

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi Kar

Szervetlen Kémia Tanszék

OTDK dolgozat

A tioszulfát–perjodát reakció összetett kinetikája

Rauscher Evelin

III. éves kémia BSc szakos hallgató

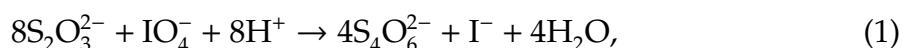
Témavezető: Dr. Horváth Attila egyetemi docens

Pécs

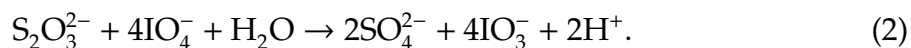
2012

Tartalmi összefoglaló

Tudományos diákköri dolgozatomban a tioszulfát–perjodát reakció kinetikáját spektrofotometriásan vizsgáltuk a 250-600 nm hullámhossztartományban, $25,0 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten, gyengén savas közegben (acetát–ecetsav puffer jelenlétében), állandó ionerősségen. Egy korábbi tanulmány¹ eredményeit megerősítve azt találtuk, hogy a reakció nem jellemezhető egyetlen sztöchiometriai egyenlettel, a tetrathonát- és a szulfácionok párhuzamosan keletkeznek a reakció során. Savasabb közegben a tetrathonátion képződése preferált miközben a perjodátion jodidionig redukálódik

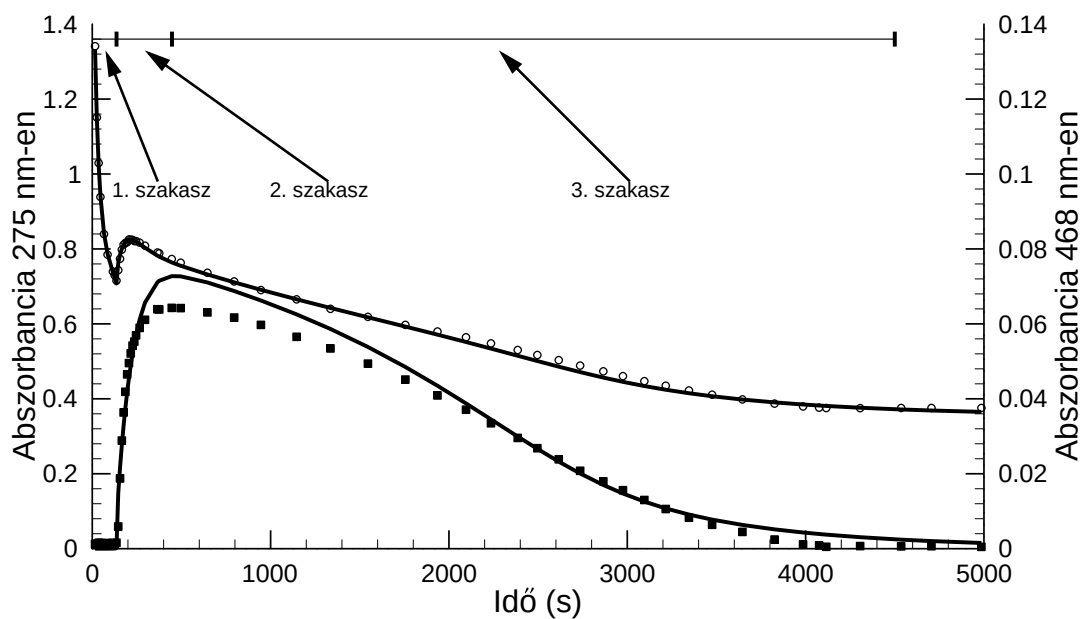


míg nagyobb pH-kon a sztöchiometria a szulfácion keletkezésének irányába tolódik el, miközben jodátion keletkezik



A vártak megfelelően a reagensek bizonyos kezdeti koncentrációinál a reakció úgy viselkedik, mint egy klasszikus órareakció, ám a jód jellegzetes színe a megjelenés után a lassú tetrathonát–jód reakció miatt fokozatosan eltűnik, nem állandósul. Kinetikai méréseink során igazoltuk, hogy a reakció kezdeti sebessége független a pH-tól, ám a további lépésekben jelentős pH-függés tapasztalható. A megfigyelés, hogy a reakció kezdeti szakasza, ahol a legjelentősebb folyamat maga az indítóreakció a két reaktáns között, egy korábbi tanulmánnyal — amely a H^+ -ion "szuperkatalitikus" viselkedését feltételezi — nincs összhangban. Megmutattuk azt is, hogy a mért abszorbanca–idő görbék 3 jól elkülöníthető szakaszból állnak, amelyek mindegyikét értelmezni tudtuk a javasolt 28 lépéses modellel.

A dolgozat során bemutatott munka az első olyan átfogó tanulmánynak tekinthető, amely megpróbálkozik ezen rendkívül bonyolult reakció kvantitatív leírására zárt rendszerben és pufferelt közegben. Az általunk felállított kinetikai modell azonban további finomításokra szorul, hiszen nem képes például értelmezni a reakció második kinetikai szakaszában tapasztalható jelentős pufferhatást. Ezért az effektusért nagy valószínűséggel az ezt a szakaszt irányító általános savkatalizált folya-



1. ábra. A komplex abszorbania-idő görbék három fő szakasza. Körülmények: $[\text{IO}_4^-]_0 = 4,90 \text{ mM}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 3,68 \text{ mM}$; $\text{pH}=4,65$; 275 nm-en (○) illetve 468 nm-en (■).

matok (hipojódossav reakciói) a felelősek. A kutatás végső célja, hogy a jelen modell ésszerű egyszerűsítésével olyan relatívan egyszerű kinetikai modellt kapjunk, amely a tioszulfát-perjodát reakció CSTR-beli (folyamatosan kevert tankreaktor) oszcillációs viselkedését kvantitatívan értelmezni képes.

Tartalomjegyzék

1. Irodalmi áttekintés	4
2. Kísérleti rész	6
2.1. Felhasznált vegyszerek és pufferek	6
2.2. Módszerek és műszerek	7
3. Értékelési módszerek	8
3.1. Az értékeléshez használt programok	8
3.2. Adatkezelés	9
4. Eredmények	11
4.1. Sztöchiometria	11
4.2. A kinetikai görbék jellegzetességei	12
4.3. Kezdeti sebességek tanulmányozása	15
4.4. Javasolt kinetikai modell	17
5. Diskusszió	20
Melléklet	32
Irodalomjegyzék	38

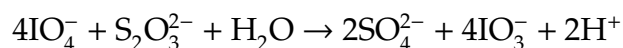
1. fejezet

Irodalmi áttekintés

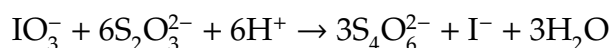
A '80-as éveket követő időszak rendkívül gazdag a nyitott rendszerű oszcillációs reakciók felfedezésében, ám viszonylag kevés, új zárt rendszerű oszcillációs reakció felfedezésének volt tanúja. Ennek az az oka, hogy a vizsgált rendszert a termodinamikai egyensúlytól távol kell tartani, ami az esetek túlnyomó többségében csak folytonosan táplált tankreaktorral (CSTR) valósítható meg. Ebből következik az a tény is, hogy zárt rendszerű oszcillációs reakcióból csak néhány volt ismert úgy, mint a BZ-,^{4,5} a Bray–Liebhafsky-,⁶ és a klorit–jodid–malonsav reakció.⁷ Ezen rendszerek közös jellemzője, hogy az oszcillációért felelős részecske nem a hidrogénion, mert erősen savas körülmények között, közel állandó hidrogénion koncentráció mellett is oszcillálnak. A pH-t erős savak (pl.: kénsav, perklórsav) hozzáadásával állították be. A '80-as évek végén a kutatók komoly erőfeszítéseket tettek, hogy olyan kémiai rendszert vagy rendszereket találjanak, amelyben zárt közegű pH oszcilláció figyelhető meg. Az első ilyen rendszert, amely nagy amplitúdójú pH oszcillációt mutat Rábai és Beck fedezték fel a zárt jodát–szulfit–tioszulfát rendszerben.⁸ A jelentőséget a szulfit–jodát és tioszulfát–jodát rendszerekben lévő tioszulfát- és szulfition keresztkatalitikus és keresztinhibíciós hatásának tulajdonították. Később kiderült, hogy a szulfit–jodát reakcióban lévő hidrogénion "egyszerű" szuperkatalitikus hatása⁹ és a szulfition részleges újratermelődése a tioszulfát–jodát reakcióban alkalmas a megfigyelt kinetikai görbék leírására.¹⁰ A nagy amplitúdójú pH oligooszcilláció magyarázatára így egy egyszerű, 4 lépéses kinetikai modell elégségesnek bizonyult.

Rábai és Beck további munkája alapján ismertté vált egy másik rendszer, amely pH oszcillációt mutat zárt rendszerben, nevezetesen a tioszulfát–perjodát reakció.¹¹ Bebizonyosodott, hogy meghatározott kísérleti körülmények között a pH-idő görbén több szélsőérték figyelhető meg. Folyamatosan kevert tankreaktorban (CSTR-ben), csillapított és csillapítatlan oszcillációk jelentek meg a reagensek kezdeti koncentrációinak változtatásával. Különlegessége ennek a rendszernek az, hogy egyen-

súlyi állapotban egy perturbáció (áramlási sebesség változása, bármely reagens injektálása, stb.) csillapított oszcillációt eredményezett, ami meglehetősen hosszú idő után szűnt meg, s vezetett az eredeti stabil stacionárius állapot visszaállításához. Az ilyen típusú csillapított oszcillációs viselkedés CSTR-ben meglehetősen ritka. Rábai és társai egy egyszerű empirikus modell felállítását javasolták a fent említett jelenség kvalitatív leírására.¹¹



$$v_1 = (k_1[\text{H}^+]^2 + k_1'[\text{H}^+]^3)[\text{IO}_4^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \quad (1.1)$$



$$v_2 = k_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2 \quad (1.2)$$

Bár a fenti, egyszerű modell viszonylag jó kvalitatív egyezést mutat a mérési eredményekkel, hangsúlyozni kell, hogy az 1.1-es egyenlet sebességi állandójának pontos meghatározására nem történtek független kinetikai mérések. Így nem meglepő az a tény, hogy a szerzők nem tudtak kvantitatív egyezést elérni, mert a rendszer jóval bonyolultabb annál, mintsem az 1.1 egyenlet mutatja. Megjegyezték „a rendszer annyira komplex, hogy képtelenek voltunk a kinetikai viselkedését kvantitatívan szimulálni”. Éppen ezért, felhasználva az elmúlt évtizedek mérés-technikai és számítástechnikai fejlődését megpróbáltuk a tioszulfát–perjodát reakció kinetikai modelljét felállítani. Tudományos diákköri dolgozatomban ezen munka eredményét mutatom be.

2. fejezet

Kísérleti rész

2.1. Felhasznált vegyszerek és pufferek

A méréseim során felhasznált vegyszerek (ecetsav, nátrium-acetát, nátrium-tioszulfát, és kálium-metaperjodát) analitikai tisztaságúak voltak, melyeket további tisztítás nélkül használtunk fel. A törzsoldatok készítése során nagytisztaságú desztillált vizet használtunk, melyet laboratóriumban állítottunk elő úgy, hogy a kétszer ioncserélt vizet először kálium-permanganátról, majd önmagában még egyszer ledesztilláltuk. Minden nap friss vizet használtunk a törzsoldatok készítéséhez. Az oldatok pH-ját, pH=4,35 – 5,70 között ecetsav/nátrium-acetát puffer segítségével állítottuk be, figyelembe véve az ecetsav pK értékét, ami 4,55.¹² Az ecetsav pontos koncentrációját sav-bázis titrálással ellenőriztük. A pufferoldatok pontos összetételét a 7. oldalon a 2.1 táblázat tartalmazza. A kísérletek során az állandó ionerősséget 0,5 M-os acetát koncentrációval, a pH-t szükséges mennyiségű ecetsavval állítottuk be. Néhány esetben vizsgáltuk azt is, hogy a puffer abszolút koncentrációja milyen hatással van a kinetikai görbékre. Ezen mérések során a pH-t állandó értéken tartottuk és az acetát koncentrációját változtattuk. Az ionerősséget a pufferhatás vizsgálatánál nátrium-perkloráttal állítottuk be 0,5 M-ra.

