



# **pH-oszcilláció kéntartalmú vegyületek oxidációs reakcióiban**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Szántó G. Tibor**

# **pH–oscillation in the oxidation reactions of sulphur compounds**

PhD thesis

**Tibor G. Szántó**

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar  
Debrecen, 2008





# **pH-oszcilláció kéntartalmú vegyületek oxidációs reakcióiban**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Szántó G. Tibor**

*Témavezető:* Dr. Rábai Gyula

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar  
Debrecen, 2008



## Bevezetés és célkitűzések

Az oszcillációs kémiai reakciók egy újabban kiteljesedett nagy családját a pH-oszcillátorok alkotják, amelyekben a hidrogénion-koncentráció periodikus és/vagy aperiodikus változása észlelhető. Az utóbbi években a kutatások elsősorban a pH-oszcillátorok gyakorlatban történő felhasználási lehetőségeire irányultak. A különböző kénvegyületek ezen célra történő alkalmazása nagy érdeklődést vonz, mert gyakori összetevői a pH-oszcillátoroknak, így indokoltnak látszott a terület kutatása. Korábban már számos olyan pH-oszcillátort fedeztek fel, amelyben különböző köztes oxidációs állapotú kénvegyület, esetleg kénvegyületek szerepelt(ek) redukáló szerként, az esetek többségében szulfit és/vagy tioszulfát.

Kísérleti munkám fő célja az volt, hogy újabb, a különböző, köztes oxidációs állapotú kénvegyületek oxidációs reakcióján alapuló pH-oszcillációs reakciórendszereket találjak, amelyekben az alkalmazott kénvegyületek fontos szerepet töltenek be a visszacsatolási folyamatokban. Kísérleteim fő irányvonala olyan kísérleti körülmények megteremtése volt az egyes rendszerek esetén, amelyek alkalmazásakor az adott rendszerben hőmérséklet-független periódusok alakulnak ki, azaz megvalósul a hőmérséklet-kompenzáció. A hőmérséklet-kompenzáció biológiai rendszerekben és szervezetekben gyakori jelenség, viszont a kémiai oszcillátorokban a tudatos kísérletek ellenére sem tudtak kimutatni hőmérséklet-kompenzációt egészen a legutóbbi időkig.

A kísérleteimet öt különböző reakciórendszerben végeztem, az eredményeimet ennek megfelelően elkülönülő fejezetekben mutatom be. Az elért új tudományos eredmények tizenegy pontban foglalhatók össze. Munkám során új oszcillációs reakciókat is felfedeztem, majd vizsgáltam az újonnan feltárt oszcillációs reakciók dinamikáját különböző kísérleti feltételek alkalmazásával. Elsősorban a hőmérséklet hatását tanulmányoztam az egyes rendszerek esetén, de vizsgáltam a további kényszerparaméterek, így az áramlási sebesség, valamint a reaktáns koncentrációk változtatásának hatását az oszcilláció fő paramétereire, legfőképp a periódusidőre és az amplitúdóra. A kísérleti viselkedés leírására kinetikai modelleket javasoltam az egyes rendszerek esetén.

## Alkalmazott vizsgálati módszerek

Kereskedelembe kapható, analitikai tisztaságú vegyszereket és desztillált vizet használtam az oldatok készítéséhez. A desztillált vizet előzetesen oxigénmentesítettem nagytisztaságú nitrogéngáz átbuborékolásával. A törzsoldatok pontos összetételét titrimetriásan határoztam meg.

Áramlásos reaktorban, félig zárt reaktorban és zárt reaktorban egyaránt végeztem méréseket. A kísérleti berendezés egy reaktorból, egy termosztátból, egy pH-mérő készülékből, egy kombinált üvegelektrodból, egy mágneses keverőből, hőmérőből, és egy számítógépből illetve az áramlásos reaktorban folytatott kísérletek esetén egy perisztaltikus pumpából állt. Áramlásos reaktorban (CSTR) végzett kísérleteim során a reaktánsokat egy perisztaltikus pumpa segítségével egyenletes áramlási sebességgel két, egyenként 1 mm átmérőjű műanyag csövön keresztül vezettem be a reaktorba, illetve a reakcióelegy feleslegét ugyanazzal a pumpával el is vezettem. Az elegy elvezetéséhez két, egyenként 2 mm átmérőjű műanyag csövet használtam. Az áramlásos reaktor térfogata 25 ml térfogatú, hengeres alakú, kettős falú üvegedény volt. A zárt- illetve félig zárt reaktorban végzett kísérleteknél a reaktor egy duplafalú, henger alakú, 150 ml térfogatú üvegedény volt. A folyadéktérfogat a különböző kísérletekben változott. A hőmérsékletet egy Haake DC10 termosztát tartotta állandó értéken a reaktor köpenyében keringtetett termosztált vízzel. A reakcióközeg hőmérsékletét is követtem egy digitális hőmérővel, amelynek érzékelője közvetlenül a reakcióelegybe merült. A reakcióelegyet egy mágneses keverő segítségével kevertem. A pH-t kombinált üvegelektrod segítségével mértem. A Horiba típusú pH-mérő egy számítógéppel volt összekapcsolva, amely az adatokat digitalizált formában rögzítette. A kiértékelésekhez a készülék saját programját, valamint a Microsoft Excel szoftvert használtam, a modellszámításokat a Turbo Pascal program segítségével végeztem. A numerikus integrálást szemiimplicit Runge-Kutta módszerrel végeztem és a relatív hiba  $10^{-5}$  volt.

