



pH-oszcilláció kéntartalmú vegyületek oxidációs reakcióiban

Doktori (Ph.D.) értekezés

Szántó G. Tibor

Témavezető: Dr. Rábai Gyula

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2008

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TEK Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/1) programja keretében készítettem 2003 – 2008 között, és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem TEK doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2008.

Szántó G. Tibor

Tanúsítom, hogy Szántó G. Tibor doktorjelölt 2003- 2006 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/1) programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2008.

Dr. Rábai Gyula

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Rábai Gyula egyetemi tanárnak az évek során nyújtott sokoldalú segítségéért, hasznos tanácsaiért és a munkámhoz szükséges feltételek megteremtéséért.

Köszönöm Dr. Joó Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, akadémikusnak, hogy doktori munkám elkészítését lehetővé tette.

Köszönetet mondok Dr. Gáspár Vilmos egyetemi tanárnak és Dr. Bazsa György egyetemi tanárnak a szakmai és technikai tanácsokért, amelyekkel mindennapi munkámat segítették.

Köszönöm a D-621-es labor minden egykori és jelenlegi tagjának, különösen Szabó Ágnesnek, Tóth Ágnesnek, Virág Tündének, Nagy Krisztinának, Antal Nikolettnek és Lengyelné Vass Éva vegyésztechnikusnak a kísérleti munkában nyújtott lelkes segítséget és a laborban uralkodó jó hangulatot.

Ezen felül szeretnék köszönetet mondani a tanszéken dolgozó kedves barátaimnak, hogy közvetlenül vagy közvetve a segítségemre voltak és támogattak a kritikus időszakokban is (Dr. Kovács Gábornak, Győrváriné Dr. Horváth Henriettának, Jeszenszky Andrásnak, Dr. Fekete Mariannának, Varga Ildikónak). Köszönettel tartozom Dr. Dózsa László egyetemi docensnek és Dr. Csongorné Dr. Porzsolt Évának az oktatási tevékenység során nyújtott hasznos tanácsaiért.

És végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak a töretlen támogatást, hogy mindvégig kitartottak mellettem és hittek bennem.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. pH-oszcillációs reakciók és felhasználási lehetőségeik	6
2.2. A hőmérséklet hatása az oszcillációra. Hőmérséklet-kompenzáció és káosz.....	12
2.3. A kén oszcillációs rendszerekben.	15
2.4. A BSH-rendszer.....	17
2.5. Mangánvegyületek alkalmazása a BSH-rendszerben	21
2.6. A IO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -rendszer.....	24
2.7. A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer.	31
2.8. A ditionit bomlásán alapuló oszcillátorok.....	34
3. Kísérleti rész	40
4. Eredmények és értékelésük	45
4.1. A dinamikai viselkedés tanulmányozása a BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+ -rendszerben.....	45
4.1.1. Kísérleti eredmények.....	45
4.1.2. A MnO_4^- - BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben lejátszódó oszcilláció kinetikai modellje.....	52
4.2. pH-oszcilláció a BSH-rendszerben	57
4.2.1. Kísérleti eredmények.....	57
4.2.2. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -reakció kinetikai modellje.....	64
4.3. A IO_3^- - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - SO_3^{2-} - I^- - H^+ -rendszer tanulmányozása.....	71
4.3.1. Kísérletek zárt és félig zárt reaktorban.....	71
4.3.2. Kísérletek CSTR-ben.....	75
4.3.4. A IO_3^- - I^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -rendszer feltételezett mechanizmusa.....	83
4.4. Hőmérséklet-változás indukálta káosz a H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben.....	88
4.5. A jodát–ditionit–tioszulfát-rendszer.....	96
5. Összefoglalás	101
6. Summary	106
7. Irodalomjegyzék	112

1. Bevezetés

A természetben nagyon sok nemlineáris rendszerrel, jelenséggel találkozhatunk: az időjárás változékonyságában, egyes életfolyamatok területén, a kémiai és fizikai változások során, de az emberi társadalom történelmi fejlődésében egyaránt tettenérhetők ennek a mozgásformának az elemei, változatai. A nemlineáris dinamikai jelenségek széles körén belül az oszcillációs kémiai reakciók tanulmányozását választottam doktori munkám alapjául. A kémiában akkor beszélünk oszcillációról, ha a résztvevő részecskék, közttermékek közül legalább egynek a koncentrációja időben és esetenként térben sok, legalább két szélsőértéket mutat. A kémiai oszcillációt eleinte rendkívül ritkának, különlegesnek gondolták, egzotikus kinetikai jelenségnek tekintették. Mára azonban mind több kémiai folyamatról, reakciórendszerrel mutatják ki, hogy alkalmasan megválasztott kísérleti körülmények között periodikus koncentrációváltozások kísérik időbeni lefutásukat sőt, ma már lehetséges periodikus kinetikát mutató reakciórendszerek tervszerű összeállítása is megfelelően kiválasztott komponens folyamatok egymáshoz kapcsolásával. Az egyszerű periodikus időbeni koncentráció-oszcillációtól a káoszig, a diffúzió közreműködésével kialakuló stacionárius térbeli struktúráktól a spirálhullámokig nagyon sokféle viselkedési formát mutattak ki kísérletileg és modelleztek számítógépes szimulációkkal, így az oszcillációs kémiai reakciók ma már a nemlineáris reakciódinamika jelentős ágát alkotják. Az utóbbi években az oszcillációs reakciók már nemcsak „egzotikus” sajátságuk, hanem a gyakorlatban történő alkalmazásuk miatt is kerültek az érdeklődés középpontjába.

Az elmúlt évtizedek során sok próbálkozás történt az oszcilláció alapvető okainak megértésére. Megállapították, hogy oszcilláció a kémiai egyensúly közelében nem jöhet létre. Az oszcilláció kialakulásában fontos

feltétel továbbá, hogy a rendszernek legyen legalább két stacionárius állapota (bistabilitás). Az oszcilláció szükséges kinetikai feltételei közé tartoznak a különböző visszacsatolások is. A pozitív visszacsatolás leggyakoribb esete az autokatalízis. Az autokatalitikus folyamatok egyik terméke gyorsító, azaz katalitikus hatást fejt ki a reakcióra, így saját képződésére is. A pozitív visszacsatolás másik módja a sajátinhibíció, amely akkor jelentkezik, ha egy reagens túlzottan nagy koncentrációja a megszokottól éppen ellentétesen nem növeli, hanem csökkenti önmaga fogyásának sebességét. A biokémiai reakciókban gyakori ez a jelenség, amelyet szubsztrátinhibíciónak is neveznek. A sajátinhibíció és az autokatalízis formálisan hasonló hatású a reakciósebesség alakulására, bár mechanizmusuk nagyon eltérő. Az oszcilláció létrejöttében nélkülözhetetlen a negatív visszacsatolás is, ami megfelelő ütemezéssel (fáziseltolással) leállítja az öngyorsuló komponens folyamatot. Ennek egyik megvalósulási módja az autoinhibíció, amely során a reakció valamely terméke lassítja saját képződését. A negatív visszacsatolás megvalósulhat az autokatalizátorral történő reakció során is.

Az oszcillációs kémiai reakciók egyik újabban kiteljesedett nagy családját a pH-oszcillátorok alkotják, amelyekre az jellemző, hogy a hidrogénion alternálva képződik és fogy a komponens folyamatokban, miközben növeli vagy éppen csökkenti a komponens folyamatok sebességét. Az első pH-oszcillációt mutató reakciórendszer felfedezése óta számos olyan pH-oszcillátort fedeztek fel, amelyben valamilyen kénvegyület, esetleg kénvegyületek szerepeltek reaktánsként. Dolgozatom témája is olyan pH-oszcillátorok bemutatása, melyekben a kénvegyületek fontos szerepet töltenek be a visszacsatolási folyamatokban. Kísérleti munkám fő célja az volt, hogy újabb, a különböző kénvegyületek oxidációs reakcióján alapuló pH-oszcillációs reakciórendszereket találjak, majd megvizsgáljam az egyes kényszerparaméterek, így a hőmérséklet, az áramlási sebesség, valamint a

reaktánskoncentrációk változtatásának a rendszer dinamikájára gyakorolt hatását. Továbbá célul tűztem ki, hogy a vizsgált reakciórendszerekben észlelt dinamikai viselkedést modellszámításokkal is alátámasszam.

A kísérleti körülmények közül talán a hőmérsékletnek van a legfontosabb szerepe az oszcillációs reakciók megvalósulásában és lefutásában. A hőmérséklet az oszcilláció olyan paramétereire van hatással például, mint a periódusidő és az amplitúdó. Léteznek azonban olyan periodikus folyamatok is, melyek periódushossza a szokásosnál lényegesen kisebb mértékben, esetleg egyáltalán nem függ a hőmérséklettől. Ezt a jelenséget hőmérséklet-kompenzációnak nevezzük. Ennek megfelelően távolabbi célkitűzésem olyan kísérleti körülmények megteremtése volt, amelyek alkalmazásakor a rendszerben hőmérséklet-független periódusok alakulnak ki.

Az elmúlt évtizedben került az érdeklődés középpontjába több, a bromát–szulfít között lejátszódó reakción alapuló, pH-oszcillációt mutató rendszer. Ennek megfelelően első próbálkozásként olyan reakciórendszereket vizsgáltam, melyekben a pozitív visszacsatolás a bromát-szulfít alrendszeren keresztül valósul meg. Választásom először a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{MnO}_4^- - \text{H}^+$ -rendszerre esett. A szulfít permanganátos oxidációja ditionátot ad, amely folyamat a hidrogénionok elvonásával jár együtt, azaz a rendszerben adottak az oszcilláció kialakulásának feltételei. Megfelelő kísérleti körülmények között nagy amplitúdójú, relaxációs oszcilláció alakult ki áramlásos reaktorban. A jelenséget mechanizmussal is lehetett értelmezni. További kísérleteim során nagy amplitúdójú pH-oszcillációt fedeztem fel a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszerben is, mivel a bromát is képes kis hányadban ditionáttá oxidálni a szulfítot. A kísérletek mellett egy jól alkalmazható modellt is fel tudtam írni, amely alapján szimulálni lehetett a kísérleti görbéket. Az említett két reakciórendszerben a periódushossz hőmérséklet-

függésének részletes tanulmányozását követően sem találtam olyan kísérleti körülményeket, amelyek mellett hőmérséklet-kompenzáció jelentkezett volna.

Azt már korábban kimutatták, hogy ha a hidrogén-szulfid-iont és a tioszulfátiont egyidejűleg jodáttal oxidálják, akkor megfelelő kezdeti koncentrációkat választva pH-oszcilláció mérhető zárt, félig zárt (semibatch) és áramlásos reaktorban (CSTR) egyaránt. A jodidion szerepe vitatott a rendszer kinetikájában, mert a Dushman-reakció az oszcilláció által átfogott pH-tartományban nem elég gyors ahhoz, hogy számottevően hozzá tudna járulni a folyamathoz. Mégis a nagyobb koncentrációban hozzáadott jodidionnak gyaníthatóan szerep jut a rendszer dinamikai viselkedésében, ezért tűztem ki célul $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{I}^- - \text{H}^+$ -rendszer tanulmányozását. Arra a kérdésre kerestem választ, hogy a jodidion nagyobb koncentrációban hogyan befolyásolja az oszcilláció tartományát, az amplitúdó, a periódusidő nagyságát és a rendszer egyéb dinamikai viselkedését. A semibatch illetve az áramlásos reaktorban végzett kísérletekben egyaránt sikerült olyan körülményeket találnom, amelyek alkalmazása esetén a hőmérséklet növekedése nem okozott jelentős mértékű változást a periódusidőben. Ezen túlmenően a megfigyelt oszcilláció legjellegzetesebb vonása áramlásos reaktorban a kettős periódus megjelenése volt: egy hosszabb periódust mindig egy rövidebb periódus követett.

Részletesen tanulmányoztam a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -áramlásos-rendszer dinamikájának hőmérséklet-függését is. Az irodalomból ismert kísérleti eredmények alapján ebben a rendszerben káosz alakulhat ki az áramlási sebesség, illetve a reaktáns-koncentráció lépésenkénti változtatásával. Indokoltnak tűnt megvizsgálni, vajon a hőmérséklet kismértékű változtatása előidézhethet-e kaotikus dinamikát a rendszerben. Kísérleteim alapján a válasz igen, azaz megvalósítható az egyszerű

oszcillációból a káoszba történő átmenet. A hőmérséklet hatását egy hét összetett reakcióból felépülő mechanizmus alapján szimulálni is tudtam

Végül a ditionit jodáttal történő reakcióját vizsgáltam áramlásos reaktorban. Azt feltételeztem, hogy a ditionit bomlásával képződő termékek és a jodát reakciója hasonló dinamikai viselkedést mutat a már ismert $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben fellépő dinamikai viselkedéshez, hiszen a bomlás folyamatosan adja a szulfítot és a tioszulfátot, amelyek a jodáttal ciklusokban elreagálhatnak. Azonban az általam vizsgált kísérleti körülmények között a ditionit–jodát-rendszerben oszcilláció nem lépett fel. Ellenben ha a rendszer kezdetben megfelelő mennyiségű tioszulfátot is tartalmazott, akkor nagy amplitúdójú pH-oszcilláció is kialakult.

Az általam vizsgált rendszerekben megfigyelt pH-oszcillációk amplitúdója elég nagy. A nagy amplitúdó azért különösen izgalmas, mert kedvező lehetőséget nyújt pH-érzékeny hidrogélek mechanikai mozgásának periódikus szabályozására. Ezek a hidrogélek ugyanis savas pH-tartományban összehúzódnak, míg lúgos pH-értékek esetén eredeti térfogatuk többszörösére is megduzzadhatnak. Az ilyen típusú gélek egyre inkább az érdeklődés középpontjába kerülnek, mint intelligens anyagok, amelyek jeleket érzékelő, továbbító és feldolgozó funkciókat látnak el. A periodikus reakció indukálta összehúzódnás és kitérődés egy érdekes példa a kémiai reakció energiájának mechanikus energiává történő alakítására, ezért érdekesnek és fontosnak tűnt a nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutató reakciórendszerek részletes kísérleti feltárása.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. pH-oszcillációs reakciók és felhasználási lehetőségeik.

Az oszcillációs kémiai reakciók egyik legnagyobb családját a pH-oszcillátorok^{1,2} alkotják, melyekben a hidrogénion-koncentráció változik időben periodikusan vagy aperiodikusan. A hidrogénion termelő részreakció autokatalitikus. Emellett jelen van legalább egy hidrogénion fogyasztó részreakció is, amely meggátolja, hogy a hidrogénionok egy adott határon túl felhalmozódjanak a rendszerben. Így a hidrogénion koncentrációja folyamatosan változik, amelyet a pH mérésével tudunk nyomon követni. Ezen kulcsfolyamatok mellett szükség van ún. tápreakciókra is, amelyek a nagy koncentrációban jelen levő reaktánsokból folyamatosan pótolják a ciklusok kialakításában döntő szerepet játszó, és újra meg újra elfogyó köztitermék(ek)et. A tápreakciók helyettesíthetők folyamatos anyagbevezetéssel is, ami a legegyszerűbben a folyamatos áramlási kevert tankreaktorral (CSTR) valósítható meg.

A pH-oszcillátorok egy oxidálószerből és egy vagy két redukálószerből állnak, ennek megfelelően két- illetve háromkomponensű rendszert képeznek. Az ismert pH-oszcillátorokban az oxidálószer leggyakrabban jodát, bromát, hidrogén-peroxid vagy permanganát, de elvileg más oxidáló anion és molekula is szóba jöhet. Redukálószerként különféle kén- és nitrogénvegyületeket, valamint ferrocianidot alkalmaztak ezidáig. A kétkomponensű rendszerek szubsztrátuma két fokozatban oxidálható: a részleges oxidáció hidrogéniont fogyasztva (vagy termelve) viszonylag stabilis köztiterméket eredményez, amely egy későbbi fázisban alakul át végtermékké, miközben hidrogénion termelődik (vagy fogy). A részfolyamatok elkülönülését H^+ -autokatalízis és/vagy H^+ -inhibíció idézi elő, míg az elreagált szubsztrátum pótlását az áramlásos reaktor alkalmazása

biztosítja. A háromkomponensű rendszerekben az oxidáció az egyik szubsztrátummal H^+ -termeléssel jár, a másik esetben pedig H^+ -t fogyaszt, de a két reakció sebességében és a sebesség pH-függésében jelentős különbség van.

A pH-oszcillációs reakciókat a hidrogénion szerepe alapján két csoportra oszthatjuk. Az egyik típusnál a pH periodikus változása csak következménye az oszcillációnak, ugyanis a szükséges visszacsatolások más részecskék közvetítésével jönnek létre. A pH-változás amplitúdója kicsi, mert a hidrogénion kezdeti koncentrációja nagyobb, mint a visszacsatolásban kulcsszerepet játszó részecskék koncentrációja. Az ilyen oszcillátorok esetén a periodicitás nem szűnik meg puffer hatására sem. A másik típusba azok a pH-szabályozott rendszerek tartoznak, amelyekben a hidrogénion kinetikai szerepe kulcsfontosságú, a visszacsatolás ugyanis a hidrogénion közreműködésével játszódik le. Jellemzőjük, hogy a hidrogénion váltakozva képződik és fogy a komponens folyamatokban, miközben növeli vagy éppen csökkenti a komponens reakciók sebességét. Az oszcilláció amplitúdója nagy, akár 3-4 pH egység is lehet. Pufferek hozzáadására az oszcilláció megszűnik. Mindkét típusú pH-oszcilláció zárt- és nyitott rendszerben egyaránt megfigyelhető.

A pH-szabályozott oszcillációs reakciók egyszerű modellje az alábbi folyamatokkal írható le:



A modellben A^- egy aniont, H^+ a protont, AH a protonált aniont, $\{B\}$ és $\{C\}$ az előző háromhoz képest nagy feleslegben, azaz gyakorlatilag állandó koncentrációban jelen lévő reaktánst jelöl, amelyeket a modell nem kezel változóként. A (2.1.1.) reakció egy gyors protonálódási egyensúly, amely bizonyítja, hogy a pH-oszcilláció magyarázatában a hidrogénion-termelő és fogyasztó reakciók mellett a protonálódási egyensúlyok is fontos szerepet játszanak. A (2.1.2) reakció a hidrogénionra nézve autokatalitikus reakció, míg a (2.1.3) reakcióban valósul meg a negatív visszacsatolás. A modellből hiányoznak a már említett tápreakciók, amelyek folyamatosan termelik az A^- -t és H^+ -t, ezért egyenletes anyagbevezetésre van szükség az oszcilláció kialakulásához és fenntartásához. A modell alapján felírható egy differenciálegyenlet-rendszer, amelynek megoldása megadja az A^- , H^+ és HA koncentrációinak időbeli alakulását. Ez a differenciálegyenlet-rendszer kiegészíthető az áramlási tagokkal, amelyek figyelembe veszik az A^- és H^+ folyamatos és egyenletes betáplálását a reakcióközegbe, valamint mindhárom változó koncentrációjú részecske folyamatos elvezetését a reaktorból.

A pH-oszcillációkkal kapcsolatban az utóbbi években felmerült néhány érdekes alkalmazási lehetőség. Az irodalomban eddig közölt kutatási eredmények még nagyon kezdeti lehetőségekre utalnak, inkább csak ötletnek tekinthetők, amelyek további vizsgálatokra érdemesek. Mindenesetre talán ez az a terület az oszcillációs reakciók körében, ahol a legtöbb esély sejthető a tényleges alkalmazásra.

A nagy amplitúdójú pH-oszcillátorok kedvező lehetőséget nyújtanak pH-érzékeny hidrogélek mechanikai mozgásának periodikus szabályozására.^{3,4} Ezek a hidrogélek alacsony pH-n összehúzódnak, míg lúgos tartományban eredeti térfogatuk többszörösére is megduzzadhatnak. A pH-érzékeny gélek, mint intelligens anyagok, jeleket érzékelő, továbbító és feldolgozó funkciókat láthatnak el. A periodikus reakció indukálta

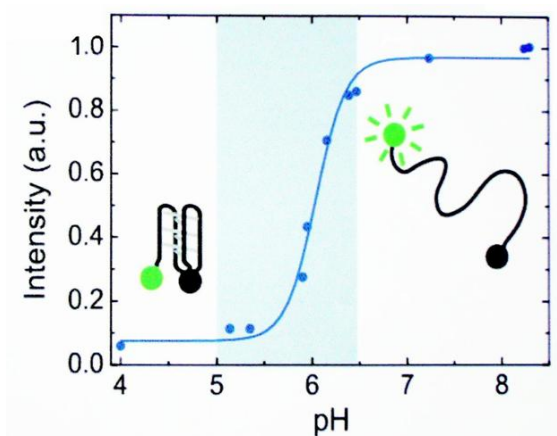
összehúzódás és kitágulás egy érdekes példája a kémiai reakció energiájának kis hányadban közvetlen mechanikai energiává történő átalakítására. A pH-oszcillátorok ilyen célú felhasználásához a nagy amplitúdó mellett még az is szükséges, hogy a rendszer elegendő ideig tartózkodjon a pH-szélsőértékeken, hogy a gélnek legyen ideje a térfogatváltozásra.

Egy másik lehetőség a pH-oszcillációval szabályozott diffúzió lipofil membránon keresztül.^{5,6} Az alapgondolat gyógyszerkutatók részéről merült fel, akik régóta kutatnak olyan terápiás technikák után, amelyekkel előre ütemezett módon, időben periodikusan lehetne bejuttatni bizonyos gyógyszereket az emberi szervezetbe a bőrön keresztül. Az elképzelés szerint egy alkalmasan megválasztott pH-oszcillátorral szabályozni lehetne különféle gyógyszermolekulák periodikus felszívódását. A bőr lipofil membrán, amelyen a töltéssel rendelkező molekulák lassabban, a töltés nélküliek sokkal gyorsabban jutnak keresztül. A kérdéses gyógyszermolekula töltéses, vagy töltés nélküli állapota függ(het) az oldat pH-jától, hiszen több olyan gyógyszermolekula ismert, amely protonálódási egyensúlyban vesz részt, ami töltésének megváltozását vonja maga után. A töltés változása a membránon való áthaladás sebességét is megváltoztatja. Ha a megfelelő gyógyszert elhelyezzük oszcilláló pH-jú reakcióelegyben, akkor a protonált illetve a deprotonált alak aránya az oszcilláció ütemének megfelelően változik, ami a membránon való átjutást döntően befolyásolja. Például a benzoésav magas pH-n deprotonált formában van jelen, és nem tud áthatolni a lipofil membránon. A pH csökkenésével protonálódik, és így már képes átjutni a membránon. A pH újbóli emelkedésekor megint a deprotonált forma a domináns, így az áthatolóképeség ismét csökken és így tovább.

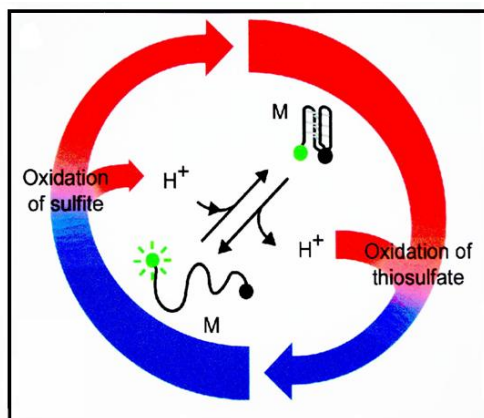
Egy újabb alkalmazási területként említhető még a DNS molekula konformációjának pH-oszcillátorral történő változtatása.⁷ A citozinban gazdag és proton-érzékeny DNS-molekulának kétféle konformációja

lehetséges: a nyitott és a zárt. Ahhoz, hogy a két forma közötti periodikus átmenetet kiváltsuk, megfelelő anyagot kell kívülről a molekulához juttatnunk. Ezt a viselkedést eddig csak igen kevés esetben tudták elérni dezoxiribózok vagy enzimek segítségével. A konformációk közötti periodikus váltás előidézhető a DNS pH-oszcillációs reakciórendszerbe juttatásával. Fontos kritérium, hogy a pH-oszcillátor által átfogott pH-tartomány biokompatibilis legyen, vagyis meg kell akadályozni a DNS gyors bomlását. Fontos szempont az is, hogy a pH-változás ne legyen túl gyors, amelyet a molekula szerkezeti átalakulása esetleg már nem tudna követni. Erre a célra pH-oszcillátornak a tanszékünkön is vizsgált $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszert használták. A DNS molekula mintegy „nanomotorként” üzemel ebben az összeállításban, amihez az „üzemanyagot” a hidrogénion koncentrációjának periodikus változása szolgáltatja. Alacsonyabb pH-n (pH = 5–6) a DNS molekula spirálszerűen fel van tekeredve, míg magasabb pH-án (pH = 6–7) a lánc kitekeredik. A jelenséget fluoreszcencia detektorral követték nyomon. A spirális forma és a nyílt szerkezet közötti átalakulás erős fluoreszcencia-növekedéssel jár, így a DNS-molekula bizonyos részeinek megjelölésével, majd lézerrel való besugárzással, a fluoreszcencia-intenzitásjel alapján meghatározható, hogy a DNS-lánc melyik konformációja van éppen jelen túlnyomó mértékben. A (2.1.1.) ábra szemlélteti a fluoreszcencia intenzitásának időbeli változását. Nagy fluoreszcencia-intenzitás a nyitott konformációnál jelentkezett. Az észlelt jelenség kémiai magyarázata a következő: alacsony hidrogénion-koncentrációnál a jodát a hidrogén-szulfidot szulfáttá oxidálja, amely reakció jodidot és protonokat termel, a pH tehát csökken. Nagy hidrogénion-koncentrációnál azonban egyrészt lejátszódik a jodid jóddá való oxidációja, másrészt a tioszulfát tetratioáttá alakul. Mindkét folyamat fogyasztja a protonokat, így a pH értéke nő. A DNS-szálak konformációs átmenetei tehát

a kémiai oszcillátor által periodikusan szabályozottá válnak. A folyamat vázlatát a (2.1.2.) ábrán látható. A pH-oszcillátorok alkalmazása tehát egy sajátosan új lehetőséget ad arra, hogy önálló mozgást érjünk el a molekuláris méretű „eszközökben”.



2.1.1. ábra. A fluoreszcencia-intenzitás változása az időben.



2.1.2. ábra. A DNS-molekula konformáció-változásának vezérlése a jodát–szulfit–tioszulfát-pH-oszcillátorral.

2.2. A hőmérséklet hatása az oszcillációra. Hőmérséklet-kompenzáció és káosz.

A hőmérsékletnek igen fontos szerepe van a kémiai reakciók kinetikájában, ami elsősorban annak a következménye, hogy az elemi reakciók sebessége minden esetben nő a hőmérséklet növekedésével. A biológiai és kémiai oszcillátorok egyaránt elemi lépésekből épülnek fel, azaz várható, hogy a környezet hőmérsékletének emelkedésével az oszcilláció gyorsul, a jellemző periódusidő csökken, illetve az amplitúdó kisebb lesz. Ez az esetek túlnyomó többségében így is van. Azonban ismertek olyan reakciórendszerek is, amelyek periódusideje gyakorlatilag független a környezet hőmérséklet-változásaitól. Ez nagyon fontos képessége a biológiai oszcillátoroknak, amivel ki tudják védeni a környezeti hőmérséklet perturbáló hatását, vagyis ettől a környezeti tényezőtől függetlenül meg tudják tartani autonóm frekvenciájukat. A periodikus dinamikai viselkedésű rendszerek azon képességét, hogy frekvenciájukat közel állandó értéken tudják tartani különböző hőmérsékleteken, hőmérséklet-kompenzációnak nevezzük. A hőmérséklet-kompenzáció igen ritka jelenség a kémiai oszcillátorok körében, bár az utóbbi időben több oszcillátor esetén sikerült olyan kísérleti körülményeket teremteni, amelyek mellett megfigyelhető volt a jelenség.

A biológiai ritmusok hőmérséklet-érzékenységének jellemzésére vezették be a Q_{10} empirikus faktort, amely két, egymástól $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal eltérő hőmérsékleten mérhető frekvencia hányadosaként adható meg:

$$Q_{10} = \frac{f(T+10^{\circ}\text{C})}{f(T)} \quad (2.2.1.)$$

Mivel nem mindig van lehetőség arra, hogy egymástól 10 °C-kal eltérő két hőmérsékleten mérjük a frekvenciát, a faktor számítására egy másik, általánosabb formulát is lehet használni, amely tetszőleges T értékek esetére adja meg a számítás módját:

$$Q_{10} = \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (2.2.2.)$$

A Q_{10} -faktor szokásos számértéke 2-3 között van, ami emlékeztet arra a tapasztalati összefüggésre, hogy a kémiai reakciók sebessége 10 °C hőmérséklet-növekedés hatására átlagosan 2-3-szorosára nő (van't Hoff-szabály). Az 1,0-hez közeli hányados pedig azt mutatja, hogy a vizsgált rendszer sikerrel tudja megtartani a frekvenciáját a hőmérséklet-változás ellenére is.

Azt a kérdést, hogy milyen mechanizmus útján jöhet létre a hőmérséklettől független periódusú ritmus, már többször próbálták megválaszolni.⁸⁻¹¹ A legtöbb közlemény főként biológiai rendszerekkel foglalkozik. A legnagyobb nehézséget az jelenti, hogy a periodikus viselkedésű rendszereket alkotó elemi lépések, illetve a több lépéses komponens folyamatok is gyorsulnak a hőmérséklet növekedésével. Nincs olyan komponens reakció, amely lassulna. A részfolyamatok gyorsulása pedig várhatóan gyorsabbá teszi a teljes rendszerre vonatkozó bruttó változásokat, ezen belül csökkenti a periódusidőt. Állandó periódusidő csak úgy érhető el, ha van egy, vagy több olyan reakciólépés, amelyik gyorsulása csökkenti a periódusidőt, míg ezzel párhuzamosan a rendszer tartalmaz olyan részfolyamatot is, amelyik gyorsulása a periódusidő növekedését eredményezi. A két ellentétes hatás optimális esetben kiegyensúlyozza egymást.

Később a pH-oszcillátorok általános modelljét felhasználva bemutatták a hőmérséklet-kompenzáció megvalósulásának két lehetséges esetét.¹² Az egyik lehetőség szerint a negatív visszacsatolást előidéző komponens reakció, melynek a gyorsulása periódusidőt növelő hatású, nagyobb aktiválási energiájú, mint a többi részfolyamat. A másik eset azt veszi figyelembe, hogy a protonálódási egyensúly a protonált forma képződésének irányába tolódik el a hőmérséklet növelésével, így csökken az autokatalizátor szerepet betöltő hidrogénion koncentrációja, és ezzel együtt a periódusidőt csökkentő pozitív visszacsatolás sebessége.