A reaktortér hőmérsékletét minden kísérletnél $25,0 \pm 0,1$ °C értéken tartottuk. A tioszulfátion és a perjodátion koncentrációját 0,5-20,0 mM, illetve 0,25-4,8 mM tartományban változtattuk a kinetikai mérések során. A nátrium-tioszulfát törzsoldatot szilárd beméréssel készítettük, az ionerősséget nátrium-acetáttal állítottuk be. A tioszulfát oldat pontos koncentrációját mérés előtt jodometriás titrálással határoztuk meg. A kálium-metaperjodát és a kálium-jodid törzsoldatok pontos tömegméréssel készültek, mindegyik oldatban az ionerősséget nátrium-acetáttal 0,5 M-es értékre állítottuk be. Összességében 82 különböző kísérleti körülmény között vizsgáltuk a reakciót, számos esetben meg is ismételtük a kísérleteket. Ezek a mérések meggyőző-

pH	$c(\text{CH}_3\text{COOH})/\text{M}$	$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)/\text{M}$	$[\text{H}^+]/\text{M}$
5,70	0,0352	0,500	$1,984 \times 10^{-6}$
5,55	0,0499	0,500	$2,812 \times 10^{-6}$
5,40	0,0704	0,500	$3,968 \times 10^{-6}$
5,25	0,0998	0,500	$5,625 \times 10^{-6}$
5,10	0,1398	0,500	$7,880 \times 10^{-6}$
4,80	0,2796	0,500	$1,576 \times 10^{-5}$
4,65	0,3984	0,500	$2,245 \times 10^{-5}$
4,35	0,7949	0,500	$4,481 \times 10^{-5}$

2.1. táblázat. A pufferoldatok összetétele

tek minket arról, hogy a kinetikai görbék kitűnően reprodukálhatóak.

2.2. Módszerek és műszerek

A reakciót egy Zeiss S600 típusú diódasoros spektrofotométerrel követtük. Reaktornak egy 1 cm optikai úthosszú, standard kvarc küvettát választottunk. Az oldatok homogénen tartását apró mágneseskeverő segítségével biztosítottuk. A puffer komponenseit, illetve a perjodát oldatot pipettáztuk először a küvettába. Ezen oldatok spektrumát a reakció elindítása előtt mindig felvettük, hogy meghatározzuk a perjodát pontos kiindulási koncentrációját. A reakciót a szükséges mennyiségű tioszulfát-oldattal indítottuk el, melyet automata Eppendorf pipetta segítségével mértünk be. A reagáló oldatok spektrumát 250–600 nm hullámhossztartományban vettük fel mintegy 8000 s időtartamon keresztül, 10 másodpercenként.

3. fejezet

Értékelési módszerek

3.1. Az értékeléshez használt programok

A mérések kiértékeléséhez és a mechanizmus felállításához a ZiTa¹³ differenciálegyenlet-rendszert kezelő, és megoldó programcsomagot használtuk. A program képes abszolút, relatív és ortogonális illesztésre is.

A kinetikai modell helyességére a program által számított és a mért görbék különbségéből következtettünk. Minél kisebb volt a mért és a számított görbék között a hiba, annál valószínűbb, hogy az általunk felállított kinetikai modell helyes.

A mechanizmus leírására meg kell adni egy rendűség-mátrixot, amely i . sorában lévő j . elem megadja az adott sebességi egyenletben a j . részecske részrendűségét. Ezen kívül meg kell adni a sztöchiometria-mátrixot, amelynek i . sorában lévő j . elem az adott kémiai folyamatban a j . részecske sztöchiometriai együtthatója. Kémiai modellt egy elsőrendű differenciálegyenlet-rendszerrel adhatunk meg, melynek általános alakja:

$$\frac{dy}{dt} = f(t, \bar{y}, \bar{k}) \quad (3.1)$$

Ahol t a független változó, $\bar{y}$ a függő változó vektor, és $\bar{k}$ a paraméterek vektora. Ennek az egyenletnek a megoldása numerikus integrálással történik, mely során a paramétereket — a mi esetünkben sebességi együtthatók, a trijodidion moláris abszorbanciája, a jó-d-trijodid egyensúly állandója — illesztjük a számított és mért görbék alapján. Az illesztés a számított érték és a mért adat a különbségek négyzetösszegének minimalizálása a kinetikai modell paramétereinek függvényében, amit a következő egyenlettel fejezhetünk ki

$$S(k) = \sum_{h=1}^q \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^{n_{h,i}} [(y(t, k)_{h,i,j}^{sz} - y(t, k)_{h,i,j}^m) \cdot W_{h,i,j}]^2 = \min., \quad (3.2)$$

ahol

$S(k)$: a minimalizálandó négyzetösszeg függvény,

q : a különböző feltételek mellett mért kísérleti görbék száma,

c : a mért jellemzők száma,

$n_{h,i}$: a h. kísérleti görbe i. mért jellemzője, kísérleti pontjainak száma,

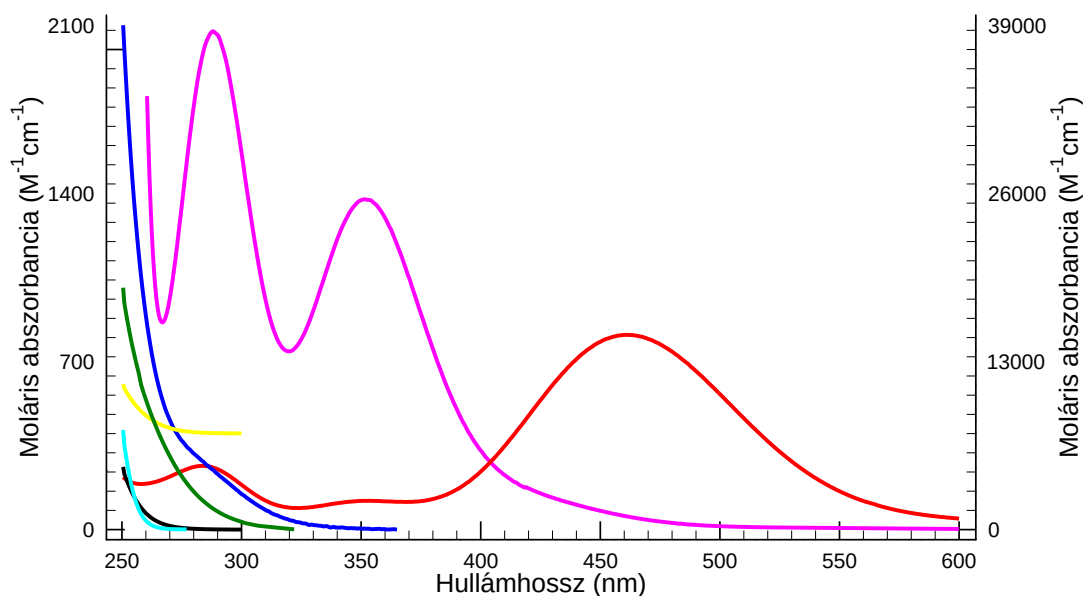
$y(t, k)_{h,i,j}^{sz}$: a h. kísérleti görbe i. számított jellemzőjének j. pontja

$y(t, k)_{h,i,j}^m$: a h. kísérleti görbe i. mért jellemzőjének j. pontja

$W_{h,i,j}$: a minimalizálandó érték súlyfaktorai, ahol a három index a fentieknek megfelelően meghatároz egy kísérleti pontot. A programcsomag az integráláshoz a Hindmarsh-Gear-, az illesztéshez pedig a Gauss-Newton-Marquadt módszert használja.

3.2. Adatkezelés

A mátrixrang analízis¹⁴ azt mutatta, hogy 250–600 nm hullámhossztartományban hét abszorbeáló részecske található, nevezetesen a tioszulfátion, perjodátion, és a hosszú élettartamú köztitermékek és végtermékek, mint a jód, tetracionát-, trijodid-, jodid-, és jodátion. Az ebben a hullámhossztartományban abszorbeáló részecskék moláris abszorbanciáját mutatja be a 3.1 ábra. Látható, hogy a perjodát-, tetracionát- és trijodidionnak UV-tartományban erős elnyelésük van, míg a jódnak, a tioszulfát-, jodát- és jodidionoknak csak csekély. Ezen túlmenően a jód és a trijodidion a látható fénytartományban is abszorbeál. Az elnyelő részecskék spektrumának nagy átfedése miatt a kiértékelést több hullámhosszon végeztük, hogy az abszorbeáló részecskékről elegendő kísérleti információt nyerjünk. A hullámhosszak kiválasztásánál azt vettük figyelembe, hogy a mért abszorbancia érték kisebb legyen, mint 1,8, mivel ezen érték felett az abszorbancia és a koncentráció közötti lineáris kapcsolat már nem teljesül. Ezért a következő hullámhosszakot választottuk: : 275, 280, 285, 290, 350, 400 és 468 nm. Az abszorbeáló részecskék pontos moláris abszorbanciája megtalálható a mellékletben (33. oldalon, 5.2. táblázatban). Eredetileg minden kinetikai görbe több, mint 700 abszorbancia-idő adatpárt tartalmazott egy adott hullámhosszon, ezért szükség volt az adatok számának (60–70) csökkentésére, annak érdekében, hogy elkerüljük a szükségtelen, időigényes számításokat. Annak érdekében, hogy a kinetikai modellt és a megfelelő sebességi együtthatókat megtaláljuk abszolút illesztést alkalmaztunk, hogy minimalizáljuk az átlagos eltérést a mért és számított abszorbancia-idő görbék között. Összesen mintegy 35000 kísérleti pontot használtunk a 90×7 kinetikai görbéből az egyidejű értékeléshez. Az elfogadható



3.1. ábra. A színes részecskék moláris abszorbananciája. A tioszulfát (fekete), perjodát (kék), tetrationát (zöld), jód (piros), jodát (sárga), jodid (ciánkék) és trijodid (magenta) spektrumát különböző színekkel jelöltük. Vegyük figyelembe, hogy a jobb oldali y-tengely egyedül a trijodidionhoz tartozik, továbbá a jodát spektrumát (sárga) eltoltuk az y-tengely mentén $400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -mal a jobb láthatóság érdekében.

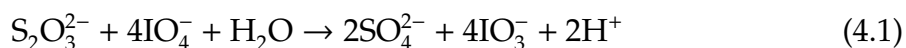
illeszkedés kvantitatív kritériuma az volt, hogy az abszolút illesztés átlagos eltérése megközelítse a 0,006-ot, mely a jelen kísérleti körülmények között közel van az elérhető kísérleti hibahatárhoz.