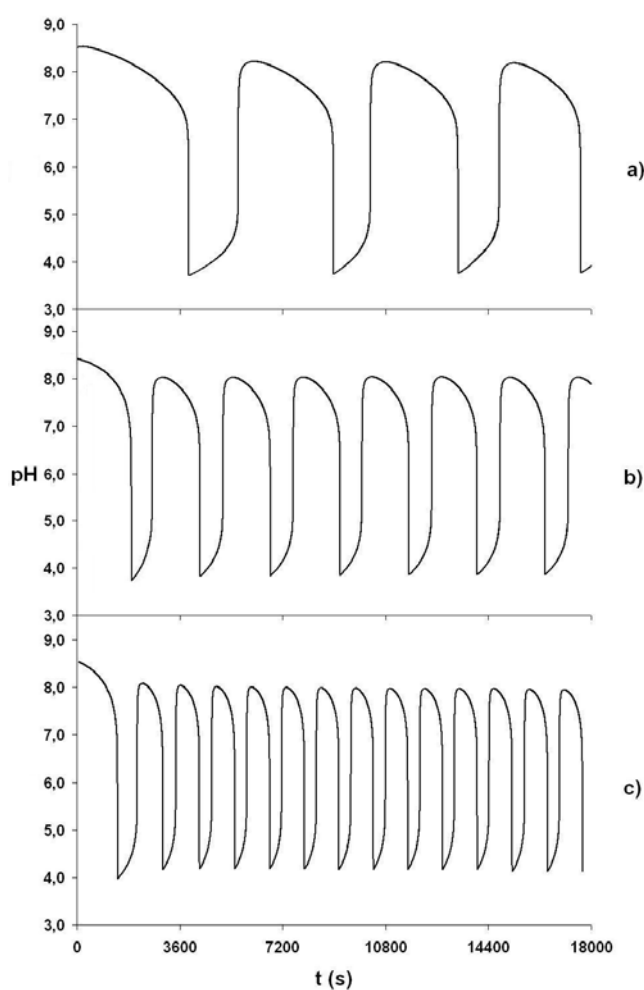
## Új tudományos eredmények

### 1. A $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -rendszer tanulmányozása

**I.** *Kimutattam, hogy a  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$  áramló rendszerben nagy amplitúdójú pH-oszcilláció alakul ki széles hőmérséklet-tartományban. Az oszcilláció amplitúdója a 4 pH-egységet is meghaladja. A rendszer hosszú ideig tartózkodik mind a magas, mind pedig az alacsony pH-jú állapotban. A két állapot közötti átmenet éles, vagyis a rendszerben egy*

tipikus relaxációs oszcilláció lép fel. Vizsgálataim megmutatták, hogy mind a magas-, mind az alacsony pH-jú szakasz időtartama a reaktánsok kezdeti koncentrációjának változtatásával könnyen szabályozható, különösen az alacsony pH-jú szakasz időtartamát lehet jelentősen változtatni. A rendszernek ez a sajátossága, valamint az oszcillációs reakciók körében mutatott nagy amplitúdó reális alapul szolgálhat ezen pH-oszcillátornak ipari és (orvos)biológiai alkalmazásában.

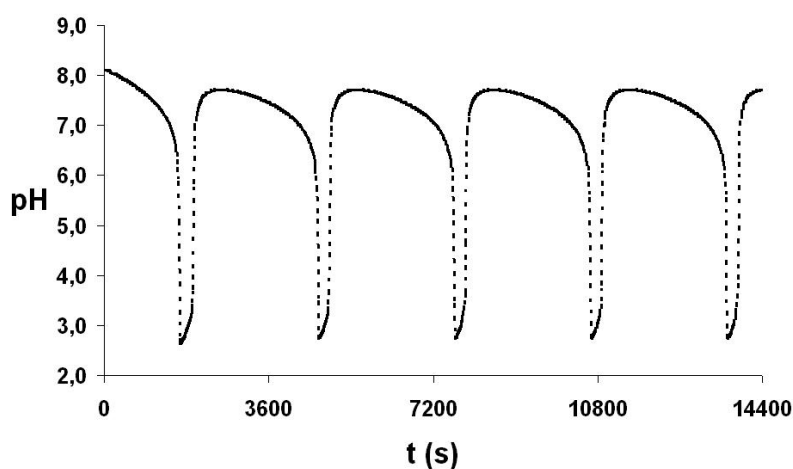
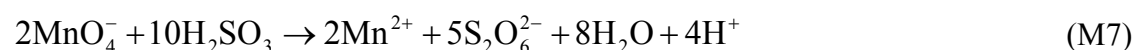
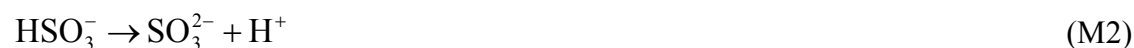
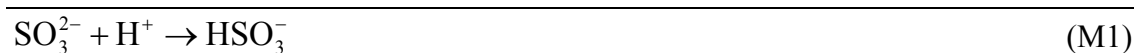
**II.** *A rendszer dinamikai viselkedése rendkívül érzékenyen reagál a környezet hőmérséklet-változásának hatására, azaz hőmérséklet-kompenzáció nem alakul ki. Az 1. ábrán jól követhető, hogy különböző hőmérsékleteken mennyire más és más a pH-idő oszcillációs görbék jellege. A periódusidő csökkenése figyelhető meg a hőmérséklet növekedésével valamennyi alkalmazott kísérleti körülmény esetén.*



**1. ábra.** pH-idő görbék különböző hőmérsékleteken a  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -rendszerben.  $T = 38$  °C (a),  $45$  °C (b),  $55$  °C (c);  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75$  mM,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59$  mM,  $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1$  mM,  $[\text{H}^+]_0 = 4$  mM;  $k_0 = 5,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**III.** Egy egyszerű kinetikai modellt javasoltam a rendszer dinamikai viselkedésének leírására, amely három összetett redoxireakcióból és két protonálódási egyensúlyból áll. Az oszcilláció hidrogénion-vezérelt, a permanganát a negatív visszacsatolásban játszik szerepet. A megadott mechanizmussal jól tudtam szimulálni a kísérleti viselkedést.