A hőmérséklet érdekes szerepet játszhat a stacionárius, egyszerű oszcillációs, komplex oszcillációs és kaotikus állapotok közötti átmenetek kiváltásában. Káoszról akkor beszélünk, amikor egy reakciórendszerben az összetétel változását a sebességi egyenletek alapján nem lehet egyértelműen megjósolni. A megoldások olyan periodikus viselkedéshez vezetnek, amelyekben a frekvencia vagy az amplitúdó megjósolhatatlanul változik. Azt a káoszt, amely egy adott differenciálegyenlet-rendszer jól meghatározott szerkezetéből adódik, determinisztikus káosznak is nevezzük, mert az eredmény ugyan kiszámítható, de a kezdeti feltételek végtelen kicsiny különbözőségére a megoldás rendkívül érzékeny.

A káosz kutatása még viszonylag fiatal tudománynak számít, de jelentősége egyre nő, például a meteorológiai folyamatok, továbbá egyes életfolyamatok, mint például az infarktus (a szívverés ütemének kaotikussá válása) vizsgálata kapcsán. A kémiai káosz első megfigyelése Olsen és Degn nevéhez fűződik, akik a tormából nyert peroxidáz enzim vizsgálata során észleltek kaotikus dinamikai viselkedést.¹³ Ettől eltekintve a káosz-kutatás kezdetben elsősorban a bromát-oszcillátorokra korlátozódott.¹⁴⁻¹⁷ Később több, homogén fázisú reakciórendszer áramlásos reaktorban történő vizsgálata során számoltak be káoszlól,¹⁸⁻²¹ de kaotikus viselkedést már

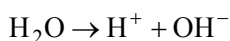
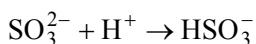
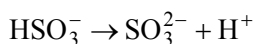
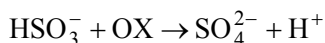
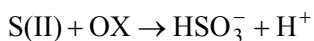
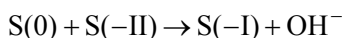
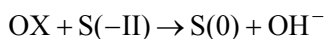
gázfázisú reakciókban is megfigyeltek, például a szén-monoxid oxidációja kapcsán.^{22,23} Ha egy rendszerben káosz figyelhető meg, akkor mindig felmerül a kérdés, vajon determinisztikus káoszról van-e szó, vagy csupán a kísérleti rendszer véletlenszerű zavarai okozzák az észlelt jelenséget. Mára azonban kísérletek, modellszámítások és elméleti megfontolások igazolták, hogy a káosz néhány kémiai rendszer determinisztikus sajátossága. Ma már több lehetőség is ismert arra, hogy egy kémiai reakció viselkedését kaotikussá tegyék. Bizonyos kényszerparaméterek változtatása, mint például az áramlási sebesség illetve a reaktánsok koncentrációja először az oszcilláció periódusának kettőződéséhez vezet, majd a körülmények egy kisebb további módosítására a periódus újból duplázódik. A további kettőzések azzal járnak, hogy a szabályos periodikus viselkedés elmosódik és végül a fluktuációhoz lesz hasonló. A hőmérséklet kis mértékű változtatása szintén eredményezhet kaotikus állapotot. A káosz kialakulásának egy speciális módja lehet a megvilágítás fényérzékeny reakciórendszerek esetén.²⁴

2.3. A kén oszcillációs rendszerekben.

Korábban már említettem, hogy a pH-oszcillátorok redukálószerként gyakran kénvegyületeket tartalmaznak. A kén a periódusos rendszer 16. eleme. Földkéregbeli gyakorisága körülbelül 0,048 tömegszázalék, amellyel a 15. helyen áll az elemek rangsorában. A természetben három formában fordul elő: terméskén formájában, szulfidos ércekben, illetve szulfátokban. A kén emellett az élő szervezet fontos alkotója, részt vesz egyes aminosavak (metionin, cisztein) felépítésében. Az oxigénhez, nitrogénhez és a foszforhoz hasonlóan állandó körforgásban van a természetben. A kénvegyületeknek igen gazdag és változatos a kémiája, ami egyrészt onnan ered, hogy a kénvegyületekben a kén oxidációs száma -2-től +6-ig terjed, másrészt a

kénvegyületekben a kovalens, az ionos és a koordinatív kötés egyaránt előfordul.

Számos olyan oszcillációs reakció létezik, amely valamilyen kénvegyület és egy oxidálószer között játszódik le. Ez a kísérleti megfigyelés inspirálta, hogy egy általános modellt írjanak fel erre a reakciócsaládra, amely különböző oxidálószeres és a kén -2-es oxidációs állapotú vegyületei közötti oszcillációs reakciók dinamikáját szimulálja.²⁵ Ezek az oszcillációs reakciók általában pH-szabályozottak, tehát nagy amplitúdójú pH-változások idézik elő a szükséges visszacsatolásokat. Ezt tükrözi a modell is, amely a következő lépésekből épül fel:



A reakciósor mutatja, hogyan halad a kén a különböző oxidációs állapotokon keresztül -2-től egészen +6-ig. Jól látható a H^+ és a OH^- kitüntetett szerepe. Ez a modell nagyon hasonlít az elsőként megismert pH-oszcillátor, a $H_2O_2-S^{2-}$ -rendszer leírására javasolt modellhez.²⁶

2.4. A BSH-rendszer

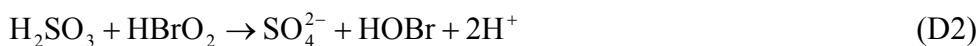
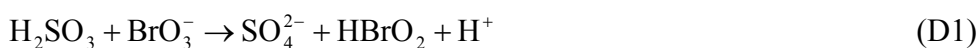
A $BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+$ -rendszert vizsgáltam elsőként, ezért először ennek az irodalmi előzményeit mutatom be. A kémiai oszcilláló rendszerek között igen fontos helyet foglalnak el a bromátoszccillátorok, melyek története 1951-re nyúlik vissza. Ekkor Belouszov a citromsav bromáttal történő reakcióját savas közegben vizsgálva azt tapasztalta, hogy a reakció sokkal gyorsabban játszódik le, ha cériumionok is jelen vannak az oldatban. Vizsgálatai során a lejátszódó reakcióban az alkalmazott Ce(IV) katalizátor színének oszcillációját, azaz a Ce(III) és Ce(IV) koncentráció periodikus változását észlelte.²⁷ Pár évvel később Zsabotyinszkij megállapította, hogy a citromsav helyett más alifás polikarbonsav is alkalmazható (pl. malonsav, almasav), míg a Ce(IV) katalizátort ferroinnal vagy Mn(II)-vel helyettesítette²⁸ A katalizált bromát-malonsav-rendszer a híres BZ-reakció. A bromátoszccillátorok általánosan a bromát-szubsztrát-katalizátor-sav összetétellel adhatók meg. A csoportban értelemszerűen a bromát a közös komponens, amelyet a szerves vagy szervetlen szubsztrát redukál. Redukálószerként sok rendszerben a szulfition szerepel.

A bromation és a szulfition között lejátszódó reakció fontos komponens folyamat számos pH-oszcillátorban.²⁹⁻³¹ A $BrO_3^- - SO_3^{2-}$ -reakció mechanizmusát először Edblom és munkatársai írták le.²⁹ Később Williamson és King munkáit³² felhasználva egy újabb alternatív modellt állítottak fel a rendszer dinamikai viselkedésének értelmezésére.^{33, 34}

A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszer (BSH-rendszer) mechanizmusának lényege, hogy a szulfition protonálódásával képződő hidrogén-szulfít-ion és kénessav (amelyet bizonyos források hidratált kén-dioxidként tüntetnek fel) reakcióit külön vizsgálják. Ezt a két reakcióutat szokás S illetve D útnak is nevezni. Az S út a hidrogén-szulfít-ion bromáttal történő oxidációját írja le, amelynek lépései a következők:

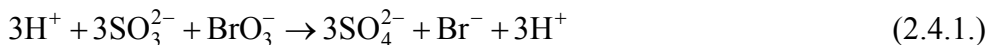


A D-út a kétszeresen protonált szulfít bromátos oxidációjának lépéseit írja le:

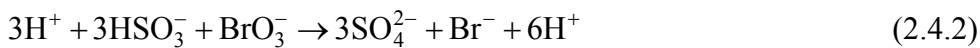


Az SE és DE reakció két gyors protonálódási egyensúly. Az SE reakció egyensúlyi együtthatója nagy, így az S1–S3 reakciókban keletkező hidrogénionok a szulfittal azonnal elreagálnak. A szulfít fokozatos fogyása idézi elő az indukciós periódust. A szulfition gyors protonálódása miatt hidrogénion ekkor gyakorlatilag nincs jelen a rendszerben. Az S-út sebességmeghatározó lépése az S1 reakció. Az S-út bruttó reakcióját a 2.4.1.

egyenlet írja le, amelyből látszik, hogy a reakció hidrogénionra nézve nem autokatalitikus.

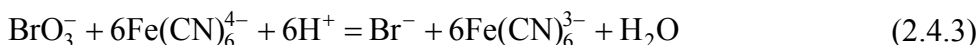


Az indukciós periódus alatt a kétszeresen protonált szulfit koncentrációja közel zérus, mivel a $[\text{H}^+] \approx 0$. Azonban a szulfit fokozatos fogyása a hidrogénionok felszabadulását eredményezi, amelynek következményeként megnő a DE egyensúlyi reakcióban képződő kétszeresen protonált szulfit koncentrációja. A H_2SO_3 -ot a bromát több lépésben oxidálja, miközben bromidionná redukálódik, a sebességmeghatározó lépés a (D1) reakció. A D út bruttó reakcióegyenlete a következőképpen írható fel:



Azaz a D-út hidrogénionra nézve autokatalitikus. Így a hidrogénion-koncentráció gyorsan növekszik, ami a pH gyors csökkenését eredményezi.

A bromát-szulfit-reakció zárt reaktorban is autokatalitikus hidrogénion-termelést mutat, mert a (2.4.2.) reakció sebességi együtthatója sokkal nagyobb, mint a (2.4.1.) reakcióé. A reakció előrehaladtával a hidrogénionok autokatalitikus termelődése miatt nő a sokkal reaktívabb H_2SO_3 koncentrációja, ami a bruttó reakció mértékének növekedését eredményezi. A BSH-rendszerben, áramlásos reaktorban bistabilitás lép fel. De ha megfelelő ütemzéssel elvonjuk az autokatalitikusan keletkező hidrogénionokat, akkor oszcillációs állapot alakulhat ki. A hidrogénionok elvonására egyik példa lehet a ferrocianid használata, amelyet már korábban is alkalmaztak több oszcillációs reakciórendszerben.^{3,29,35-38} A ferrocianid hidrogénionok fogyasztása közben redukálja bromátot:



A $\text{BrO}_3^- - \text{HSO}_3^- - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -rendszerben észlelt dinamikai viselkedés leírása elég bonyolult, hiszen a bromát bromiddá történő redukciója több lépésben történik, valamint számításba kell venni olyan folyamatokat is, mint például a ferrocianid protonálódása, vagy magasabb pH-n a víz disszociációja. További nehézséget jelent, hogy az oszcilláció erősen fényérzékeny: megvilágítás hatására az oszcilláció megszűnhet vagy a más körülmények között nem oszcilláló elegy oszcillálni kezdhet. Meg kell jegyezni, hogy a reakcióban keletkező $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ egy lassú reakcióban oxidálja a HSO_3^- -ot, amely még bonyolultabbá teszi a rendszer dinamikai viselkedését leíró mechanizmust.

A hidrogénionok elvonásának egy másik egyszerű megvalósítási lehetőségét jelentette, amikor márványt juttattak a rendszerbe.³⁹ A márvány redoxireakció lejátszódása nélkül eredményezi a hidrogénion-koncentráció csökkenését, az alábbi egyenletnek megfelelően:

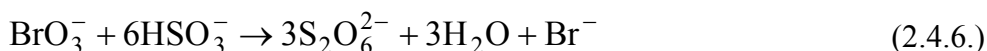


A reakció mechanizmusa egyszerű modellel írható le, igaz a dinamikai viselkedés a folyadék-szilárd határfelület megléte miatt komplikált. Bonyolítja a helyzetet, hogy a keletkező HCO_3^- protonációs-deprotonációs egyensúlyban vesz részt, amelynek eredményeképpen CO_2 távozik a rendszerből, ami szintén hatással van a rendszer dinamikájára. A rendszerben bizonyos körülmények között kaotikus viselkedés mutatkozott.

A negatív visszacsatolás olyan egyelektronos oxidálószer alkalmazásával is megvalósítható, amelyek ditionáttá oxidálják a szulfitot. Az oxidáció könnyen megvalósítható magas oxidációs állapotú mangánvegyületekkel is. Erre példaként szolgál a MnS_2O_6 alábbi úton történő előállítása is:⁴⁰



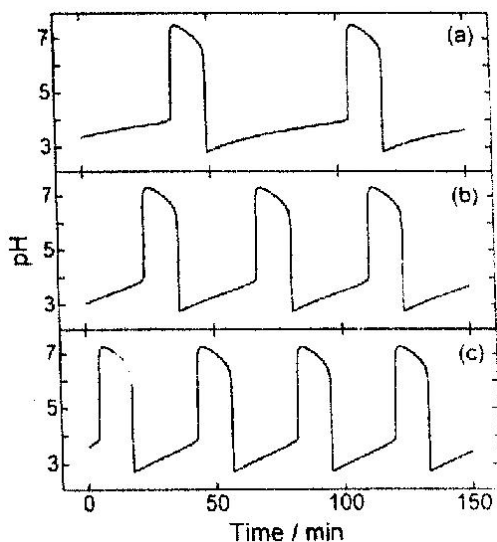
Megjegyzendő, hogy kis hányadban a bromát is képes ditionáttá oxidálni a szulfitot:⁴¹



2.5. Mangánvegyületek alkalmazása a BSH-rendszerben

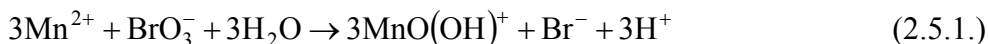
A mangán különböző vegyületei gyakori összetevői a különféle átmenetifém-oszcillátoroknak. Oldatfázisban a mangán +2 és +7 között minden oxidációs állapotban előfordul. A +2, +4 és +7-es oxidációs állapota széles pH-tartományban stabilis, míg a Mn(III) erősen savas-, a Mn(VI) pedig erősen lúgos közegben tartható csak el. A mangán-oszcillátorok működése az oldható Mn(IV) köztitermék autokatalitikus keletkezésén alapszik, amely akár a Mn(VII) redukciójával, akár a Mn(II) oxidációjával megvalósítható. A negatív visszacsatolást az oldott Mn(IV)-nek MnO_2 csapadék formájában történő szabályozott sebességű kiválása biztosítja. A szabályozás a legtöbb mangán-oszcillátorban a Mn(IV) specieszt stabilizáló XO_4^{n-} összetételű reagenssel történik. A permanganát redukciója autokatalitikus, az autokatalizátor erősen savas közegben a Mn(II), gyengén savas/bázikus közegben pedig a Mn(IV).

A különböző oxidációs állapotú mangánvegyületek alkalmasak a bromát–szulfit-reakcióban keletkező hidrogénionok elvonására is. Áramlásos reaktorban korábban már kimutattak nagy amplitúdójú pH-oszcillációt a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ -rendszer vizsgálata során.⁴² A rendszer elég hosszú ideig tartózkodik mind a magas, mind pedig az alacsony pH-jú állapotban, a két állapot között gyors az átmenet. Az oszcilláció amplitúdója több, mint 4,5 pH egység, amely az egyik legnagyobbak számít a pH-oszcillátorok családjában. A reakcióelegy a kísérletek során mindvégig színtelen maradt, azaz MnO_2 csapadék kiválásait nem észlelték. A mangán(II)-koncentráció növelésével a periódusidő csökkent, ami az alacsony pH-jú állapot időtartamának csökkenésében nyilvánult meg, ellenben a magas pH-jú szakasz gyakorlatilag függetlennek bizonyult a mangán(II) kezdeti koncentrációjától.

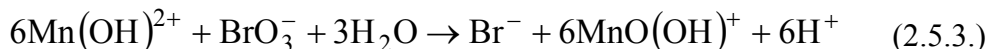
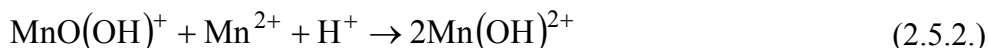


2.5.1. ábra. Az oszcillációs görbe alakjának változása különböző mangánkoncentrációk alkalmazása esetén. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 100 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 118 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 16,5 \text{ mM}$; $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 5,4 \text{ mM}$ (a); $7,2 \text{ mM}$ (b); $9,0 \text{ mM}$ (c); $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 2,94 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Ennek magyarázatára azt vették figyelembe, hogy a magas pH-jú tartományban a rendszer dinamikai viselkedését kizárólag az S út reakciói határozzák meg, ekkor a mangán(II) semmilyen reakcióban nem vesz részt. Alacsony pH-n azonban végbemegy a Mn(II) bromáttal történő oxidációja. A reakció Mn(IV)-re autokatalitikus:

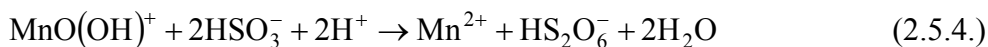


A $\text{MnO}(\text{OH})^+$ autokatalitikus termelődése az alábbi módon megy végbe:



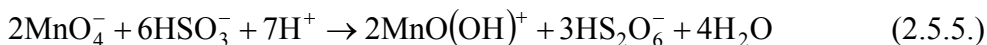
Belátható, hogy a $3 \times (2.5.2.) + (2.5.3.)$ bruttó folyamat autokatalitikus a Mn(IV)-re nézve, amennyiben ez utóbbiból több van a bruttó folyamat termékoldalán, mint a reaktánsoldalon.

Az $\text{MnO}(\text{OH})^+$ a negatív visszacsatolásban is részt vesz, ugyanis a HSO_3^- visszaredukálja Mn(II)-vé hidrogénionok fogyasztása közben:

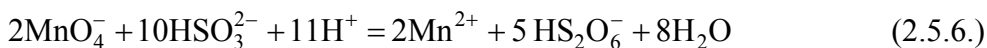


A negatív visszacsatolásban szerepet játszó Mn(IV) a Mn(VII) redukciójával is képződhet, így nem meglepő, hogy később a rendszert módosították a Mn(II) permanganáttal történő helyettesítésével. Az így összeállított a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{MnO}_4^- - \text{H}^+$ -rendszerben is nagy amplitúdójú (kb. 4 pH-egységnyi) pH-oszcillációt tapasztaltak optimális kísérleti

paraméterek megválasztása esetén. Az oszcillációs állapot létrehozásához a Mn(II)-t tartalmazó rendszerhez képest kisebb kezdeti permanganát-koncentráció is elegendő volt. Ennek oka, hogy a reakcióban tulajdonképpen a katalizátor szerepét betöltő $\text{MnO}(\text{OH})^+$ részecske a Mn(VII) redukciójával gyorsabban képződik, mint a Mn(II) oxidációjával. A permanganát szulfittal való gyors reakcióját a következő egyenlet írja le:



A képződő $\text{MnO}(\text{OH})^+$ részecske a szulfittal további reakcióban vesz részt a 2.5.4. egyenlet szerint. A bruttó reakció felírható a $2 \times (2.5.4.) + (2.5.5.)$ alakban, azaz:



A reakcióelegy az oszcilláció során mindvégig színtelen maradt, a permanganát lila színe azonnal eltűnt a reaktorba kerüléskor. Amennyiben a permanganát kiindulási koncentrációja meghaladta a 2,0 mM-t, az oszcilláció elmaradt a reaktorban kiváló MnO_2 csapadék miatt.

2.6. A $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszer.

A kloritos és a bromátos rendszerekkel ellentétben meglehetősen kevés számú jódátoszillátor ismert. Igaz, már a homogén oldatfázisú kémiai oszcillátorok elsőként megismert képviselője is tartalmazott jódátot. Ez a $\text{IO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$ reakció volt, amelyet Bray fedezett fel.⁴³ Bray a hidrogén-peroxid jodácion katalizálta bomlásának kinetikáját tanulmányozta savas, vizes oldatban és azt tapasztalta, hogy az oxigén nem egyenletesen, hanem

lépcsőzetesen fejlődik, továbbá a reakcióelegy színe periodikusan erősödik és gyengül. Mivel Liebhafsky is számos fontos részletet tisztázott a reakcióval kapcsolatban, ezért Bray–Liebhafsky-rendszernek is szokták nevezni. Azóta a jodát is mind gyakrabban alkalmazott reagens a pH-oszcillátorokban.

Ismert, hogy a szulfition szulfáttá történő oxidációja hidrogénionra nézve autokatalitikus. Ezzel szemben a tioszulfátion tetracionáttá történő oxidációja fogyasztja a hidrogénionokat. A két ion oxidációját térben és időben együtt megvalósítva oszcillációs reakciórendszereket hoztak létre. Ezekben az esetekben az oxidáló ágens hidrogén-peroxid,^{44–47} vagy jodátion volt.^{48–51} Doktori munkám során a jodáttal megvalósított oxidációt vizsgáltam, amely gazdag sajátos dinamikai jelenségekben.

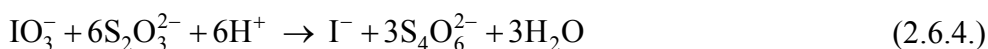
A szulfition jodátos oxidációja a több, mint 100 éve ismert Landolt-reakció.⁵² A Landolt-reakcióban mutatkozó kinetikai viselkedés különlegessége az, hogy az oldatban a köztitermékként keletkező jód színe egy hosszú indukciós időt követően hirtelen jelenik meg. Ezt a komponens reakciók sebességviszonyai alapján lehet értelmezni: a 2.6.1. reakció lassú, a Dushman-reakció (2.6.2.) gyors, míg a szulfition és a képződő jód közötti reakció (2.6.3.) nagyon gyors. A szulfition elfogyásának pillanatában, a pH hirtelen csökkenésével egyidejűleg megjelenik a jód színe.



A 2.6.1. részfolyamat hidrogénionra nézve autokatalitikus, mivel a keletkező hidrogénionok miatt megnő a kétszeresen protonált szulfit részaránya, és ez gyorsabban reagál a jodáttal, mint az egyszeresen protonált. A reakció

autokatalitikus voltát, valamint a jodát-jodid reakcióban betöltött szerepét Eggert és Scharnow értelmezte.⁵³ Később kimutatták, hogy áramlásos reaktorban bistabilitás léphet fel.⁵⁴

Korábban már tanulmányozták a jodátion és a tioszulfátion közötti reakciót is. A tioszulfátion oxidációja tetrationátot ad fő termékként, aminek velejárója a hidrogénion fogyása:



A két ion egyidejűleg végzett oxidációjában, megfelelő reaktáns-koncentrációk alkalmazása esetén erősen csillapodó pH-oszcilláció mérhető zárt reaktorban,⁵⁵ míg áramlásos reaktorban bistabilitás és csillapítatlan oszcilláció is megvalósulhat.⁵⁶ Az oszcilláció jól reprodukálhatónak bizonyult. A kísérletek során az oldatok mindvégig színtelenek maradtak jelezve, hogy jód nem képződik számottevő mennyiségben. Ebből arra lehetett következtetni, hogy a pH 4 felett marad a reakció során, mivel a jód képződését eredményező Dushman-reakció csak 4-es pH alatt játszódik le számottevő sebességgel. Valójában azonban a pH változás olyan gyors volt, hogy az üvegelektrod potenciálja nem tudta azt követni, így a pH 4 alá történő csökkenését csupán megfelelő indikátorokkal lehetett igazolni. Metilnarancs indikátor alkalmazása esetén az oldat egy pillanatra teljesen vörössé vált, azaz a pH a reakció alatt 3 körüli értékre csökken le. A pH jelentős csökkenése jelzi, hogy a szulfítion lényegében elfogy az első pH minimum kialakulásáig. Az oszcilláció magyarázatára azt vették figyelembe, hogy a tioszulfátion nem csupán tetrationátig, hanem szulfiton keresztül szulfátig is oxidálódhat (2.6.5. egyenlet), ami a szulfítion átmeneti keletkezésével jár. Ez a folyamat teremti meg az újabb és újabb oszcillációs

ciklusok elindulásának feltételeit, hiszen újra termeli a kulcsfontosságú szulfitiont, ami minden ciklusban elfogy.



A zárt reaktorban végzett szisztematikus vizsgálatok kimutatták, hogy a reaktánsok kezdeti koncentrációjának aránya kulcsfontosságú az oszcilláció kialakulásához. A tioszulfátion kezdeti koncentrációjának 3-5%-kal meg kell haladnia a hidrogénion kezdeti koncentrációját, de ha már 6-7%-kal nagyobb, csupán egyetlen minimumot lehet észlelni a pH–idő görbén. Amennyiben a sav van feleslegben, a szulfít és a tioszulfát oxidációját a jódkiválással járó Dushman–reakció követi. Ha a jodát kezdeti koncentrációja kevesebb, mint amennyi a hidrogén-szulfít oxidációjához szükséges, a pH monoton csökken mindaddig, amíg a jodát el nem fogy.

A reakciórendszer mechanizmusa annak ellenére is bonyolult, hogy nem tartalmaz sok komponenset. Ez a bonyolultság annak köszönhető, hogy a jódnak nagyon sok oxidációs állapotú vegyülete képződhet. A bonyolult mechanizmus minden részletre kiterjedő tárgyalásától eltekintek, csupán a mechanizmus leglényegesebb elemeit ismertetem. A rendszer dinamikai viselkedésének leírására két alrendszert vettek figyelembe. Az egyik alrendszerben a szulfít direkt oxidációja megy végbe (2.6.1. reakció). Ennek kinetikáját Skrabal és Zahorka tanulmányozta,⁵⁷ akik a következőképpen definiálták a reakció sebességi egyenletét:

$$v_1 = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k_1[\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-][\text{H}^+] + k_1'[\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-]^2 \quad (2.6.6.)$$

A másik alrendszerben a jodát–tioszulfát reakció megy végbe (2.6.4. egyenlet), melynek sebességi egyenletét először Rieder és Indelli írta le^{58, 59}:

$$v_2 = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k_2[\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{H}^+]^2 \quad (2.6.7.)$$

Rieder a k_2 sebességi együttható értékét $5 \times 10^8 \text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$ -nek, míg Indelli $(2,5\text{--}4,5) \times 10^{12} \text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$ -nek adta meg. A két érték közötti jelentős differencia a sebességi együttható meghatározásának eltérő módszerével magyarázható.

Később érdekes kinetikai keresztthatást mutattak ki,⁵⁶ amelyek szerint a tioszulfáton katalizálja a szulfition oxidációját, míg a szulfition inhibálja a tioszulfáton oxidációját. A felvázolt modell e keresztthatás nélkül is mutat oszcillációt, de a kvantitatív egyezés a számolt és a kísérleti görbék között lényegesen jobb a keresztthatás figyelembe vételével. Így a két alrendszer sebességi egyenletei a következőképpen adhatóak meg:

$$v_1 = k_1[\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-][\text{H}^+] + k_1'[\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-]^2 + k_c[\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (2.6.8.)$$

$$v_2 = \frac{k_2[\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{H}^+]^2}{1 + k_i[\text{HSO}_3^-]} \quad (2.6.9.)$$

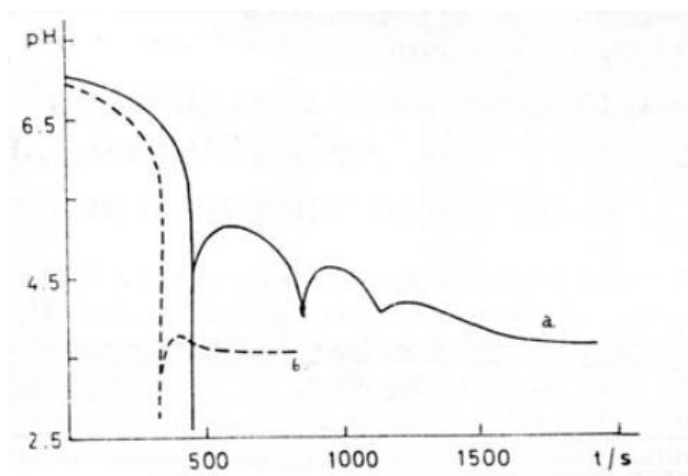
Később a 2.6.8. sebességi egyenletet egy további katalitikus taggal egészítették ki,⁵⁵ amely kifejezte a tioszulfát katalitikus hatásának hidrogénion-koncentrációtól való függését.

$$v_1 = [\text{IO}_3^-](k_1[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+] + k_1'[\text{HSO}_3^-]^2 + k_c[\text{HSO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]^2 + k_c'[\text{HSO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]^3) \quad (2.6.10.)$$

Az oszcilláció kialakulásában kulcsszerepet játszó 2.6.5. reakció sebességi egyenletét a következőképpen írták le:

$$v_3 = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = \frac{k_3[\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]}{1 + k_i[\text{HSO}_3^-] + k_i'[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]} \quad (2.6.11.)$$

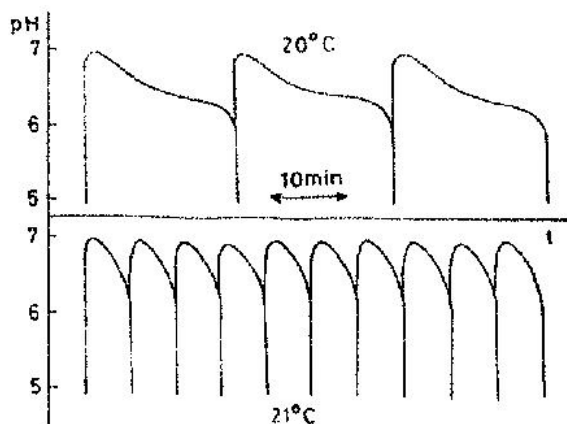
A számításokkal nyert pH-idő görbéken az első pH-minimum alacsonyabb-, míg az egy periódus megtételéhez szükséges idő nagyobb volt, mint a kísérleti pH-idő görbéken. A számítások igazolták a rendszer nagy érzékenységét a tioszulfát–sav arányra is.



