer tanulmányozása során kapott eredményeket.

3. Módszerek

A pentationát-jód és a pentationát-klór-dioxid reakciókat enyhén savas közegben acetát/ecetsav puffer jelenlétében tanulmányoztam. A pentationát-jodát illetve pentationát-perjodát reakciók esetében pedig dihidrogénfoszfát/foszforsav puffer biztosította az állandó pH-t. Az összes rendszer esetében az ionerősséget 0,5 M értéken tartottuk, a kinetikai paramétereket $25,0 \pm 0,1$ °C-os hőmérsékleten határoztam meg.

Az összes tanulmányozott reakció kellőképpen lassúnak bizonyult ahhoz, hogy a reakciók követésére diódasoros spektrofotométert használjak (Zeiss S600). Minden esetben a fotométer deutérium lámpáját kikapcsoltam, hogy elkerüljem a pentationátion fotoindukált bomlását. A végtermékek minőségi analízisére egy NXR FT-Raman spektrométert használtam.

A kinetikai görbék együttes illesztését a ChemMech/ZiTa programcsomaggal valósítottam meg, amely lehetővé teszi gyakorlatilag korlátlan számú mérés szí-

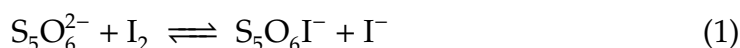
multán illesztését. Az elméleti kémiai számításokhoz a Firefly 7.1.G kvantumkémiai csomagot használtam.

4. Eredmények

A munkám során elért eredményeket az alábbiakban foglalom össze:

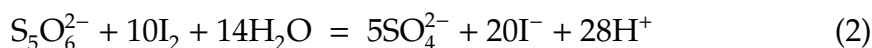
A jód-pentationát rendszer:

1. Megmutattam, hogy a vizsgált reakció pH-független és erősen jodidion-inhibeált.* A kinetikai görbék együttes illesztése azt igazolta, hogy a jodid-inhibíciót nem lehet pusztán azzal megmagyarázni, hogy a reakció során a jód egy része a kinetikailag inaktív trijodidionná alakul, hanem szükség van az alábbi, erősen a visszairányban eltoltt reakciót indító egyensúlyra is:



Megállapítottam, hogy a fent tapasztalt tulajdonságok általánosnak tekinthetők a politionát-jód reakciókban.

2. Kísérletileg igazoltam az alábbi sztöchiometriát:



és megállapítottam, hogy a következő tapasztalati sebességi egyenlet jellemzi a reakció kinetikáját:

$$-\frac{1}{10} \cdot \frac{d[\text{T}_{\text{I}_2}]}{dt} = k_{\text{app}} \frac{[\text{S}_5\text{O}_6^{2-}][\text{T}_{\text{I}_2}]}{[\text{I}^-]}, \quad (3)$$

ahol $[\text{T}_{\text{I}_2}] = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$. A fenti sztöchiometria az alábbi sebességi egyenlettel érvényes mind pentationát-, mind pedig jód feleslegben.

3. Kísérleteink alapján felállítottam egy 9-lépéses kinetikai modelt (2 illesztett sebességi együttható segítségével), amely tökéletesen leírja a vizsgált tartományban a rendszer viselkedését. A felállított modell segítségével igazoltam azt, hogy a tapasztalati sebességi egyenletből görbénként meghatározható

*Autoinhibíció azt a folyamatot értjük, ahol a reakció egyik terméke lassítja önnön keletkezését. Azt a részecskét, amelyik a fenti hatást okozza autoinhibitornak nevezzük.

látszólagos sebességi együttható, a kísérletekben tapasztaltaknak megfelelően, függ a jodidion koncentrációtól is.