**1. táblázat.** A  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -rendszer kinetikai modellje.

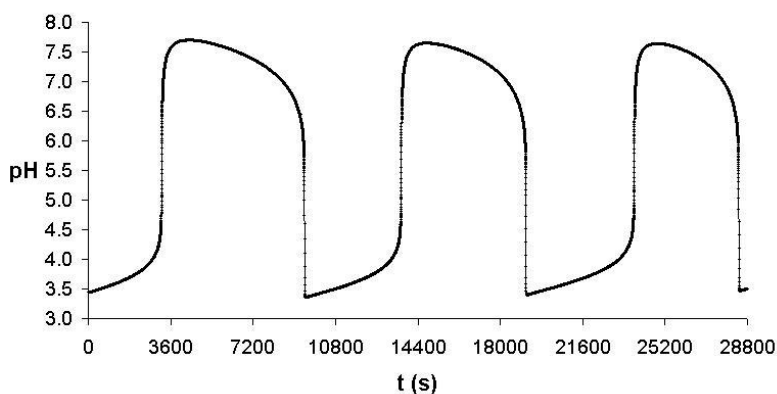


**2. ábra.** A  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -rendszerben számolt pH-idő görbe.  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$ ;  $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ;  $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$ ;  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

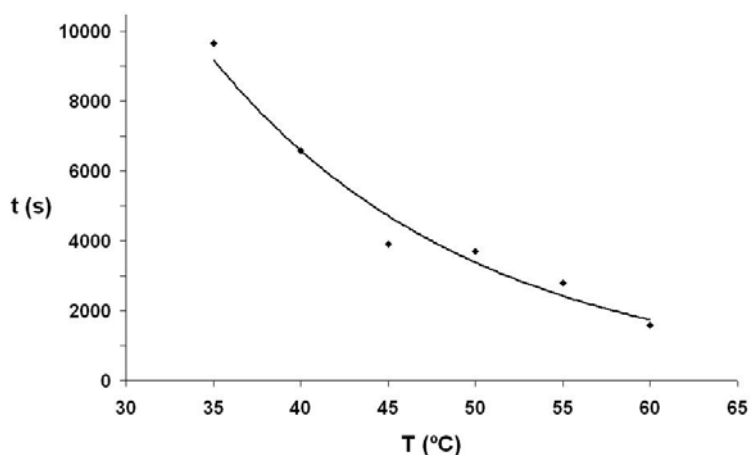
## 2. A $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -rendszer

**IV.** Megállapítottam, hogy a  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -rendszerben, áramlásos reaktorban, nagy amplitúdójú és periódusidejű relaxációs oszcilláció mutatható ki harmadik komponens hozzáadása nélkül is. Az oszcillációt nagymértékű hőmérséklet-függés jellemzi, továbbá a

pH-idő görbék alakja a többi kísérleti paraméter változtatására is érzékeny. A periodikus viselkedés széles  $[\text{BrO}_3^-]_0$ , de szűk  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$  és  $[\text{H}^+]_0$ -tartományon belül jelentkezett. A bromát-szulfit-reakció zárt reaktorban is autokatalitikus hidrogénion-termelést mutat, de a periodikus viselkedés csak az áramlásos reaktorra korlátozódott.



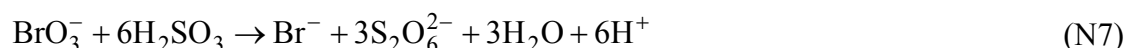
**3 ábra.** pH-idő görbe a  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -rendszerben, áramlásos reaktorban.  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$ ;  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**4. ábra.** Az oszcilláció periódusidejének változása a hőmérséklettel a  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -rendszerben.  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$ ;  $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

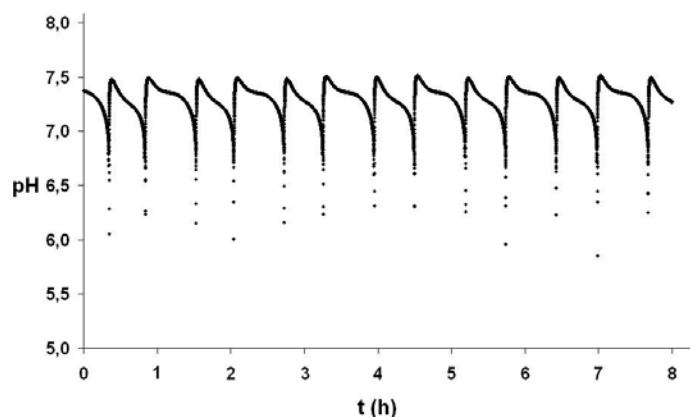
**V.** A rendszer dinamikai viselkedésének leírására javasolt mechanizmus jól tükrözte a rendszer kísérleti viselkedésének főbb jellegzetességeit. Bizonyítottam, hogy az oszcilláció kialakulásában kulcsfontosságú a ditionát képződésével járó reakció. A kinetikai modell három összetett redoxireakcióból és két protonálódási egyensúlyból épült fel. Modellszámításaim igazolták, hogy az (N7) reakció sebességi együtthatója széles tartományban változtatható az oszcillációs állapot fennmaradása mellett, de egy adott érték alatt oszcillációs viselkedés nem alakul ki a rendszerben.

**2. táblázat.** A  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -reakciórendszer kinetikai modellje



**3. A  $\text{IO}_3^-$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{I}^-$ - $\text{H}^+$ -rendszer tanulmányozása**

**VI.** Megállapítottam, hogy a  $\text{IO}_3^-$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{I}^-$ - $\text{H}^+$ -rendszerben periodikus viselkedés áramlásos reaktorban és félig zárt reaktorban egyaránt kialakulhat megfelelő kísérleti körülmények között. A CSTR-ben kialakuló oszcilláció legjellegzetesebb vonása a kettős periódus megjelenése, egy hosszabb periódust mindig egy rövidebb periódus követ. A növekvő áramlási sebesség egyre határozottabban kiváltja a dupla csúcsokat. Esetenként egy perióduson belül két pH csúcs figyelhető meg a pH-idő görbéken. A kétcsúcsú periodikusnál komplexebb periodikus oszcillációkat, vagy kaotikus dinamikát a megvizsgált körülmények mellett nem találtam. Az oszcilláció igen széles, hozzávetőleg egy 30-40 °C-os hőmérséklet-tartományban jelentkezik. A periódusidő változatos hőmérséklet-függést mutat. Zárt reaktorban oszcilláció csak jodid hozzáadása nélkül tapasztalható.