2.6.1. ábra. A modellszámításokkal nyert oszcillációs görbék zárt reaktorban. A kísérleti körülmények: $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,01 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,01 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0$ (a) = $0,0092 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0$ (b) = $0,01 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Áramlásos reaktorban is kimutattak nagy amplitúdójú pH-oszcillációt egy igen szűk hőmérséklet-tartományban. Az oszcilláció igen érzékenyen reagált a hőmérséklet változtatására: már $1 \text{ }^\circ\text{C}$ változás hatására is jelentősen változott a pH-idő görbék alakja (2.6.2. ábra). Az oszcilláció periódusideje a

hőmérséklet emelkedés hatására csökkent. 18 °C alatt és 22 °C felett a rendszerben nem alakult ki oszcilláció az alkalmazott kezdeti reaktánskoncentrációk és áramlási sebesség esetén.



2.6.2. ábra. Kísérleti pH-idő görbék áramlós reaktorban 20 és 21 °C-on. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $k_0 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

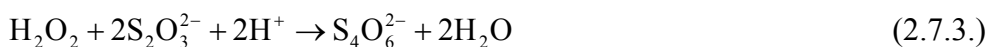
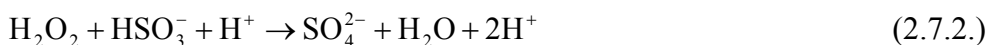
A CSTR-ben fellépő oszcillációs viselkedés hasonlóképpen magyarázható a zárt reaktorban kialakuló oszcillációhoz. A szulfit oxidációja autokatalitikusan termeli a hidrogénionokat, ekkor a tioszulfát oxidációja teljesen gátolt. A szulfit gyorsuló ütemben elfogy, a hidrogénionok koncentrációja megnő, a rendszer így az alacsony pH-jú állapotba kerül. Alacsony pH-n végbemegy a tioszulfát oxidációja, amely fogyasztja a hidrogénionokat, és a rendszer visszakerül a magas pH-jú állapotba. A rendszer a magas pH-jú tartományban marad mindaddig, amíg az áramlással bevitt szulfit megfelelő mennyiségben fel nem halmozódik a reaktorban. Így az oszcilláció kialakulásához áramlós reaktorban egyszerűbb kinetika is elegendő, mint zárt reaktorban.

2.7. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{--SO}_3^{2-}\text{--S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer.

A hidrogén-peroxid gyakran alkalmazott komponens a kémiai oszcillátorokban, így például az elsőként felfedezett homogén oldatfázisú oszcillátor, a Bray-reakció⁴³ egyik komponense. A hidrogén-peroxidos oszcillátorok egyik típusában a H_2O_2 oszcilláló jellegű katalitikus bomlása játszódik le különböző partnerekkel, például lúgos közegben SCN^- és Cu(II) jelenlétében⁶⁰ vagy savas közegben ferrocianid reagenssel. A H_2O_2 -tartalmú oszcillációs rendszerek másik típusában a H_2O_2 erős oxidáló képessége érvényesül, például a S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ és a $\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{HSO}_3^-$ szubsztrátumokkal szemben. Az oxidáció két jól elkülöníthető lépésben történik, amelyekben H^+ fogy illetve keletkezik.

A $\text{H}_2\text{O}_2\text{--SO}_3^{2-}$ reakció fontos komponens folyamat számos pH-oszcillátorban, míg a hidrogén-peroxid és a tioszulfácion közötti reakcióról már régóta ismert, hogy áramlásos reaktorban periodikus lefutású Cu(II) jelenlétében.^{61,62} A rendszer nemcsak áramlásos, de félig nyitott reaktorban is mutatott oszcillációt, amikor tioszulfát és nátrium-hidroxid híg vizes oldatát vezették be a hidrogén-peroxidot és rézionokat tartalmazó vizes oldatba. Izoterm körülmények között, áramlásos reaktorban nemcsak egyszerű, hanem komplex oszcillációkat is mértek. Egyszerű nagy amplitúdójú, kis frekvenciájú oszcilláció és egyszerű kis amplitúdójú, nagy frekvenciájú oszcilláció egyaránt megfigyelhető volt, kaotikus viselkedést azonban nem tapasztaltak. Kurin-Csörgei és munkatársai dolgozták ki azt a modellt,⁶³ amely félig nyitott és áramlásos reaktorban egyaránt jól leírta az oszcillációt a $\text{H}_2\text{O}_2\text{--SO}_3^{2-}\text{--Cu}^{2+}$ -rendszerben. A modell figyelembe vette a tioszulfácionnak azt a sajátosságát, hogy részlegesen oxidálódhat viszonylag stabil köztitermékekké, illetve szulfácionokká. A modell további elemzéséből az is látható volt, hogy elméleti lehetőség van arra, hogy káosz alakuljon ki a rendszerben, ha a parametrikus feltételek is kedvezővé válnak. A számítások

alapján arra következtettek, hogy a köztitermékként keletkező szulfition fontos szerepet játszik a káosz kialakulásában. Ebből kiindulva állították össze a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszert,⁴⁶ amely optimális kísérleti körülmények esetén Cu(II)-katalizátor nélkül is létre tudott hozni oszcillációt, komplex oszcillációt, illetve káoszt is. A rendszerben a hidrogén-peroxid párhuzamosan oxidálja a szulfítot és a tioszulfátot. Az oszcilláció kialakulásának lényegét a következő reakciósor mutatja meg.



A pozitív visszacsatolásért felelős részfolyamat a szulfitionok hidrogénionokra autokatalitikus oxidációja szulfátionokká (2.7.2.). A negatív visszacsatolás a hidrogénionot fogyasztó folyamat, amelyben a tioszulfátionok tetracionáttá oxidálódnak (2.7.3.). A (2.7.1.) egyensúly szabályozza a szabad H^+ felhalmozódását, időben elkülönítve ezzel egymástól a pozitív és a negatív visszacsatolást.

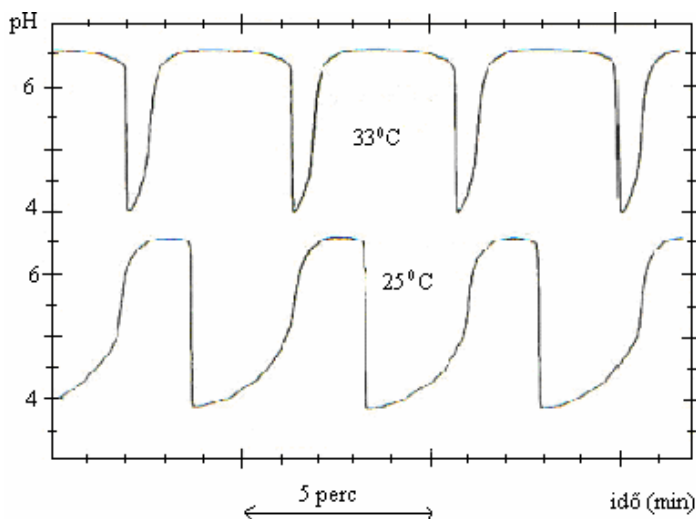
A rendszer nagyon érzékenynek bizonyult a külső hatásokra, így a hőmérséklet, az áramlási sebesség és a reaktáns-koncentráció változására. A kísérleti paraméterek egy szűk tartományában komplex oszcillációt és káoszt is tapasztaltak. Amikor az áramlási sebességet alkalmazták bifurkációs paraméterként és fokozatosan csökkentették, akkor a nagy frekvenciájú oszcilláció átalakult periódus-2 állapotban, majd kaotikus tartományon keresztül kis frekvenciájú, nagy amplitúdójú oszcillációvá. Az oszcillációból káoszba való átmenet előidézhető volt valamely reaktáns kezdeti koncentrációjának megváltoztatásával is. A rendszer dinamikai

viselkedésének leírására javasolt modell visszadta a kísérleti viselkedést, és jól mutatja, hogy két nagyon eltérő frekvenciájú oszcilláció van a rendszerben. Ezek csatolódása hozza létre a megfigyelt bonyolult dinamikai viselkedést. A részletes mechanizmust a 2.7.1. táblázat tartalmazza. A számítások igazolták, hogy az áramlási sebesség illetve a reaktánsok kezdeti koncentrációjának megváltoztatásával az oszcilláció periódus-2 állapoton keresztül átalakulhat káosszá.

2.7.1. táblázat. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer mechanizmusa.

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$	M1, M-1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOS}_2\text{O}_3^- \rightarrow 2\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	M2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	M3
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	M4, M-4
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	M5
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	M5'
$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	M6, M-6
$\text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	M7, M-7

A reakciórendszer sokszínűségét mutatja, hogy teljesen más koncentrációviszonyok esetén hőmérséklet-kompenzáció is megfigyelhető a rendszerben.^{12, 47} Itt említeném meg, hogy a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer szolgáltatja az első kísérleti bizonyítékot arra, hogy hőmérséklettől független periódus egy kémiai oszcillátorban is lehetséges. A 2.7.1. ábrán egy ilyen kísérleti görbesorozat látható, ahol a 25,0 °C-on és a 33,0 °C-on mért oszcillációs görbék láthatóak, melyek periódusideje közelítőleg ugyanaz, bár a görbék alakja jelentősen eltér egymástól.



2.7.1. ábra. Hőmérséklet-kompenzált oszcilláció a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -áramlásos rendszerben. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,35 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $k_0 = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A hőmérséklet-kompenzáció kialakulásához azt feltételezték, hogy a hidrogén-szulfít-ionok képződésének az aktiválási energiái nagyobbak, mint a hidrogén-szulfít-ionokat fogyasztó reakcióknak. Így a hidrogén-szulfít-ionok élettartama megnő magasabb hőmérsékleten, vagyis a pozitív visszacsatolást előidéző folyamatok sebessége kisebb mértékben nő, mint a negatív visszacsatolást okozó folyamatoké, és ez periódust növelő hatású. A többi komponens folyamat gyorsulása viszont csökkenti a periódus hosszát, ezáltal magasabb hőmérsékleten is gyakorlatilag ugyanakkora marad a periódusidő.

2.8. A ditionit bomlásán alapuló oszcillátorok

A ditionion ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) erős redukálószer. A kén átlagos oxidációs száma ebben a vegyületben +3, ezért könnyen oxidálódik. Az iparban gyakran használják különböző redukációs és fehéritési eljárásokban. Ezért a

redoxireakciói sztöchiometriájának, kinetikájának és mechanizmusának ismerete fontos lehet mind gyakorlati, mind pedig elméleti szempontból. Reakcióinak tanulmányozása azonban nehéz feladat, mivel a ditionion egyrészt könnyen oxidálódik már a levegő oxigénjének hatására is, másrészt vizes közegben könnyen diszproporcionálódik stabilabb kénvegyületekké. Savas és semleges közegben a fő bomlástermékei a szulfition és a tioszulfátion:

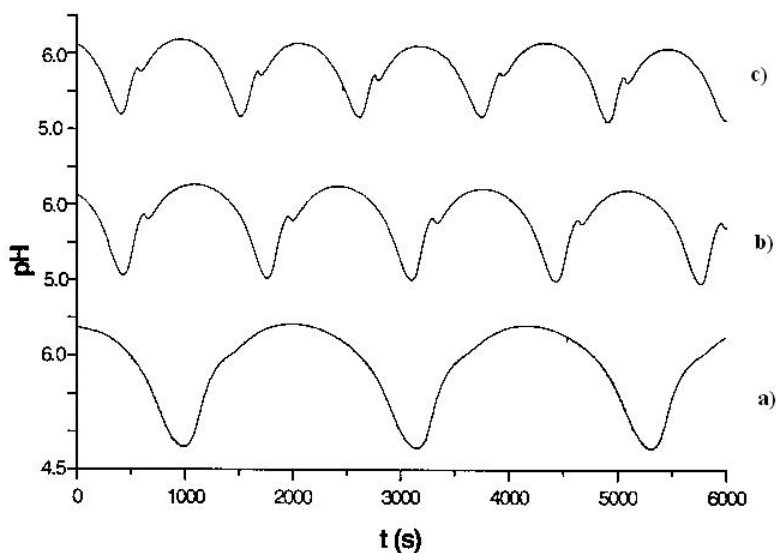


A reakciót nagymértékben gyorsítja a pH csökkenése, lúgos közegben azonban a bomlás lassú.

A ditionion bomlását már sokan vizsgálták különböző körülmények között, ám csupán egyetlen kutatócsoport számolt be arról, hogy zárt, izoterm rendszerben a bomlás néha oszcillációs kinetikával játszódik le.⁶⁴ Nem pufferolt oldatban az oldat pH-ja több szélsőértéket ér el az idő függvényében. A reakció említésre méltó különlegessége, hogy még a kiindulási anyagnak, a ditionionnak a koncentrációja is mutat oszcillációt. A kiindulási anyag koncentrációjában a reakció során bekövetkező növekedés értelmezésére feltételezték, hogy valamely köztitermék számottevően felszaporodik, amiből azután a kiindulási anyag részben vissza tud képződni. Zárt reaktorban kedvező esetben 4-5 periódus is megfigyelhető volt a ditionion koncentrációjában. Természetesen a koncentráció minden csúcsban kisebb volt, mint a megelőzőben. Annak ellenére, hogy számos kutató kétségbe vonta a megfigyelt oszcilláció valódi, kémiai eredetét, valamint más laboratóriumokban soha nem erősítették meg ezt a megfigyelést, a reakció kétségtelenül autokatalitikus: egy lassú indukciós szakasz után gyors bomlás következik be.⁶⁵⁻⁷⁰ A gyors szakaszban a bomlás bizonyos körülmények

között megállhat, még mielőtt a ditionition teljes mennyisége elreagálna, amelyet annak tulajdonítottak, hogy valamilyen kémiai reakció elvonja az autokatalizátort,⁶⁷ megvalósítva ezzel az oszcilláció kialakulásában fontos szerepet játszó negatív visszacsatolást, azaz a ditionition bomlásának valóban lehet oszcillációs kinetikája.

Az oszcilláció tényleges kísérleti és elméleti igazolására azonban több évtizedet kellett várni, mikor a ditionition bomlását áramlásos reaktorban vizsgálva oszcillációt mutattak ki.⁷¹ Ez volt az első, és mindmáig az egyetlen olyan oszcillációs reakció, amelyhez egyetlen reaktáns szükséges. A periodikus viselkedést a ditionition bomlásával képződő, különböző oxidációs állapotú kénvegyületek közötti reakciók eredményezik. A bomlást kísérő pH-változás bonyolult kinetikai görbével volt jellemezhető: egy perióduson belül két pH-csúcs jelent meg. A kétcsúcsú periodikusnál komplexebb periodikus oszcillációkat, vagy kaotikus dinamikát a megvizsgált körülmények mellett nem találtak. A kisebb pH-maximum egyre nőtt a hidrogénion kezdeti koncentrációjának növelésével, végül magasabb is lett, mint a kezdetben nagyobb pH-maximum. A pH-változás amplitúdója optimális esetben a 1,5 pH-egységet is elérte. Az oszcillációs tartomány széleinél bistabilitás jelentkezett az alacsonyabb pH-jú illetve a magasabb pH-jú stacionárius állapotok és az oszcilláció között. Az oszcilláció széles hőmérséklet-tartományban (25 – 60 °C között) jelentkezett. A periódusidő és az amplitúdó is jelentős hőmérséklet-függést mutatott: mind a periódusidő, mind az amplitúdó csökkent a hőmérséklet növelésével, azaz hőmérséklet-kompenzáció nem alakult ki a rendszerben. A kezdeti hidrogénion- és ditionition-koncentráció változtatásával közel egyenesen arányosan gyorsult a bomlás, így csökkent a periódusidő.



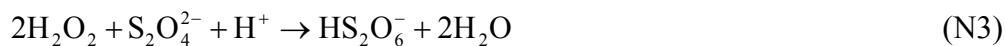
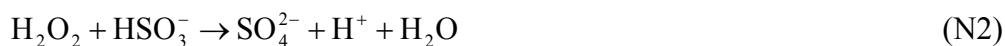
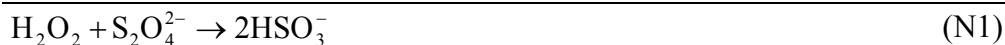
2.8.1. ábra. Az oszcilláció periódusidejének és amplitúdójának változása a hőmérséklettel CSTR-ben. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $k_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; T (a) = $39,2 \text{ }^\circ\text{C}$; T (b) = $49,2 \text{ }^\circ\text{C}$; T (c) = $57,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

A ditionit bomlása szolgáltatta az ötletet ahhoz, hogy kísérleteket végezzenek olyan anyag(ok)nak a reakcióelegybe juttatásával is, amely(ek) a bomlás termékeivel oszcillációs reakcióban reagálnak. Az egyik ilyen reaktáns a hidrogén-peroxid volt. Azt feltételezték ugyanis, hogy a ditionit bomlásával képződő termékek és a H_2O_2 reakciója hasonló dinamikai viselkedést mutat a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben megfigyelhető érdekes jelenségekhez,^{46,47} hiszen a bomlás folyamatosan adja a szulfitot és a tioszulfátot, amelyek a hidrogén-peroxiddal ciklusokban elreagálhatnak. A ditionit hidrogén-peroxidos oxidációja során, áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt figyeltek meg.⁷² Az oszcilláció pH-szabályozott volt. Az oszcillációs állapot létrehozásához a hidrogén-peroxidot a ditionithez képest nagy feleslegben kellett alkalmazni, a nátrium-hidroxid és a ditionit kezdeti koncentrációjának hányadosát pedig 1,6 és 1,9 között kellett tartani. A kísérleti körülmények változtatásával az oszcilláció amplitúdója

egy periódus alatt a 6,5 pH-egységet is elérte, amely az eddig felfedezett oszcillációk között a legnagyobb pH-változást jelenti. Az áramlási sebesség és a reaktánsok kezdeti koncentrációjának változtatása drasztikus hatással volt az oszcillációra. Az áramlási sebesség növelésével nőtt a periódusidő és az amplitúdó. Az oszcilláció hőmérséklettartománya nagyon szűknek bizonyult, nem haladta meg a 8 °C-ot. A peroxid kezdeti koncentrációjának növelése sem növelte ezt a hőmérséklet-tartományt, csupán az alacsonyabb hőmérsékletek felé toltta el. A hőmérséklet növekedésével az oszcilláció periódusideje csökkent, azaz hőmérséklet-kompenzáció nem lépett fel a rendszerben, valószínűleg az oszcilláció nagyon szűk hőmérséklet-tartománya miatt. Zárt rendszerben a pH lassú és gyors szakaszokban csökkent, a hőmérséklet növelésével a pH-csökkenés nagymértékben gyorsult. Zárt reaktorban oszcillációt nem észleltek, csupán autokatalitikus volt a reakció.

A reakciórendszer viselkedését egy nagyon egyszerű modellel írták le. A mechanizmust három protonálódási egyensúlyból és három összetett redoxireakcióból építették fel (2.8.1. táblázat).

2.8.1. táblázat. $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{OH}^-$ -rendszer mechanizmusa.



A ditionition oxidációja két, jól elkülöníthető lépésben történik. Először egy lassabb reakcióban hidrogén-szulfittá oxidálódik (N1). Majd a hidrogén-szulfit a hidrogén-peroxiddal egy gyors, hidrogénionra autokatalitikus lépésben szulfáttá alakul (N2). Ez a részfolyamat a pozitív visszacsatolás. Az (N3) folyamatban a ditionition protonált ditionáttá oxidálódik, miközben fogy az autokatalizátor szerepét betöltő hidrogénion. Ezzel az egyszerű modellel számolt görbék jól egyeztek a mért görbékkel.

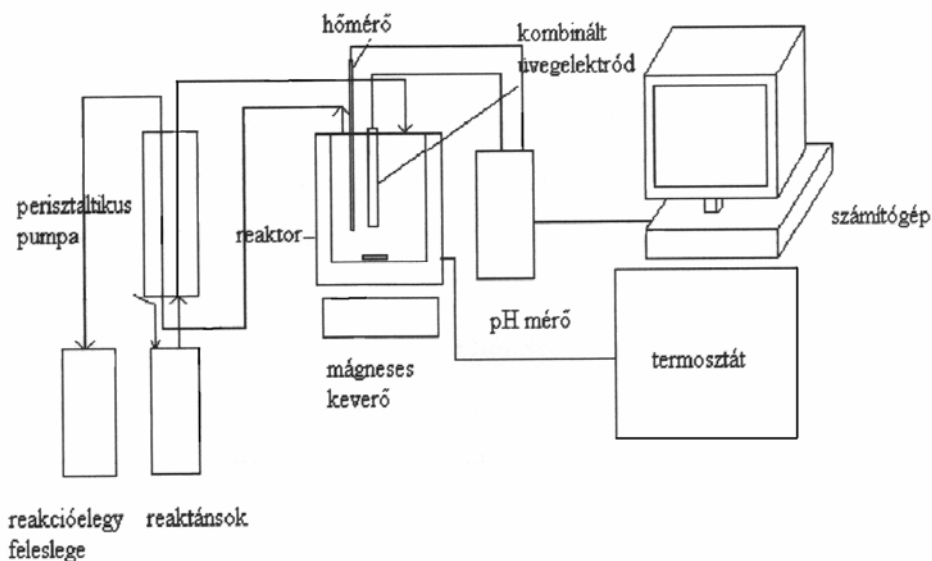
3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti berendezések

3.1.1. Áramlásos reaktor

Az oszcilláló reakciók kísérleti tanulmányozásának fontos eszköze a folyamatos áramlású kevert tank reaktor (CSTR), amelyben fenntartott oszcilláció valósítható meg. Az áramlásos körülmények között kialakuló oszcillációkra jellemző, hogy legalább az egyik reaktáns majdnem teljes egészében elfogy egy perióduson belül, vagyis a rendszer minden periódusban közel kerül a termodinamikai egyensúlyhoz. Ekkor a kémiai folyamatok lelassulnak, és a friss reaktáns beáramlása távolítja el a rendszert az egyensúlytól. Így jönnek létre a feltételek az újabb periódus lejátszódásához. Az áramlási sebességet a reaktorba 1 másodperc alatt bejutott (illetve onnan eltávozott) oldattérfogat (v , $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) és a reaktortérfogat (V , cm^3) hányadosa adja meg ($k_0 = v/V$). Az áramlási sebesség reciproka a tartózkodási idő (τ). Méréseimben a kísérleti berendezés egy reaktorból, egy perisztaltikus pumpából, egy termosztátból, egy kombinált üvegelektrodból, egy pH-mérőből, egy mágneses keverőből, hőmérőből, és egy számítógépből állt. A 3.1.1. ábrán látható a kísérleti berendezés vázlatos rajza. A reaktánsokat egyenletes áramlási sebességgel, két, egyenként 1 mm átmérőjű műanyag csövön vezettem be a reaktorba. Ezért két olyan oldatot kellett készíteni, amelyek külön-külön tartalmazták az egymással reagáló kiindulási anyagokat. Az elegy elvezetéséhez két, egyenként 2 mm átmérőjű műanyag csövet használtam. Az elvezető csövek nagyobb átmérője lehetővé tette, hogy a folyadékszintet az elvezető csővégek megfelelő vertikális pozíciójával lehessen szabályozni és állandó értéken tartani. Az áramlásos reaktor térfogata 25 ml térfogatú, hengeres alakú, kettős falú üvegedény volt. A hőmérsékletet egy Haake DC10 termosztát tartotta

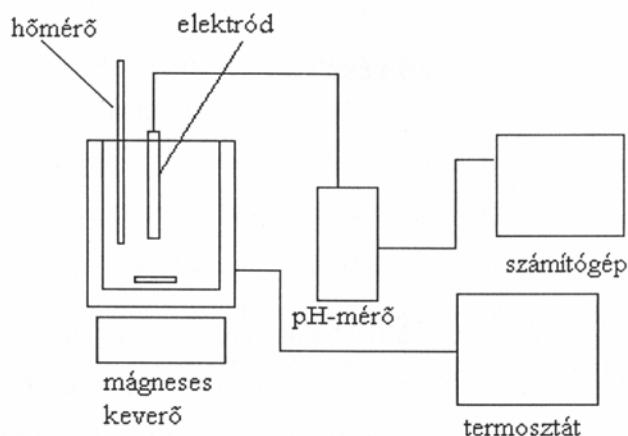
állandó értéken a reaktor köpenyében keringtetett termosztált vízzel. A reakcióközeg hőmérsékletét is követtem egy digitális hőmérővel, amelynek érzékelője közvetlenül a reakcióelegybe merült. A reakcióelegyet egy mágneses keverő segítségével kevertem. A reakcióelegy hatékony keverése nagyon fontos a homogén koncentrációeloszlás elérése érdekében. A pH-t kombinált üvegelektrod segítségével mértem. A Horiba típusú pH-mérő egy számítógéppel volt összekapcsolva, amely az adatokat digitalizált formában rögzítette. A jodát–ditionit-rendszer vizsgálatánál használt kísérleti berendezéshez tartozott még egy nitrogén gázpalack is, mivel a reakcióelegyet állandóan nitrogén atmoszféra alatt kellett tartani, hogy a ditionit ne oxidálódjon a levegővel érintkezve.



3.1.1. ábra. Áramlásos reaktor és a kapcsolódó berendezések vázlata.

3.1.2. Zárt reaktor

Zárt reaktor (batch) esetében is kialakulhat periodikus viselkedés, de ez a termodinamika II. főtétele értelmében csakis tranziens jelenség lehet. Ebben a konfigurációban nincs anyagcsere a rendszer és a környezete között. A folyamat szükségszerűen közelíti a rendszert az egyensúlyi állapota felé, ahol az oszcilláció törvényszerűen megszűnik. A kísérletek egy részénél ezt a reaktortípust használtam, vagyis a reaktánsok teljes mennyiségének összekeverésével indítottam a reakciót és folyamatosan követtem a rendszerben bekövetkező változásokat. A kísérleti berendezés egy reaktorból, egy termosztátból, egy elektródból, egy mágneses keverőből, egy pH-mérőből és egy számítógépből épült fel. A készülék vázlatja látható a 3.1.2. ábrán. A reaktor egy duplafalú, henger alakú, 150 ml térfogatú üvegedény volt. A folyadéktérfogat a különböző kísérletekben változott. A mérőrendszer többi készüléke megegyezett az áramlásos reaktornál használtakkal.



3.1.2. ábra. A zárt reaktortípus konfigurációja

3.2. Felhasznált anyagok

Na_2SO_3	Reanal	126,04 g/mol
KBrO_3	Reanal	167,00 g/mol
KMnO_4	Reanal	158,11 g/mol
H_2SO_4 (96%-os)	Spektrum 3D	98,00 g/mol
KIO_3	Reanal	214,00 g/mol
KI	Spektrum 3D	166,00 g/mol
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Reanal	158,11 g/mol
H_2O_2	Spektrum 3D	34,02 g/mol
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Fluka	174,11 g/mol
NaOH	Spektrum 3D	40,00 g/mol

3.3. Oldatkészítés

A Na_2SO_3 -oldat készítésekor a desztillált vizet N_2 -gázzal buborékoltattam át, hogy oxigénmentesítsem, mivel a szulfitionok a levegő oxigénjének hatására könnyen szulfátionokká oxidálódnak. A nátrium-szulfidot és a kénsavat tartalmazó oldatot minden nap frissen készítettem. A tömény kénsav-oldatból előbb készítettem egy 0,05 mólos koncentrációjú törzsoldatot, méréseim során ezt a törzsoldatot használtam. A kénsavoldat pontos koncentrációját faktorozott NaOH -oldattal titrálva határoztam meg metilnarancs indikátor jelenlétében. A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{MnO}_4^- - \text{H}^+$ -rendszer vizsgálata során a permanganát-bromát elegyet, valamint a szulfit-kénsav elegyet külön vezettem be a reaktorba. A permanganát-oldat pontos koncentrációját permanganometriásan, oxálsavval határoztam meg. A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszer kinetikai vizsgálatainál a bromát-oldatot és a szulfit-kénsav elegyet vezettem be külön a reaktorba. A $\text{IO}_3^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{SO}_3^{2-} - \text{I}^- - \text{H}^+$ -rendszer áramlásos reaktorban történő

vizsgálatakor az egyik lombik tartalmazta a minden mérés előtt frissen készített szulfit–tioszulfát–kénsav elegyet. Először a kénsavat és a szulfitot kevertem össze, majd ehhez az elegyhez adtam hozzá a szükséges mennyiségű tioszulfátot. Ez a lombik tartalmazta a szükséges mennyiségű jodidot is. A jodátot külön vezettem be a reaktorba. A félig nyitott reaktorban végzett méréseim során 100 ml NaIO_3 – NaI -elegyhez 5 ml/óra sebességgel áramoltattam a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Na_2SO_3 – H_2SO_4 -elegyet. A nátrium-ditionit erős redukálószer, ezért különösen érzékeny a levegő oxigénjére. Ezért az oldatkészítéshez használt desztillált vizet először átbuborékolttam nitrogéngázzal, majd adott mennyiségű NaOH hozzáadását követően oldottam fel a szilárd $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -ot. A lúgos közeg alkalmazása azért volt fontos, mert semleges és savas közegben a ditionit gyorsan bomlik. Bomlása lúgos közegben is végbemegy, csak lassabban, emiatt 7 óránál régebben készült oldatot nem használtam méréseim során.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A dinamikai viselkedés tanulmányozása a BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+ -rendszerben

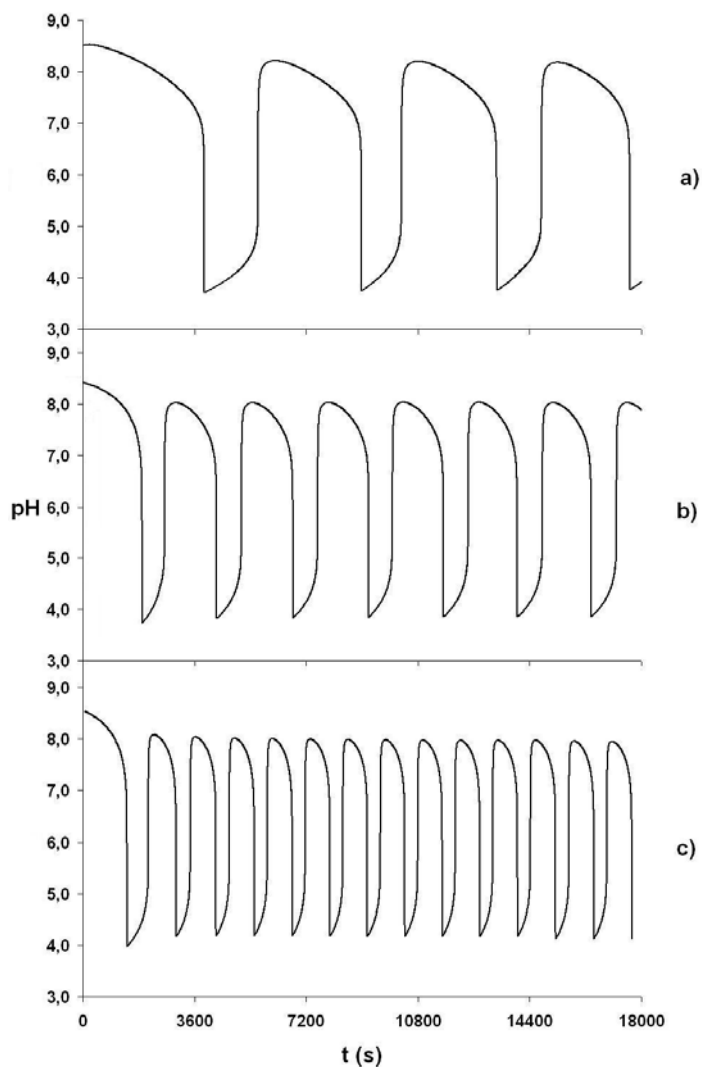
4.1.1. Kísérleti eredmények.