4. fejezet

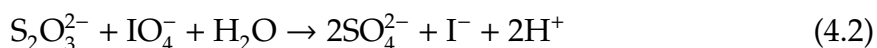
Eredmények

4.1. Sztöchiometria

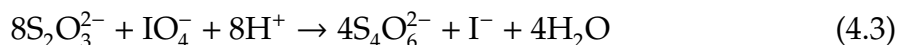
Rábai és munkatársai már korábban megvizsgálták a reakció sztöchiometriáját.¹¹ Azt találták, hogy nagy perjodát feleslegben a sztöchiometria egyértelműen jellemezhető az alábbi egyenlettel:



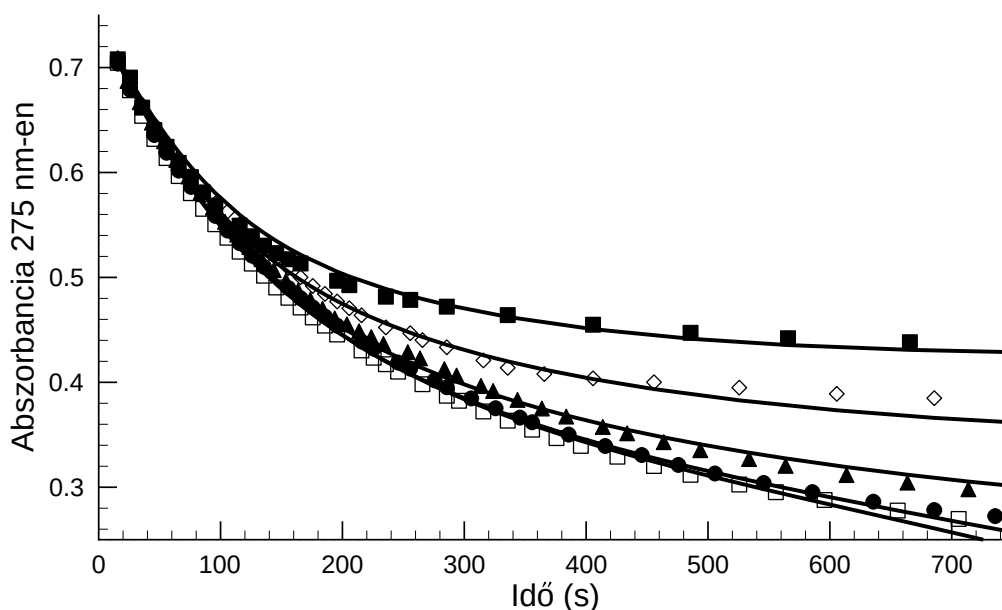
Azonban tioszulfát feleslegben a perjodátion jodidionig redukálódik, miközben tetratiónát- és szulfátionok keletkeznek a tioszulfátion oxidációjakor a következő sztöchiometriai egyenletek szerint:



és



A 4.2 és 4.3 egyenlet aránya nagyban függ a pH-tól; kisebb pH-n a tetratiónátion képződése a preferált, nagyobb pH-n pedig a szulfátioné. Az aktuális sztöchiometria az adott kísérleti körülmények között ezen határsztöchiometriák megfelelő lineáris kombinációjával generálható. Az előzetes vizsgálataink egyértelműen megerősítettek Rábai és munkatársai megállapításait.



4.1. ábra. A mért (szimbólum) és a számított (folytonos vonal) abszorbancia-idő kinetikai görbék $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}$ és $[IO_4^-]_0 = 2,0 \text{ mM}$ koncentrációknál és különböző pH-kon: 5,70 (●); 5,55 (□); 5,10 (▲); 4,65 (◇); 4,35 (■)

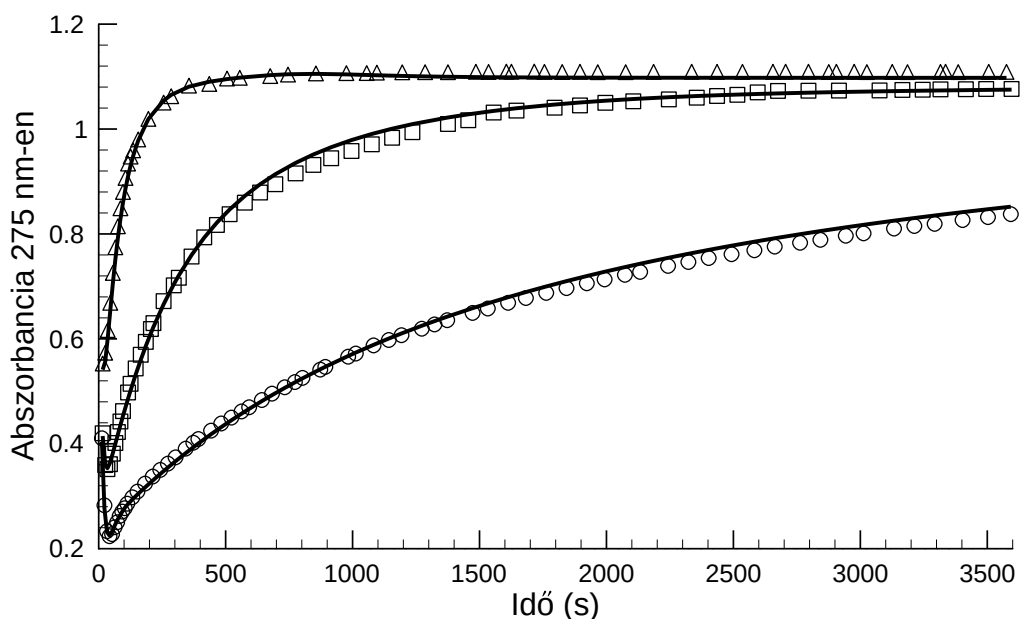
4.2. A kinetikai görbék jellegzetességei

A mért kinetikai görbék legfontosabb jellemzői a következő pontokban foglalhatóak össze:

A 4.1 ábra mutatja a pH hatását a reakció kezdeti szakaszára. Amint látható, UV-tartományban az abszorbancia csökkenés a reakció elején független a pH-tól, ami arra utal, hogy a reakció indító lépése független a pH-tól a vizsgált pH-tartományban. Ez az eredmény ellentmond a Rábai és társai által javasolt empirikus sebességi egyenletnek, ahol a hidrogénion kinetikai részrendűségét 2-nek (sőt 3-nak is) feltételezték.¹¹

A 4.2 ábra ismerteti a kinetikai görbék alakját 5:1 arányú tioszulfát-perjodát kezdeti koncentráció arányánál, különböző pH-kon. Amint látható, az UV tartományban mért abszorbancia az idő függvényében átmegy egy minimumon mielőtt eléri a telítést. Ez a minimum érték jelentősen függ a pH-tól. Minél kisebb a pH, annál nagyobb ezen abszorbancia minimum értéke. Ez arra utal, hogy a 4.3 egyenlet hatása erőteljesebben érvényesül, mint a 4.2 egyenleté, mivel a tetraciónionoknak erős elnyelése van UV-tartományban.

A 4.3 ábra szemlélteti, hogy bizonyos kísérleti körülmények között kimutatható mennyiségű jód képződik a reakcióban, ami a továbbiakban lassan elreagál,^{15,16}

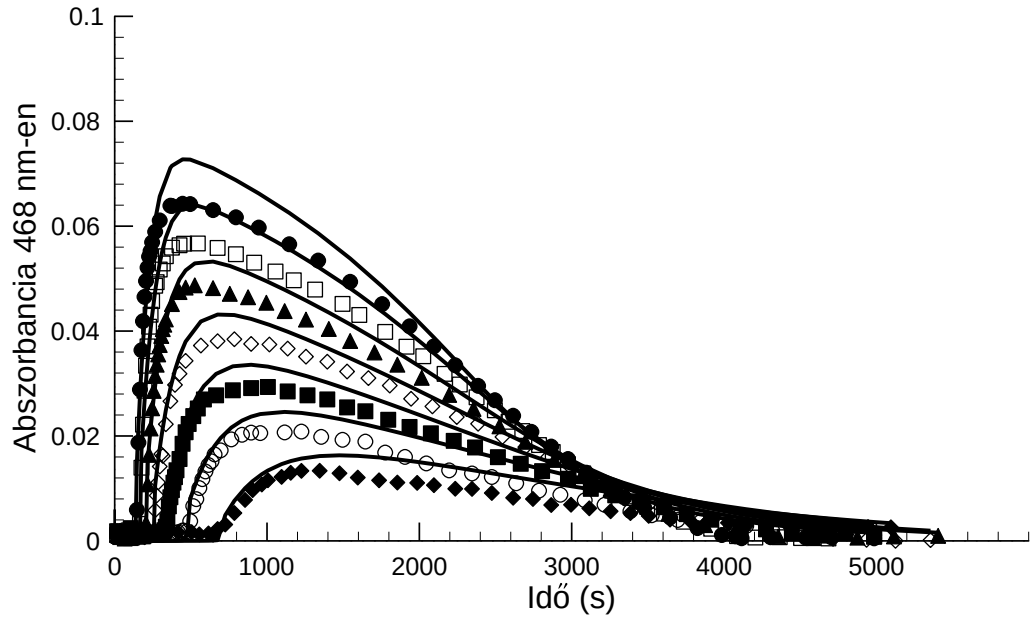


4.2. ábra. A mért (szimbólum) és a számított (folytonos vonal) abszorbania-Idő kinetikai görbék $[S_2O_3^{2-}]_0 = 10,0$ mM és $[IO_4^-]_0 = 2,0$ mM koncentrációknál és a különböző pH-n: 5,55 (○); 5,10 (□); 4,65 (Δ)

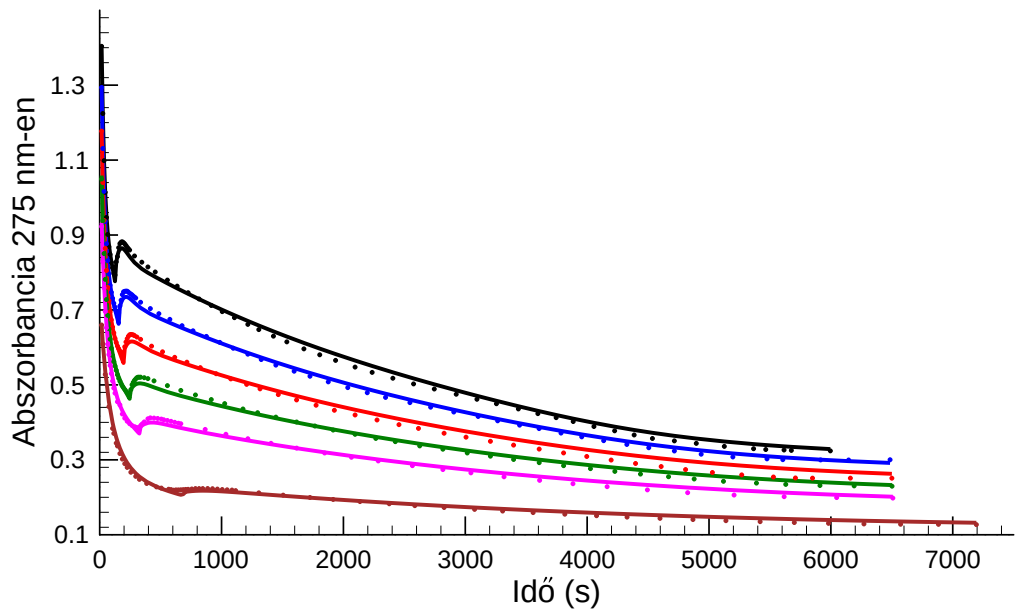
azaz a jód egy hosszú élettartamú közttermékként jelenik meg. Ez a megfigyelés megegyezik Rábai és munkatársai által végzett korábbi kutatással.¹¹ Mivel a jód csak akkor jelenik meg, amikor az oldatban már teljesen elfogyott a tioszulfátion, ezért ez a reakció egy Landolt típusú reakció,¹⁷ bár ebben az esetben a jód hirtelen megjelenése a kicsiny koncentráció miatt nem annyira hangsúlyos, mint a szulfít-jodát klasszikus órareakciónál. Valószínűsíthető, hogy emiatt nem gondoltak korábban arra, hogy ez a reakció is egy Landolt típusú órareakció.