**5. ábra.** pH-oszcilláció a jodát-szulfít-tioszulfát-jodid-rendszerben.  $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$ ;  $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$ ;  $T = 20 \text{ °C}$ ;  $k_0 = 2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**VII.** *A semibatch illetve az áramlásos reaktorban végzett kísérletekben egyaránt sikerült olyan körülményeket találnom, amelyek alkalmazásával a hőmérséklet növekedése nem okoz jelentős mértékű változást a periódusidőben, azaz a rendszerben hőmérséklet-kompenzáció alakulhat ki. A hőmérséklet-kompenzáció mindkét reaktortípus esetén csak egy szűk, mindössze 10 °C-os hőmérséklet-tartományon belül figyelhető meg. Ezt a különböző hőmérsékleti párokra meghatározott  $Q_{10}$ -értékek is alátámasztották. Az 1,0-hez közeli hányados azt mutatja, hogy a vizsgált rendszer sikerrel tudja megtartani a frekvenciáját a hőmérséklet-változás ellenére is.*

**VIII.** *Kinetikai modellt javasoltam a rendszer dinamikai viselkedésének leírására. A számításokhoz használt modell a 3. táblázatban látható. Az oszcilláció lényeges eleme, hogy a jodát párhuzamosan oxidálja a szulfit- és a tioszulfátionokat. A jodid hatása a reakció dinamikájára nem egyértelmű, de a nagyobb jodid-koncentráció gyorsabb reakciót eredményez. A modellszámítás a komplex dinamika bizonyos részleteit, így a kettős periódusokat nem tudja leírni.*

**3. táblázat.** A  $\text{IO}_3^-$ - $\text{I}^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -rendszer feltételezett mechanizmusa.

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	(O1)
$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	(O2)
$\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	(O3)
$\text{IO}_3^- + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}^-$	(O4)
$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	(O5)
$2\text{IO}_3^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HSO}_3^- + 2\text{I}^-$	(O6)
$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	(O7)
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$	(O8)
$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$	(O9)
$\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$	(O10)
$\text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$	(O11)

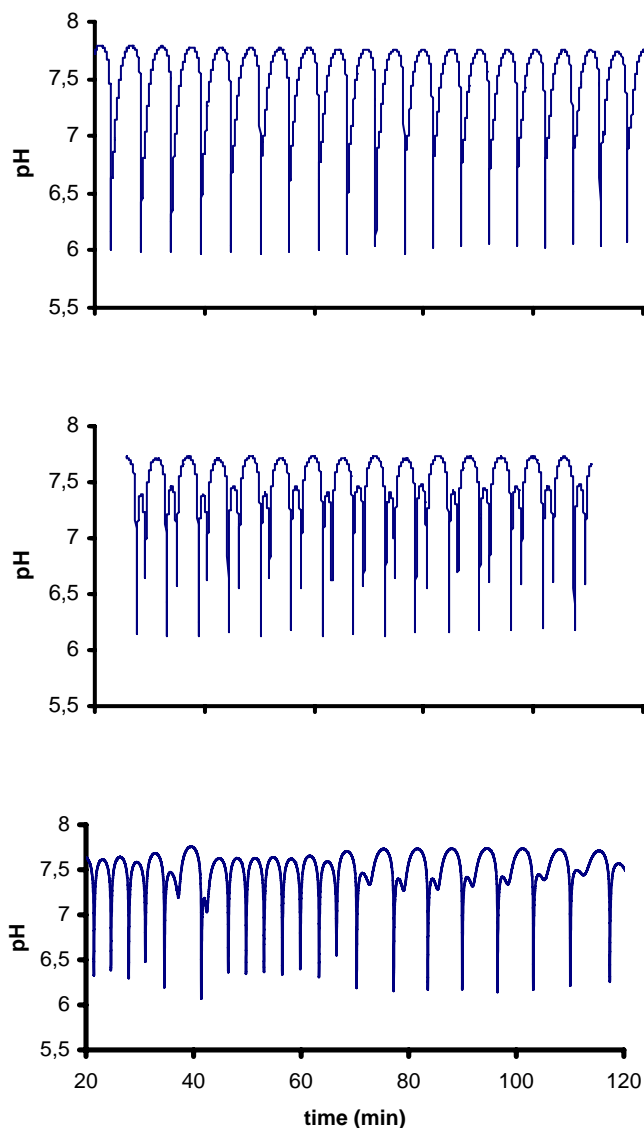
#### 4. Hőmérséklet-változás indukálta káosz a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben

**IX.** A  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$  áramló reakciórendszer dinamikai viselkedése nagyon érzékenynek bizonyult a hőmérséklet kismértékű változására is. Kísérleteim megmutatták, hogy a hőmérséklet-változás az egyszerű kis frekvenciájú pH-oszcillációtól periódus-kettőződéshez, majd káoszhoz vezet. A káoszból egy nagy frekvenciájú oszcillációs állapotba történő átmenet szintén megfigyelhető a rendszerben. A. 6. ábrán jól követhető, hogy kicsit eltérő hőmérsékleteken mennyire más és más a pH-idő görbék jellege. A hőmérsékletet  $21,0\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartva kis frekvenciájú, nagy amplitúdójú pH-oszcilláció mérhető (felső görbe). Kismértékben csökkentve a hőmérsékletet,  $20,4\text{ }^\circ\text{C}$ -on periódus-2 állapot alakult ki, amely  $20,0\text{ }^\circ\text{C}$ -on átment periódus 4 állapotba (középső görbe),  $19\text{ }^\circ\text{C}$ -on pedig a rendszer kaotikussá vált (alsó görbe).