A jodát–pentationát reakció:

4. A kinetikai mérések megerősítették, hogy a jodát–pentationát reakció egy óra-reakció, mert a jód színe egy jól definiált és jól reprodukálható idő (t_i) után jelenik meg. Ennek az időnek a reciproka egyenesen arányos a jodát koncentrációval, a hidrogénion koncentráció négyzetével, ám komplexen függ a pentationát koncentrációtól. Kísérletileg bebizonyítható, hogy a jód megjelenése nem esik egybe a szubsztrátum, azaz a pentationát teljes elfogyásával ellentétben a Landolt reakcióval, hanem meglehetősen hosszú ideig lehet egyszerre jelen a pentationátion és a jód. Kísérletesen igazoltam, hogy t_i csökken az ionerősség valamint a pufferalkotók koncentrációjának növekedésével, továbbá azt a tényt, hogy a jodidion autokatalizátora a reakciónak.
5. Egy 14-lépéses kinetikai modell javasoltam a reakció kvantitatív jellemzésére, amely magában foglalja a már ismert pentationát–jód, szulfid–jodát és jodid–jodát reakciók mechanizmusát. Megmutattam, hogy a direkt pentationát–jodát reakció szerepe mindössze annyi, hogy a véges reakció sor eredményeként jodidiont termeljen. Ha a jodidion koncentráció elér egy kritikus értéket, akkor a reakciót már a pentationát–jód és a jodid–jodát reakciók irányítják. Igazoltam azt is, hogy a pufferalkotó katalitikus hatása a pentationát–jodát reakcióban értelmezhető, a dihidrogénfoszfát-ion jodid–jodát reakcióra kifejtett, régóta ismert, hatásán keresztül.

A perjodát–pentationát reakció

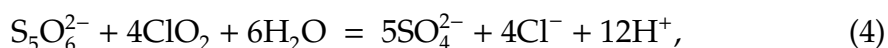
6. Hasonlóképpen az előző rendszerhez, itt is azt találtam, hogy a jód színe egy jól meghatározott és jól reprodukálható idő után jelenik meg, azaz ez a reakció is órareakciónak tekinthető. A jód megjelenéséhez szükséges idő reciproka azonban ebben az esetben sokkal bonyolultabban függ mind a reaktánsoktól, mind pedig a pH-tól. A jodidion éppúgy autokatalizátora a rendszernek, mint ahogy azt a pentationát–jodát reakció esetében találtam. Ebben a rendszerben is igazoltam, hogy mind az ionerősség változtatása, mind pedig pufferalkotók koncentrációja jelentős befolyással bír az ún. Landolt időre. Ez közvetetten

alátámasztja azt az elképzelést, hogy a bonyolult pentationát-jodát reakció ennek a rendszer alrendszerére kell, hogy legyen.

7. A rendszer viselkedésének jellemzésére egy 24-lépéses modellt javasoltam, amelyben az eddig ismertett reakciórendszerek mechanizmusait kombináltuk és kiegészítettük az egyik reaktáns, a perjodátion további reakcióival. Itt is igazolást nyert, hogy maga az alapreakció csak addig játszik szerepet, amíg a jodidion koncentráció el nem ér egy kritikus értéket, onnantól a pentationát-jod, szulfid-perjodát, szulfid-jodát, jodid-perjodát és jodid-jodát reakciók irányítják a rendszer kinetikai viselkedését.

A pentationát-klór-dioxid reakció:

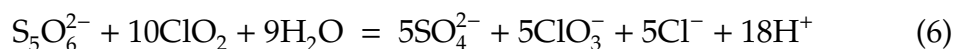
8. Sorozatmérések segítségével igazoltam, hogy ugyan az alábbi, termodinamikailag legkedvezőbb sztöchiometria pentationát feleslegben érvényes



ám klór-dioxid feleslegben a reaktánsok sztöchiometriai aránya ($\text{SR} = ([\text{ClO}_2]_0 - [\text{ClO}_2]_\infty) / [\text{S}_5\text{O}_6^{2-}]_0$) a feleslegtől függően szignifikánsan meghaladja a négyet, s elérheti akár a tízet is. Raman mérések segítségével igazoltam, hogy a végtermékben jelentős mennyiségű klorátion is megjelenik, így a



a reakció szintén fontos szerepet tölt be a reakció sztöchiometriájában. A tapasztalt legnagyobb SR például előállítható az előbbi két egyenlet algebrai összegeként:



Kísérletileg igazoltam, hogy a kezdeti feltételek, úgy mint a pH, kezdeti kloridion koncentráció, reaktáns koncentráció arány, melyik határsztöchiometria felé vezetik a reakciót.