Korábban már megfigyeltek nagy amplitúdójú, szabályozott pH-oszcillációt a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{MnO}_4^- - \text{H}^+$ -áramlásos rendszerben, amelyről egyetlen közlemény jelent meg a közelmúltban.⁴² Kézenfekvő volt a reakció további vizsgálata, hiszen fontosnak tűnt a szélesebb hőmérséklet- és koncentráció-tartomány feltérképezése a mechanizmus pontosabb felderítése érdekében.

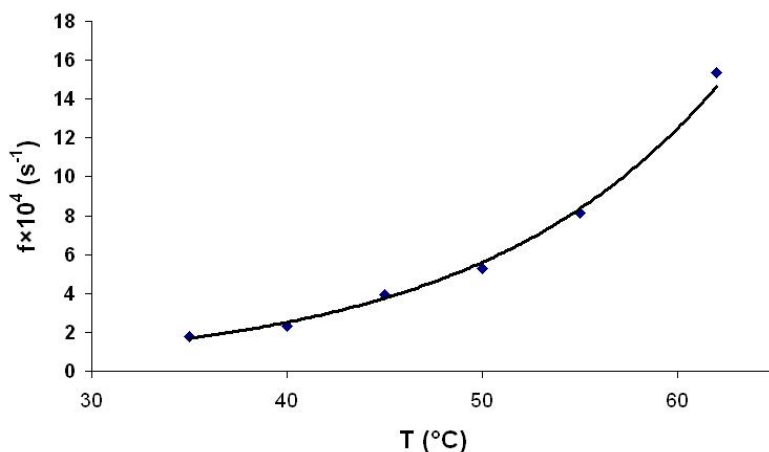
A rendszerben nagy amplitúdójú, egyszerű periodikus pH-oszcilláció mutatkozott, amelyet az irodalmi előzményekben tárgyaltam. Ezt saját kísérleteim is igazolták. Oszcilláció a kísérleti paraméterek széles tartományában kialakult. Az oszcillációs görbék alakjából jól látható, hogy a rendszer hosszú ideig tartózkodik mind a magas, mind pedig az alacsony pH-jú állapotban. A két állapot között gyors, éles átmenet figyelhető meg, tehát ez egy jellegzetes relaxációs oszcilláció. Az oszcilláció amplitúdója a 4 pH-egységet is meghaladta. Vizsgálataim megmutatták, hogy mind a magas-, mind az alacsony pH-jú szakasz időtartama a reaktánsok kezdeti koncentrációjának széles tartományában könnyen szabályozható, de különösen az alacsony pH-jú szakaszt lehetett jelentősen hosszabítani.

Oszcilláció széles, 30 °C-ot is meghaladó hőmérséklet-tartományban jelentkezett. Méréseim megmutatták, hogy a rendszer láthatóan nagyon érzékeny a paraméterek, különösen a hőmérséklet nagyon kismértékű változására is. A 4.1.1. ábra is ezt a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet mutatja be. A hőmérséklet növelésének hatására a periódusidő csökkent, az

oszcilláció magas és alacsony pH-jú állapotának időtartama egyaránt rövidült, tehát az adott kísérleti körülmények között hőmérséklet-kompenzáció nem lép fel a rendszerben. Az amplitúdó csökkent a hőmérséklet növelésével.

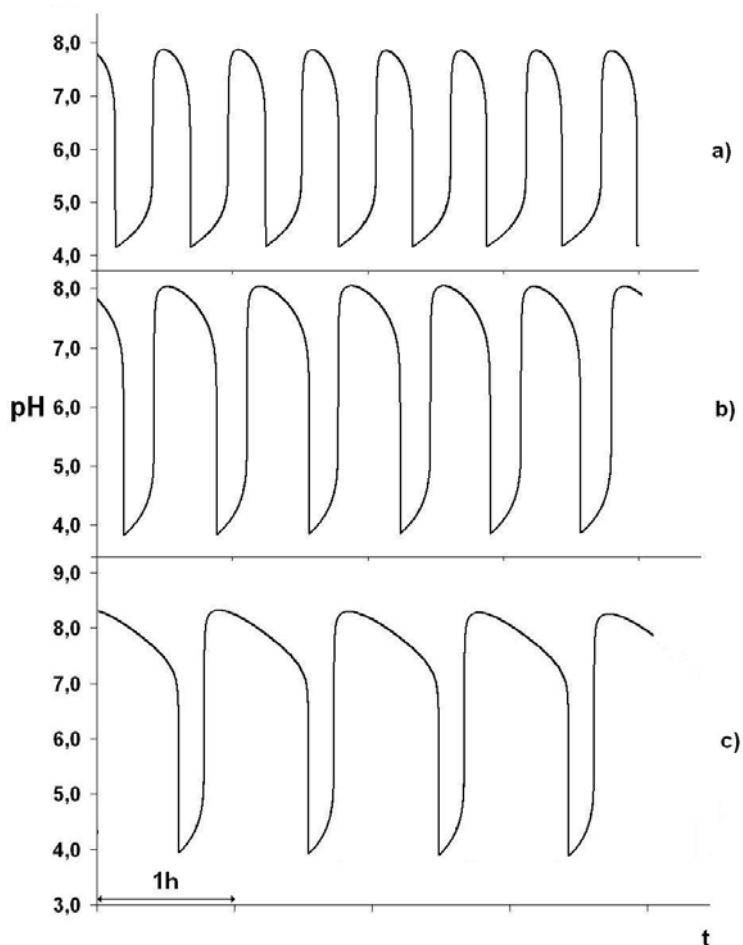


4.1.1. ábra. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- -rendszer dinamikai viselkedésének változása a hőmérséklettel a következő kísérleti körülményeknél: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $k_0 = 5,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (c).



4.1.2. Az oszcilláció frekvenciájának változása a hőmérséklettel. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $k_0 = 1,85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

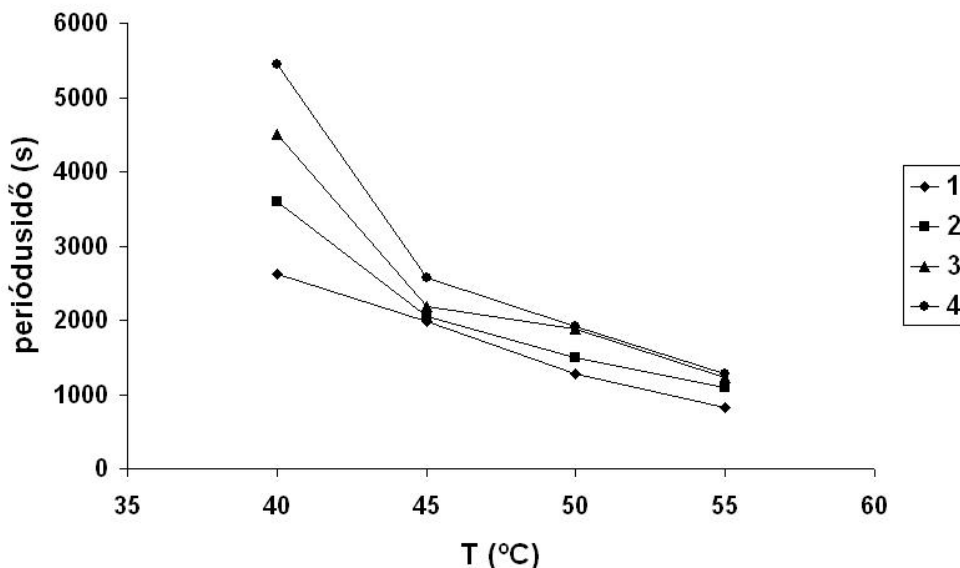
Az áramlási sebesség növelésével a magasabb pH-jú szakasz hossza növekedett, míg az alacsony pH-jú állapot hosszára az áramlási sebesség gyakorlatilag nem volt hatással. A két hatás eredőjeként a periódus hossza nőtt (4.1.3. ábra). Nagyon gyors áramlás esetén, ami kis tartózkodási időt jelent a reaktorban, a folyadékáram miatt anyagelvezetés hatékonyan meg tudja gátolni az autokatalizátor szerepét betöltő hidrogénion felszaporodását, így ekkor a rendszer a magas pH-jú ($\text{pH} \approx 8$) állapotban maradt. Ezzel szemben kis k_0 -értéket választva a pH kezdetben lassan csökkent a kialakuló $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ -puffer miatt, majd a hidrogénionok autokatalitikus képződése miatt gyorsan zuhant $\text{pH} \approx 4$ értékre és ott állandósult. Az oszcilláció amplitúdója is növekedett az áramlási sebesség növekedésével, ami főként a pH-minimum csökkenésében nyilvánult meg.



4.1.3. ábra. pH- t görbék a BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- -rendszerben, különböző áramlási sebességek alkalmazása mellett. $k_0 = 1,85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a), $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (b), $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (c). $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Az áramlási sebesség növelése az oszcilláció hőmérséklet-tartományát szűkítette. A 4.1.4. ábra azt mutatja, hogy hogyan változik az oszcilláció periódusideje a hőmérséklettel azonos reaktánskoncentrációk, de különböző áramlási sebességek alkalmazása esetén. Látható, hogy gyorsabb áramlást választva, egy bizonyos hőmérséklet-tartományban a rendszer jóval érzékenyebb a hőmérséklet változására. Magasabb hőmérsékleten közel

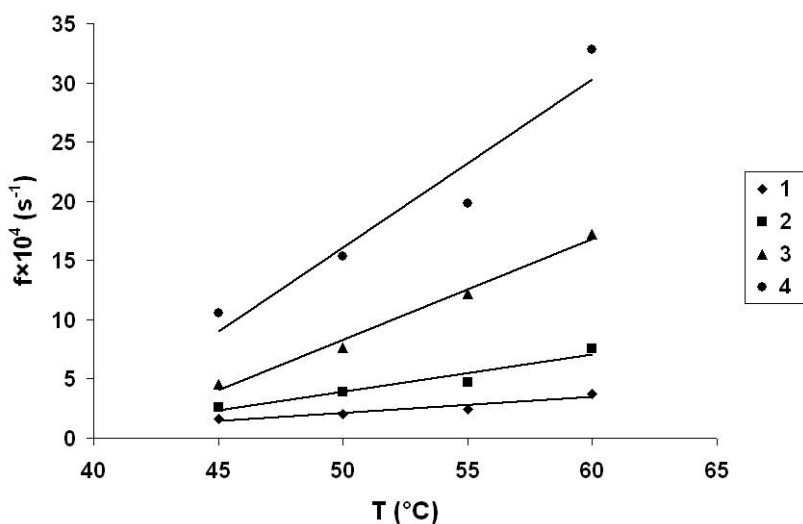
azonos periódusidőket mértem. Minél kisebb volt az áramlási sebesség, annál lineárisabb a periódusidő–hőmérséklet diagram.



4.1.4. ábra. Az oszcilláció periódusidejének változása a hőmérséklettel, különböző k_0 -értékek mellett. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $k_{01} = 1,85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{02} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{03} = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{04} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A hőmérséklet és az áramlási sebesség mellett a reaktánsok kezdeti koncentrációját is változtattam, hogy felderítsem az oszcillációra gyakorolt hatásukat. Elsőként a bromát-koncentráció hatását vizsgáltam. A rendszer a kezdeti bromát-koncentráció igen széles tartományában mutatott oszcillációs viselkedést. Az oszcillációs periódus magas és az alacsony pH-jú szakaszának időtartama egyaránt csökkent a $[\text{BrO}_3^-]_0$ növekedésével. A két állapot hosszának rövidülése természetesen a periódusidő csökkenést vonta maga után. Ez a tapasztalat szemben áll a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ -rendszerben korábban kimutatottakkal, mivel ott az oszcilláció periódusideje közelítőleg függetlennek bizonyult a bromát kezdeti koncentrációjától. A legnagyobb

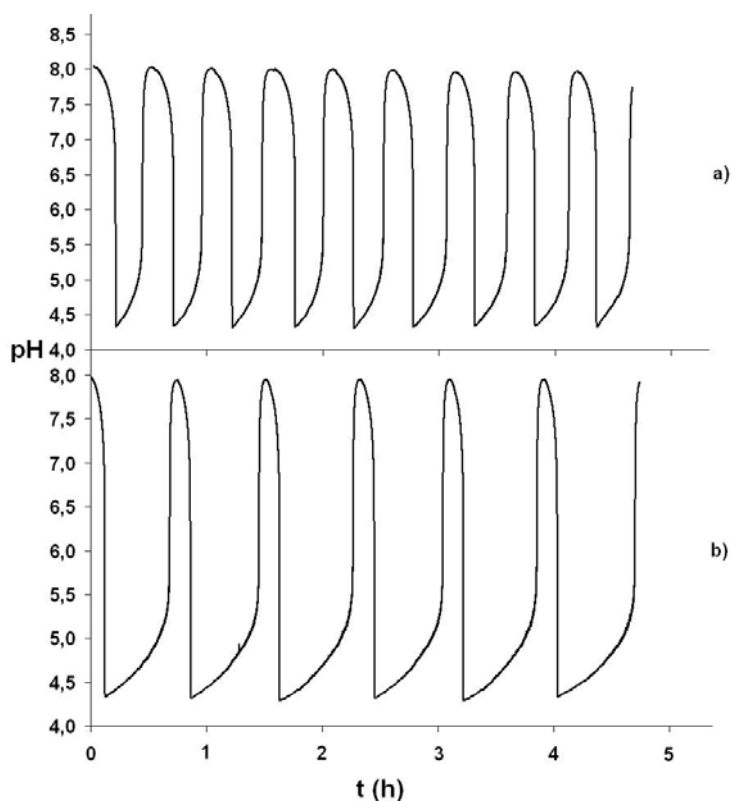
$[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,3 \text{ M}$ esetén már igen nagy frekvenciájú, kis amplitúdójú oszcilláció jelentkezett. A 4.1.5. ábra mutatja az oszcilláció frekvenciájának változását a hőmérséklet változásával, különböző kezdeti bromát-koncentrációk alkalmazása esetén. Az oszcilláció frekvenciája nőtt a hőmérséklet növelésével minden egyes alkalmazott bromát-koncentrációnál. A különböző összetételű rendszerek hőmérséklet-érzékenysége eltérő volt. Minél nagyobb volt a kiindulási bromát-koncentráció, annál érzékenyebb volt a rendszer a hőmérséklet változására.



4.1.5. ábra. Az oszcilláció frekvenciájának változása a hőmérséklet változásával, különböző kezdeti bromát-koncentrációk alkalmazása mellett. $[\text{BrO}_3^-]_{01} = 75 \text{ mM}$, $[\text{BrO}_3^-]_{02} = 100 \text{ mM}$, $[\text{BrO}_3^-]_{03} = 200 \text{ mM}$, $[\text{BrO}_3^-]_{04} = 300 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $k_0 = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Vizsgáltam a permanganát kezdeti koncentrációjának a rendszer dinamikai viselkedésére gyakorolt hatását is. A permanganát koncentrációjának csökkentése az oszcilláció periódusidejének növekedését eredményezte (4.1.6. ábra). A permanganát koncentrációjának változtatása

döntően az alacsony pH-jú szakasz hosszára volt hatással: a $[\text{MnO}_4^-]_0$ növelésével csökkent a periódusidő. Ez összhangban van a BrO_3^- – SO_3^{2-} – Mn^{2+} -rendszer azonos vizsgálatait során tapasztaltakkal. Egy adott permanganát-koncentráció felett a reakciórendszerben oszcilláció nem alakult ki, ami a reaktorban kiváló MnO_2 zavaró hatásának tudható be. A MnO_2 kiválását ekkor a reakcióelegy barnás elszíneződése jelezte.



4.1.6. ábra. pH–idő görbék a BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+ -rendszerben, különböző kezdeti permanganát-koncentrációk alkalmazása esetén. $[\text{MnO}_4^-]_0 = 2$ mM (a), 1 mM (b); $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75$ mM; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59$ mM; $[\text{H}^+]_0 = 8$ mM; $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T = 45$ °C.

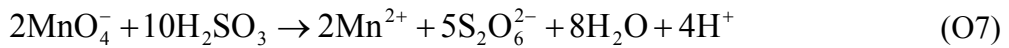
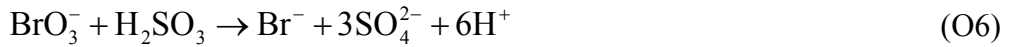
A rendszer igen érzékenyen reagált a kezdeti hidrogénion-koncentráció változtatására is. A kezdeti állapothoz képest kétszeres illetve feleakkora mennyiségű sav alkalmazásakor oszcilláció nem jelentkezett, ekkor a rendszer az alacsony illetve a magas pH-jú állapotban tartózkodott. A kezdeti savkoncentráció kismértékű növelése megnövelte az alacsony pH-jú szakasz hosszát, míg kevesebb sav alkalmazása esetén a rendszer hosszabb ideig tartózkodott a magas pH-jú állapotban.

4.1.2. A MnO_4^- - BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben lejátszódó oszcilláció kinetikai modellje.

A rendszer viselkedését egy egyszerű modellel sikerült leírni, amely három redoxi reakcióból és két protonálódási egyensúlyból áll. A redoxireakciók nem elemi lépések, hanem összetett reakciók és az ezekhez a folyamatokhoz tartozó empirikus sebességi egyenletekkel szimuláltam a reakciórendszer dinamikáját. Az oszcilláció pH-szabályzott, vagyis a hidrogénionoknak kulcsszerepük van a rendszer dinamikai viselkedésében, a komponens reakciók sebességének szabályozásában. A pozitív visszacsatolásért felelős részfolyamat a szulfitionok hidrogénionra autokatalitikus oxidációja szulfátionokká (O6). A negatív visszacsatolás során a szulfitionok ditionáttá történő oxidációja játszódik le az (O7) reakcióban. A permanganát redukciója Mn(II)-vé két lépésben történik $\text{MnO}(\text{OH})^+$ köztiterméken keresztül. Mindkét részfolyamat fogyasztja a hidrogénionokat. Az (O5) és az (O6) reakciók sebességi egyenlete ismert az irodalomból, míg az (O7) reakció sebességi együtthatója becsült érték. A két protonálódási egyensúly (O1, O2, O3, O4) az irodalomból szintén ismert és ezen ismert egyensúlyi értékek alapján adtam meg a protonálódási és a disszociációs folyamatok sebességi együtthatóit. A 4.1.1. táblázatban szerepel a modell, az egyes részfolyamatok sebességi egyenletei, amelyekben feltüntettem a számításokban használt sebességi együtthatók értékét is. A

sztöchiometriai és a sebességi egyenletek figyelembevételével képeztem a változó koncentrációjú komponensek differenciálegyenleteit. Áramlásos reaktorban a hat változót leíró differenciál-egyenletekhez még hozzá írtam az áramlási tagokat is. A numerikus integrálást szemiimplicit Runge-Kutta módszerrel végeztem és a relatív hiba 10^{-5} volt. Modellszámításaim során a kísérleti görbékhez hasonló görbéket kaptam.

4.1.1. táblázat. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+ -rendszer mechanizmusa:



A számításokhoz felhasznált sebességi egyenletek:

$$v_1 = 5 \times 10^{10} \times [\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_2 = 3 \times 10^3 \times [\text{HSO}_3^-]$$

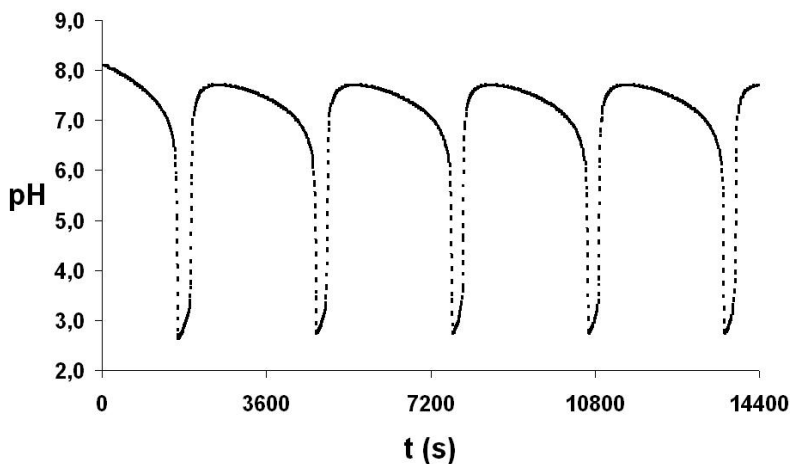
$$v_3 = 6 \times 10^9 \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}^+]$$

$$v_4 = 1 \times 10^8 \times [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

$$v_5 = 6,53 \times 10^{-2} \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{BrO}_3^-]$$

$$v_6 = 18 \times [\text{H}_2\text{SO}_3] \times [\text{BrO}_3^-]$$

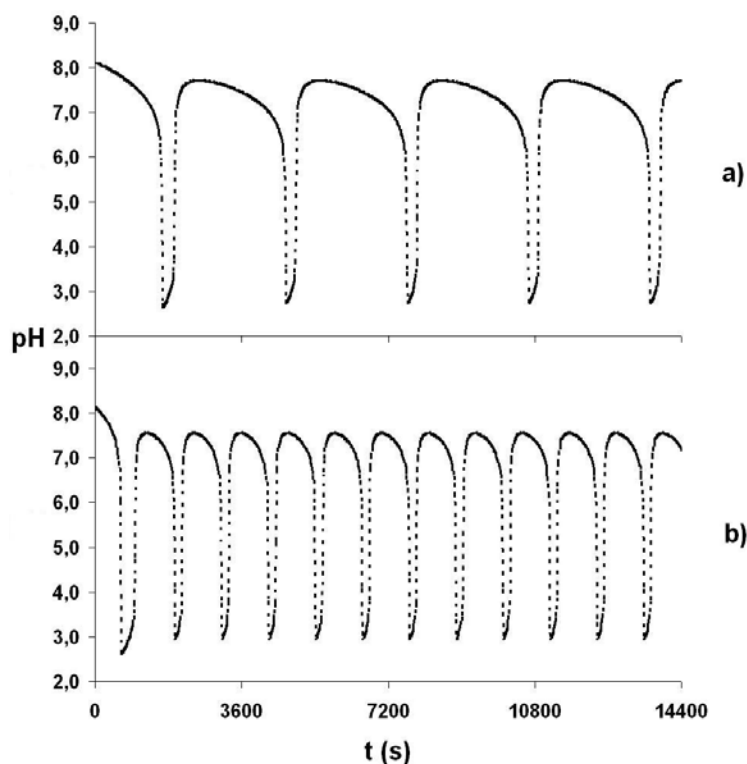
$$v_7 = 10^2 \times [\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}_2\text{SO}_3]$$



4.1.7. ábra. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+ -rendszerben számolt pH-idő görbe. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A hőmérséklet hatásának szimulálása érdekében először igyekeztem tisztázni az egyes komponens folyamatok gyorsulásának hatását a periódusidőre. Az egyes részfolyamatok hőmérséklet-függéséről nincsenek kísérleti adatok, hiszen ezek elkülönítetten nem tanulmányozhatók. Ezért feltételeztem, hogy a van't Hoff-szabálynak megfelelően $10 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-növekedéssel a sebességi együtthatók értékei kétszeresükre növekednek. Külön-külön számításokban minden egyes komponens folyamat sebességi együtthatóját egyenként megnöveltem, miközben a többi sebességi együtthatót az irodalomból átvett értéken tartottam. A komponens folyamatok sebességi együtthatóinak növelése a periódusidőt csökkentette.

Az áramlási sebesség változtatásának a rendszer dinamikai viselkedésére gyakorolt hatását is vizsgáltam számításokkal. Modellszámításaim is igazolták, hogy az áramlási sebesség növekedésének hatására nő az oszcilláció periódusideje.



4.1.8. ábra. A 4.1.1. táblázatban lévő mechanizmus alapján számolt oszcillációs görbék 35 °C (a) és 45 °C-on (b). $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 59 \text{ mM}$; $[\text{MnO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mM}$; $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A BrO_3^- - SO_3^{2-} - MnO_4^- - H^+ -rendszerben megvizsgálva a rendszer dinamikai viselkedésének a kísérleti körülményekkel történő változását azt tapasztaltam, hogy széles hőmérséklet-tartományban, nagy amplitúdójú pH-oszcilláció figyelhető meg. A rendszer a kémiai oszcillátorok többségéhez hasonlóan érzékeny a környezet hőmérséklet-változásának hatására: a periódusidő csökken a hőmérséklet növekedésével valamennyi alkalmazott kísérleti körülmény esetén, azaz hőmérséklet-kompenzáció nem alakul ki a rendszerben. Vizsgálataim megmutatták, hogy mind a magas-, mind az alacsony pH-jú szakasz időtartama a reaktánsok kezdeti koncentrációjának változtatásával könnyen szabályozható, de különösen az alacsony pH-jú

szakaszt lehetett jelentősen hosszabítani. A rendszernek ez a sajátossága, valamint az oszcillációs reakciók körében mutatott nagy amplitúdó reális alapul szolgálhat ezen pH-oszcillátornak ipari és (orvos)biológiai alkalmazására. Egy egyszerű kinetikai modellt javasoltam a rendszer dinamikai viselkedésének leírására, amely három összetett redoxireakcióból és két protonálódási egyensúlyból áll. A megadott mechanizmussal jól tudtam szimulálni a kísérleti viselkedést.

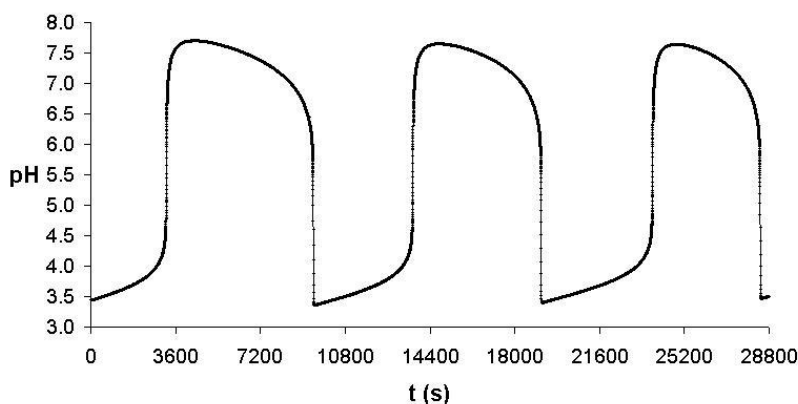
4.2. pH-oszcilláció a BSH-rendszerben

4.2.1. Kísérleti eredmények.

A bromát-szulfít reakciót már sokan tanulmányozták különböző körülmények között. Ahogyan arról már az irodalmi részben beszámoltam, a szulfít szulfáttá történő oxidációja hidrogénionra nézve autokatalitikus, ezért a BSH-rendszerben, áramlásos reaktorban megfelelő kísérleti körülmények között bistabilitás lép fel. De ha megfelelő ütemzéssel elvonjuk az autokatalitikusan keletkező hidrogénionokat, akkor oszcillációs állapot alakulhat ki. Korábban a hidrogénionok elvonására különböző „harmadik komponens”-eket alkalmaztak, például ferrocianidot illetve márványt. A negatív visszacsatolás megvalósítására olyan egyelektronos oxidálószer is alkalmasak, melyek a szulfítot ditionáttá oxidálják. Miután felmerült a lehetőség, hogy kis hányadban a bromát önmagában is képes a szulfítot ditionáttá oxidálni, így szisztematikus vizsgálatokat végeztem a BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben, hogy megállapítsam, mutat-e a rendszer oszcillációs viselkedést vagy sem.

Áramlásos reaktorban végzett kísérleteimben a tápáram-koncentrációk, az áramlási sebesség és a hőmérséklet változtatásával sikerült olyan körülményeket találnom, amelyek mellett nem csillapított, nagy amplitúdójú, periodikus pH-oszcilláció mutatkozott a rendszerben. Az oszcilláció jól reprodukálhatónak bizonyult. A 4.2.1. ábrán figyelhető meg az áramlásos reaktorban észlelt oszcilláció, ahol a pH-változás amplitúdója a 4 pH egységet is meghaladta adott körülmények esetén. Az oszcillációs görbék alakjából pedig jól látható, hogy a rendszer elég hosszú ideig tartózkodik mind a magas-, mind pedig az alacsony pH-jú állapotban. A két állapot közötti átmenet viszont gyors, tehát ez egy jellegzetes reakciós oszcilláció. Az egyes periódusok időtartama hosszú, bizonyos esetekben az oszcilláció

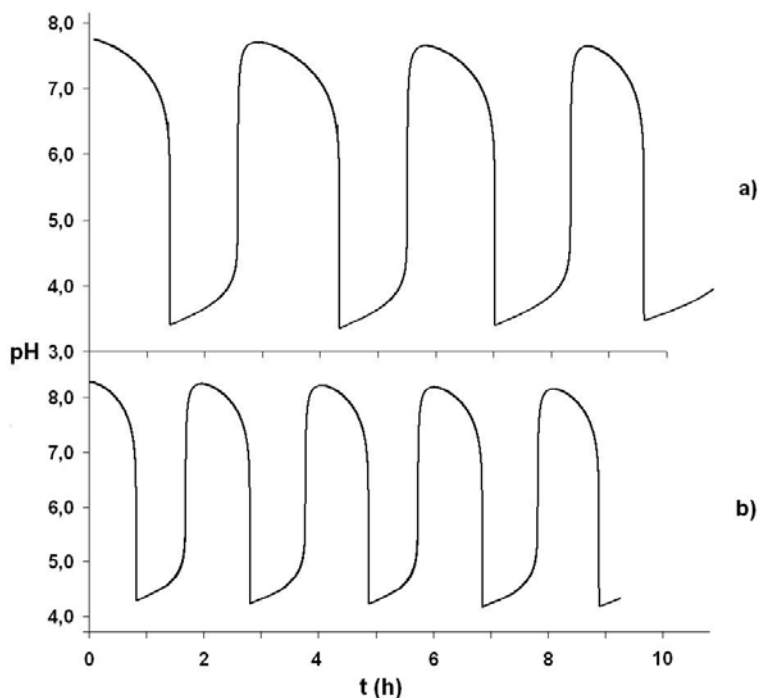
periódusideje a 3 órát is meghaladta. A magas- és az alacsony pH-jú szakasz időtartama, ezeken keresztül pedig a periódusidő széles tartományban változtatható volt a kísérleti körülmények változtatásával. A rendszer ezen tulajdonságai lehetővé teszik a BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszernek gyakorlatban történő alkalmazását, például pH-érzékeny hidrogélek működtetésében.