**X.** A korábban már megadott mechanizmus alapján a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet modellezni tudtam. Számításaim alapján a rendszer dinamikai viselkedése nagyon érzékenyen reagál az R1 reakció sebességi együtthatójának változására; a  $k_1$  változtatásával egyszerű oszcillációt, periódus-2 és periódus-4 állapotot, valamint káoszt egyaránt lehetett szimulálni.

**4 táblázat.** A modellszámításoknál felhasznált mechanizmus a  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben.

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$	R1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOS}_2\text{O}_3^- \rightarrow 2\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	R2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	R3
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	R4
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	R5
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	R5'
$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	R6
$\text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	R7

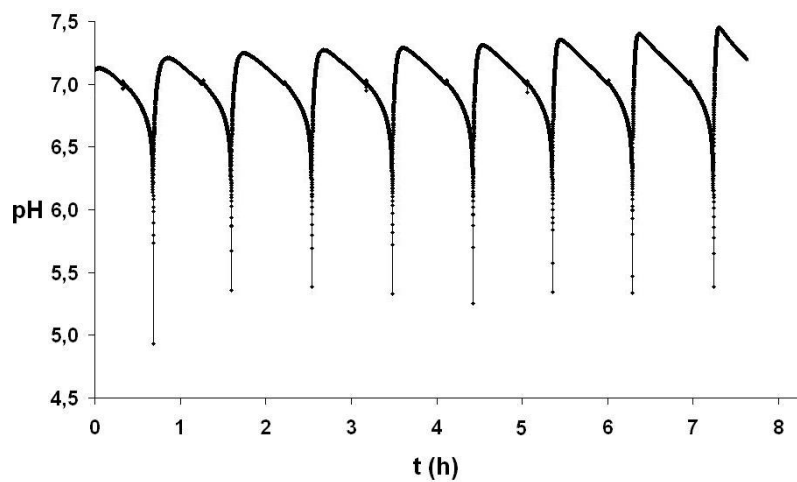


**6. ábra.** Kísérleti pH-idő görbék áramlásos reaktorban különböző hőmérsékleteken.  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0,00250 \text{ M}$ ;  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,0040 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,50 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,010 \text{ M}$ ;  $k_0 = 3,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .  $T = 21,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (felső görbe),  $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (középső görbe),  $19,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (alsó görbe). Az adatok gyűjtését 4 óra eltelté után kezdtem valamennyi esetben.

## 5. Jodát-ditionit-rendszer

**XI.** *A ditionition jodátos oxidációja során áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt figyeltem meg, amennyiben a rendszer kezdetben is tartalmazott tioszulfátot. A periodikus viselkedés csak egy nagyon szűk paraméter-tartományon belül jelentkezett. Az oszcilláció nagyon érzékeny volt a kísérleti paraméterek, úgy mint a hőmérséklet, az áramlási sebesség és a kezdeti reaktáns-koncentrációk változtatására. Az oszcilláció hőmérséklet-*

függését tanulmányozva megállapítottam, hogy a rendszerben hőmérséklet-kompenzáció is megvalósítható, de csak egy nagyon szűk paraméter-tartományon belül. A ditionit lúgos közegben is végbemenő bomlása miatt az oszcilláció még áramlásos reaktorban is csupán tranziens jelenség.



**7. ábra.** pH-Idő görbe a jodát-ditionit-tioszulfát-rendszerben, áramlásos reaktorban.  $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025$  M;  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,02$  M;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,008$  M;  $T = 25$  °C;  $k_0 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



# **pH–oscillation in the oxidation reactions of sulphur compounds**

PhD thesis

**Tibor G. Szántó**

*Supervisor:* Dr. Gyula Rábai

University of Debrecen  
Faculty of Science and Technology  
Debrecen, 2008



## Introduction

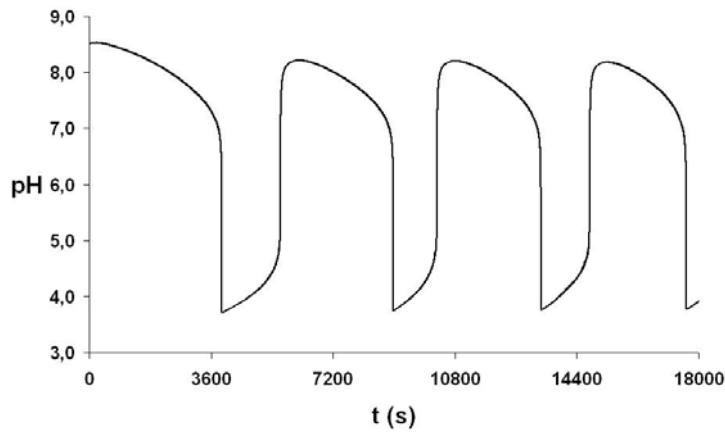
The most important aim of my PhD research work was to find novel chemical oscillators, which contains different sulphur compounds and to explain the observed phenomenon on the basis of the chemical mechanisms. I studied the dependence of the main parameters such as the induction period, the amplitude and the period length on the experimental conditions. Usually the behavior of oscillatory systems is very sensitive to change in temperature. Appropriate change in temperature can induce transitions between steady and oscillatory states in a bistable dynamical system. Period doubling from simple limit cycle oscillations through more and more complex periodic behavior to chaos might also be brought about changing temperature. Besides many biological rhythms can exhibit temperature-compensation which means this systems keep the period length constant under changing environmental conditions. On the contrary, temperature-compensation is not a general phenomenon in chemical oscillators: characteristically the period length decreases with indreasing temperature.

I have carried out experiments in five different reacting systems. Accordingly, the results are presented in five separate chapters. When I discovered a new oscillatory reaction I investigated the dynamics of the reaction in detail under different conditions and proposed a mechanism for simulating the experimental behavior.