9. Összehasonlítva a pentationát-klór-dioxid reakció kinetikáját a tritionát-klór-dioxid és a tetrationát-klór-dioxid reakciókéval az jóval összetettebbnek bizonyult, hiszen a reaktánsoknak és a hidrogénionnak a formális részrendűségei nem egész számok. (A korábban vizsgált rendszerekben legalább az egyik

reaktáns részrendűsége egységnyinek bizonyult.) Megmutattam azt is, hogy a reakcióban keletkező kloridionnak katalitikus hatása van csakúgy, mint a többi eddig ismert politionát–klór-dioxid reakcióban.

10. A kísérleti eredmények alapján javaslatot tettem egy 11-lépéses kinetikai modellre, összesen 6 illesztett sebességi együtthatóval. (A többi sebességi együttható rögzített értéken szerepelt.) A modell segítségével sikeresen értelmeztem a kísérletekben tapasztalt változó sztöchiometriát, pH-függést és kloridion katalízist. A felállított modell segítségével levezettem egy tapasztalati sebességi egyenletet, amellyel értelmezhetővé váltak az illesztések során tapasztalt korrelációk a paraméterek között.

5. Jövőbeni lehetőségek

A pentationátion eddig megismert reakcióin keresztül az alábbi jövőbeni direktívák fogalmazódhatnak meg:

1. A pentationát–jód reakció kinetikai vizsgálata megerősíti azt az elképzelést, hogy a politionátokban lévő kénlánc hosszától függetlenül a jódos oxidációk azonos mechanizmus szerint zajlanak le. Ezen irányú kutatások megteremthetik annak a lehetőségét, hogy molekuláris szinten közelebb kerüljünk a politionátok oxidációs reakcióinak megértéséhez.
2. A pentationát–jodát és pentationát–perjodát rendszerek nem klasszikus Landolt reakciók abban az értelemben, hogy a szubsztrát és a jód hosszú ideig egymás mellett lehet jelen, annak ellenére, hogy a mechanizmusalapok közösek. Ez felveti annak lehetőségét, hogy az ismert órareakciókat ez alapján 2 nagy csoportba sorolhassuk, az ún. autokatalízis-vezérelt[†] illetve a szubsztrát-fogyás vezérelt órareakciók[‡].
3. További lehetőségként az autokatalízis-vezérelt órareakciók esetében felmerülhet annak a lehetősége is, hogy térbeli struktúrák kialakulásának tanulmányozására szolgáljon. Ezek a reakciók ugyanis pH = 3 alatt rendkívül lassú

[†]Autokatalízis-vezérelt órareakción értjük azt a rendszert, ahol a késeltetéssel megjelenő részecske, ami legtöbbször a jód, autokatalitikusan keletkezik anélkül, hogy a szubsztrát teljesen elfogyyna.

[‡]Szubsztrát-fogyás vezérelt órareakción értjük azt a rendszert, ahol a termék megjelenése a szubsztrát molekula teljes elfogyásának a következménye.

folyamatok, ezért erősen savas közeg biztosítása szükséges ahhoz, hogy a reakció megfelelő sebességgel játszódjék le. Ilyen körülmények között ezeket a folyamatokat a jodidion autokatalitikus hatása irányítja, szemben a H^+ -autokatalízissal, ami a klasszikus Landolt reakcióra jellemző. Mivel a jodidion diffúziós állandója jóval kisebb mint a hidrogénioné, ez egy automatikus belső kontrollt jelent tekintetben, hogy az autokatalizátor megkötése nélkül is megteremthető annak a lehetősége, hogy a struktúrák megjelenéséhez szükséges lassabb autokatalizátor mobilitást annak reverzibilis vagy irreverzibilis megkötésével érjük el.