A 4.4 ábra mutatja a mért abszorbania-Idő görbék alakjának változását egy konstans kezdeti tioszulfát-perjodát aránynál növekvő tioszulfát koncentráció mellett. A reagensek abszolút koncentrációjának növekedése az abszorbania hirtelen növekedését eredményezi 275 nm-en, amint a tioszulfát elfogy. Minél nagyobb ez az arány, annál hangsúlyosabb a kinetikai görbéken megjelenő maximum. Az abszorbania maximumot egy további lassú csökkenés követ.

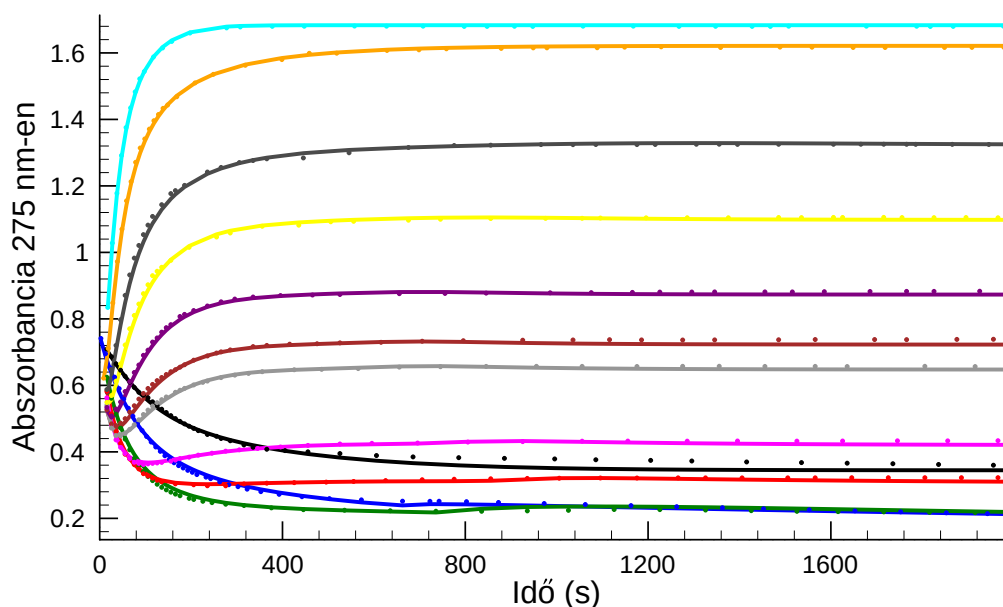
A 4.5 ábrán látható a mért abszorbania-Idő görbék alakváltozása változó $[S_2O_3^{2-}]_0$ koncentrációnál, konstans perjodát koncentráció és pH mellett. Az könnyen észrevehető, hogy egy minimum érték jelenik meg a kinetikai görbén, amint a $[S_2O_3^{2-}]_0/[IO_4^-]_0$ kezdeti koncentráció arány 2 fölé emelkedik és a minimum egyre jellegzetesebb. Ebből következik, hogy a kéntartalmú végtermékek aránya elmozdul a szulfátiontól a



4.3. ábra. A mért (szimbólum) és a számított (folytonos vonal) abszorbancia–idő kinetikai görbék konstans $[S_2O_3^{2-}]_o/[IO_4^-]_o=4:3$ aránynál; pH=4,65; $[IO_4^-]_o/mM=4,9$ (●); 4,5 (□); 4,0 (▲); 3,5 (◇); 3,0 (■); 2,5 (○) és 2,0 (◆)



4.4. ábra. A mért (pontok) és a számított (folytonos vonal) abszorbancia–idő kinetikai görbék konstans $[S_2O_3^{2-}]_o/[IO_4^-]_o=1:1,54$ aránynál; pH=4,65; $[IO_4^-]_o/mM=5,0$ (fekete); 4,5 (kék); 4,0 (piros); 3,5 (zöld); 3,0 (magenta) és 2,0 (barna)



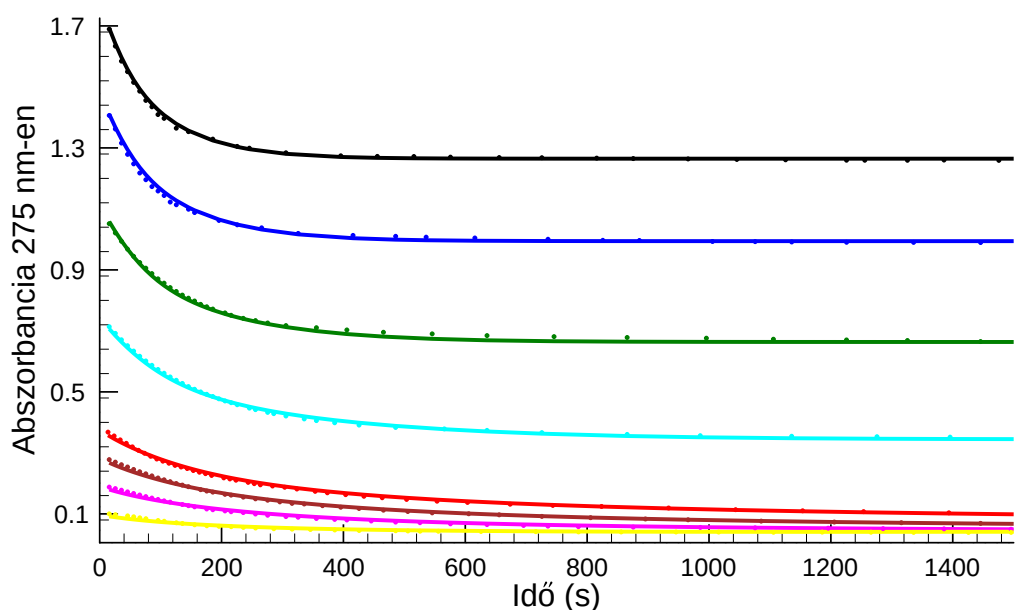
4.5. ábra. A mért (pontok) és a számított (folytonos vonal) abszorbancia–idő kinetikai görbék konstans $[\text{IO}_4^-]_0 = 2,0 \text{ mM}$; $\text{pH} = 4,65$ esetén. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/\text{mM} = 0,5$ (fekete); 1,0 (kék); 2,0 (zöld); 3,0 (piros); 4,0 (magenta); 6,0 (világos szürke); 6,66 (barna); 8,0 (lila); 10,0 (sárga); 12,0 (sötét szürke); 16,0 (narancssárga) és 20,0 (ciánkék)

tetrationátion felé.

A 4.6 ábra szemlélteti a mért abszorbancia–idő görbékét, változó kiindulási per-jodát koncentráció, állandó, de kicsiny $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ koncentráció és pH esetén. Ezek a mérések azt sugallják, hogy ilyen kísérleti körülmények között a tioszulfátion szulfáttá oxidálódik.

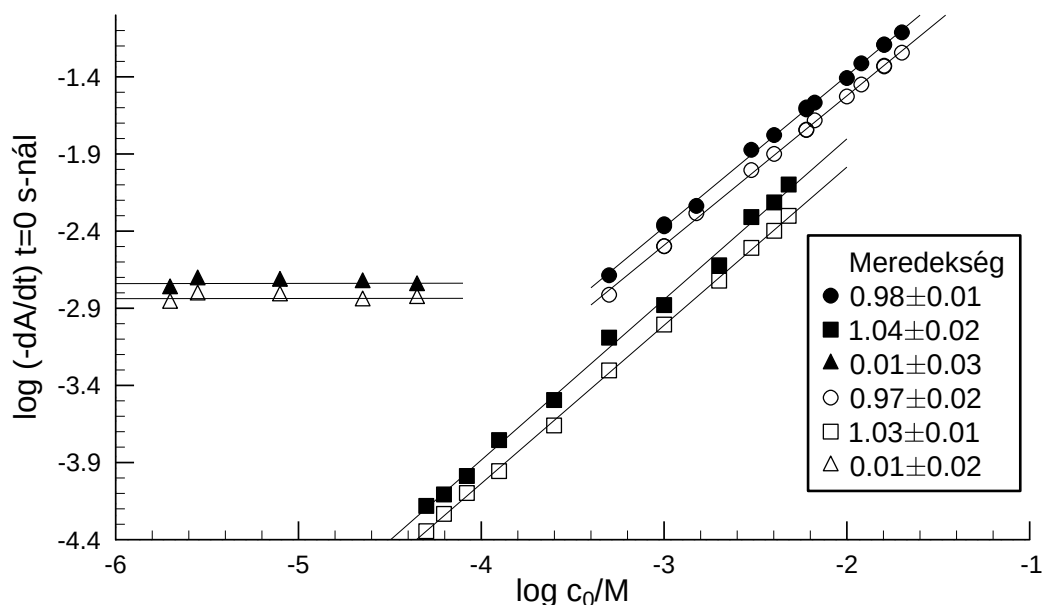
4.3. Kezdeti sebességek tanulmányozása

A jód–trijodid egyensúlyi rendszer izobesztikus pontja (468 nm) megfelelő hullámhossznak tűnik a kezdeti sebességek meghatározásához, mert egyértelműen utal a teljes jód mennyiségre ($T_{I_2} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$). Mindazonáltal, mint korábban említettük (lásd 4.3 ábra) a reakció órareakcióként működik, amely azt jelenti, hogy a jódot csak jól meghatározott késleltetéssel lehet észlelni. Így arra a következtetésre jutottunk, hogy a mért abszorbancia–idő görbék a látható tartományban nem használhatóak a kezdeti sebességek meghatározására. A 3.1 ábra egyértelműen mutatja, hogy UV-tartományban nem létezik olyan hullámhossz, ahol csak egy abszorbeáló részecske van, de mint látható, a fő abszorbens a perjodát. Bár a trijodidnak nagyon intenzív



4.6. ábra. A mért (pontok) és a számított (folytonos vonal) abszorbancia–idő kinetikai görbék konstans $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}$; $\text{pH} = 4,65$ esetén. $[IO_4^-]_0 / \text{mM} = 4,8$ (fekete); 4,0 (kék); 3,0 (zöld); 2,0 (ciánkék); 1,0 (piros); 0,75 (barna); 0,5 (magenta) és 0,25 (sárga)

az abszorpciós sávja UV-tartományban, de koncentrációja alapvetően nulla, míg tioszulfát jelen van az oldatban. Ez azt jelenti, hogy a reakció kezdeti szakaszában, 275 nm-en az abszorbanciaváltozás főként a perjodátion koncentráció csökkenésének eredménye. A tioszulfátion moláris abszorbanciája nagyon kicsi a perjodáthoz és a tetraciónáthoz képest, éppen ezért a tioszulfát fogyása kevésbé járul hozzá a teljes abszorbanciaváltozáshoz. Ennek eredményeként, 275 nm-en a nettó hatás a reakció első szakaszában egyértelműen az abszorbancia csökkenés. Mindezeket figyelembe véve arra a következtetésre jutottunk, hogy a mért abszorbancia–idő görbét 275 nm-en ki tudjuk értékelni a kezdeti sebességek módszerével. A 4.7 ábra szemlélteti a kezdeti sebességek módszerének eredményeit. Ez egyértelműen jelzi, hogy mindkét reaktáns részrendűsége 1, de a reakció kezdeti szakasza teljesen független a pH-tól, vagyis a H^+ részrendűsége 0. Mivel a tetraciónátion képződése a 4.2 és 4.3 egyenlet szerint pH függő, jogosan feltételezhető az, hogy a tetraciónátion pH-tól függő keletkezése jelentősen torzíthatja a H^+ -ion részrendűségének meghatározását. Ez akkor fordulhatna elő, ha a hidrogénion által okozott reakciósebesség növekedésből származó abszorbancia csökkenést kompenzálná a pH függő tetraciónát–szulfát termékarány eltolódásából származó abszorbancia növekedés. Vagyis a két ellentétes irányú változás éppen kioltaná egymást, ami azt a látszatot keltené, hogy a