## New scientific results

### 1. Investigation of the $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -oscillatory flow system

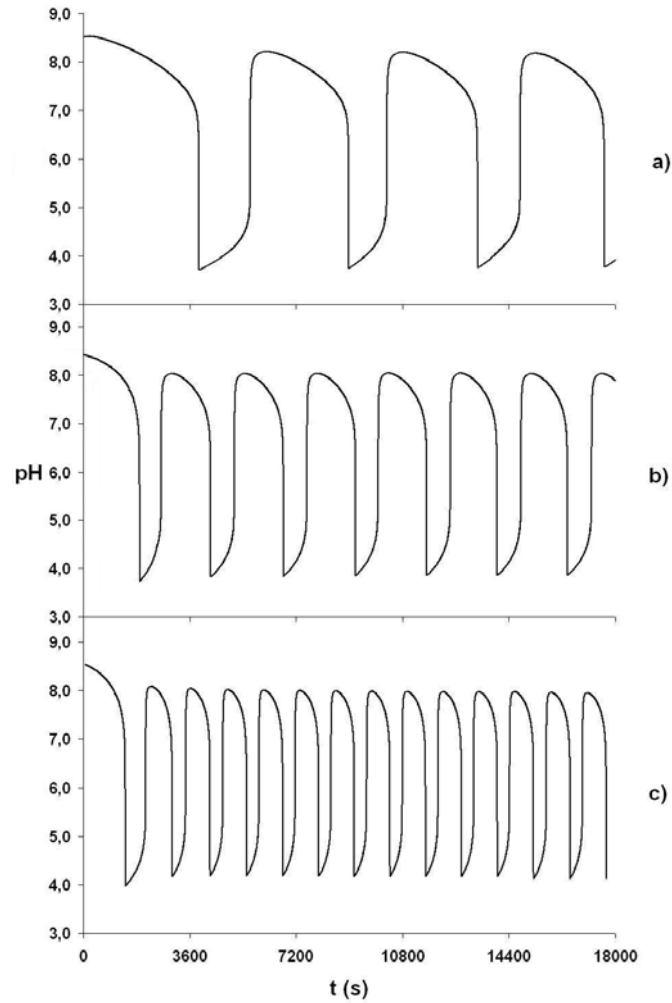
**I.** *I observed large amplitude oscillations in the pH in a rather wide range of temperature in the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -flow system. The amplitude was high, exceeding 4 pH units. The system stays in both the high and low pH states for long time, and the transitions between low and high pH states are very sharp (Figure 1.). Furthermore, durations of both high-pH and low-pH stages can easily be controlled over a wide range by choosing the input concentrations appropriately. These features of the system might be of importance in the cases of possible practical applications.*



**Figure 1.** Oscillations in the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -system at 35 °C in CSTR. Concentrations in the combined feed:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$ ,  $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 8 \text{ mM}$ ;  $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $k_0$ , reciprocal residence time).

**II.** *A significant temperature sensitivity of the dynamical behavior was noticed.* The amplitude, the period length and the shape of the oscillatory traces largely varied with changing environmental temperature. The period length of the oscillations significantly decreased with increasing temperature. Figure 2. shows this temperature sensitivity.

**III.** *I could describe the most important features of dynamic behavior of the system with a detailed mechanism.* This mechanism consisting of three redox reactions and two protonation equilibria. The  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ - system can be divided into two subsystems; namely the oxidation of sulfite by bromate and the oxidation of sulfite by permanganate. The former serving as the proton production (positive feedback) mechanism with an appropriate induction period, while the latter serving as the negative feedback channel for consuming proton. I also could simulate the effect of temperature to the dynamics of the system.



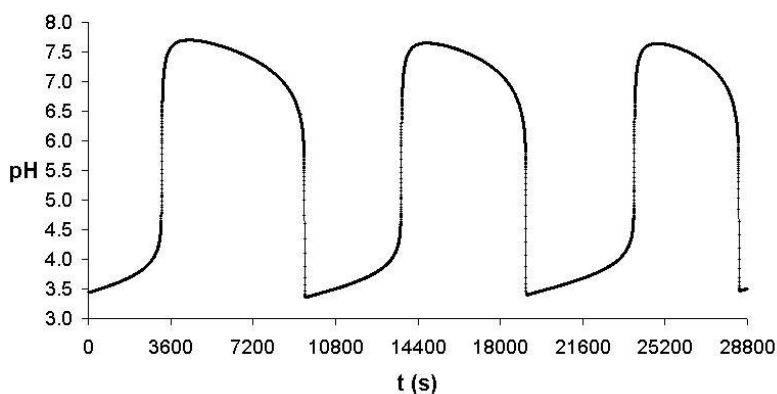
**Figure 2.** The effect of temperature in the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -CSTR system.  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75$  mM,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59$  mM,  $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1$  mM,  $[\text{H}^+]_0 = 4$  mM;  $k_0 = 5,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $T_{(a)} = 38$  °C,  $T_{(b)} = 45$  °C,  $T_{(c)} = 55$  °C.

**Table 1.** The mechanism of the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{MnO}_4^-$ - $\text{H}^+$ -system.

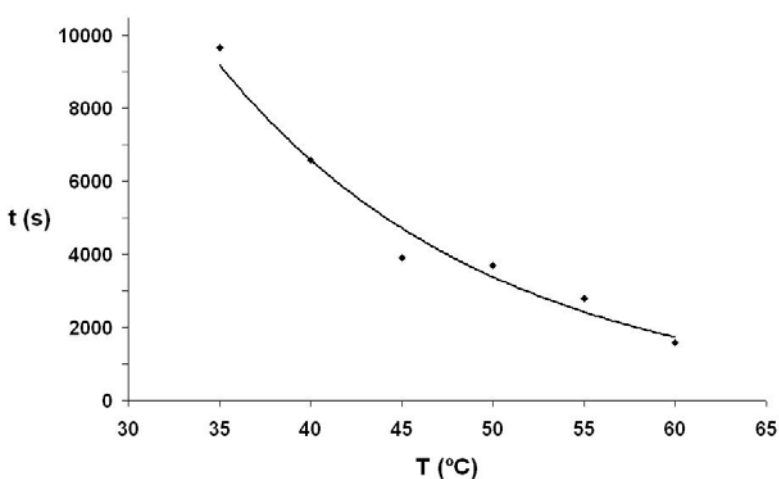
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	(M1)
$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	(M2)
$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	(M3)
$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	(M4)
$\text{BrO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	(M5)
$\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$	(M6)
$2\text{MnO}_4^- + 10\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	(M7)