4.2.1. ábra. pH-idő görbe a BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben, áramlásos reaktorban, ahol $[\text{BrO}_3^-]_0 = 50 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 50 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 2,5 \text{ mM}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Az oszcilláció jellemző paraméterei igen érzékenyen reagáltak a tápáram-koncentrációk, az áramlási sebesség és a hőmérséklet változtatására egyaránt. Először az áramlási sebességet használtam bifurkációs paraméterként. Oszcilláció csak egy szűk áramlási sebesség-tartományban volt megfigyelhető. Alacsony k_0 -érték esetén a rendszer az alacsony-, míg nagy áramlási sebesség mellett a magas pH-jú állapotban tartózkodott. Az áramlási sebesség növekedésével nőtt az oszcilláció periódusideje. Az áramlási sebesség változtatása döntően a magas pH-jú állapot hosszára volt hatással. Az amplitúdó nagysága is megváltozott az áramlási sebesség változásával, mégpedig nagyobb áramlási sebesség mellett nagyobb

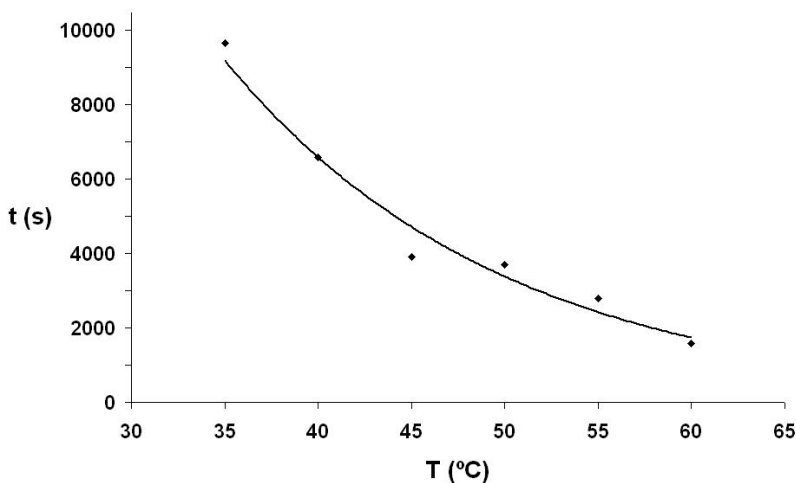
amplitúdó mérhető. A (4.2.2.) ábra a pH időbeli változását mutatja azonos reaktánskoncentrációk, de különböző áramlási sebességek alkalmazása esetén.



4.2.2. ábra. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben, áramlásos reaktorban mért oszcillációs görbék különböző áramlási sebességek alkalmazása esetén. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 50 \text{ mM}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 50 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_0 = 2,5 \text{ mM}$; k_0 (a) = $1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, k_0 (b) = $9,66 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Vizsgáltam az oszcilláció hőmérsékletfüggését is. Arra a kérdésre kerestem választ, hogy független-e a periódusidő a hőmérséklettől, vagyis fellép-e hőmérséklet-kompenzáció. A rendszerben igen széles, mintegy $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-tartományban mutatkozott oszcilláció. Méréseim kimutatták, hogy az oszcilláció periódusideje csökken a hőmérséklet növekedésének hatására. A jelentős hőmérséklet-függés egyben azt is jelenti,

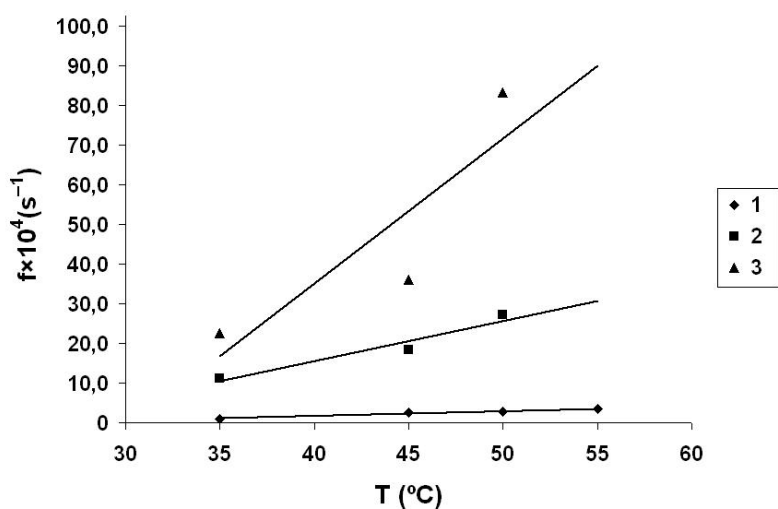
hogy hőmérséklet-kompenzáció nem lép fel a rendszerben. A (4.2.3.) ábra is ezt a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet mutatja be, amelyen az oszcilláció periódusidejének hőmérséklettel való változása látható. Az ábrán szereplő periódusidők több, azonos kísérleti körülmények között mért periódusidők átlagértékei. Ezen periódusidő-átlagokat pontok jelölik az ábrán, ezekre illeszttem egy görbét.



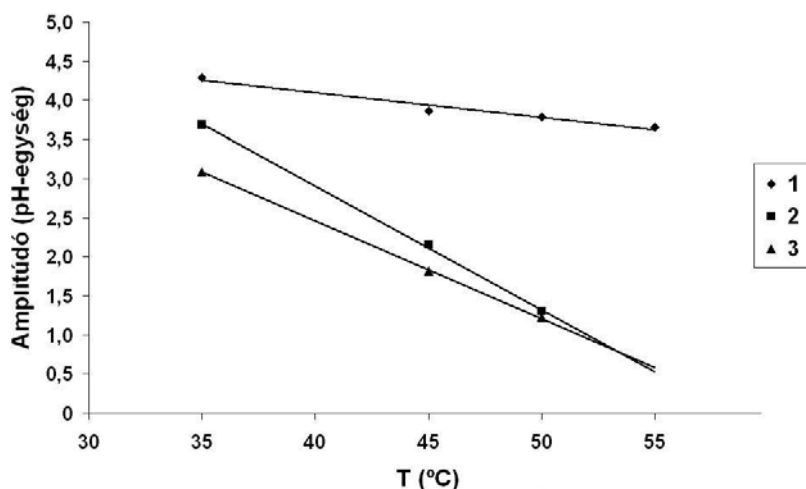
4.2.3. ábra. Az oszcilláció periódusidejének változása a hőmérséklettel a BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben. A kísérleti körülmények azonosak a 4.2.1. ábra alatt feltüntetettekkel.

Az áramlási sebességen és a hőmérsékleten kívül a kezdeti koncentrációkat is alkalmaztam kényszerparaméterként. Elsőként a bromátnak a rendszer dinamikai viselkedésére gyakorolt hatását vizsgáltam. A bromát kezdeti koncentrációja viszonylag széles határok között volt változtatható a periodikus jelleg megmaradása mellett ($[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 - 0,2 \text{ M}$). A $[\text{BrO}_3^-]_0$ növelése nem befolyásolta jelentősen az oszcillációnak kedvező hőmérséklet-tartományt, nagyobb $[\text{BrO}_3^-]_0$ alkalmazása mellett is közel 30 °C-os hőmérséklet-tartományban lépett fel

oszcilláció. A bromát kezdeti koncentrációjának növekedése az oszcilláció periódusidejének jelentős csökkenését eredményezte: mind a magas pH-jú-, mind pedig az alacsony pH-jú szakasz időtartama csökkent. A frekvencia nőtt a hőmérséklet növelésével minden megvizsgált kezdeti bromát-koncentrációnál. Kísérleteim azt mutatták, hogy minél nagyobb a $[\text{BrO}_3^-]_0 : [\text{SO}_3^{2-}]_0$ arány, annál érzékenyebb a dinamikai viselkedés a hőmérséklet változására. Minél kisebb volt a kezdeti bromát-koncentráció, annál lineárisabb a frekvencia–hőmérséklet diagram. Az amplitúdó csökkent a hőmérséklet növelésével, igaz, a bromát koncentráció növekedésével egyre kisebb mértékben. Az oszcilláció frekvenciájának és az amplitúdójának a hőmérséklettel való változását mutatja a 4.2.4. és a 4.2.5. ábra.

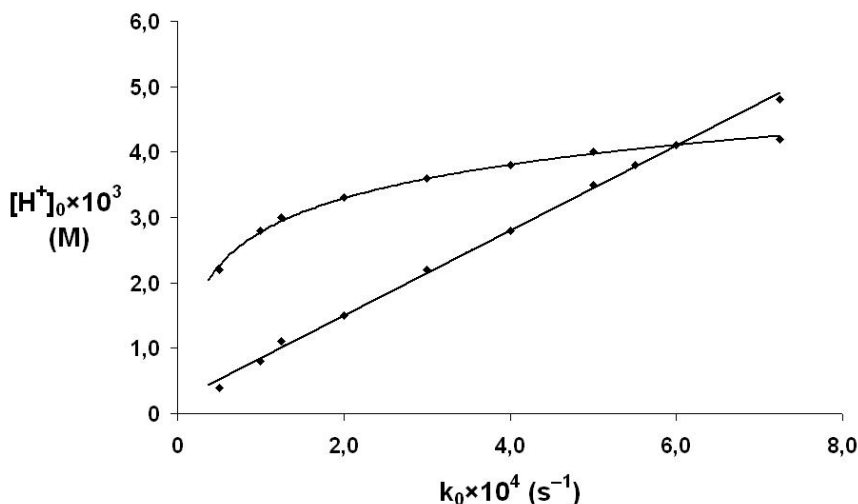


4.2.4. ábra. Az oszcilláció frekvenciájának változása a hőmérséklettel. A kísérleti körülmények: $[\text{BrO}_3^-]_{01} = 0,05 \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-]_{02} = 0,1 \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-]_{03} = 0,15 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$; $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



4.2.5. ábra. Az amplitúdó változása a hőmérséklettel. $[\text{BrO}_3^-]_{01} = 0,05 \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-]_{02} = 0,1 \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-]_{03} = 0,15 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$; $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

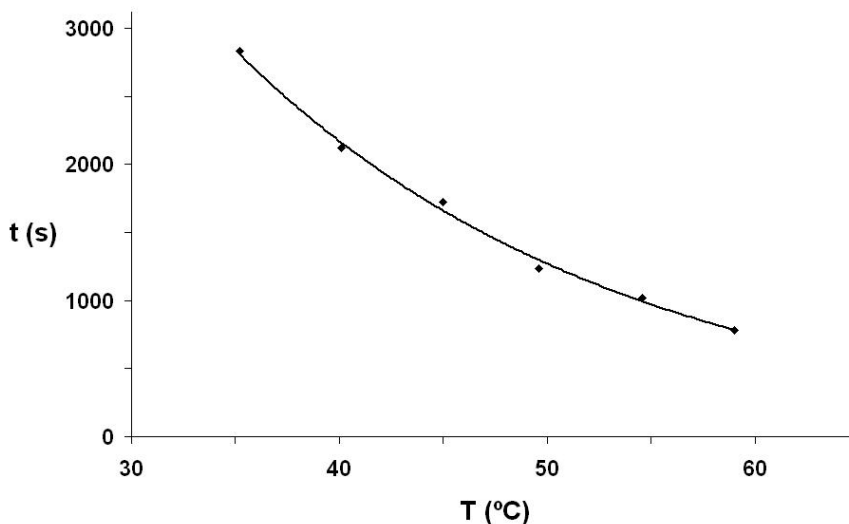
A rendszer rendkívül érzékenyen reagált a bemenő savkoncentráció változtatására is. A hidrogénion-koncentrációt növelve a rendszer egyre szűkebb áramlási sebesség-tartományban oszcillált. Amennyiben a $[\text{H}^+]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ volt, úgy oszcilláció már semmilyen körülmények között nem lépett fel, ekkor a rendszer az alacsony pH-jú állapotban maradt. Ha alacsony volt a savkoncentráció, a rendszer mind gyakrabban és mind hosszabb ideig tartózkodott a magas pH-jú állapotban. A 4.2.6. ábrán egy tipikus X-alakú fázisdiagram látható, amely az oszcilláció szempontjából optimális áramlási sebesség- $[\text{H}^+]_0$ tartományokat adja meg. Oszcilláció a vonalak által határolt területre eső áramlási sebesség és $[\text{H}^+]_0$ alkalmazásakor jelentkezik, azon kívül az alacsony- illetve a magas pH-jú állapotban tartózkodik a rendszer. Az ábrán is jól látszik, hogy a rendszer a bemenő hidrogénion-koncentráció szűk tartományában mutat oszcillációs viselkedést. Ezt később modelszámításokkal is igazoltam.



4.2.6. ábra. Állapotdiagram a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ - rendszerben. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$. Oszcilláció a vonalak közötti tartományban lép fel.

A szulfitkoncentráció növelése a magas pH-jú szakasz hosszának növekedését eredményezte, míg az alacsony pH-jú szakasz lerövidült. Egy adott szulfitkoncentráció felett már oszcilláció nem jelentkezett, ekkor a pH 8 körül állandósult.

Zárt reaktorban is végeztem méréseket. Oszcillációt nem tapasztaltam zárt reaktorban. Először lassan csökkent a pH, mivel a 8-as pH körül kialakuló $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ puffer akadályozza a hidrogénionok gyors felhalmozódását, majd azután hirtelen lecsökkent pH ≈ 4 -re és ezt követően már nem változott tovább. Azaz a reakció zárt reaktorban autokatalitikus, a pH időbeli változását az autokatalitikus reakciókra jellemző S-alakú görbe írja le. A hőmérséklet-függést itt is vizsgáltam. Az indukciós periódus időtartama a hőmérséklet növekedésével csökkent. A (4.2.7.) ábrán a zárt reaktorban mért Landolt-időket tüntettem fel a hőmérséklet függvényében, azonos reaktánskoncentrációk mellett.



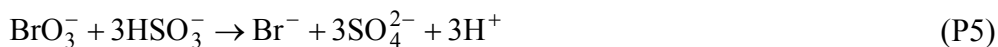
4.2.7. ábra. Különböző hőmérsékleteken mért Landolt-idő a bromát-szulfid-hidrogénion rendszerben, zárt reaktorban. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$.

Zárt reaktorban meghatároztam a reakció látszólagos aktiválási energiáját is, oly módon, hogy a Landolt-idők logaritmusát ábrázoltam a hőmérséklet reciprokának függvényében. Az egyenes meredekségéből számítható volt az aktiválási energia, amelyre $E_a = 44,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ értéket kaptam. A periódusidők reciprokával számolva a látszólagos aktiválási energia $55,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek adódott, vagyis statikus reaktorban a sebesség jelentős hőmérséklet-függéséről lehet beszélni. A két aktiválási energia-érték között mutatkozó különbség azt mutatja, hogy a szulfát képződésével járó Landolt-típusú reakció nem az egyetlen fontos reakció a rendszerben, hanem a hőmérsékletfüggésben a ditionátot eredményező reakció is közreműködik.

4.2.2. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -reakció kinetikai modellje.

A kísérleteket követően sikerült egy mechanizmust is felírni, amely meglehetősen jól tükrözte a kísérletek során tapasztalt dinamikai viselkedést. Ez a mechanizmus csak ionok képződésével számol, gyökök képződését és

azok reakcióit nem tartalmazza. A mechanizmust alkotó reakciók többsége összetett redoxireakció, nem elemi lépések, ezért a változó koncentrációjú komponensek száma is kevesebb. A 4.2.1 táblázatban megadott mechanizmus első négy reakciója jól ismert protonálódási egyensúly. A (P3) reakció termeli a H_2SO_3 -at, amely a (P6) reakcióban egy, a hidrogénionra nézve autokatalitikus folyamatban oxidálódik szulfáttá. A hidrogénionnak fontos szerepe van, ugyanis a H_2SO_3 gyorsabban reagál a bromáttal, mint a HSO_3^- . Ez magyarázza azt a jelenséget, hogy az oszcilláció periódusideje nő a bemenő hidrogénion-koncentrációval. A (P7) reakció adja a negatív visszacsatolást. A (P7) reakciónak a modellbe történő beépítésével a rendszerben nemcsak bistabilitás mutatható ki, hanem megfelelő kísérleti paraméterek alkalmazásával oszcilláció is. Azonban fontos megjegyezni, hogy a (P7) reakciónak kicsi a hozzájárulása a bruttó reakcióhoz. k_7 és k_6 sebességi együtthatók viszonya alapján elmondható, hogy a maximálisan keletkező ditionát mennyisége mindössze 2%-a a bemenő szulfitnak. A sebességi együtthatókat a (P1) - (P6) reakcióknál az irodalomból ismert egyensúlyi együtthatók alapján adtam meg, csupán a (P7) folyamat sebességi együtthatója becsült érték. A sztöchiometriai- és a sebességi egyenletek figyelembevételével képeztem a változó koncentrációjú komponensek (SO_3^{2-} , H^+ , HSO_3^- , BrO_3^- , H_2SO_3) differenciál-egyenleteit, amelynek numerikus megoldása adta meg a komponensek koncentrációjának időbeli változását. Az öt változót leíró differenciál-egyenlet az áramlási tagokat is tartalmazta. A numerikus integrálást ebben az esetben is szemiimplicit Runge-Kutta módszert használtam 10^{-5} relatív hibával. A 4.2.1. táblázatban szerepel a modell, a sebességi egyenletek és a sebességi együtthatók, amelyeket a számításokhoz felhasználtam.

4.2.1. táblázat. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -reakciórendszer mechanizmusa.

A számításokhoz felhasznált sebességi egyenletek és sebességi együttható-értékek.

$$v_1 = 1 \times 10^{10} \times [\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_2 = 1 \times 10^3 \times [\text{HSO}_3^-]$$

$$v_3 = 6 \times 10^9 \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}^+]$$

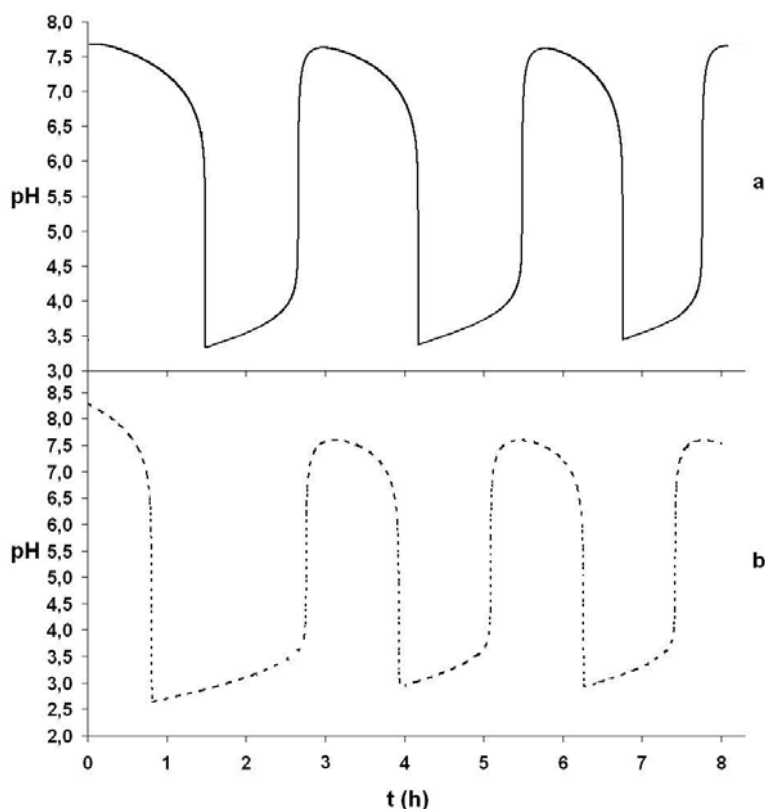
$$v_4 = 1 \times 10^8 \times [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

$$v_5 = 6,53 \times 10^{-2} \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{BrO}_3^-]$$

$$v_6 = 1,8 \times 10^1 \times [\text{H}_2\text{SO}_3] \times [\text{BrO}_3^-]$$

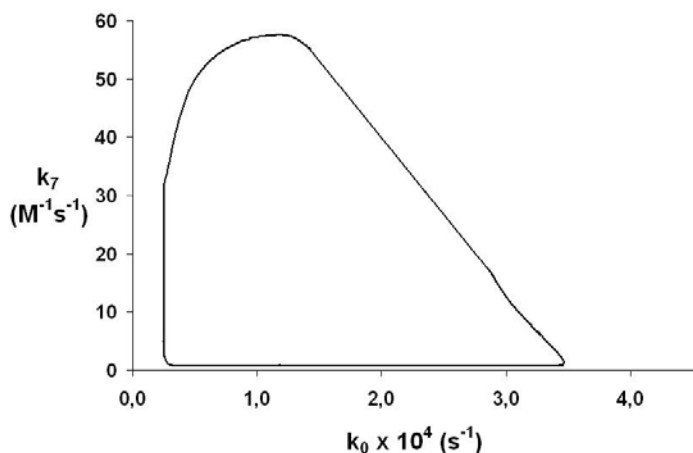
$$v_7 = 7 \times 10^{-1} \times [\text{H}_2\text{SO}_3] \times [\text{BrO}_3^-]$$

A (4.2.8.) ábra (a) görbéje egy kísérleti görbe, míg (b) görbéje egy azonos körülményekre számolt oszcillációs görbe. A számított görbék alakja nagy hasonlóságot mutat a kísérletek során kapott pH-idő görbékkel. Modellszámításaim visszaadták az oszcilláció relaxációs voltát. A számított pH-idő görbéken a periódusidő közel akkora, mint a kísérletekben kapott, míg az amplitúdó valamivel nagyobb volt a számolt görbék esetén.



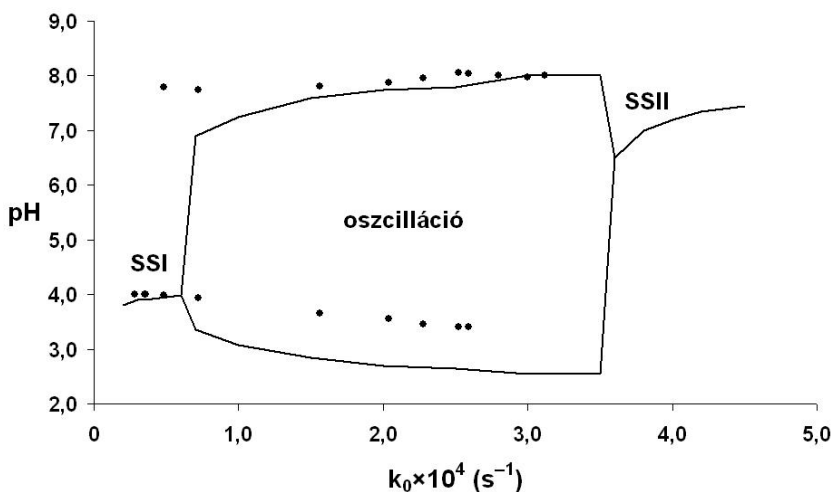
4.2.8. ábra. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszerben mért (a) és számolt (b) pH-változás CSTR-ben. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A felírt mechanizmus leglényegesebb reakciója a (P7) reakció, ugyanis pH-oszcillációt csak akkor tudtam szimulálni, ha a modell ezt a reakciót is tartalmazta. Ennek a reakciónak a sebességi együtthatója széles skálán volt változtatható, de az oszcilláció kialakulásához értékét minimum $0,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek kellett megválasztani. Az oszcilláció szempontjából optimális k_0 és k_7 értékeket mutatja a (4.2.10.) ábra. Látható, hogy minél nagyobbak választottam meg a k_7 sebességi együttható értékét, annál kisebb áramlási sebesség-tartományban számolható oszcilláció.



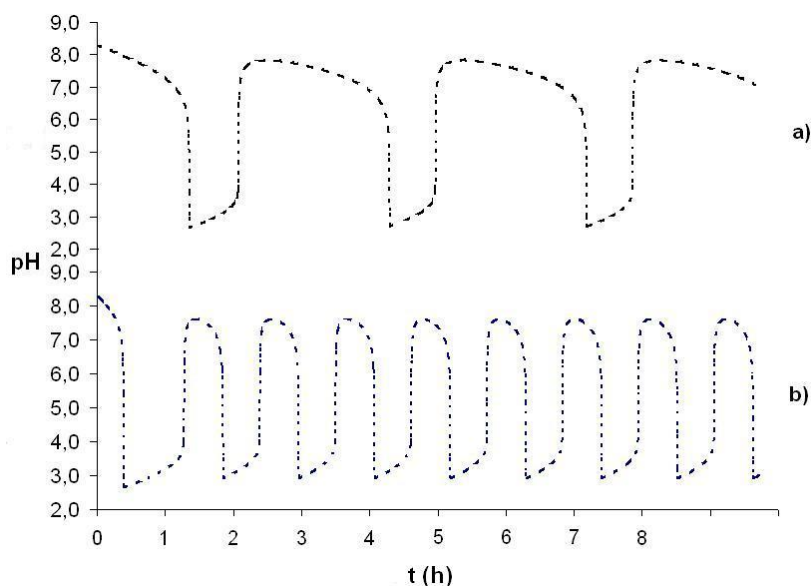
4.2.9. ábra. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszer számítással meghatározott állapotdiagramja a $k_0 - k_7$ síkban. Oszcilláció a görbe által meghatározott területen belüli tartományban lép fel. $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$.

Az áramlási sebességnek a rendszer dinamikai viselkedésére gyakorolt hatását számításokkal is vizsgáltam. A különböző áramlási sebességek esetén végzett modellszámításaim is igazolták, hogy az áramlási sebesség növekedésének hatására nő az oszcilláció periódusideje. A 4.2.10. ábrán lévő állapotdiagram az oszcilláció szempontjából optimális paraméter-tartományokat mutatja be az áramlási sebesség – hidrogénion-koncentráció síkban. A vonalak közötti tartományban alakul ki oszcilláció a rendszerben. Az oszcillációs tartomány alsó és felső határa reprezentálja az oszcilláció során kialakuló két pH-szélsőértéket. Alacsony áramlási sebesség esetén a rendszer az alacsony pH-jú steady-state állapotban tartózkodik, míg nagy k_0 -érték alkalmazása esetén a rendszer a magas pH-jú állapotban marad. Az ábrán látható pontok a kísérleti munkánk során kapott értékeket jelölik. Látható, hogy a kísérletekben az oszcillációs tartomány alacsonyabb k_0 -értéknél lépett fel és a pH-minimum közel 1 egységgel volt nagyobb, mint a számításokban.



4.2.10. ábra. A BrO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ -rendszer állapotdiagramja, ahol $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05 \text{ M}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0,0025 \text{ M}$; $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Modellszámításokkal vizsgáltam a hőmérséklet hatását is a bromát-szulfit-reakcióra. Ebben az esetben is azt feltételeztem, hogy $10 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-növekedéssel a sebességi együtthatók értékei kétszeresükre növekednek. A komponens folyamatok sebességi együtthatóinak növelése a periódusidőt csökkentette. A (4.2.11.) ábrán két számolt pH-idő görbe látható, melyeket azonos reaktánskoncentrációk és áramlási sebesség alkalmazása mellett vettem fel. Az a) görbe esetén a komponens reakciók sebességi együtthatói megegyeztek a 4.2.1. táblázatban megadott értékekkel, míg a b) görbe esetén a (P5), a (P6) és a (P7) reakciók sebességi együtthatóit kétszeresre növeltem, így szimulálva a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-emelkedést. Jól látható a dinamika rendkívüli hőmérséklet-érzékenysége.



4.2.11. A hőmérséklet változásának hatása a számított pH-idő görbékre. $T = 35\text{ °C}$ (a); $T = 45\text{ °C}$ (b). $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,05\text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,05\text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0025\text{ M}$; $k_0 = 3,0 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

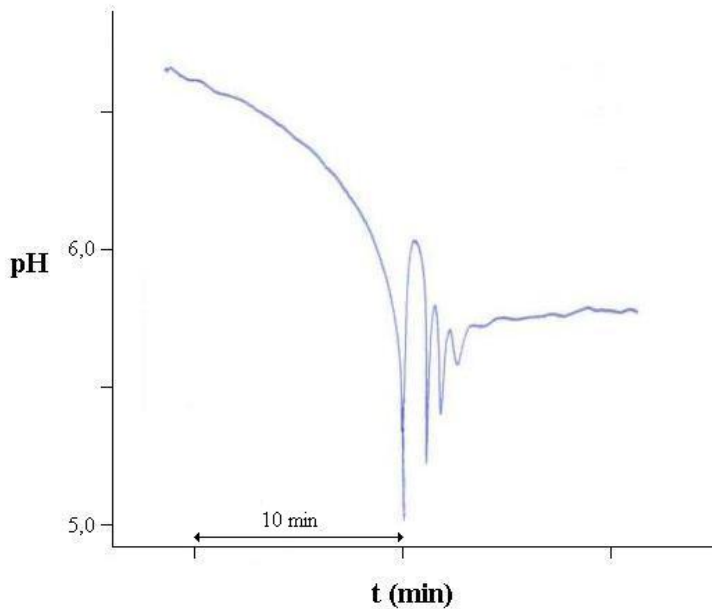
A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszerben nagy amplitúdójú és periódusidejű, relaxációs oszcilláció mutatható ki harmadik komponens hozzáadása nélkül is. Az oszcilláció érzékeny a környezet hőmérséklet-változásának hatására, hőmérséklet-kompenzáció nem alakul ki a rendszerben. A reaktánsok közül a $[\text{BrO}_3^-]_0$ széles tartományban változtatható a periodikus jelleg megmaradása mellett, de oszcilláció csak szűk $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ és $[\text{H}^+]_0$ -tartományban alakul ki. A bromát-szulfít-reakció zárt reaktorban is autokatalitikus hidrogénion-termelést mutat, de oszcilláció nem alakul ki. A rendszer dinamikai viselkedése egy egyszerű, három redoxireakcióból és két protonálódási egyensúlyból álló modellel leírható. A mechanizmusban a kulcsfontosságú reakció a ditionát képződése. A modellszámításokkal szimulálni lehet az oszcillációt zárt és áramlásos reaktorban egyaránt.