4.7. ábra. Kezdeti sebességek tanulmányozása különböző koncentrációknál: $[\text{IO}_4^-]_0 = 2,00 \text{ mM}$, $\text{pH} = 5,55$ és állandó $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ koncentrációnál (●, ○); $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 5,55$ állandó $[\text{IO}_4^-]$ koncentrációnál (□, ■); $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{IO}_4^-]_0 = 2,00 \text{ mM}$ és állandó $[\text{H}^+]_0$ koncentrációnál (△, ▲). A mért kinetikai görbékhez telt (275 nm) és üres (290 nm) szimbólumok tartoznak.

reakció kezdeti sebessége pH független lenne. Természetesen ehhez az kell, hogy a perjodátnak és a tetracionátnak a moláris abszorbanciája pontosan úgy alakuljon, hogy az előbbi hatást eredményezze. Ezért nemcsak 275 nm-en, hanem 290 nm-en is elvégeztük az értékelést, hiszen annak elenyészően kicsi a valószínűsége, hogy mindkét hullámhosszon olyan a tetracionát és perjodation moláris abszorbancia viszonya, hogy a fenti ellentétes hatást kompenzálják. Miután a két kiválasztott hullámhosszon tökéletesen ugyanazt az eredményt adta, ez meggyőzött minket arról, hogy a kísérleti görbék elején tapasztalható „együtfutás” a pH-függvényében az indító lépés pH-függetlenségének köszönhető. Természetesen a pH-függetlenség csak a görbék kezdeti szakaszára vonatkozik, mert mint látható (4.1 és 4.4 ábrák) a reakció kései szakasza már jelentősen függ a pH-tól.

4.4. Javasolt kinetikai modell

Az adataink kiértékeléséhez kiválasztott vizsgálati módszert már sok esetben sikerrel alkalmazták a kutatócsoportban.^{18,19} A módszer jól kihasználja a számítások

terén elért jelentős előrelépéseket, amely lehetővé teszi az olyan nagymértű modellek kialakítását, mint például az atmoszférikus,²⁰ és égési kémia.²¹

A módszer legkritikusabb része, hogy megkeressük az összes lehetséges részecskét – reaktánst, köztiterméket, végterméket – ebben a bonyolult reakcióban. Ilyen részecskék lehetnek a reaktánsok (tioszulfátion, perjodátion), a termékek (tetrationszulfát-, szulfát-, jodát- és jodidion), az UV-vis spektroszkópiával azonosított hosszú élettartamú köztitermékek (jód- és trijodidion), valamint számos más rövid élettartamú köztitermék, mint például a HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$, HIO_2 , HOI , I_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ és $\text{S}_4\text{O}_6\text{I}^-$. A következő lépés, hogy megtaláljuk az összes lehetséges mono- és bimolekulás reakciót ezen részecskék között.* A fenti megfontolásokat figyelembe véve 154 különböző reakciót találtunk, melyeket a 34. oldalon az 5.3 táblázatában tüntettünk fel. Minden mono- és bimolekulás folyamat sebességi egyenleténél feltételeztük, hogy az adott folyamat sebessége független lehet $[\text{H}^+]$ -tól avagy függhet $[\text{H}^+]$ -tól és $[\text{H}^+]^2$ -től is. Ez azt jelenti, hogy az illesztést 462 sebességi együtthatóval kezdtük (3×154). Kiindulásként a független kutatások által meghatározott sebességi együtthatókat rögzítettük, a többit a kísérletek alapján határoztuk meg. Azokhoz a lépésekhez tartozó sebességi együtthatókat, amelyekre érzéketlen volt a mért és számított görbék közötti átlagos eltérés egyenként elhagytuk az illesztésből. Ezt azonban csak akkor tettük meg véglegesen, ha az adott paraméter érzéketlenné vált az ún. „újra-érzékenyítés” során. Az újraérzékenyítés azt jelenti, hogy az adott lépés sebességi együtthatójának értékét addig növeljük, hogy az átlagos eltérés legalább 5%-kal változzon és az illesztési folyamatot innen folytatjuk. Ha az adott paraméterre az ezt követő illesztés is érzéketlenné vált, akkor a továbbiakban ezt a paramétert 0-nak tekintettük. Ezen nagyobb számítási időt igénylő eljárás eredménye az 5.1 táblázatban található kinetikai modell. Az ebben a táblázatban szereplő összes lépésre igaz az, hogy bármelyik sebességi együttható elhagyása vagy a négyzetösszeg függvényt növeli meg jelentősen, vagy szisztematikus eltérések jelentkeznek a mért és számított görbék esetén egy jól definiált paramétertartományban. Leggyakrabban ezen két probléma egyszerre üti fel a fejét, ami megerősíti az adott lépés kiemelt szerepét a kinetikai modellben.

A teljesség kedvéért az abszorbeáló anyagok moláris abszorbanciáját a 33. oldalon a 5.2 táblázatban adtuk meg. A megbízható egyezést mutatja, hogy az átlagos

*Mint a mellékletben látható 5.1 táblázat is mutatja a javasolt modellben szereplő reakciók zöme nem elemi reakció, molekularitásról tehát nem beszélhetünk. A mono- és bimolekulás folyamatokon azt értjük, hogy az adott folyamat sebességmeghatározó, első lépése mono- vagy bimolekulás, az utána következő gyors lépések csak az adott folyamat sztöchiometriáját teszik teljessé. Ezt a sztöchiometriát tüntettük fel lépésenként, mert az elemi reakciók feltérképezése lehetetlen feladat lenne egy ilyen bonyolult oldatreakcióban.

eltérés (a mért és számított abszorbania közötti különbség) a 7 hullámhosszon 0,0059-nek adódott, ez jelzi a kinetikai modell helyességét az általunk használt koncentráció-tartományokban.

5. fejezet

Diszkusszió

A javasolt kinetikai modell első lépése egy egyensúly a perjodát- és a tiosulfátionok között, amely molekuláris szinten valószínű O-atom transzferen keresztül játszódik le. Az egyensúlyra vezető folyamat termékei a jodát és a $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$. Azt találtuk, hogy az oda- és visszairányú reakciók egyaránt pH függetlenek, a számított együtthatók $k_1 = 7,36 \pm 0,07 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ illetve $k_{-1} = 2,70 \pm 0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Hangsúlyozni kell, hogy a H^+ -ion csak a reakciók sztöchiometriájában szerepel. Rábai és munkatársai a reakció kezdetén, nem pufferelt közegben hirtelen pH emelkedést figyeltek meg.¹¹ Egymástól független mérések azt mutatták, hogy a Rábaiék által alkalmazott kezdeti feltételek mellett a pH 2 másodpercen belül 5,5-ről 5,8-ra növekszik az első lépésben. Ugyanakkor hangsúlyozni kell azt is, hogy a mi kísérleteinkben egyetlen tényező sincs, amely a tiosulfát-perjodát reakció kezdeti sebességének pH-függésére utalna. A kísérletek egyértelműen arra utalnak, hogy a pH-függés a tiosulfát-perjodát reakció alrendszerében figyelhető meg. Észre kell venni azt is, hogy az első lépés egy egyensúly, de az oda- és visszairányú reakciók sztöchiometriája és sebességi együtthatója nem összeegyeztethető a tömeghatás törvényével. Hogy összhangban legyen a tömeghatás törvényével $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -t helyettesíthető $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -tal, amelyet a $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ gyors protonálódása követ. Hogy mégis $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -t szerepeltetjük a kinetikai modellben, annak az az oka, hogy a tiosulfát összes ismert oxidációs reakciójában a kulcs köztitermék az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ és nem pedig az $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Továbbá Rábai és munkatársai által tapasztalt gyors pH növekedés könnyen magyarázható $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ és $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ közötti protolitikus egyensúllyal. Azt is meg kell továbbá jegyezni, hogy a kísérleti körülmények között a perjodát négy különböző formában²² létezik vizes oldatban H_5IO_6 , H_4IO_6^- , $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ és IO_4^- , bár újabb kísérletek alapján²³ a perjodát lúgos közegben dimer, $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ formájában jelenik meg. Ezen részecskék azonban gyors egyensúlyban vannak egymással, s jelen kísérleti körülmények között elsősorban perjodát (akár H_4IO_6^- vagy IO_4^-) formájában fordulnak elő. Mivel arányuk

$[\text{IO}_4^-]/[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 29,5$,²⁴ ezért a továbbiakban a IO_4^- -t kinetikailag aktív részecskének tekintjük minden olyan lépésben, ahol IO_4^- reaktánsként szerepel.

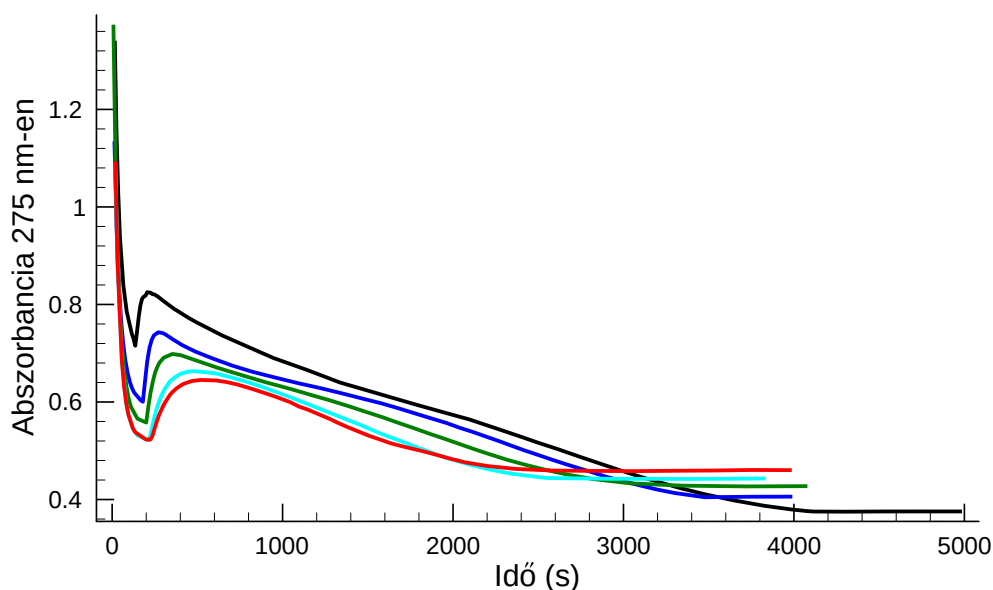
A második és harmadik lépésben a $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ tovább oxidálódik a perjodátion hatására. Egy érdekes eredmény, hogy a perjodát két különböző úton tud reagálni $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -val. $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ szerkezete HOSSO_3^- , s a perjodátion támadása a sztérikusan nem gátolt S-atomon következik be, amelyet a S-S kötés szakadása (2. lépés) vagy pedig az I-O kötés hasadása (3. lépés) követ. Ez a megfigyelés nem egyedi jellemzője ennek a részecskének; a klorit-tetratiónát reakcióban ezt a hatást már korábban észlelték és feljegyezték.¹⁸ A k_2 és k_3 szerepének megerősítése érdekében kiegészítő illesztési folyamatokat végeztünk, ezen párhuzamos lépések szükségességének alátámasztása érdekében. Az egyenkénti eltávolításuk az illesztésből nemcsak az átlagos eltérés igen jelentős növekedését eredményezte, hanem (0,0106 illetve 0,0080) szisztematikus hibákat is a mért és számított abszorbanciák között. Így megállapítottuk, hogy ezen lépések szerepe fontos a kinetikai görbék korrekt leírásában.