## 2. The $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -system

**IV.** Large amplitude pH-oscillations have been measured during the oxidation of sulfur(IV) by the bromate ion in aqueous solution in a continuous-flow stirred tank reactor in the absence of any additional oxidizing or reducing reagent. The periodic behavior occurred within a wide range of temperature, flow rate and the concentration of the bromate but narrow range of the initial concentration of the other reactants. The parameters of the oscillation were very sensitive to the changing experimental constraints. I also investigated the effect of experimental conditions on the kinetics in closed reactor where no oscillations took place.



**Figure 3.** pH-time curve measured in a CSTR in the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -system. Fixed input concentrations are  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0.0025 \text{ M}$ .  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 4.** Measured period length as a function of temperature in the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -system. Input concentrations as in Figure 3.  $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Points indicate the measured values; the line is a fitted curve.

V. A simple reaction scheme, consisting of the protonation equilibria of  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{HSO}_3^-$ , the oxidation of  $\text{HSO}_3^-$  and  $\text{H}_2\text{SO}_3$  by  $\text{BrO}_3^-$  to  $\text{SO}_4^{2-}$ , and the oxidation of  $\text{H}_2\text{SO}_3$  to  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  has successfully been used to simulate the observed dynamical behavior. The source of the oscillation is a two-way oxidation of sulfur(IV) by the bromate ion: (1) the hydrogen ion producing self accelerating oxidation to  $\text{SO}_4^{2-}$ , and (2) a hydrogen ion consuming oxidation to  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ . In such way, both the  $\text{H}^+$  producing and consuming composite reactions required for a pH-oscillator take place parallel in this system. Simulation this scheme shows that oscillations can be calculated even if only about 1% of sulphur(IV) is oxidized to  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  along with the main product  $\text{SO}_4^{2-}$ . The results of calculations were in good agreement with experiments.

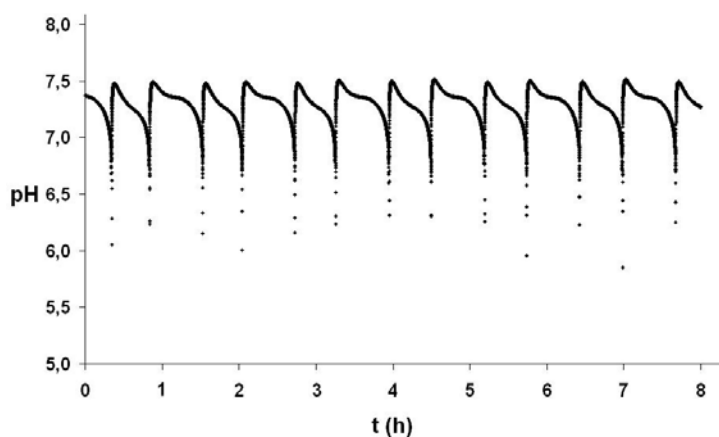
**Table 2.** The model of the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -system:

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	(N1)
$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	(N2)
$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	(N3)
$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	(N4)
$\text{BrO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	(N5)
$\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$	(N6)
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	(N7)

### 3. Temperature-compensated pH-oscillation in the iodate-sulphite-thiosulphate-iodide-reaction system

VI. Large amplitude pH-oscillations are observed when a mixture of the sulfite ions and the thiosulfate ions is oxidized by the iodate ions in a diluted aqueous solution under semibatch and CSTR conditions. In the presence of the added iodide ions oscillations exist in a wide range of temperature between 5 and 60 °C. In CSTR the experimental data showed complex pH-time curves consisting of double peak periods. The double peak periods were produced more definitely with increasing flow rate. The high-pH stage is well separated but the low-pH stage is very short so the negative feedback takes place in a split second. The transitions between the high and the low pH stages are extremely sharp in both directions. In a closed

reactor oscillation could only be observed if the reaction mixture did not contain iodide at the beginning.



**Figure 5.** Measured double peak pH-oscillation in the  $\text{IO}_3^-$ - $\text{I}^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -system.  $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$ ,  $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $k_0 = 2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**VII.** *The effect of temperature on the dynamical behavior in this chemical system is very complex. I observed increasing, decreasing and temperature independent period length of the oscillation with increasing environmental temperature in both configuration. Under a wide range of the experimental conditions the period length decreased with increasing temperature, but under certain conditions temperature compensation can be found.*

**VIII.** *I have proposed a simple mechanism consisting of five redox reactions and two protonation equilibria. The autocatalytic production of  $\text{H}^+$  is provided by the  $\text{IO}_3^-$ - $\text{HSO}_3^-$  subsystem. The oxidation of thiosulfate to tetrathionate and the Dushman reaction serving as the negative feedback channel for consuming proton. Moreover the thiosulfate can be oxidized not only to tetrathionate but partially to sulfite which is then easily oxidized further to sulfate. Reaction led to the transient accumulation of hydrogen sulfite ions, which then makes possible the repetition of the cycle. The role of the iodide has not still been explained but in the presence of more iodide the reaction become faster.*

**Table 3.** Composite reactions for the oscillatory  $\text{IO}_3^-$ - $\text{I}^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{H}^+$ -reaction.