4.3. A IO_3^- - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - SO_3^{2-} - I^- - H^+ -rendszer tanulmányozása

A hidrogén-szulfít-ion jodátos oxidációja már többször felbukkant az oszcillációt vagy egyéb egzotikus kinetikát mutató rendszerek alkotóelemeként, többek között a jodát–tioszulfát–szulfít-rendszerben. Az már korábban ismert volt, ha a hidrogén-szulfít-iont és a tioszulfátiont egyidejűleg jodáttal oxidálják, akkor megfelelő reaktáns-koncentrációkat választva, szobahőmérsékleten pH-oszcilláció mérhető. A rendszer dinamikai viselkedésben a jodid szerepe egyelőre nem tisztázott, éppen ezért fontosnak tartottam megvizsgálni, hogy a jodid jelenléte hogyan befolyásolja az oszcillációs kinetikát. Ezen túlmenően a hőmérséklet hatása is nagyon izgalmasnak ígérkezett ebben a rendszerben. Kísérletem fő célkitűzése az volt, hogy megvizsgáljam a kinetikát zárt, félig nyitott és folyamatosan kevert áramlásos reaktorban egyaránt.

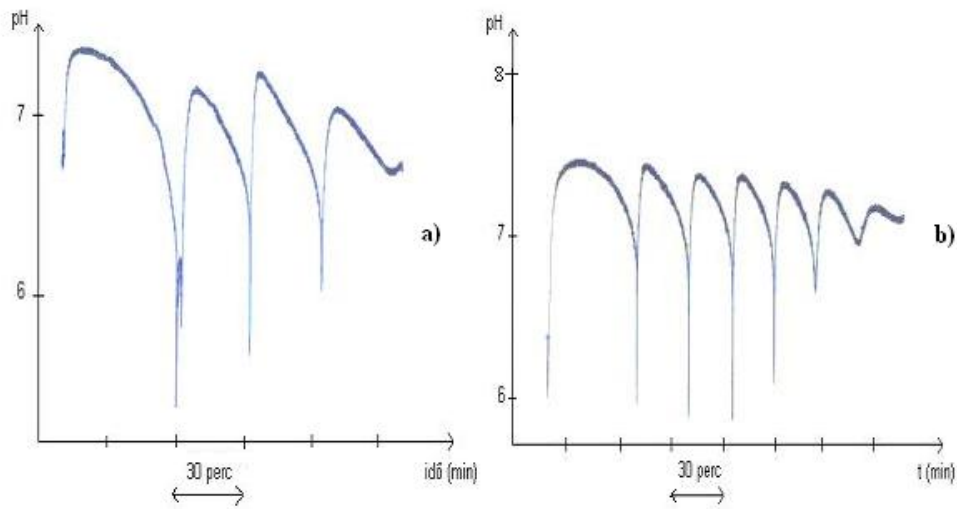
4.3.1. Kísérletek zárt és félig zárt reaktorban.

Kísérleteimben a reakcióelegy térfogata 75 cm^3 volt. A reakciót a jodát hozzáadásával indítottam. Zárt reaktorban végzett kísérleteim azt mutatták, hogy $5,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra csökkentve a reakcióelegy hőmérsékletét, a korábban közölnél több periódust mutató, hosszabban tartó oszcilláció jelentkezik a rendszerben. Megállapítottam, hogy az oszcilláció nagyon érzékeny a reagens-koncentrációk arányára, ami megerősíti az irodalomban korábban leírtakat. Amennyiben a kiindulási elegy kezdetben jodidiont is tartalmazott, úgy oszcillációt nem tapasztaltam, ekkor már csak egyetlen minimum figyelhető meg a pH-idő görbéken.



4.3.1. ábra. pH-oszcilláció a jodát–szulfit–tioszulfát–jodid–rendszerben, zárt reaktorban a következő kísérleti körülményeknél. $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 1,54 \times 10^{-2}$ M; $[\text{H}^+]_0 = 7,70 \times 10^{-3}$ M; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 7,80 \times 10^{-3}$ M; $[\text{IO}_3^-]_0 = 2,31 \times 10^{-2}$ M; $T = 5,0$ °C.

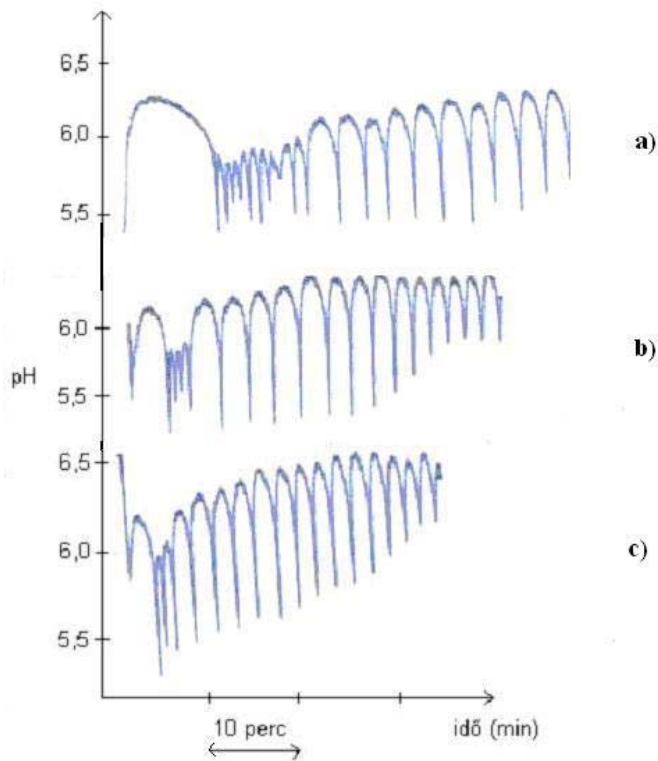
A beáramlásos reaktorban végzett kísérleteim során minden esetben 100 ml NaIO_3 - NaI elegyhez áramoltattam 5,0 ml/óra tápáramlási sebességgel a Na_2SO_3 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - H_2SO_4 elegyét. A reakcióelegy indulási pH-ja 6,0 és 6,5 között volt. Kísérleteimben nagy amplitúdójú, csillapodó oszcillációt figyeltem meg optimális kísérleti körülmények alkalmazása esetén. Méréseim során az oldat mindvégig színtelen maradt, azaz jód nem képződött számottevő mennyiségben. Ez egyben azt is jelenti, hogy a reakció során a pH nem csökken 5 alá. A jodidion hozzáadására növekedett az oszcilláció időtartama, valamint több csúcs jelentkezett a jodidiont kezdetben nem tartalmazó elegyhez képest (4.3.2. ábra).



4.3.2. ábra. A jodidion hatása a jodát-szulfít-tioszulfát-hidrogénion-rendszer dinamikai viselkedésére, félig nyitott reaktorban. $[\text{NaIO}_3]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0,10 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,07 \text{ M}$; $[\text{NaI}]_0$ (b) = $0,01 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Az oszcilláció meglepően tág hőmérsékleti intervallumban, 20 és $60 \text{ }^\circ\text{C}$ között jelentkezett, ugyanakkor a periódusidő jelentős hőmérséklet-függést mutatott. A 4.3.2. ábra aláírásában megadott koncentrációk esetén a hőmérséklet növelése az oszcilláció periódusidejének csökkenését eredményezte. Azonban a jodidion koncentrációját ötszörösre növelve azt tapasztaltam, hogy egy jól meghatározott hőmérsékleti tartományban a hőmérséklettől független periódusok is mérhetők. Ez a $40,0$ és az $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett kísérletekből látható a legjobban, ahol a mért periódusidők közel egyenlők, vagyis teljes hőmérséklet-kompenzáció alakul ki ebben a hőmérséklet-tartományban. A 4.3.1. táblázatban összefoglaltam, hogyan változott az oszcilláció periódusideje, illetve amplitúdója a hőmérséklettel. A táblázatban megadott periódusidők átlagos periódusidők, amelyek meghatározásához az oszcillációnak azt a szakaszát vettem figyelembe, amikor a rendszer már túl van az indukciós perióduson, de a csillapodás még

nem nagymértékű. Természetesen ez a kezelés hordoz magában szubjektív elemekkel terhelt bizonytalanságot, ezért minden hőmérsékleten több párhuzamos mérést végeztem, és az így mért periódusidők átlagát tüntettem fel a táblázatban. Meghatároztam a hőmérséklet-érzékenység jellemzésére bevezetett Q_{10} empirikus faktort is az egyes hőmérséklet-párokra. Az 1 körüli Q_{10} -értékekből is jól látszik, hogy a vizsgált rendszer sikerrel meg tudja tartani a frekvenciáját a hőmérséklet megváltozása esetén is.



4.3.3. ábra. A IO_3^- - I^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -rendszer dinamikai viselkedésének változása a hőmérséklettel, félig zárt reaktorban. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,10 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,07 \text{ M}$; $T_a = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_b = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_c = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.1. táblázat. Periódusidő-átlagok különböző hőmérsékleteken, félig nyitott reaktorban, illetve a Q_{10} -értékek különböző hőmérséklet-párok esetén, a 4.3.3. ábra alatt feltüntetett reaktáns-koncentrációk alkalmazása mellett.

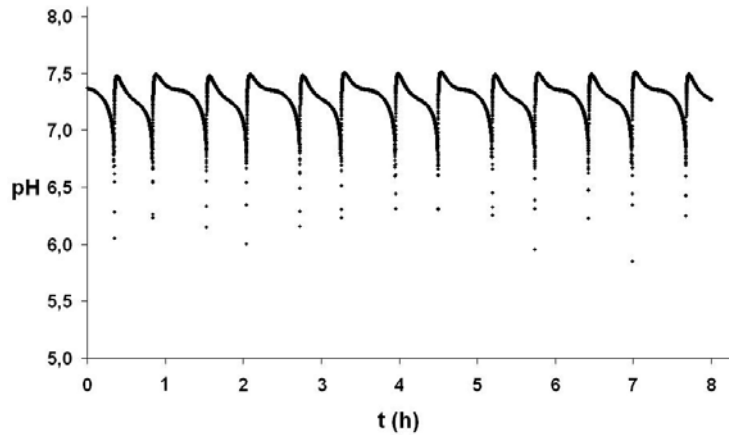
T (°C)	periódusidő (s)	pH _{min}	pH _{max}
30,0	133	5,8	6,4
40,0	171	6,0	7,0
50,0	170	5,8	6,4
60,0	115	5,5	6,5

T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	Q ₁₀
30,0	40,0	0,86
40,0	50,0	1,01
50,0	60,0	1,39

4.3.2. Kísérletek CSTR-ben.

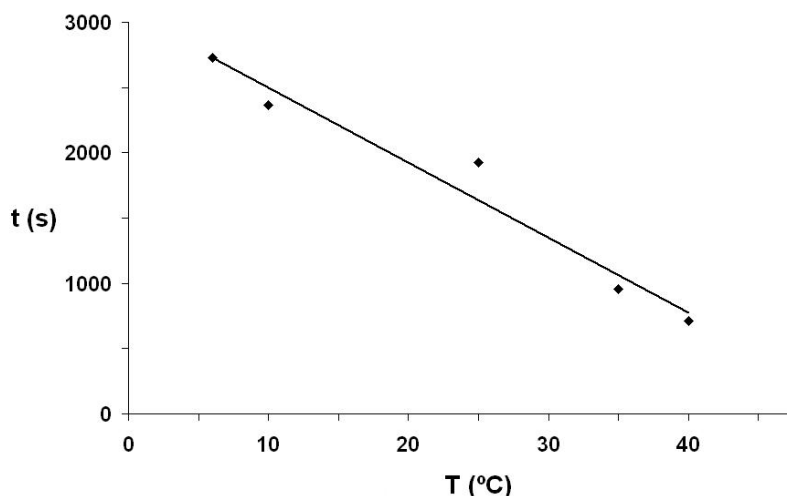
Kézenfekvő volt a jodát–tioszulfát–szulfít–jodid–hidrogénion-rendszer vizsgálata áramlásos reaktorban is, ahol áramlással a rendszer távol tartható az egyensúlytól, így csillapítatlan oszcilláció jöhet létre. A kísérleti körülményeket széles határok között változtattam annak érdekében, hogy feltárjam a lehetséges oszcilláció feltételeit. Eredményeim szerint valóban kialakul periodikus reakció ebben a konfigurációban, ha megfelelően választottam meg a tápáram-koncentrációkat, áramlási sebességet és a hőmérsékletet. A pH-csökkenés lassú volt, de a pH-minimum elérését követően a rendszer gyorsan jutott vissza a magas pH-jú állapotba. A pH-változás amplitúdója a 1,5 pH-egységet is elérte optimális esetben, bár az alsó határt nagy pontossággal nem lehet meghatározni. Ezért láthatóak pontok az ábrákon, amelyek a pH-mérés tehetetlenségének következményei: az adatgyűjtő kártya másodpercenként vett fel egy pontot, így nem tudta követni kellő gyorsasággal a pH gyors változását. Az oszcilláció legjellegzetesebb vonása a kettős periódus megjelenése volt: egy hosszabb periódust mindig egy rövidebb periódus követett. A kettős jelleg az

oszcillációs görbe alakján is megfigyelhető, minden második periódus lefutása különbözik az előtte lévő periódusétól (4.3.4. ábra).



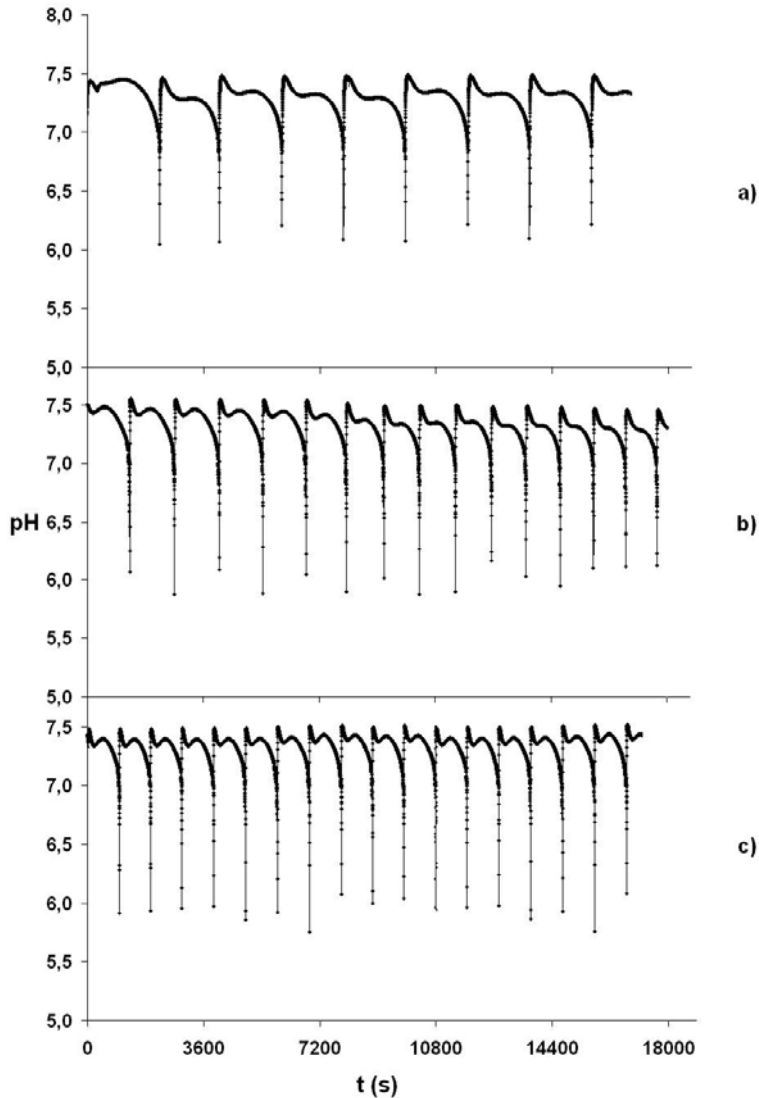
4.3.4. ábra. A IO_3^- - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - SO_3^{2-} - I^- - H^+ -CSTR rendszerben mért oszcillációs görbe az alábbi kísérleti körülmények alkalmazása esetén: $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Az oszcilláció tág hőmérsékleti intervallumban jelentkezett: 6 és 40 °C között. Ugyanakkor mind a periódusidő, mind az amplitúdó jelentős hőmérsékletfüggést mutatott. Néhány esetben a periódusidő közel egy órától néhány percre csökkent le a hőmérséklet növelésével. A periódusidő csökkenésével párhuzamosan az oszcilláció amplitúdója is csökkent, 40 °C-on hozzávetőleg 0,4 pH egység volt pH 6,7 és 7,1 közötti szélsőértékekkel. A magasabb hőmérsékleteken végzett mérésekben az oszcilláció kettős jellege már nem mutatkozott. Az oszcilláció hőmérséklet-tartományának széleinél az oszcilláció mindig csökkenő amplitúdóval szűnt meg, és nem hirtelen állt be a stacionárius állapot. A periódusidő hőmérséklettel való változása látható a 4.3.5. ábrán.



4.3.5. ábra. Az oszcilláció periódusidejének változása a hőmérséklettel. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $k_0 = 4,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A hőmérsékleten kívül az áramlási sebességet is használtam bifurkációs paraméterként. Az oszcilláció szempontjából optimális áramlási sebesség széles határok között változott ($k_0 = (2,2 - 11) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Az áramlási sebesség növelése az oszcilláció periódusidejének csökkenését eredményezte, valamint a növekvő áramlási sebesség egyre határozottabban kiváltotta a dupla csúcsokat (4.3.6. ábra). Érdekes, hogy egy perióduson belül két pH csúcs figyelhető meg a pH-ido gorbeken: egy nagyobb pH-maximumot mindig egy kisebb pH-maximum követ. A második maximum annál nagyobb volt, minél gyorsabb volt az áramlás, de sohasem haladta meg az első csúcs pH-értékét. A kétszúcsú periodikusnál komplexebb periodikus oszcillációkat illetve kaotikus dinamikát azonban a megvizsgált körülmények mellett nem találtam. Bizonyos esetekben az amplitúdó meghaladta a 2 pH-egységet is.



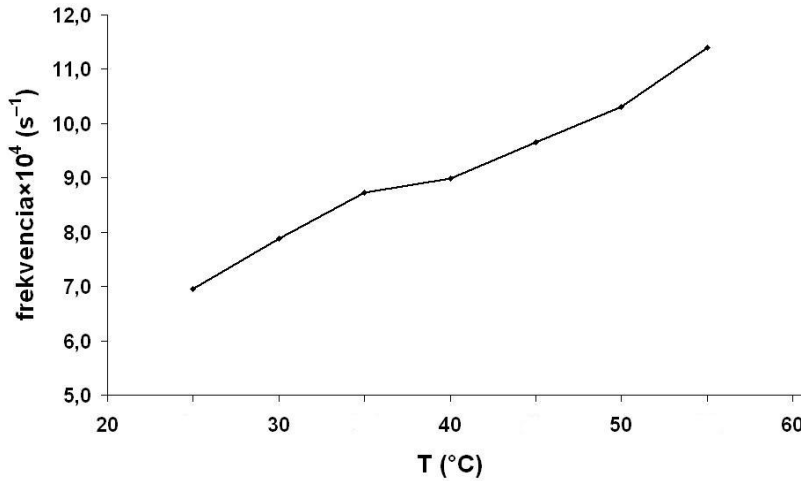
4.3.6. ábra. pH-oszcilláció a jodát–szulfít–tioszulfát–jodid–rendszerben különböző áramlási sebességek alkalmazása mellett. k_0 (a) = $4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; k_0 (b) = $7,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; k_0 (c) = $1,32 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Az áramlási sebesség és a hőmérséklet mellett a kezdeti koncentrációkat is alkalmaztam kényszerparaméterként. Kísérleteim során először a tioszulfát koncentrációját változtattam. A tioszulfát-koncentráció

növelése maga után vonta az áramlási sebesség növelését is, máskülönben oszcillációs állapot nem alakult ki a rendszerben. Az oszcilláció periódusideje csökkent a $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ növelésével. Amennyiben a tioszulfát koncentrációját 0,0315 M-nek választottam, sikerült hőmérséklet-független periódusidejű oszcillációkat kimutatnom. A magas pH-jú szakasz hossza ugyan csökkent a hőmérséklet növekedésével, ám a rendszer tovább tartózkodott az alacsony pH-jú állapotban. A két ellentétes változás közel egyforma mértéke tette lehetővé, hogy a periódus hossza állandó maradjon. Néhány különböző hőmérsékleten mért periódusidőt (melyek ebben az esetben is több mérés átlagai), és az abból származtatható frekvenciát tüntettem fel a 4.3.7. ábrán. Látható, hogy a hőmérséklet változása főként a 35 – 40 °C közötti tartományban nem okoz jelentős mértékű változást a periódusidőben. Az egyes hőmérséklet-párokra meghatározott 1,2 körüli Q_{10} -értékek (4.3.2. táblázat) is azt mutatják, hogy a hőmérséklet-kompenzáció a rendszerben megvalósítható, de csak egy nagyon szűk paraméter-tartományon belül.

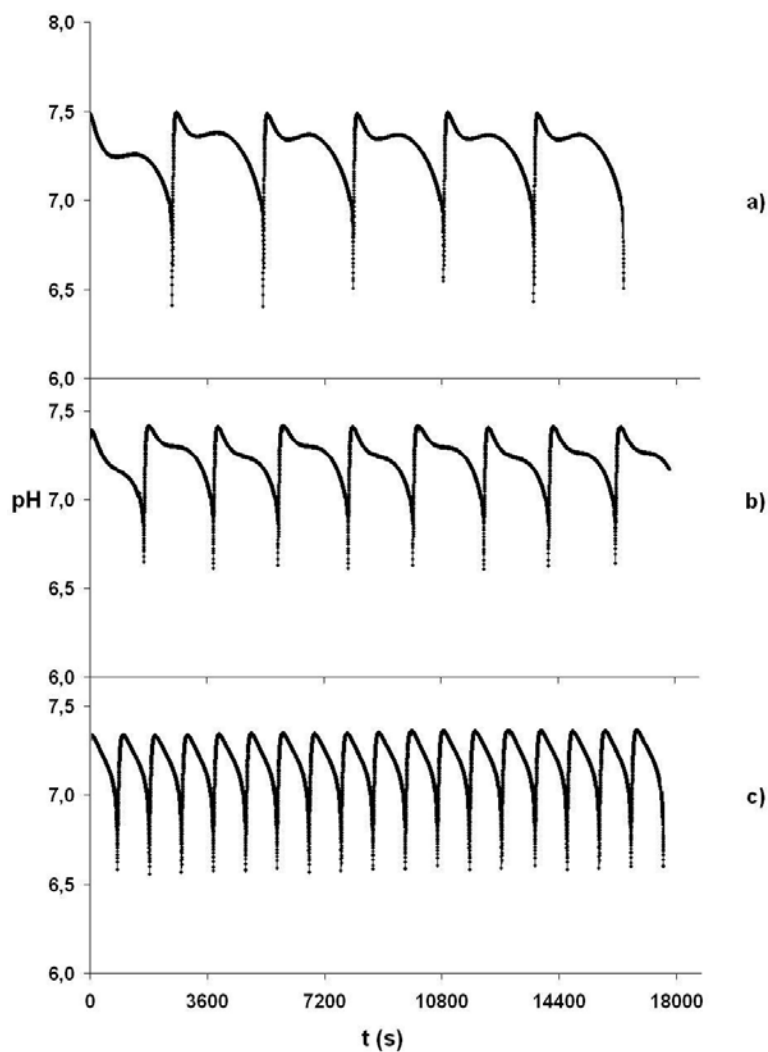
4.3.2. táblázat. A Q_{10} -értékek különböző hőmérsékletpárok esetén. A kísérleti körülmények megegyeznek a 4.3.7. ábra alatt megadottakkal.

T_1 (°C)	T_2 (°C)	Q_{10}
25	30	1,28
30	35	1,22
35	40	1,19
40	45	1,15
50	55	1,21

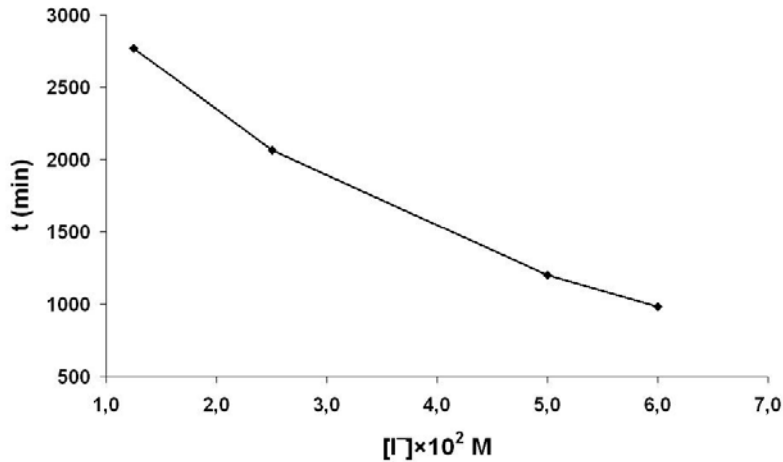


4.3.7. ábra. A frekvencia változása a hőmérséklettel a jodát-jodid-szulfít-tioszulfát-kénsav-rendszerben, CSTR-ben. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0315 \text{ M}$; $k_0 = 1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Hogy megvizsgáljam a jodidionnak a rendszer dinamikai viselkedésére gyakorolt hatását, méréseket végeztem különböző kezdeti jodidion-koncentráció alkalmazása esetén is. A jodid koncentrációját viszonylag széles határok között tudtam változtatni úgy, hogy a periodikus jelleg megmaradt. A 4.3.8. ábra jól mutatja a rendszer dinamikájának sokszínűségét. A kisebb $[\text{I}]_0$ értékeknél például egy perióduson belül két maximum jelentkezett. A kisebb pH-maximum ugyanakkor egyre csökkent, ahogy növeltem a jodid kezdeti koncentrációját. Nagyobb jodidkoncentráció mellett már kettős periódusok is megfigyelhetők a pH-idő görbén: a 4.3.8. ábra középső görbájén jól látható, hogy hosszabb és rövidebb periódusok váltakoznak. Kísérleteim alapján megállapítható, hogy minél több jodidot tartalmazott a rendszer kezdetben, annál gyorsabb volt a reakció, ezzel párhuzamosan az oszcilláció periódusideje csökkent.

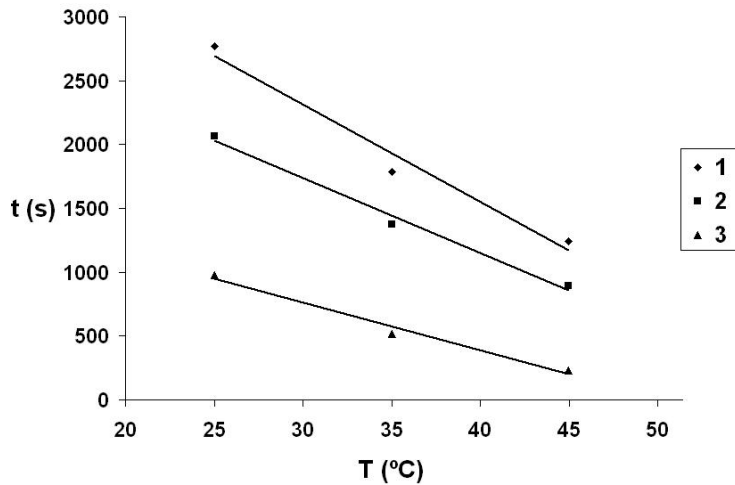


4.3.8. ábra. Áramlásos reaktorban mért oszcillációs görbék különböző kezdeti jodidion-koncentrációk esetén. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0$ (a) = $0,0125 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0$ (b) = $0,05 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0$ (c) = $0,06 \text{ M}$; $k_0 = 3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



4.3.9. ábra. A periódusidő változása a jodidion-koncentráció változásával. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Különböző jodidion kezdeti koncentrációknál is megvizsgáltam a hőmérséklet hatását az oszcilláció jellemző paramétereire. A jodid-koncentráció növelése az oszcillációnak kedvező hőmérséklet-tartományt szélesítette. A periódusidő és az amplitúdó egyaránt csökkent a hőmérséklettel minden megvizsgált jodid-koncentrációnál. A nagyobb $[\text{I}]_0$ értékeknél a periódusidő kisebb mértékben változott ugyan a hőmérséklet változtatásával, de mégsem alakult ki hőmérséklet-kompenzáció. Az eltérő jodidkoncentrációjú rendszerekben mért periódusidők hőmérséklet szerinti változása látható a 4.3.10. ábrán.



4.3.10. ábra. Az oszcilláció periódusidejének változása a hőmérséklettel különböző kezdeti jodidion-koncentrációknál. $[\text{I}^-]_{01} = 0,0125 \text{ M}$, $[\text{I}^-]_{02} = 0,025 \text{ M}$, $[\text{I}^-]_{03} = 0,06 \text{ M}$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $k_0 = 3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

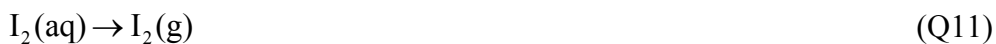
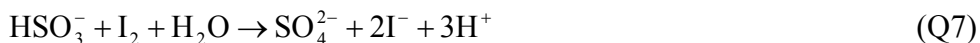
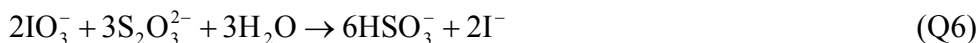
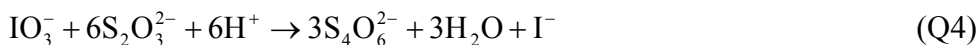
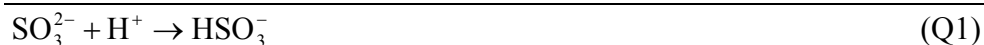
Kísérleteket végeztem különböző kezdeti hidrogénion-koncentrációk alkalmazásával is. A $[\text{H}^+]_0$ -tól függően igen változatos dinamikai viselkedés alakult ki a rendszerben. Egy perióduson belül két pH csúcs volt megfigyelhető a pH-idő görbéken: egy kisebb pH-maximumot mindig egy nagyobb pH-maximum követett. A nagyobb pH-maximum egyre nőtt, ahogyan csökkentettem a hidrogénion kezdeti koncentrációját. A hidrogénion kezdeti koncentrációjának csökkentésével párhuzamosan az oszcilláció periódusideje is jelentősen nőtt.