4. A pentationát–klór-dioxid reakció megismerése hozzájárulhat ahhoz, hogy a tioszulfát–klorit reakció régóta várt, pontos mechanizmusa megismerhetővé váljon, így a rendszerben található nemlineáris dinamikai jelenségek széles spektruma mechanizmuson nyugvó magyarázatot kaphat.

6. Publikációk, Előadások

I. A disszertáció alapjául szolgáló közlemények:

1. **L. Xu**, Gy. Csekő, T. Kégl, A. K. Horváth: General Pathway of Sulfur-Chain Breakage of Polythionates by Iodine Confirmed by the Kinetics and Mechanism of the Pentathionate–Iodine Reaction. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7837-7843. **IF: 4.593**
2. **L. Xu**, Gy. Csekő, A. Petz, A. K. Horváth: Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Pentathionate Ion by Chlorine Dioxide in a Slightly Acidic Medium. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 1293-1299. **IF: 2.775**
3. **L. Xu**, A. K. Horváth: A Possible Candidate To Be Classified as an Autocatalysis-Driven Clock Reaction: Kinetics of the Pentathionate–Iodate Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 6171-6180. **IF: 2.775**
4. **L. Xu**, A. K. Horváth: An Autocatalysis-Driven Clock Reaction II: Kinetics of the Pentathionate–Periodate Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, accepted for publication. DOI: 10.1021/jp507925e. **IF: 2.775**

II. Egyéb közlemények:

1. X. F. Hu, J. X. Xie, **L. Xu**, H. M. Liu, X. L. Lv, Q. Y. Gao: Deposition Dynamics of Sulfur in the Electrochemical Oxidation of Sulfide on Pt Electrode. *Sciencepaper Online*, **2009**, *4*, 453-458. **IF: 0.000**
2. **L. Xu**, J. H. Zheng, Y. Hu, Y. C. Lu, Q. Y. Gao: Separation and Analysis of Chlorite and Sulfur Oxyanions in Mixture Using High Performance Liquid Chromatography. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, *4*, 537-541. **IF: 0.790**
3. Y. C. Lu, Q. Y. Gao, **L. Xu**, Y. M. Zhao, I. R. Epstein: Oxygen-Sulfur Species Distribution and Kinetic Analysis in the Hydrogen Peroxide–Thiosulfate System. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6026-6034. **IF: 4.325**
4. **L. Xu**, A. K. Horváth, Y. Hu, C. Ji, Y. M. Zhao, Q. Y. Gao: High Performance Liquid Chromatography Study on the Kinetics and Mechanism of Chlorite–Thiosulfate Reaction in Slightly Alkaline Medium. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 1853-1860. **IF: 2.946**

5. Y. Hu, J. M. Feng, Y. W. Li, Y. Y. Sun, **L. Xu**, Y. M. Zhao, Q. Y. Gao: Kinetic Study on Hydrolysis and Oxidation of Formamidine Disulfide in Acidic Solutions. *Sci. Chin. Chem.*, **2012**, *55*, 235-241. **IF: 1.330**
6. Csekő Gy., **Xu L.**, Horváth A. K.: A kénlánc oxidációjának kinetikája a politionát-jód reakciókban. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2013**, *119*, 88-92. **IF: 0.000**

III. Előadások:

1. **L. Xu**, Gy. Csekő, A. K. Horváth: Kinetics and mechanism of the pentathionate-iodine reaction. CECE 2013 10th International Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis, Pécs, 2013. April 25-27.