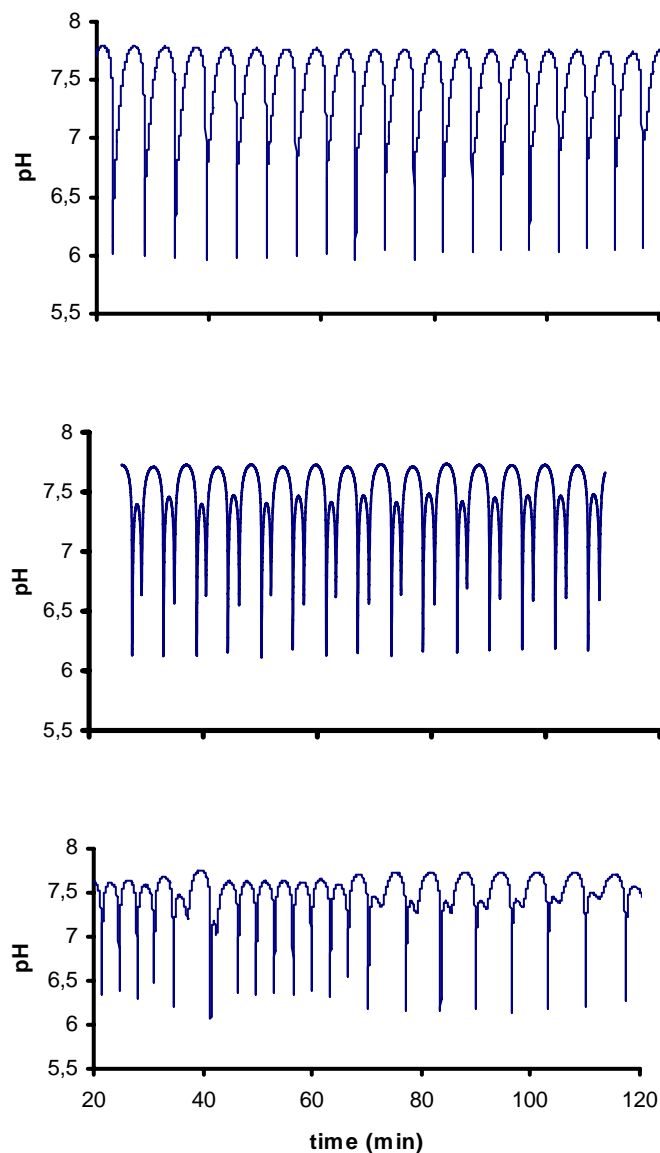
---

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	(O1)
$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	(O2)
$\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	(O3)
$\text{IO}_3^- + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}^-$	(O4)
$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	(O5)
$2\text{IO}_3^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HSO}_3^- + 2\text{I}^-$	(O6)
$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	(O7)
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$	(O8)
$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$	(O9)
$\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$	(O10)
$\text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$	(O11)

---

#### 4. Temperature-induced route to chaos in the $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HSO}_3^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ flow reaction system

**IX.** *My systematic investigations have revealed that temperature change-induced period-doubling route from simple low-frequency pH-oscillations to chemical chaos and a reverse transition from chaos to high-frequency oscillations are observable in the  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HSO}_3^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  flow reaction system. The experimental pH-time curves show (Figure 6.) that the dynamical behavior appears to be very sensitive to any small changes in temperature.*



**Figure 6.** pH-time series measured in a CSTR at different temperatures.  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.00250 \text{ M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0.0040 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3.50 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.010 \text{ M}$ ,  $k_0 = 3.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .  $T = 21.0 \text{ }^\circ\text{C}$  (top, regular P1 oscillations),  $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$  (middle, P4 oscillations with some transition to P2),  $19.0 \text{ }^\circ\text{C}$  (bottom, chaos).

**X.** *The mechanism of this reacting system have already been revealed.* The model consisted of three protonation equilibria and five redox reactions. The oxidation of  $\text{HSO}_3^-$  by  $\text{H}_2\text{O}_2$  is written in two separate reactions and is taken into account with two simple rate laws. P1, P2, P3 periodic oscillations and chaos could be simulated if the rate constants were chosen appropriately.

**Table 4.** Mechanism of the  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -system.

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$	P1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOS}_2\text{O}_3^- \rightarrow 2\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	P2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	P3
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	P4
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	P5
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	P5'
$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	P6
$\text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	P7

### 5. The $\text{IO}_3^- \text{-S}_2\text{O}_4^{2-} \text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -system

**XI.** I discovered a new pH oscillatory reaction in the  $\text{IO}_3^- \text{-S}_2\text{O}_4^{2-} \text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -system in a CSTR. Large amplitude pH-oscillations could be measured in a wide range of temperature (30 – 50 °C). However, the periodic behavior occurred within a narrow range of the initial concentration of the reactant's. Results of experiments showed that temperature-compensation existed in the system in a quite narrow range of experimental conditions.



## Publikációs lista

### Az értekezés témakörében készült közlemények/Papers related to the dissertation:

1. Tibor G. Szántó and Gyula Rábai: pH Oscillations in the  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ / $\text{HSO}_3^-$  Reaction in a CSTR, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5398-5402
2. Gyula Rábai, Tibor G. Szántó and Klára M. Kovács: Temperature-Induced Route to Chaos in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{HSO}_3^-$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  Flow Reaction System, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12007-12010
3. Tibor G. Szántó, Ágnes Szabó és Gyula Rábai: Temperature-compensated pH-oscillation in the iodate-sulphite-thiosulphate-iodide-reaction system (kézirat)

### Előadások az értekezés témakörében/Lectures presented at conferences and meetings:

1. Tibor G. Szántó és Gyula Rábai: pH-oszcilláció a bromát-szulfít reakcióban CSTR-ben, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, Balatonalmádi, 2004.
2. Tibor G. Szántó és Gyula Rábai: pH-oszcilláció a bromát-szulfít reakcióban CSTR-ben, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság X. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2004.
3. Tibor G. Szántó, Ágnes Szabó és Gyula Rábai: Hőmérséklet-kompenzált pH-oszcilláció a jodát-szulfít-tioszulfát-jodid rendszerben, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság XI. Nemzetközi Vegyészkonferencia Kolozsvár, 2005.
4. Tibor G. Szántó: pH-oszcilláció kénvegyületek oxidációiban, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Gyöngyöstarján, 2006.