4.3.4. A IO_3^- - I^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -rendszer feltételezett mechanizmusa.

A kísérleteket követően próbáltam leírni a rendszer viselkedését egy egyszerű modellel. Az oszcilláció lényeges eleme, hogy a jodát párhuzamosan oxidálja a szulfít- és a tioszulfátonokat. Az oszcilláció pH-szabályozott, vagyis a hidrogénionoknak kulcsszerepük van a rendszer dinamikai viselkedésében, a komponens reakciók sebességének

szabályozásában. A 4.3.3. táblázatban megadott mechanizmus első két reakciója jól ismert protonálódási egyensúly. A Q3 reakció autokatalitikusan termeli a hidrogénionokat. A Q4 reakció a tioszulfát elvonásával adja az egyik negatív visszacsatolást, amelyben tetrationátá alakul. Az alacsonyabb pH-n lejátszódó Dushman-reakció (Q5) szintén fogyasztja a hidrogénionokat. A két negatív visszacsatolást szolgáltató reakció fontos lehet a kettős periódusok illetve pH-maximumok szimulálásához. A Q6 reakció elsősorban a zárt reaktorban kialakuló dinamikai viselkedés leírásához fontos, mivel újratermeli a hidrogén-szulfítot, megteremtve ezzel újabb ciklusok kialakulásának lehetőségét. A Dushman reakcióban képződő jód szinte azonnal jodidionná redukálódik, mivel a Q7 és Q8 reakció nagyon gyors. Ezért nem látható a jód színe a kísérletek során. A számításokban figyelembe vettem a trijodid-ion képződési egyensúlyt is (Q9 és Q10). A Q11 folyamat sebessége a kísérleteim során nagyon kicsi volt, mivel a reaktor tetejét lezártam, így a jód csak lassan távozhatott a reakcióelegyből. Ezért ennek a folyamatnak a hatása elhanyagolható volt, így a szimulációk során eltekintettem tőle. A numerikus integráláshoz ebben az esetben is szemiimplicit Runge-Kutta módszert használtam 10^{-5} relatív hibával. A sebességi együtthatókat a Q1 és Q2 reakcióknál az irodalomból ismert egyensúlyi állandók alapján adtam meg. A Q3, Q4, Q6, Q9 és a Q10 reakció sebességi egyenlete szintén ismert az irodalomból, míg a többi folyamat sebességi együtthatója csak becült érték. A 4.3.11. ábrán egy kísérleti görbe és egy azonos körülményekre számolt oszcillációs görbe látható. A periódusidő közel akkora, mint a kísérleteknél, az amplitúdó viszont nagyobb a számolásnál. A kettős pH-maximum a számolásoknál nem jelentkezett. Számításokkal igazolni tudtam, hogy a jodidion kezdeti koncentrációjának növekedésével csökken a periódusidő. Az áramlási sebességnek a rendszer dinamikájára gyakorolt hatását szintén vizsgáltam számításaimban.

4.3.3. táblázat. A IO_3^- - I^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -rendszer mechanizmusa.



$$v_1 = 5 \times 10^{10} [\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]$$

$$v_2 = 3 \times 10^3 [\text{HSO}_3^-]$$

$$v_3 = 8800 [\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-][\text{H}^+] + 11 [\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-]^2 + 10^{11} [\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]^2$$

$$v_4 = 3,4 \times 10^{12} [\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2 / (1 + 5 \times 10^4 [\text{HSO}_3^-])$$

$$v_5 = 4,5 \times 10^7 [\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2$$

$$v_6 = 2 \times 10^5 [\text{IO}_3^-][\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] / (1 + 5 \times 10^4 [\text{HSO}_3^-] + 2 \times 10^9 [\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$$

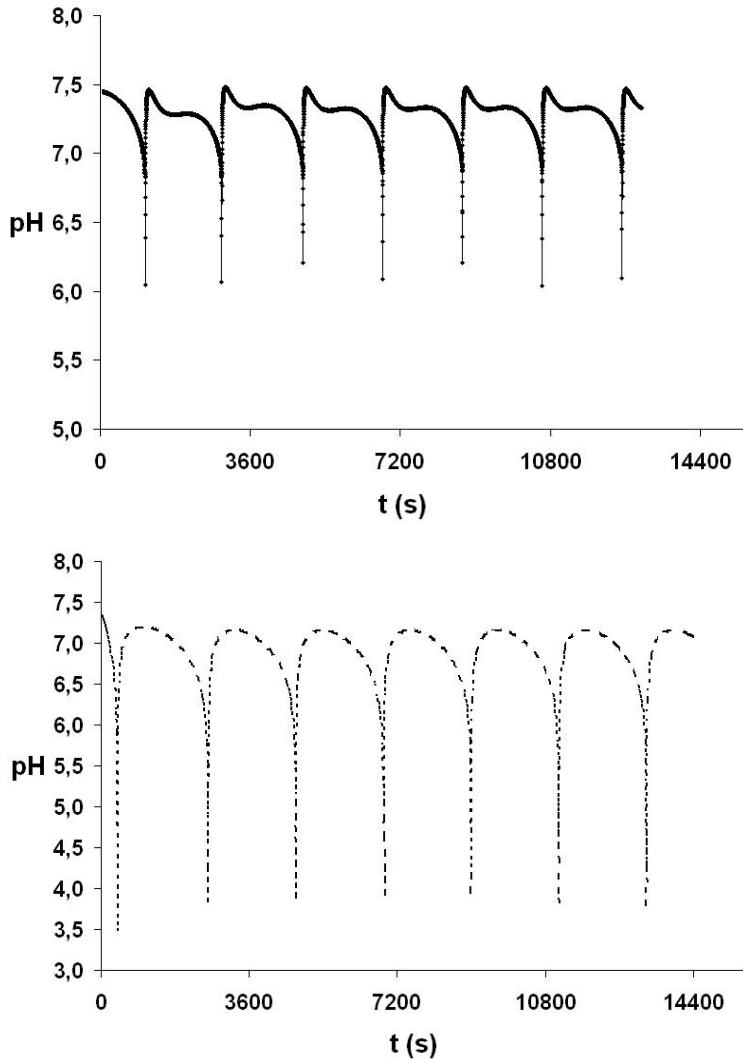
$$v_7 = 10^9 [\text{HSO}_3^-][\text{I}_2]$$

$$v_8 = 5 \times 10^8 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2]$$

$$v_9 = 4,1 \times 10^{10} [\text{I}^-][\text{I}_2]$$

$$v_{10} = 7,6 \times 10^7 [\text{I}_3^-]$$

$$v_{11} = 3,3 \times 10^{-4} [\text{I}_2]$$



4.3.11. ábra. A IO_3^- - I^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -áramlásos rendszerben a kísérleti (felső görbe) és számolt pH-idő görbe. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0104 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,05 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A IO_3^- - I^- - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H^+ -rendszerben megfelelő körülmények esetén pH-szabályozott oszcilláció figyelhető meg áramlásos- és félig zárt (semibatch) reaktorban. A CSTR-ben széles, mintegy $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-tartományban kialakuló oszcilláció legjellegzetesebb vonása a kettős periódus megjelenése volt, egy hosszabb periódust mindig egy rövidebb

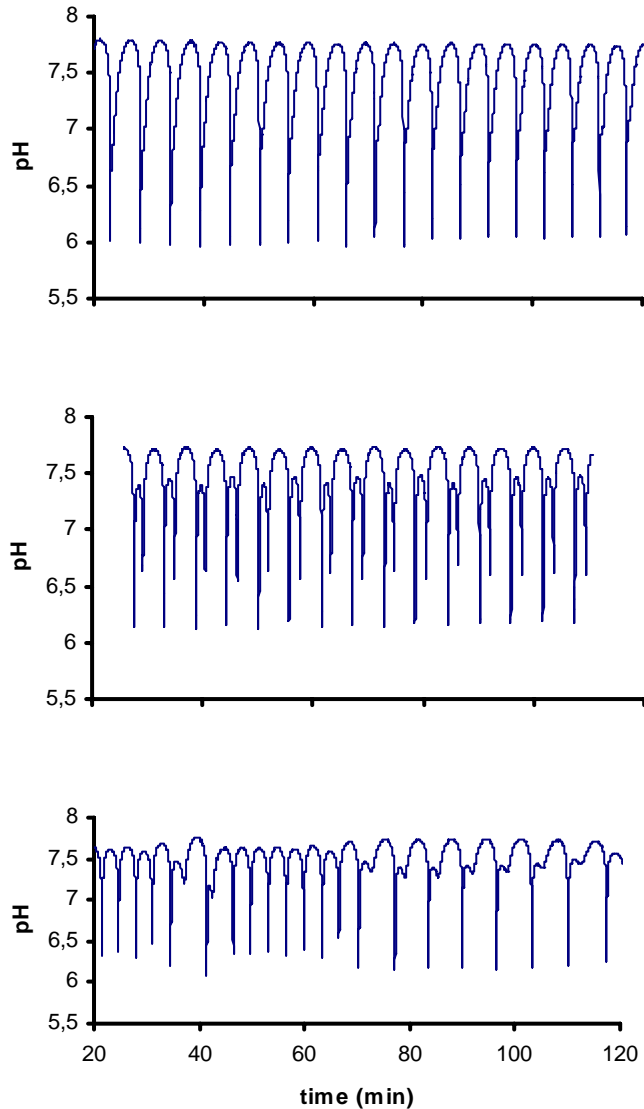
periódus követett. A semibatch illetve az áramlásos reaktorban végzett kísérletekben egyaránt sikerült olyan körülményeket találnom, amelyek mellett a periódusidő független maradt a hőmérséklettől. A hőmérséklet-kompenzáció a nagy hőmérséklet-érzékenységet előidéző körülményekhez képest nagyobb kiindulási koncentrációk esetén jelentkezett. Az áramlási sebesség és a kezdeti koncentrációk változásának hatását is megvizsgáltam. A növekvő áramlási sebesség egyre határozottabban kiváltotta a dupla csúcsokat. Zárt rendszerben oszcilláció csak jodid hozzáadása nélkül tapasztalható. A jodid hatása a reakció dinamikájára nem egyértelmű, de a nagyobb jodid-koncentráció gyorsabb reakciót eredményezett. A modellszámítás a komplex dinamika bizonyos részleteit nem tudja leírni.

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

Ismeretes, hogy áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcilláció mutatható ki, ha a szulfíton és a tioszulfáton egyidejűleg hidrogénperoxiddal oxidáljuk. A reakciórendszer dinamikája nagyon bonyolult, hiszen nem csupán egyszerű periodikus viselkedés, hanem komplex oszcilláció és determinisztikus káosz is kialakulhat megfelelő kísérleti paraméterek alkalmazásával. Korábban az áramlási sebesség illetve az egyes reaktánsok koncentrációjának lépésenkénti változtatásával jutottak el a kaotikus tartományba. A hőmérséklet hatása is rendkívül összetett a rendszer dinamikai viselkedésére. A kényszerparaméterek egy széles tartományában az oszcilláció amplitúdója és a periódusideje egyaránt erősen függ a hőmérséklettől, annak növekedésével mindkét paraméter csökkenése figyelhető meg. Másrészt azonban az egyes kényszerparamétereket megfelelően megválasztva hőmérséklet-kompenzáció is megvalósul a rendszerben. A sokszínű dinamikai viselkedés önmagában is nagyon érdekes. Fontosnak véltem tisztázni, hogy vajon a hőmérséklet lépésenkénti változtatásával előidézhető-e az egyszerű oszcilláció és a káosz közötti átmenet, ezért szisztematikus vizsgálatokat végeztem a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben különböző hőmérsékleteken.

A reakciórendszer dinamikai viselkedése nagyon érzékenynek bizonyult a hőmérséklet kismértékű változására is. Ez megfigyelhető az oszcillációs görbék alakjának jellegzetes megváltozásában. A 4.4.1. ábrán látható, hogy már néhány tized °C hőmérséklet-változás is feltűnő változást okoz a rendszer dinamikájában. Kísérleteim megmutatták, hogy a hőmérséklet lépésenkénti változtatása az egyszerű kis frekvenciájú pH-

oszcillációtól periódus-kettőződéshez, majd káoszhoz vezet. A káoszból nagy frekvenciájú oszcillációs állapotba történő átmenet szintén megfigyelhető volt a rendszerben.

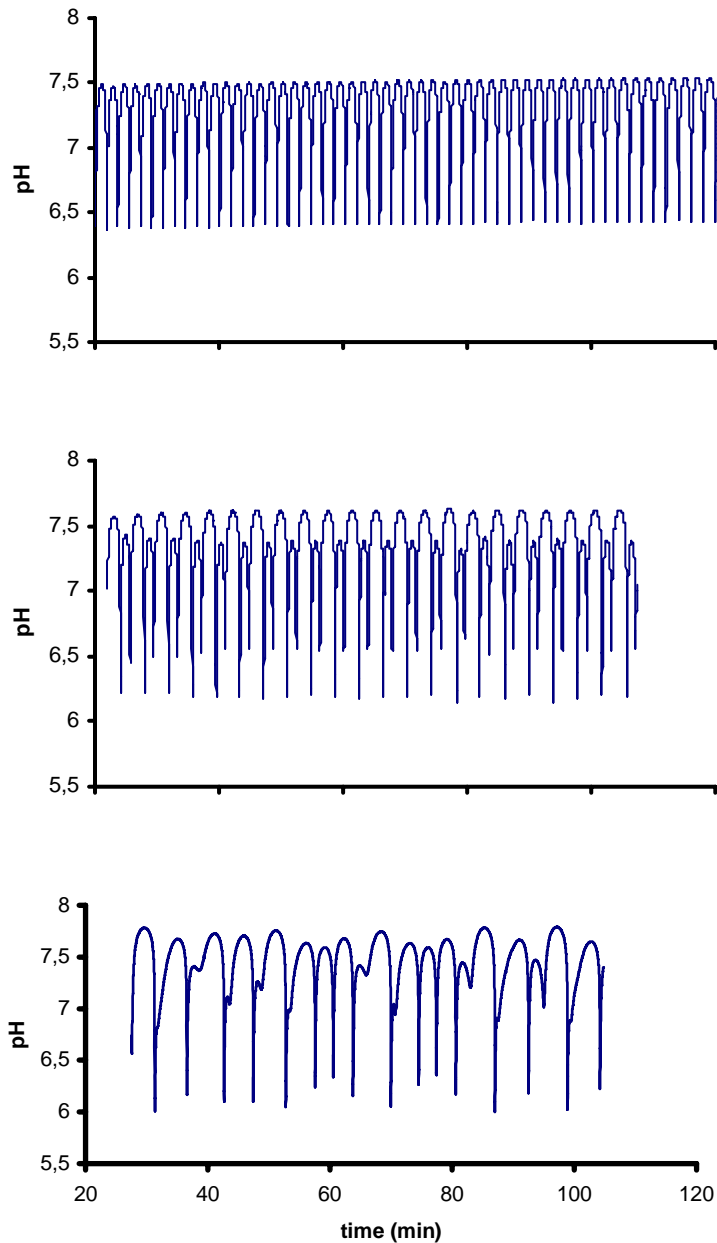


4.4.1. ábra. Kísérleti pH-idő görbék áramlásos reaktorban különböző hőmérsékleteken. $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0,0025 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,0040 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 =$

$3,5 \times 10^{-4}$ M; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01$ M; $k_0 = 3,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $T = 21,0$ °C (felső görbe), $20,0$ °C (középső görbe), $19,0$ °C (alsó görbe).

A 4.4.1. ábrán látható egy érdekes kísérleti pH-idő görbesorozat. A hőmérsékletet $21,0$ °C-on tartva kis frekvenciájú, nagy amplitúdójú pH-oszcilláció mérhető (felső görbe). Kismértékben csökkentve a hőmérsékletet, $20,4$ °C-on periódus-2 állapot alakult ki, amely $20,0$ °C-on átment periódus 4 állapotba (középső görbe). 19 °C-on a rendszer kaotikussá vált (alsó görbe). Megjegyzendő, hogy a periódus-4 állapot nem tartható fent hosszú ideig: a P4 állapotból P2 állapotba vagy kaotikus állapotba történő átmenet a reakció folyamán elkerülhetetlennek bizonyult. Ez látható a 4.4.1. ábra középső görbéjén is, ahol a P4 oszcilláció csupán a pH-idő görbe korai szakaszában látható, majd periódus-2 állapot figyelhető meg. Ilyen átmeneteket sokszor figyeltem meg kísérleteim során annak ellenére is, hogy a kísérleti körülményeket igyekeztem állandó értéken tartani.

A kaotikus állapotba a hőmérséklet lépésenkénti növelésével is eljuthatunk. Amint az a 4.4.2. ábra felső pH-idő görbéjén is látható, 15 °C-on nagy frekvenciájú egyszerű oszcillációs állapot mutatkozott, amely 18 °C-on átment periódus-2 állapotba, míg 19 °C-on ismét káosz alakult ki a rendszerben. A P2 állapotba illetve a káoszba történő átmenet jól reprodukálhatónak bizonyult, bár a megismételt kísérletekben többször figyeltem meg kisebb eltéréseket is. Ennek értelmezésére azt vettem figyelembe, hogy a levegő oxigénje nagyon gyorsan oxidálja a szulfitot, míg a beoldódó CO_2 megváltoztatja a reakcióelegy pH-ját. Ezek a hatások okozták a fluktuációkat. A jobb reprodukálhatóság érdekében a reaktánsokat tartalmazó oldatokat és a reakcióelegyet egyaránt elzártan kell tartani a levegőtől a reakció teljes ideje alatt.

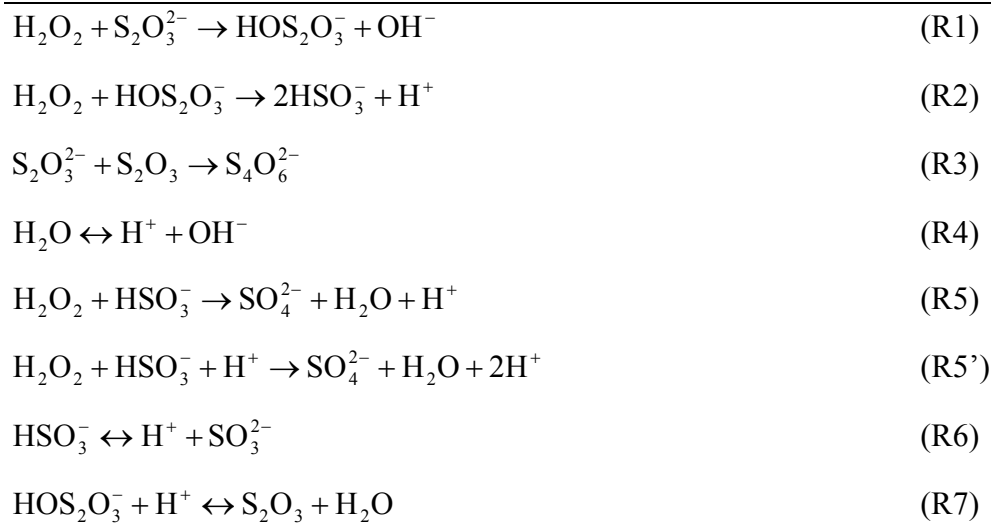


4.4.2. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer dinamikai viselkedésének változása a hőmérséklettel a következő kísérleti körülményeknél: $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0,00250 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,0040 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,010 \text{ M}$; $k_0 = 3,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $T = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (felső görbe), $18,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (középső görbe), $19,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (alsó görbe).

A hőmérséklet hatását a rendszer dinamikai viselkedésére modellszámításokkal is vizsgáltam. A számításokhoz azt a módosított mechanizmust használtam fel, amelyben a HSO_3^- hidrogén-peroxidos oxidációját két külön reakció írja le, a hozzájuk rendelhető két sebességi egyenlettel. A korábbi-mechanizmus-javaslatok egy összetett sebességi egyenletet használtak az oxidáció leírására. Számításaimban a 4.1.1. táblázatban feltüntetett összetett reakciókat és azok sebességi egyenleteit használtam. Az egyes részfolyamatok hőmérséklet-függéséről azonban nincsenek kísérleti adatok, hiszen ezek elkülönítetten nem tanulmányozhatók, így az aktiválási energia-értékek is csak becsült értékek. Az általam korábban vizsgált rendszerekhez hasonlóan a számításokban minden egyes komponens folyamat sebességi együtthatóját egyenként változtattam, miközben a többi sebességi együtthatót az irodalomból átvett bázisértéken tartottam. Számításaim alapján a rendszer dinamikai viselkedése nagyon érzékenyen reagált az R1 reakció sebességi együtthatójának változására: a k_1 változtatásával egyszerű oszcillációt, periódus-2 és periódus-4 állapotot egyaránt lehetett szimulálni. Egyszerű oszcillációt egy meglehetősen széles k_1 -érték tartományban tudtam szimulálni ($k_1 = 0,014 - 0,22 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Periódus-2 állapot akkor volt szimulálható, ha k_1 értékét $0,0132 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek választottam. Tovább csökkentve a k_1 -értékét már periódus-4 állapotot is tudtam szimulálni, ekkor k_1 értéke $0,012 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ volt. Az R2 reakció sebességének változtatásakor hasonló dinamikai állapotokat tudtam számítani. P1 oszcilláció esetén $k_2 = 0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ volt, P2 oszcilláció számításához a k_2 sebességi együtthatót $0,0112 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek kellett választani, míg ha a $k_2 = 0,0117 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ volt, akkor P4 oszcillációt is tudtam szimulálni. Az R3, R4, R5, R6, és R7 reakciók sebességi együtthatójában történő kis változtatások nem befolyásolták jelentősen az oszcilláció karakterisztikáját. Megemlíteném, hogy az R5' reakció sebességi együtthatójának növelésével

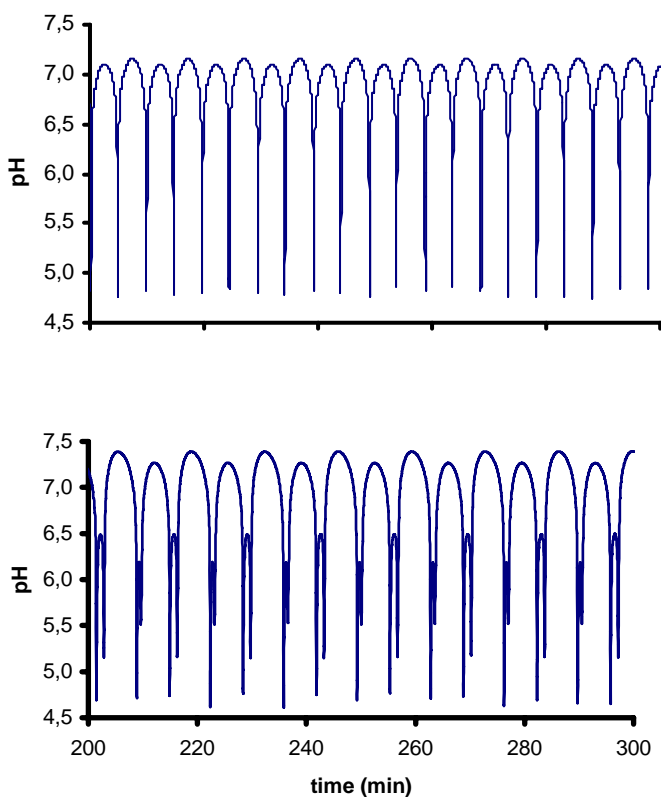
nőtt a periódusidő. Ennek a hőmérséklet-kompenzáció kialakulásában van szerepe.

4.4.1. táblázat. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{--S}_2\text{O}_3^{2-}\text{--S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer mechanizmusa.



Reakció	Sebességi egyenlet	Sebességi együttható
R1	$v_1 = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$	
R2	$v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HOS}_2\text{O}_3^-]$	$k_2 = 0,010 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R3	$v_3 = k_3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{S}_2\text{O}_3]$	$k_3 = 5,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R4	$v_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}]$	$k_4[\text{H}_2\text{O}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$
R-4	$v_{-4} = k_{-4}[\text{H}^+][\text{OH}^-]$	$k_{-4} = 1,0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R5	$v_5 = k_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]$	$k_5 = 4,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R5'	$v_{5'} = k_{5'}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]$	$k_{5'} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R6	$v_6 = k_6[\text{HSO}_3^-]$	$k_6 = 3,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
R-6	$v_{-6} = k_{-6}[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$	$k_{-6} = 5,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R7	$v_7 = k_7[\text{HOS}_2\text{O}_3^-][\text{H}^+]$	$k_7 = 1,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R-7	$v_{-7} = k_{-7}[\text{S}_2\text{O}_3]$	$k_{-7} = 0,020 \text{ s}^{-1}$

Megjegyzendő, hogy a kísérleti és a számolt pH-idő görbéken a pH-minimum nem volt egyértelműen definiálható. Ez azzal magyarázható, hogy a pH-idő görbéken másodpercenként vettem fel egy pontot, így azonban a nagyon éles pH-minimumot nem lehetett pontosan meghatározni. Amikor századmásodpercenként követték egymást a pontok, a minimum egyértelműen meghatározható volt, nem voltak fluktuációk, viszont a kapott adatfájl mérete nagy volt, amelyet nehezen lehetett kezelni.



4.4.3. ábra. A 4.4.1. táblázatban lévő mechanizmus alapján számolt oszcillációs görbék a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben. $k_1 = 0,0132 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (felső görbe) és $0,012 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (alsó görbe).

A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ áramló reakciórendszerben végzett 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 tapasztaltak megerősítik azt a korábbi felfedezést, hogy a rendszerben kialakuló káosz determinisztikus eredetű, azaz a kaotikus viselkedés nem a reaktorban bekövetkező véletlenszerű perturbáció miatt alakul ki. A korábban már megadott mechanizmus alapján a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet modellezni tudtam.

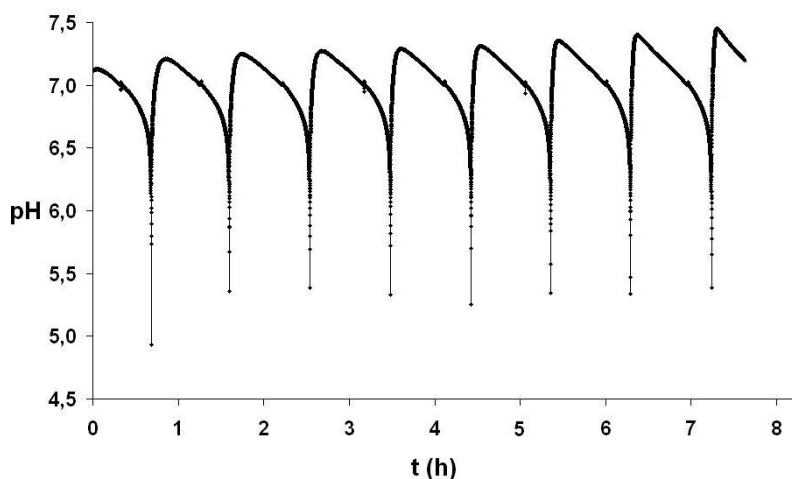
4.5. A jodát–ditionit–tioszulfát-rendszer

A ditionit bomlásának fő terméke a szulfit- és a tioszulfát. Ez a bomlási reakció adta az ötletet, hogy a ditionit jodáttal történő reakcióját megvizsgáljam. Korábban már széles körben tanulmányozták a $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben megfigyelhető érdekes jelenségeket. Azt feltételeztem, hogy a ditionit bomlásával képződő termékek és a jodát reakciója hasonló dinamikai viselkedést mutat, hiszen a bomlás folyamatosan adja a szulfitot és a tioszulfátot, amelyek a jodáttal ciklusokban elreagálhatnak.

A ditionitot erősen lúgos közegben tartottam, mivel ekkor bomlása nem számottevő. Ezt az oldatot, valamint külön a jodát-oldatot vezettem be a reaktorba egyenletes sebességgel. Kezdetben a NaOH koncentrációja 0,03 M volt. Ekkor a stacionárius állapot gyorsan beállt, a rendszer pH-ja 8 és 9 között állandósult. Ezt követően mindkét irányban változtattam az áramlási sebességet, de a rendszer „válasza” az alkalmazott kényszerparaméter teljes tartományában időben stacionárius volt. Ha a ditionit koncentrációját 0,025 M-nak választottam, akkor a pH gyorsan lezuhant 4 körüli értékre, és a reaktorban jód vált ki. A továbbiakban számos kísérletet végeztem különböző jodát-koncentrációjú rendszerekben, ám nem sikerült olyan kísérleti körülményeket teremtenem, amelyek alkalmazása esetén a rendszerben oszcilláció lépett volna fel.

Abban az esetben, amikor a rendszer kezdetben tioszulfátot is tartalmazott, már létre tudtam hozni oszcillációs állapotot optimális kísérleti körülmények alkalmazása esetén (4.5.1. ábra). Az oszcilláció jól reprodukálhatónak bizonyult, azonban a megfelelő tioszulfát-koncentráció alkalmazásával végzett kísérletek azt mutatták, hogy a rendszerben még

áramlásos reaktorban is csak tranziens oszcilláció alakulhat ki. Hosszabb ideig az oszcilláció nem tartható fent a ditionit lúgos közegben is végbemenő bomlása miatt. Az oszcillációs görbe alakján is jól látható, hogy a rendszer csupán a magas pH-jú állapotban tartózkodik huzamosabb ideig, az alacsony pH-jú állapot elérése után azonnal visszaugrik a magas pH-értékre. A pH-minimumot egyértelműen nem tudtam meghatározni, mivel másodpercenként tudtam felvenni egy pontot a pH-idő görbén, azonban a rendszer ennél rövidebb ideig tartózkodott az alacsony pH-jú állapotban.