A 4. lépést, amely végül a tetratiónátion keletkezéséhez vezet, már több egymástól független kutatócsoport is javasolta korábban.^{25,26} Azt találtuk, hogy a reakció sebessége arányos a $[\text{H}^+]$ -nal, összhangban azokkal a kísérleti eredményekkel, amelyek szerint a tetratiónát képződése alacsonyabb pH-n preferált. Megállapítottuk, hogy az általunk meghatározott k_4 érték kisebb, mint a Schreiber és munkatársai²⁶ által meghatározott érték. Továbbá ellentétben a fenti munkával nem találtunk bizonyítékot arra, hogy ennek a reakciónak a sebességi egyenlete a mi kísérleti körülményeink között pH-független lenne. A magyarázat valószínűleg abban keresendő, hogy Schreiber és munkatársai a tetratiónát-hidrogén peroxid rendszert jelentősen eltérő pH tartományban vizsgálták. Számításaink kimutatták, hogy a k_4 értéke $(7,7 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Ennek a reakciónak a szerepe teljesen bizonyított, ugyanis ez a fő útja a tetratiónátion képződésének.

Az ötödik lépés a tioszulfát-jodát reakció indító lépése, amely valószínűleg O-atom transzferen keresztül megy végbe. Ahogy vártuk a reakció függ a $[\text{H}^+]$ -tól, de nem függ a $[\text{H}^+]^2$ -től, ahogy azt Rieder korábban megállapította.²⁷ Azt a tényt, hogy a tioszulfát-jodát reakció rendűsége függ a $[\text{H}^+]^2$ -től már korábban bizonyították,²⁸ amely a jodid-jodát gyors pH függő egyensúlyával képződött I_2O_2 -vel illetve az azt követő tioszulfáttal történő reakciójával értelmezhető. Az illesztés során megállapítottuk, hogy az 5. lépés visszairányuló reakciójának sebességi együtthatójának értéke $(3,6 \pm 0,1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A 6. lépés egy szinproporció, mely során perjodátból és jódossavból jodát keletkezik O-atom transzferen keresztül. A reakció szerepe, hogy megelőzze a jódossav

felhalmozódását azon kísérleti körülmények között, ahol a jodidion koncentrációja elhanyagolható. Észrevettük, hogy ez a lépés független a pH-tól a megfigyelt kísérleti körülmények között. A k_6 értéke $(2,1 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ remekül illeszkedik a kísérleti eredményekhez, de egy kettes faktorral különbözik attól, amit nemrégiben határoztak meg a jodid-perjodát reakcióra.²⁹ Kísérleti bizonyítékot is próbáltunk találni ezeknek a különbségeknek a részletes magyarázatára. A 5.1 ábra bemutatja a mért abszorbancia-idő görbéket különböző puffer koncentrációknál, minden más körülményt változatlanul hagyva. Ez egyértelműen arra utal, hogy a kinetikai görbék alakja a puffer koncentrációjával változik, ezért a reakció további szakaszaiban, egy vagy akár több alrendszerében is erős pufferhatást kell feltételeznünk. Az oxohalogének jónéhány reakcióját kíséri ez a jelenség.³⁰ Következtetésképpen ez annyit jelent, hogy a különböző puffer koncentrációknál jelentős különbség adódhat a sebességi együtthatók értékeiben. Mivel a fent említett reakciót más kísérleti körülmények között vizsgálták, így a kétszeres faktor a sebességi együtthatóban elfogadható eltérés.



5.1. ábra. A mért abszorbancia-idő görbék 275nm-en, különböző puffer koncentrációknál. Körülmények: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 3,68 \text{ mM}$; $[\text{IO}_4^-]_0 = 4,49 \text{ mM}$; $\text{pH} = 4,65$. Az ionerősséget nátrium-perkloráttal állítottuk be, 0,5 M-re. $[\text{NaAc}]_0/\text{M} = 0,5$ (fekete); 0,192 (kék); 0,1 (zöld); 0,042 (ciánkék) és 0,025 (piros)

A 7. lépésben a hipojódosav perjodátion reakciójában jodát és jódosav keletkezik. A reakció sebességi együtthatója $39,2 \pm 1,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mely jelzi, hogy a hipojódosav oxidációja perjodáttal nagyságrendekkel lassúbb, mint a jódosavé.

A 8. lépésben a jodidion reagál perjodáttal. A jelenlegi kísérletek azt mutatják, hogy az eddigi független kísérletek^{29,32} által meghatározott k_8 érték fele akkora, de konzekvensen működött az illesztés során. Ez a különbség azonban egyszerűen nem magyarázható az eltérő kísérleti körülményekkel, hisz a jodid–perjodát reakcióban nem észleltek korábban puffertást. Azonban, mint a kinetikai modellben látható a jodid nem reaktáns a jelen rendszerben, hanem a reakció kései szakaszában jelenik meg. Ha a jodidion keletkezését a puffert befolyásolja, és az abszorbancia–idő görbék (amelyek nagy mértékben a perjodát fogyásnak felelnek meg) legalább részben a jodid–perjodát reakciótól függenek, akkor az adott reakció (látszólagos) sebességi együtthatójának meghatározásában jelentős különbséget lehet észlelni. Természetesen ez csak egy lehetőség, de nem az egyetlen magyarázat a tapasztalt eltérésekre; következésképpen további kísérletekre lesz szükség, hogy pontosan megértsük a jelenség okát.

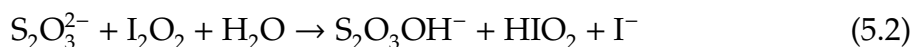
A 9. folyamat a Dushman reakció³³ jól ismert indító lépése, egy rövid élettartamú köztitermék, az I_2O_2 reverzibilis képződése. A sebességi együttható (k_9) abszolút értékét meg tudjuk határozni a kísérleteink segítségével, de a visszairányú folyamat sebességi együtthatóját nem, mert teljes korrelációban van k_{10} -el, mely azt jelenti, hogy csupán k_{10}/k_9 arányt tudjuk kiszámolni. A számításunk k_9 -nek csak az alsó határértékét adta meg, $0,1\text{ s}^{-1}$. Mivel a I_2O_2 egy rövid élettartamú köztitermék, a k_9 értékét 100 s^{-1} -ra lerögzítettük, és ennek függvényében számoltuk a k_{10} -et. Érdekes még, hogy a Dushman reakció indító egyensúlyának oda- és visszairányuló folyamatának sebességi együtthatójára még senki sem tett javaslatot az irodalomban, bár a teljes Dushman reakció sebességi együtthatóját már több kutatócsoport is függetlenül meghatározta. Ezek összhangban vannak a mi jelen méréseinkkel is, hiszen ha a Schmitz tanulmányt³⁰ tekintjük, ahol a Dushman reakció sebességi egyenlete $r = (4,2 \pm 0,8) \times 10^8 [H^+]^2 [I^-]^2 [IO_3^-]$, ha $[I^-]_0 > 5 \times 10^{-6}\text{ M}$. Figyelembe véve a következő reakciót



és a 12. lépést, megkapjuk a Dushman reakció teljes sztöchiometriáját. Ha I_2O_2 -t rövid élettartamú, steady-state állapotú köztiterméknek tekintjük, melynek sebességi együtthatója $k_{I^-} = 100\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, így a Dushman reakció teljes sebességi együtthatójának értékét adja meg $(3,9 \pm 0,2) \times 10^8\text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$, mely nagyon jó egyezést mutat a Schmitz³⁰ által megadott adatokkal. Sajnos, mint látható, a 5.1 egyenlet elhanyagolható a mi kísérleti körülményeink között, mert kicsi jodidion koncentrációnál az 5.1 egyenlet nem képes versenybe szállni az I_2O_2 más reakcióival.

A 10. lépés a I_2O_2 egyetlen reakciója, mely a mért abszorbancia–idő görbék leírásához szükséges, különösen a Landolt-idő után. A fent leírtak alapján, a sebes-

ségi együtthatót nem lehet kiszámolni a k_{10} és k_{-9} között lévő teljes korreláció miatt. Megfigyeltük még, hogy a reakció sebessége egyenesen arányos a $[H^+]$ -nal a vizsgált pH-tartományban. Az I_2O_2 további reakcióit, mint pl. az 5.1 és az alábbi folyamatot is megpróbáltuk a kinetikai modellbe beilleszteni, sikertelenül.



Az 5.1 reakció teljesen felesleges volt, mert nem javított az átlagos eltérésen, az 5.2 egyenlet bevétele a modellbe az átlagos eltérést 3%-kal csökkentette. Úgy gondoljuk, hogy a 5.2 egyenlet fontos szerepet játszhat más kísérleti körülmények esetén (különböző kezdeti koncentráció, alacsonyabb pH, stb.), de jelen mérés nem szolgáltat elég biztos alapot, hogy beemeljük a javasolt kinetikai modellbe.

A 11. lépés egy jól ismert, viszonylag gyors színproporciós reakció a jódosav és a jodidion között, mely hipojódosavat eredményez. A reakció sebességi együtthatóját Lengyel és munkatársai,³⁴ $k_{11} = 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ határozták meg, így ezt használtuk fixen az illesztés során.

A 12. lépés a jól ismert jód hidrolízis, melyet már alaposan tanulmányozott számos kutatócsoport.³¹ Lengyel és munkatársai³⁴ által meghatározott oda- és visszaalakulás sebességi együtthatóit fixen építettük be a kinetikai modellbe.

A 13. lépés a trijodidion gyors egyensúlyi képződését írja le, amelyet már szintén számos kutatócsoport vizsgált egymástól függetlenül.^{35,36} Az oda- és visszaalakulás sebességi együtthatóit $k_{13} = 5,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k_{13} = 8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ értékre állítottuk be, figyelembe véve, hogy a $\log \beta_{I_3^-} = 2,83$, ahol a $\beta_{I_3^-}$ a trijodid képződési állandója.³⁷

A 14. lépésben a jód oxidálja a jódosavat jodát- és jodidionig. Ez a reakció fontos szerepet tölt be a reakció kései szakaszaiban. Ennek lépésnek a mellőzése a végső modellből nemcsak 0,0097 abszorbancia egység átlagos hibát eredményezett, hanem szisztematikus eltérés megjelenését is a Landolt idő után megjelenő jód, abszorbancia-idő görbéiken. Így a reakció szerepét a kinetikai modellben indirekt módon megerősítettük.

A 15. lépés a tioszulfát-jód reakció jól ismert indító reakciója.³⁸ Számításaink szerint a sebességi együttható kisebb [$k_{15} = (2,0 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$], mint a megfelelő hidrogén-szulfid-jód reakcióé. Észrevettük továbbá, hogy jelentős korreláció van a k_{15} és k_{20} paraméterek között, ezért a számításaink csak a k_{15}/k_{20} arányának meghatározására szolgáltattak elegendő információt. Mivel a k_{20} értékéről egy független kutatás számolt be (lásd később) lehetőséget adott a k_{15} tényleges értékének kiszámolására. Továbbá meg kell jegyeznünk, hogy a visszairányuló reakció bevonása 2%-os átlagos hiba csökkenést eredményezett. Bár döntő szerepe nem lehet az adott kísérleti koncentráció tartományban, elképzelhető olyan kísérleti körülmény,

ahol ennek a lépésnek a hatása felnagyítható. Mindezek figyelembevételével a 5.3 egyenlet a végső kinetikai modellből elimináltuk annak ellenére, hogy az átlagos eltérést kis mértékben csökkentette.