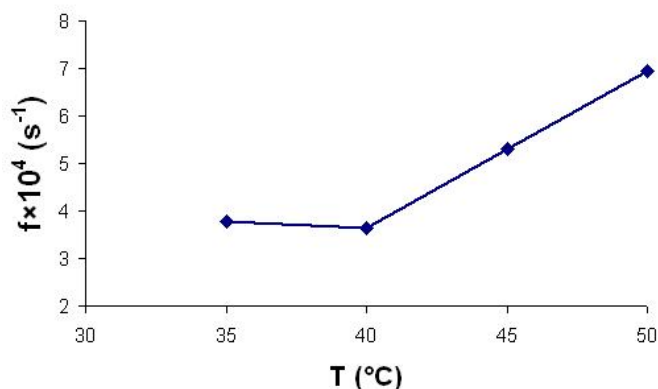


4.5.1. ábra. pH–idő görbe a jodát-ditionit-tioszulfát-rendszerben, áramlásos reaktorban. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,008 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

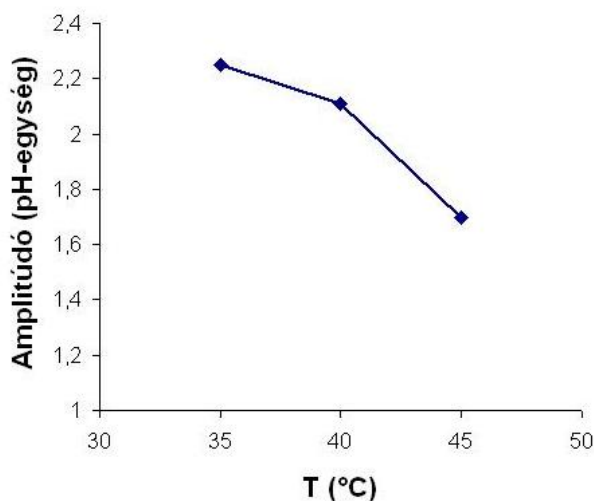
Kísérleteim során szembetűnő volt a rendszer rendkívüli érzékenysége a reaktánskoncentrációk egészen kis mértékű megváltozására is. Például a tioszulfát koncentrációjának növelésével a rendszer a magas pH-jú állapotban maradt, míg kevesebb tioszulfát alkalmazása esetén a reaktorban történő jódkiválás miatt nem jött létre oszcilláció. Szisztematikus vizsgálataim alapján oszcilláció csak abban az esetben alakult ki, amennyiben a reaktánsok

koncentrációját a 4.5.1. ábra alatt feltüntetett értéknek választottam. A kísérletekben alkalmazott nátrium-hidroxid csak a megfelelő pH beállításához illetve a nátrium-ditionit stabilizálásához volt szükséges.

A rendszer dinamikai viselkedését különböző hőmérsékleteken is megvizsgáltam. Oszcilláció széles, mintegy 25 °C-os hőmérséklet-tartományban jelentkezett. 50 °C-on azonban az oszcilláció néhány periódust követően megszűnt a ditionit magasabb hőmérsékleten bekövetkező gyorsabb bomlásának következtében. Az oszcilláció hőmérséklet-tartományának széleinél az oszcilláció mindig csökkenő amplitúdóval szűnt meg, és nem hirtelen állt be a stacionárius állapot. A hőmérséklet-függés vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a periódusidő egy adott hőmérséklet-tartományon belül nemhogy nem csökkent, hanem növekedett. Ez az eredmény jó előjel a hőmérséklet-kompenzáció lehetőségére. A (4.5.2.) ábrán látható az oszcilláció frekvenciájának változása a hőmérséklettel. Az oszcilláció amplitúdója csökkent a hőmérséklettel (4.5.3. ábra), magasabb hőmérsékleteken már kis amplitúdójú oszcilláció volt megfigyelhető. Az amplitúdó csökkenése elsősorban a pH-minimum növekedésének köszönhető.

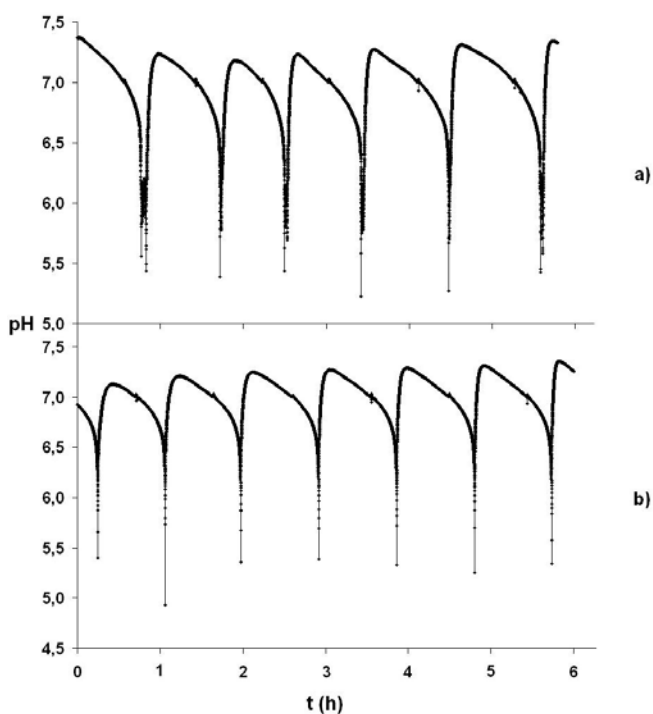


4.5.2. ábra. Az oszcilláció frekvenciájának változása a hőmérséklettel. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,008 \text{ M}$; $k_0 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



4.5.3. ábra. Az amplitúdó változása a hőmérséklettel. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,008 \text{ M}$; $k_0 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Az áramlási sebesség növelésével a magasabb pH-jú szakasz hossza nőtt, míg az alacsonyabb pH-jú szakasz hossza gyakorlatilag nem változott. A két hatás eredőjeként az oszcilláció periódusideje nőtt. Az amplitúdó gyakorlatilag nem változott az áramlási sebesség változtatásakor. Gyorsabb áramlás esetén azonban az oszcilláció hamarabb csillapodott le, illetve gyakoribbak voltak a kisebb fluktuációk a pH-ban. Két különböző áramlási sebesség mellett felvett pH-idő görbe látható a (4.5.4.) ábrán.



4.5.4. ábra. Az oszcillációs görbe alakjának változása az áramlási sebességgel. $k_0 = 4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a), $2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (b); $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,008 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kísérleteim azt mutatták, hogy a ditionion vizes oldata és a kálium-jodát elejre még áramlásos reaktorban sem mutat oszcillációt. Ellenben ha a rendszer kezdetben megfelelő mennyiségű tioszulfátot is tartalmazott, vizsgálataim egy új oszcillációs reakció felfedezéséhez vezettek. Az oszcilláció pH-szabályozott, amplitúdója közel két pH-egység. A rendszer dinamikai viselkedése rendkívül érzékenynek bizonyult a reaktáns-koncentrációk változtatására. Méréseim kimutatták, hogy a hőmérséklet-kompensáció lehetősége ebben a rendszerben is fennáll.

5. Összefoglalás

Kutatásaim fő célkitűzése újabb, különböző kénvegyületek oxidációs reakcióján alapuló pH-oszcillátorok keresése volt. Kísérleteket és szimulációs számításokat egyaránt végeztem a különböző rendszerekben, hogy leírjam a kialakuló dinamikai viselkedést. Több szemszögből is megvizsgáltam néhány oszcillációs reakció dinamikai viselkedését. Igyekeztem olyan kísérleti körülményeket feltárni az egyes rendszerekben, amelyek alkalmazásával esetlegesen hőmérséklet-kompenzáció alakul ki.

Elsőként a már korábban is ismert $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{MnO}_4^- - \text{H}^+$ -rendszer dinamikai viselkedésének további részleteit tanulmányoztam különböző kísérleti körülmények között. Az oszcilláció amplitúdója nagy volt, esetenként meghaladta a 4 pH-egységet. Az oszcilláció hőmérséklet-tartománya szélesnek bizonyult, mintegy 30 °C-nak. Az oszcilláció jellemzői (görbealak, periódusidő, amplitúdó) érzékenyen változtak a hőmérséklet változtatásával. A hőmérséklet növelésével a periódusidő jelentős mértékben csökkent. Az áramlási sebesség és a kezdeti koncentrációk változtatásának is drasztikus hatása volt az oszcillációra. Vizsgálataim megmutatták, hogy mind a magas-, mind az alacsony pH-jú szakasz időtartama a reaktánsok kezdeti koncentrációjának változtatásával könnyen szabályozható, de különösen az alacsony pH-jú szakaszt lehetett jelentősen hosszabítani. A rendszernek ez a sajátossága, valamint az oszcillációs reakciók körében mutatott nagy amplitúdó reális alapul szolgálhat ezen pH-oszcillátornak ipari és (orvos)biológiai alkalmazásában. A reaktánsok közül a bromát kezdeti koncentrációját igen széles határok között lehetett változtatni az oszcillációs állapot fennmaradása mellett. A többi reaktáns koncentrációjának változtatására igen érzékenyen reagált a rendszer. Mind a bromát, mind a permanganát kezdeti koncentrációjának növekedése a periódusidő

csökkenését vonta maga után. A reakció kinetikai modellje két protonálódási egyensúlyból és három összetett redoxi reakcióból épül fel. Az oszcillációban a kinetikai vezérlő szerepet a hidrogénion tölti be, de a visszacsatolásban fontos szerepet tölt be a hidrogén-szulfid-ion illetve a permanganát-ion redukciójával étmenetileg képződő $\text{MnO}(\text{OH})^+$ is. A megadott egyszerű modellel számolt görbék jól egyeztek a CSTR-ben mért görbékkel.

A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ -rendszerben végzett vizsgálataim igazolták, hogy a rendszerben oszcilláció alakulhat ki harmadik komponens hozzáadása nélkül is. Zárt reaktorban nem volt oszcilláció, csupán autokatalitikus volt a reakció. A hőmérséklet emelésével a reakció sebessége nagymértékben nőtt. Áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú és periódusidejű, tipikus relaxációs oszcillációt mutattam ki a pH mérésekor. Az oszcilláció széles hőmérséklet-tartományban, 35 és 60 °C között jelentkezett. Az oszcilláció érzékenynek bizonyult a környezet hőmérséklet-változásának hatására; a periódusidő és az amplitúdó egyaránt csökkent a hőmérséklet növelésével, azaz a rendszerben hőmérséklet-kompenzáció nem alakul ki. A bromát kezdeti koncentrációja viszonylag széles határok között volt változtatható a periodikus jelleg megmaradása mellett, viszont a hidrogénion-koncentrációt növelve a rendszer egyre szűkebb áramlási-sebesség tartományban oszcillált. A kezdeti bromátion-koncentráció növelésével gyorsult a reakció, így csökkent a periódusidő. Oszcilláció gyenge sav alkalmazásával is kialakult a rendszerben. A rendszer dinamikai viselkedése egy egyszerű, három redoxi reakcióból és két protonálódási egyensúlyból álló modellel leírható. A modellszámítások jó egyezést mutattak a kísérleti eredményekkel; a periódusidő közel akkora, mint a kísérleteknél, az amplitúdó viszont valamivel nagyobb volt a számolásnál. A modellszámításokkal sikerült igazolni, hogy az oszcilláció kialakulásában a kulcsfontosságú reakció a ditionát képződése.

A $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{I}^- - \text{H}^+$ -rendszerben, zárt reaktorban oszcilláció csak jodid hozzáadása nélkül volt tapasztalható. Kísérleteim azt mutatták, hogy $5,0\text{ }^\circ\text{C}$ -ra csökkentve a reakcióelegy hőmérsékletét, a korábban közölnél több periódust mutató, hosszabban tartó oszcilláció jelentkezik a rendszerben. Megállapítottam, hogy az oszcilláció nagyon érzékeny a reagens-koncentrációk arányára. Ezzel szemben jodidion jelenlétében már csak egyetlen minimum volt megfigyelhető a pH-idő görbéken. A beáramlásos reaktorban végzett kísérleteink során, megfelelő reaktáns-koncentrációk alkalmazása mellett, csillapodó oszcillációt figyeltem meg. A jodidion hozzáadására növekedett az oszcilláció időtartama, valamint több csúcs jelentkezett a jodidiont kezdetben nem tartalmazó elegyhez képest. A hőmérséklet növelése az oszcilláció periódusidejének csökkenését eredményezte, de a reaktáns-koncentrációk megfelelő megválasztásával sikerült olyan körülményeket találni, amelyek esetén a hőmérséklet-független periódusidők mérhetőek egy adott hőmérséklet-tartományban. A CSTR-ben széles hőmérséklet-tartományban kialakuló oszcilláció legjellegzetesebb vonása a kettős periódus megjelenése volt; egy hosszabb periódust mindig egy rövidebb periódus követett. Esetenként egy perióduson belül két pH csúcs volt megfigyelhető a pH-idő görbéken: egy nagyobb pH-maximumot egy kisebb pH-maximum követett, de a reaktánskoncentrációktól függően a második csúcs meghaladhatta az elsőt. A kétcsúcsú periodikusnál komplexebb periodikus oszcillációkat, vagy kaotikus dinamikát a megvizsgált körülmények mellett nem találtam. Az oszcilláció periódusideje és amplitúdója a hőmérséklet növekedésével csökkent, ami normális hőmérséklet-hatásra utal. Az áramlási sebesség változtatásának hatását tanulmányozva megállapítottam, hogy a betáplálás sebességének növekedésével csökken a periódusidő. A pH-idő görbéken a növekvő áramlási sebesség egyre határozottabban kiváltotta a dupla csúcsokat.

Roppant érdekes, hogy a dinamika rendkívüli hőmérséklet-érzékenysége ellenére van olyan körülmény, amely mellett a periódusidő független marad a hőmérséklettől. A hőmérséklet-kompenzáció a nagy hőmérséklet-érzékenységet előidéző körülményekhez képest nagyobb kiindulási tioszulfát-koncentrációk esetén jelentkezett egy igen szűk hőmérséklet-tartományon belül. A jodid hatása a reakció dinamikájára nem egyértelmű, de a nagyobb jodid-koncentráció gyorsabb reakciót eredményezett. A rendszer dinamikai viselkedését egy tizenegy lépésből álló modellel igyekeztem leírni. A számolt görbék periódusideje jó összhangban volt a kísérletek során kapott értékekkel, de a modell a komplex dinamika bizonyos részleteit, például a kettős periódusokat nem adta vissza.

A $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ CSTR-rendszer dinamikai viselkedésének további részleteit is tanulmányoztam. A rendszerben kialakuló pH-oszcilláció már régóta ismert volt. Korábban már azt is kimutatták, hogy az áramlási sebesség illetve az egyes reaktánsok koncentrációjának változtatásával a nagy frekvenciájú oszcilláció átalakul periódus-2 állapoton keresztül káoszba. Ezenkívül a rendszer optimális kiindulási feltételek esetén hőmérséklet-kompenzációt mutat egy szűk tartományban. A rendszer dinamikai állapotában nagyon nagy változás következhet be már 1-2 °C-os hőmérséklet-változás hatására is. Kísérleteimben kis frekvenciájú, nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutattam ki 21 °C-on. A hőmérséklet kismértékű csökkentésével periódus-kettőződést figyeltem meg, 20 °C-on pedig periódus-4 állapot jelentkezett, míg 19 °C-on káosz alakult ki a rendszerben. Az egyszerű oszcillációból káoszba való átmenet akkor is megfigyelhető volt, amikor 15 °C-ról növeltem a hőmérsékletet 19 °C-ra. Kísérleteim tehát megerősítik az irodalomban korábban leírtakat, hogy a rendszerben észlelt káosz determinisztikus, azaz a kaotikus viselkedés nem a rendszerben bekövetkező véletlenszerű perturbációk következtében alakul ki. Nyolc összetett

reakcióból álló kinetikai modellel sikerült szimulálni a kísérleti viselkedést. Nemcsak az egyszerű oszcillációt, hanem a komplex oszcillációkat és a káoszt is tudtam modellezni.

A ditionit jódátos oxidációja során áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt figyeltem meg, ha a rendszer kezdetben tioszulfátot is tartalmazott. Az oszcilláció pH-szabályzott volt, és mintegy 25 °C-os hőmérséklet-tartományban alakult ki. Hosszabb ideig az oszcilláció még áramlásos reaktorban sem volt fenntartható a ditionit lúgos közegben is végbemenő bomlása miatt. Az oszcilláció rendkívül érzékenynek bizonyult a reaktáns-koncentrációk változtatására. A hőmérséklet-függést tanulmányozva megállapítottam, hogy a rendszerben hőmérséklet-kompenzáció is megvalósítható, de csak egy nagyon szűk paraméter-tartományon belül.

6. Summary

pH-oscillators constitute the largest family of oscillatory chemical reaction systems discovered in a continuous-flow stirred tank reactor (CSTR) in the last two decades. Although most of the studies of the pH oscillators reported so far have been more or less kinetics-oriented, practical applications of the pH oscillators to the temporally controlled drug delivery system and to the control medium for the rhythmically pulsatile mechanical motion of a polymer hydrogel system emulating muscular tissue have also been suggested. Recently pH-oscillators are used to change the conformation of the DNS. Among many others sulphur compounds often have been used in pH-oscillator systems in which this compounds play important role in the feedbacks.

The experimental conditions such as the flow rate, the temperature and the concentration of the reactant's have an effect on the dynamical behavior of oscillation systems. The advantage of using temperature as a control parameter in studying oscillation systems is obvious because of the possibility to measure and control it very precisely in a simple way. 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: the main parameters such as the

induction period, the amplitude and the period length usually decrease with increasing temperature in most of the oscillatory chemical reactions.

The most important aims of my investigation were to find novel chemical oscillators which contain different sulphur compounds and to explain the observed phenomenon on the basis of the chemical mechanisms. I have studied the temperature-dependence of the dynamical behavior in the systems. I also investigated the dependence of the main characteristics on the other experimental conditions. Other aim of my PhD research work was to find or design temperature-compensation in the examined systems. In this dissertation I report on the temperature dependence, dynamics and mechanism of five different oscillating chemical systems.

First, I studied the bromate-sulfite-permanganate system in a continuous-flow stirred tank reactor. Concentrations, flow rate, and temperature were varied over a wide range in order to find out sustained oscillations of the pH in a CSTR. The oscillatory behavior is robust and readily reproducible. The amplitude was as high as 4 pH units ranging from pH 4.0 to pH 8.0. An important feature is that 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. 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. The period length of the oscillations significantly decreased with increasing temperature. No temperature-compensation could be noticed under the studied experimental conditions. A mechanism consisting of three redox reactions and two protonation equilibria could describe the large amplitude oscillations. Oxidation of a mixture of the sulfite and hydrogen sulfite ions by the bromate ion accomplish the positive feedback process, while the MnO_4^- took part in

the negative feedback process. Based on this mechanism, simulations have been carried out. The calculated curves were in good agreement with their experimental counterparts.

A surprising result of my experiments is that I observed large amplitude regular pH-oscillations during the oxidation of sulfur(IV) species by the bromate ion in aqueous solution in a continuous-flow stirred tank reactor in a CSTR even in the absence of any additional reagent. It is an important new feature of this reaction which has not been recognized before. The length of the periods are very long, exceeding 3 hours in some cases. The amplitude was high exceeding 4 pH units between pH 3.5 and 7.5 in certain cases. The amplitude, the period length and the shape of the oscillatory traces largely varied with changing environmental temperature. My systematic search revealed that the bromate-sulfite reaction does not show temperature-compensation under the conditions where oscillations could be observed. The reaction shows clock reaction behavior in a batch reactor: the pH drops suddenly after a lag period. The length of this lag period decreased with increasing temperature. I could describe the most important features of dynamic behavior of the system with a detailed mechanism. This mechanism contained the protonation equilibria of SO_3^{2-} and HSO_3^- , the oxidation of HSO_3^- and H_2SO_3 by BrO_3^- to SO_4^{2-} , and the oxidation of H_2SO_3 to $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Oxidation to sulfur(V) is accompanied by consumption of hydrogen ions, while oxidation to sulfur(VI) produces hydrogen ions in an autocatalytic manner. In such a way both composite reactions necessary for a pH-oscillator are present in the system, so this reaction seems to be the simplest sulfur-based oscillator because sulfur(IV) is oxidized to sulfur(V) and sulfur(VI) simultaneously by the same oxidizing reagent. Simulation with this simple scheme shows that oscillations can be calculated even if only about 1% of

sulfur(IV) is oxidized to $S_2O_6^{2-}$ along with the main product SO_4^{2-} . The results of calculations were in a good agreement with experiments.

Kinetics of the $IO_3^- - SO_3^{2-} - S_2O_3^{2-} - I^- - H^+$ reaction system was also investigated under closed, semibatch, and CSTR conditions. In closed reactor no oscillations took place if the reaction mixture contained iodide from the beginning. Transient formation of SO_3^{2-}/HSO_3^- buffer system could be observed in the early stage of the reaction so the pH decreased slowly. Later the reactions begins to speed up due to the autocatalytic production of H^+ , and the pH decreases rapidly below 5.0. In the presence of the added iodide ions oscillations existed in a wide range of temperature in a semibatch reactor and a CSTR. In flow reactor oscillation could be observed between wide range of experimental constraints, i.e. the temperature (5 – 60 °C), input concentration of $S_2O_3^{2-}$, I^- and H^+ , and 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. The duration of the low-pH stage can not be changed but the duration of the high-pH stage can be greatly lengthened by choosing the input concentrations appropriately. The effect of temperature on the dynamical behavior in this chemical system is very complex. On the one hand, I have observed significant temperature-sensitivity of the dynamical behavior. But the most striking feature of the oscillations appeared to be that under certain conditions temperature compensation can be found. The temperature-compensation could also be observed in both configuration. Moreover, typical double peaks appeared on the experimental oscillatory traces obtained in a CSTR. The double peak periods were produced more definitely with increasing flow rate. I tried to describe the temporal oscillations by a mechanism consisting of five redox reactions and two protonation equilibria. The autocatalytic production of H^+

is provided by the IO_3^- – 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. It is very important in a closed system because it regenerates the sulfite 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 becomes faster.

I studied the effect of the temperature on the oscillatory dynamics in the H_2O_2 – HSO_3^- – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ flow reaction system. Large amplitude oscillations in the pH could be observed in a rather wide range of input concentrations. However, some critical concentration ratio had to be adjusted in order for the oscillation to be sustained. It was necessary to use $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ in excess over the sum of sulfite and thiosulfate concentrations. It was also important to keep $[\text{H}^+]_0$ lower than $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$. 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 this chemical system. Low-frequency, high-amplitude pH-oscillations could be observed experimentally in the system at 21.0 °C, which undergo period-doubling cascades to chemical chaos upon decreasing the temperature to 19.0 °C in small steps. Period-4 oscillations are observed at 20.0 °C. A reverse transition from chaos to high-frequency limit cycle oscillations is also observable in the reaction system upon decreasing further the temperature step by step to 15.0 °C. Period-2 oscillations are measured at 18.0 °C. Reproducibility of the observed transitions is rather good, but in repeated experiments some small shift can occur in the temperature range under which the described dynamical behavior and transitions can be found. Both input solutions and the reacting

mixture should be kept from air-oxygen and carbon dioxide very carefully because O_2 oxidizes HSO_3^- rather fast and CO_2 alters the pH of the reaction system. A simple model can describe the experimental behavior of the reacting system. The model consists of three protonation equilibria and five redox reactions. The oxidation of HSO_3^- by H_2O_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.

I have discovered a new pH oscillatory reaction in the IO_3^- - $S_2O_4^{2-}$ - $S_2O_3^{2-}$ -system in a CSTR. Large amplitude pH-oscillations could be measured in a wide range of temperature (30 – 50 C). However, the initial concentration of the reactant's was critical: oscillation could only be measured at the following concentrations: $[IO_3^-]_0 = 0,025$ M, $[S_2O_4^{2-}]_0 = 0,02$ M and $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,008$ M. The amplitude was nearly 2 pH units. The oscillation stopped after a few hours which is due to the decomposition of the dithionite ion in the reservoir. Results of experiments showed that temperature-compensation existed in the system in a quite narrow range of experimental conditions.

7. Irodalomjegyzék

1. Gy. Rábai, M. Orbán, I. Epstein. *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 258.
2. Gy. Rábai, *ACH – Models Chem.*, 1998, **135**, 381
3. C. J. Crook, A. Smith, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1367.
4. R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5134
5. S. A. Giannos, S. M. Dinh, B. Berner: *J. Pharm. Sci.*, 1995, **84**, 539
6. R. A. Siegel, X. Zou, J. Baker, *Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioactive Mater.*, 1996, **16**, 305.
7. T. Liedl, F. C. Simmel: *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1894
8. P. Ruoff, M. Vinsjevnik, L. Rensing, *Comments Theor. Biol.*, 2000, **5**, 6, 361.
9. J. W. Hastings, B. M. Sweeney, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1957, **85**, 804.
10. T. Pavlidis, W. Kauzman, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1969, **132**, 338.
11. P. L. Lakin-Thomas, S. Brody, G. G. Coté, *J. Biol. Rhythms*, 1991, **6**, 281.
12. K. M. Kovács, Gy. Rábai, *Phys. Chem Chem Phys.*, 2002, **4**, 5265-5269.
13. L. Olsen, H. Degn, *Nature (London)*, 1977, **267**, 177.
14. R. A. Schmitz, K. R. Graziani, J. L. Hudson, *J. Phys. Chem.*, 1977, **67**, 3040.
15. C. Vidal, J. C. Roux, S. Bachelart, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 1979, **289**, 73.
16. C. Vidal, J. C. Roux, S. Bachelart, A. Rossi, *N.Y. Acad. Sci.*, 1980, **357**, 377.
17. J. S. Turner, J. C. Roux, W. D. McCormick, H. L. Swinney, *Phys. Lett. A*, 1981, **85**, 9.
18. M. Orbán, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3907.
19. J. Masleko, M. Alamgir, I. R. Epstein, *Physica D*, 1986, **19**, 153.
20. M. Alamgir, I. R. Epstein, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1985, **17**, 429.
21. Gy. Rábai, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7085.
22. B. R. Johnson, S. K. Scott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**, 3701.
23. B. R. Johnson, J. F. Griffiths, S. K. Scott, *Chaos*, 1991, **1**, 387.
24. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1458.
25. C. W. Rushing, R. C. Thompson, Q. Gao, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11561.
26. Gy. Rábai, M. Orbán, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, 1992, **13**, **96**, 5414.
27. B. P. Belousov, *Sb. Ref. Radiats. Med.*, 1958, **145**.

28. A. M. Zsabotyinszkij, *Biophysic*, 1964, **9**, 306.
29. E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orbán, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 2722
30. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 10615.
31. N. Okazaki, Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem. A* 1999, **103**, 10915.
32. F. S. Williamson, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5397.
33. Gy. Rábai, A. Kaminaga, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 16441.
34. I. Hanazaki, Gy. Rábai, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9912.
35. J. Zagora, M. Voslaø, L. Schreiberova, I. Schreiber, *Faraday Discuss.*, 2001, **120**, 313.
36. J. Zagora, M. Voslaø, L. Schreiberova, I. Schreiber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1284.
37. O. Pešek, P. Kašpar, L. Schreiberova, I. Schreiber, *J. Phys. Chem. A* 2004, **108**, 2436.
38. A. Kaminaga, Gy. Rábai, Y. Mori, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9389.
39. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 10615.
40. *Inorganic Synthesis II.*, 1946, **167**.
41. W. C. E. Higginson, J. W. Marshall, *J. Chem. Soc.*, 1957, 447.
42. Okazaki, Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem. A* 1999, **103**, 10915.
43. W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1262.
44. Gy. Rábai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1529.
45. P. E. Strizhak, J. A. Pojman, *Chaos*, 1996, **6**, 461.
46. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 7268.
47. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *Chem. Commun.*, 1999, 1965.
48. Gy. Rábai, Gy. Bazsa, M.T. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 6745.
49. M. T. Beck, Gy. Rábai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 1687.
50. Gy. Rábai, M. T. Beck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 1669.
51. M. T. Beck, Gy. Rábai, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 3907.
52. H. Landolt, *Ber. Dish. Chem. Ges.*, 1886, **19**, 1317.
53. J. Eggert, B. Scharnow, *Z. Elektrochem. Argew. Phys. Chem.*, **27**, 455.
54. E. C. Edblom, M. Orbán, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2826.
55. Gy. Rábai, M. T. Beck, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4831.
56. Gy. Rábai, M. T. Beck, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 2804.
57. A. Skrabal, A. Zahorka, *Z. Electrochem.*, 1927, **33**, 42.
58. R. Rieder, *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 2111.
59. A. Indelli, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 240.
60. M. Orbán, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6893.
61. Gy. Rábai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1529.
62. P. E. Strizhak, J. A. Pojman, *Chaos*, 1996, **6**, 461.

63. K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, Gy. Rábai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2851.
64. R. G. Rinker, S. Lynn, D. M. Mason, W. H. Corcoran, *Ind. and Eng. Chem. Fund.*, 1965, **4**, 282
65. L. Burmalacchi, G. Guarini, E. Tiezzi, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 554, **65**, 496.
66. W. J. Lem, M Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, 5, **48**, 776.
67. W. J. Lem, M Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, 5, **48**, 782.
68. W. J. Lem, M Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, 7, **48**, 1140.
69. W. J. Lem, M Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, 17, **48**, 2778.
70. D. A. Holman, D. W. Bennett, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13300.
71. K. M. Kovács, Gy. Rábai, *Chem. Commun.*, 2002, 790.
72. K. M. Kovács, Gy. Rábai, *J. Phys. Chem. A.*, 2001, **105**, 9183.

Tudományos közlemények/Publications

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

1. Tibor G. Szántó and Gyula Rábai
pH Oscillations in the BrO_3^- - SO_3^{2-} / 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 H_2O_2 - 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 and 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-szulfit reakcióban CSTR-ben
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, Balatonalmádi, 2004.
2. Tibor G. Szántó és Gyula Rábai
pH-oszcilláció a bromát-szulfit 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-szulfit-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.

pH OSZCILLÁCIÓ KÉNTARTALMÚ VEGYÜLETEK OXIDÁCIÓS REAKCIÓIBAN

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: **Szántó G. Tibor** okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia doktori iskolája (Reakciókinetika és
katalízis (K/1) programja) keretében

Témavezető: **Dr. Rábai Gyula**

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Fábíán István
tagok: Dr. Turányi Tamás
Dr. Bazsa György

A doktori szigorlat időpontja: 2008. április 3.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2009.