A 16. lépés a $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ pH-függő hidrolízise, mely tioszulfátot és hipojódossavat eredményez. Mivel megállapítást nyert, hogy a $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ egy rövid élettartamú köztitermék, azt várnánk, hogy a további reakciók sebességi együtthatóinak csak az arányai számíthatóak ki. Számításaink azonban egyértelmű minimumot jeleztek az átlagos eltérésben k_{16} , k_{17} és k_{19} függvényében, így arra a következtetésre jutottunk, hogy k_{16} -nak, k_{17} -nek illetve a k_{19} -nek abszolút értékei is meghatározhatók a kísérleteinkből. Ennek a ténynek az egyik lehetséges magyarázata, hogy az egyik reagens visszaalakul a 16. lépésen keresztül, a széles $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ kezdeti koncentráció tartomány pedig elegendő kísérleti információt szolgáltat a k_{16} abszolút értékének kiszámolásához. Érdemes még megjegyezni, hogy ez a reakció autokatalitikus $[\text{H}^+]$ -ra nézve, és jelentős szerepet játszik a reakció első szakaszában, ahol a megfelelő mennyiségű HOI keletkezik. A HOI, mint később látni fogjuk, döntő fontossággal bír a jód keletkezésében.

A 17. lépés a rövid élettartamú $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ köztitermék átalakulásának egy másik útja, melynek jelentős szerepe van perjodát feleslegben, míg a 16. lépésnek nagyobb hatása van kisebb perjodát koncentrációnál. Ahogy már korábban is rámutattunk, mivel a k_{16} abszolút értékét meg tudjuk határozni kísérletekkel, így a k_{17} kiszámítható.

A 18. lépés a tioszulfát pH-függő oxidációja hipojódossavval, valószínű O-transzferen keresztül. Ez a reakció megakadályozza a hipojódossav felhalmozódását tioszulfát feleslegben. Ahhoz, hogy a modellben a 18. lépés szerepét megerősítsük, kiegészítő illesztési műveleteket végeztünk úgy, hogy az adott lépést kihagyjuk a modellből. A kiértékelés eredménye, hogy az átlagos hiba jelentősen növekedett (0,0263 abszorbanancia egység), valamint megjelent egy szisztematikus eltérés a mért és számított adatok között. Így arra a következtetésre jutottunk, hogy a 18. lépés szerepe szükséges a kinetikai görbék pontos leírásához.

A 19. lépés egy másik lehetséges út tetratiónt keletkezésére, kisebb pH-n $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -ből illetve $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ -ből. Annak módját, hogy hogyan lehet a k_{19} értékét meghatározni már korábban tárgyaltuk. A lépés szerepét megerősítette egy további illesztési művelet, ahol k_{19} kihagytuk a modellből. Az átlagos eltérés megnövekedett (0,0168 abszorbanancia egység), így szerepe nagymértékben megalapozott a javasolt modellben.

A 20. lépés egy jól ismert, gyors reakció a hidrogén-szulfid és a jód között, a

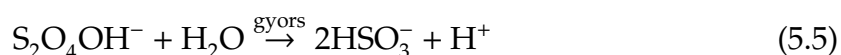
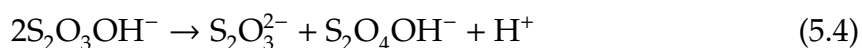
reakció kinetikáját átfogóan vizsgálta már Yiin és Margerum.³⁹ A folyamat sebességi együtthatóját is meghatározták, melynek értéke $3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Így a k_{20} értékét végig fixen tartottuk az illesztés során.

A 21. lépés a hidrogén-szulfid és a hipójódosav reakciója. Számításaink azt mutatták, hogy a reakció gyors jelezvén, hogy a HSO_3^- egy rövid élettartamú köz-titermék. A sebességi együttható abszolút értékét a kísérleteinkből nem lehet meg-állapítani, mivel a k_{21} és k_{22} között korreláció van. Mivel bármely $k_{21} > 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ érték ugyanahhoz az átlagos eltéréshez vezetett, állandó k_{22}/k_{21} érték mellett, így önkényesen úgy döntöttünk, hogy a k_{21} alsó értékhatárát használjuk az illesztések során.

A 22. lépés a hidrogén-szulfid oxidációja peroxidációval O-transzferen keresztül. Azt találtuk, hogy a reakció pH-függő, számításaink alapján a k_{22} értéke $(1,6 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, ha a k_{21} -t rögzítjük $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéken, akkor a $k_{22}/k_{21} = 1600 \pm 100 \text{ M}^{-1}$. Ez azt jelenti, hogy az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között a 22. lépés egy nagyon gyors reakció, így nem lehet tanulmányozni hagyományos diódasoros spektrofotométerrel. Ezt a jelenséget korábbi kísérletek is megerősítették, hogy a hidrogén-szulfid-peroxidát reakció tulajdonképpen kevesebb, mint egy tizedmásodperc alatt lejátszódik. Sajnos nem létezik elérhető kutatási fel-jegyzés az irodalomban, mely független információt nyújtana a reakció sebességi együtthatójáról (k_{22}), amely egyúttal lehetőséget adna nekünk a k_{21} abszolút értéké-nek kiszámolására is.

A 23. lépésben a tioszulfát pH-függő oxidációja jódosavval, $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -t és hipójódosavat termel. A folyamat valószínű O-atom transzferen keresztül megy végbe. Amint vártuk ez is egy gyors lépés, mely a reakció kezdeti szakaszát irányítja, ahol a tioszulfátion jelentős mennyiségben van jelen. Elhagyva ezt a lépést, az átlagos hiba 0,0151-re növekszik; ami bizonyítja ezen lépés szükségességét a kinetikai görbék kvantitatív leírásához.

A 24. lépés az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ másodrendű bomlása, ahol tioszulfát és hidrogén-szulfid termelődik. Úgy véljük, hogy a fenti bruttó folyamat az alábbi reakcióúton keresztül halad (bár bármely más alternatív lehetőség is ekvivalensen működik), ahol az 5.4-es egyenlet sebességhatározó folyamat.



Érdemes megjegyezni, hogy a k_{24} értéke viszonylag kicsi ($k_{24} = 6,66 \pm 0,51 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), ami azt jelenti hogy az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ a reakció egy hosszú élettartamú köz-titerméke. Ez

egyáltalán nem meglepő, mivel az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ ezen irányú tulajdonságára egy másik reakció keretén belül rá is világítottak.²⁸ Ha ez igaz, akkor várható, hogy a részecskének UV-tartományban jelentős abszorbanciája lehet, amely hozzájárul a teljes abszorbanciához. Az illesztést 275–468 nm hullámhossztartományban végeztük, s mivel a mért és a számított abszorbancia értékek között kiváló egyezés mutatkozott, megállapítottuk hogy az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -nak nincs számottevő abszorbanciája ebben a tartományban. Valószínűleg ez a megállapítás kisebb hullámhosszakon már nem érvényes, de a mi kísérleti körülményeink között nem szükséges az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ -t bevonni a végleges modellbe, mint abszorbeáló részecske. Ennek az a prózai oka, hogy a kisebb hullámhosszakon a reaktánsok abszorbancia hozzájárulása a teljes abszorbanciához akkora (különösen a periodationnak), hogy túllépi a mért jel az 1,8-as abszorbanciahatárt. Így ez a tartomány alkalmatlan a kvantitatív értékelésre, azaz az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ moláris abszorbanciája nem határozható meg az alacsonyabb hullámhosszakon. Természetesen lehetne érvelni, hogy a reagensek kezdeti koncentrációját csökkentve lehetőség nyílik az $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ moláris abszorbanciájának kiszámítására a kinetikai görbékből, de a kezdeti koncentráció csökkentése egy alacsonyabb $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ koncentrációt eredményezne, ami azt jelenti, hogy a teljes abszorbanciához való hozzájárulása összemérhető lesz az abszorbancia mérés hibájával. Közvetetten is megvizsgáltuk a 24. lépés szükségességét a modellben, s azt találtuk ha mellőzzük, akkor az átlagos eltérés 0,0092 abszorbancia egységre változik, és szisztematikus eltérés jelenik meg a mért és számított kinetikai görbék között. Ezért arra a következtetésre jutottunk, hogy erre a reakcióra egyértelműen szükség van a modellben.

A 25. lépés a hosszú élettartamú $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$ pH függő oxidációja jodationnal, mely hidrogén-szulfidot és jódosavat eredményez. Ennek a lépésnek a szerepét közvetett módon bizonyítottuk; eltávolítva k_{25} értékét a végső modellből, jelentősen megnőtt az átlagos hiba (0,0104), melyből arra következtettünk, hogy ennek a lépésnek a szerepe is jól megalapozott.

A 26-28. lépést az illesztés során egy előző munkákból használtuk fel, változtatások nélkül.¹⁶ Egyértelmű, hogy ezeknek a reakcióknak meghatározott szerepük van, a reakció kései szakaszában a Landolt-idő után, ahol tetracionát és a jód egyszerre van jelen. Kísérleti körülményeink között a képződött jód mennyisége nem szignifikáns ($T_{I_2} = [I_2] + [I_3^-] < 9 \times 10^{-5} \text{ M}$), ezért úgy véltük, hogy nincs elegendő kísérleti információnk, hogy ezeket a paramétereket pontosítsuk.

Végül, rá kell mutatni, hogy a komplex abszorbancia-idő profil és a változó sztöchiometria hogyan értelmezhető a javasolt modell segítségével. Az 1. ábra mutatja a mért abszorbancia-idő görbéket 275 és 468 nm-en. A reakció kezdeti szakaszában

a tioszulfátion egyidejűleg tetracionáttá és szulfáttá oxidálódik, miközben a perjodát jodáttá, hipojódossavvá és jodidionra redukálódik. Ezen termékek koncentráció aránya függ pH-tól és a reagensek kezdeti koncentrációjának arányától. A nettó hatás az abszorbancia folyamatosan csökkenése 275 nm-en. Amíg tioszulfátion jelen van, addig a 12. lépésben termelődő jód gyorsan elbomlik, így a 17. lépésben jodidion és hipojódossav képződik. Ezen ciklus eredményeként növekszik a hipojódossav és a jodidion koncentrációja. Az első szakasz befejezettnek tekinthető, ha a tioszulfát teljesen elfogy az oldatból, ez az idő az ún. Landolt-idő. Mivel a 12. lépésben képződött jód már nem fogy, hirtelen megjelenik az oldatban a trijodidionnal együtt. A jód mennyiségét elsősorban a reakció első szakaszában felhalmozódó hipojódossav mennyisége határozza meg. Ezek a folyamatok az abszorbancia hirtelen megemelkedését eredményezik 275 és 468 nm-en is. Amint a hipojódossav elfogy az abszorbancia 468 nm-en eléri a maximumot. Szembetűnő, hogy az abszorbancia-idő görbék abszorbancia maximuma 275 és 468 nm-en kb. 200 s-al eltolódik. Ez abból következik, hogy a jodid koncentrációja a második szakaszban szintén csökken, s ennek eredményeként a $I_2-I_3^-$ egyensúly eltolódik a jód képződés irányába. Következésképpen a trijodid mennyisége csökkenni kezd, mielőtt az összes hipojódossav átalakulna jóddá. A harmadik szakasz a HOI teljes elfogyása után kezdődik. Ebben a szakaszban a tetracionát-jód és a jodid-perjodát reakció együttesen lassan csökkentik a tetracionát és perjodát koncentrációt, miközben szulfát és jodát képződik. Érdekes még megjegyezni, hogy a komplex sztöchiometriát a javasolt kinetikai modell alapján is értelmezhetjük. Nagy perjodát feleslegben az 1, 2, 3, 6, 7 és a 22. lépés magyarázatot ad a 4.1 egyenlet által megadott sztöchiometriára, míg tioszulfát felesleg esetén a 1, 4, 5, 18 és 23 lépések teljesen megmagyarázzák a 4.3 egyenlettel jellemezhető sztöchiometriát. Ha a pH nagy és a tioszulfát felesleg mérsékelt, akkor az 1, 9, 10, 11, 12, 20, 21 és 24 lépések nettó hatását a 4.2 egyenlet által megadott sztöchiometria jellemzi. Azonban ki kell hangsúlyozni, hogy a reakció ezen szakasza kísérleti szempontból nem különíthető el, ezért úgy mint Rábai és munkatársai is észrevették nagyon nehéz minden egyes határ sztöchiometriát kísérletileg elérni.

Megfontolandó az az érv, hogy egy ilyen nagyméretű, robosztus modell szinte bármilyen típusú abszorbancia-idő görbe kvantitatívan jellemezhető, tehát jogosnak tűnhet az, hogy ez a 28 lépéses modell túlparametizálása az adott rendszernek. A kinetikai modellünk érvényességének alátámasztása érdekében az alábbi tényeket kell meggondolni:

- A javasolt modell 18 lépését már korábbi tanulmányban leírták. A sebességi együtthatók többsége a mérések alatt ismert értékre rögzítettük, vagy a meghatározott értékek összhangban voltak a korábban találhatóakkal. Egyes ese-

tekben (pl.: 1, 9, és 22 lépésekben) nem voltak ismertek a sebességi együtthatók értékei.

- A fennmaradt legtöbb lépés a perjodát reakciója különböző köztitermékekkel, mint pl.: $\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-$, $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$, HSO_3^- , melyek szükségesek, hogy megakadályozzák ezen részecskék felhalmozódását nagy perjodát feleslegben.
- Az olyan újonnan javasolt reakciók szükségességét, mint pl. 10, 14, 16, 18, 19 és 23 lépéseket, a kinetikai görbék szimultán értékelésével erősítettük meg. Ki-hagyásuk esetén a legtöbb esetben nemcsak az átlagos hiba nőtt meg, hanem a mért és számított kinetikai adatok között megjelentek szisztematikus eltérések is.
- A javasolt modell megfelelő magyarázatot ad arra a kísérleti tényre is, hogy csak kis mennyiségű jód halmozódik fel a reakció során. Ez a tény a Landolt idő során keletkező csekély jodid, hipojódossav mennyiségének köszönhető. A jód ezért a reagensek kiindulási koncentráció arányának csak szűk tartományában jelenik meg. A tioszulfát mennyiségének növelése, növeli a jodid mennyiségét is, de csökken a hipojódossavé, ami a jód keletkezésének megszűnését is eredményezi egy kritikus $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/[\text{IO}_4^-]_0$ arány után. Az ellenkező eset, a perjodát mennyiségének növekedése, csökkenti a jodid mennyiségét és kizárólagos jodát keletkezéséhez vezet.

Meg kell említeni, hogy első látásra a látható tartományban a mért és a számított adatok közötti relatív eltérés nagynak tűnik (lásd 4.3 ábra). Figyelembe kell venni azt is, hogy minden esetben a mért abszorbancia relatívan alacsony ezen a hullámhosszon a kicsiny jód koncentráció miatt. Az átlagos eltérés a kinetikai görbék között 0,006 abszorbancia egység, mely az „Adatkezelés” című fejezetben meghatározott elfogadott értéken belül van. Ezért arra a következtetésre jutottunk, hogy a javasolt modell jól követi az abszorbancia–idő görbéket a látható tartományban az abszorbancia mérés hibahatárán belül. Azon paraméterek további pontosítása, melyek nagymértékben hozzájárulnak a reakció későbbi szakaszához csak akkor lehetséges, ha a mért abszorbanciát körülbelül egy nagyságrenddel meg tudnák növelni. Amint korábban rámutattunk nagyon nehéz (ha egyáltalán lehetséges), hogy ily mértékben növeljük a keletkező jód mennyiségét.

Végül, de nem utolsósorban el kell ismerni, hogy a javasolt modell jelen formájában nem képes magyarázni a Rábai és munkatársai¹¹ által bemutatott összes kísérleti eredményt (beleértve a ritka, meglehetősen hosszú csillapított oszcilláció átmeneti időszakát). A laboratóriumunkban tovább folytatódik a munka a modell javítása

érdekében, hogy képes legyen bemutatni ennek a rendszernek a legjelentősebb dinamikai tulajdonságait CSTR-ben.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Kollár László tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetőséget biztosított számomra a Szervetlen Kémia Tanszéken az OTDK dolgozatom elkészítésére.

Köszönöm Dr. Horváth Attila egyetemi docensnek, hogy az irányításával elkészülhetett ez a munka, valamint köszönöm a dolgozat írása során nyújtott segítséget.

Szeretném megköszönni Csekő György P.h.D hallgatónak a méréseim során nyújtott segítséget, nélküle ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

Melléklet

5.1. táblázat. A javasolt kinetikai modell lépései és sebességi együtthatói

(1)	$S_2O_3^{2-} + IO_4^- + H^+ \rightleftharpoons S_2O_3OH^- + IO_3^-$	$k_1[S_2O_3^{2-}][IO_4^-]$ $k_{-1}[S_2O_3OH^-][IO_3^-]$	$k_1 = 7,36 \pm 0,07 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-1} = 2,70 \pm 0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(2)	$IO_4^- + S_2O_3OH^- + H_2O \rightarrow$ $HOI + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	$k_2[IO_4^-][S_2O_3OH^-]$	$k_2 = 0,89 \pm 0,04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(3)	$IO_4^- + S_2O_3OH^- + H_2O \rightarrow$ $2HSO_3^- + IO_3^- + H^+$	$k_3[IO_4^-][S_2O_3OH^-]$	$k_3 = 1,50 \pm 0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(4)	$S_2O_3^{2-} + S_2O_3OH^- + H^+ \rightarrow S_4O_6^{2-} + H_2O$	$k_4[H^+][S_2O_3^{2-}][S_2O_3OH^-]$	$k_4 = (7,7 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(5)	$S_2O_3^{2-} + IO_3^- + 2H^+ \rightleftharpoons S_2O_3OH^- + HIO_2$	$k_5[S_2O_3^{2-}][IO_3^-][H^+]$ $k_{-5}[S_2O_3OH^-][HIO_2]$	$k_5 = (2,1 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ $k_{-5} = (3,6 \pm 0,1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(6)	$IO_4^- + HIO_2 \rightarrow 2IO_3^- + H^+$	$k_6[IO_4^-][HIO_2]$	$k_6 = (2,1 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(7)	$IO_4^- + HOI \rightarrow IO_3^- + HIO_2$	$k_7[IO_4^-][HOI]$	$k_7 = 39,2 \pm 1,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(8)	$IO_4^- + I^- + H^+ \rightarrow IO_3^- + HOI$	$k_8[IO_4^-][I^-]$	$k_8 = 5,4 \pm 0,3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(9)	$IO_3^- + I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_2O_2 + H_2O$	$k_9[IO_3^-][I^-][H^+]^2$	$k_9 = (3,9 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_{-9} = 100 \text{ s}^{-1}$
(10)	$I_2 + I_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2HIO_2 + 2I^- + 2H^+$	$k_{10}[I_2][I_2O_2][H^+]$	$k_{10} = (9,2 \pm 1,1) \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(11)	$HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow 2HOI$	$k_{11}[HIO_2][I^-][H^+]$	$k_{11} = 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(12)	$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HOI + I^- + H^+$	$k_{12}[I_2]$ $k_{-12}[HOI][I^-][H^+]$	$k_{12} = 5,52 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ $k_{-12} = 1,02 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(13)	$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$	$k_{13}[I_2][I^-]$ $k_{-13}[I_3^-]$	$k_{13} = 5,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-13} = 8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
(14)	$HIO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow IO_3^- + 2I^- + 3H^+$	$k_{14}[HIO_2][I_2]$	$k_{14} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(15)	$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_2O_3I^- + I^-$	$k_{15}[S_2O_3^{2-}][I_2]$	$k_{15} = (2,0 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(16)	$S_2O_3I^- + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + HOI + H^+$	$k_{16}[S_2O_3I^-][H^+]$	$k_{16} = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(17)	$IO_4^- + S_2O_3I^- + 2H_2O \rightarrow$ $2SO_4^{2-} + I^- + HOI + 3H^+$	$k_{17}[IO_4^-][S_2O_3I^-]$	$k_{17} = (1,7 \pm 0,1) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(18)	$S_2O_3^{2-} + HOI \rightarrow S_2O_3OH^- + I^-$	$k_{18}[S_2O_3^{2-}][HOI][H^+]$	$k_{18} = (2,1 \pm 0,2) \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(19)	$S_2O_3OH^- + S_2O_3I^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + HOI$	$k_{19}[S_2O_3OH^-][S_2O_3I^-][H^+]$	$k_{19} = (4,7 \pm 0,2) \times 10^{12} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(20)	$HSO_3^- + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+$	$k_{20}[HSO_3^-][I_2]$	$k_{20} = 3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(21)	$HSO_3^- + HOI \rightarrow SO_4^{2-} + I^- + 2H^+$	$k_{21}[HSO_3^-][HOI]$	$k_{21} = 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(22)	$IO_4^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + IO_3^- + H^+$	$k_{22}[IO_4^-][HSO_3^-][H^+]$	$k_{22} = (1,6 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(23)	$S_2O_3^{2-} + HIO_2 + H^+ \rightarrow S_2O_3OH^- + HOI$	$k_{23}[S_2O_3^{2-}][HIO_2][H^+]$	$k_{23} = (3,9 \pm 0,3) \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(24)	$2S_2O_3OH^- + H_2O \rightarrow$ $S_2O_3^{2-} + 2HSO_3^- + 2H^+$	$k_{24}[S_2O_3OH^-]^2$	$k_{24} = 6,66 \pm 0,51 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(25)	$S_2O_3OH^- + IO_3^- + H_2O \rightarrow$ $2HSO_3^- + HIO_2$	$k_{25}[S_2O_3OH^-][IO_3^-][H^+]$	$k_{25} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(26)	$S_4O_6^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6I^- + I^-$	$k_{26}[S_4O_6^{2-}][I_2]$ $k_{-26}[S_4O_6I^-][I^-]$	$k_{26} = 1,92 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-26} = 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(27)	$S_4O_6I^- + H_2O \rightarrow$ $S_2O_3OH^- + S_2O_3I^- + H^+$	$k_{27}[S_4O_6I^-]$	$k_{27} = 214 \text{ s}^{-1}$
(28)	$I^- + S_4O_6I^- \rightarrow 2S_2O_3I^-$	$k_{28}[I^-][S_4O_6I^-]$	$k_{28} = 1,28 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

5.2. táblázat. Az elnyelő részecskék moláris abszorbanáciája ($M^{-1}cm^{-1}$)

$\lambda(nm)$	$\epsilon_{S_2O_3^{2-}}$	$\epsilon_{IO_4^-}$	$\epsilon_{S_4O_6^{2-}}$	$\epsilon_{IO_3^-}$	ϵ_{I^-}	ϵ_{I_2}	$\epsilon_{I_3^-}$
275	8,51	370,5	222,5	11,9	1,14	245,2	25055
280	4,54	317,1	158,4	5,95	0,87	260,6	32725
285	2,60	272,5	110,8	3,1	0,76	264,9	37605
290	1,64	231,9	75,5	1,76	0,70	251,5	38129
350	0	3,46	0	0	0	119,4	25489
400	0	0	0	0	0	241,8	6124
468	0	0	0	0	0	754,6	747,1

5.3. táblázat. Az illesztési folyamat kezdetekor figyelembe vett összes mono- és bimolekulás folyamat.

Sorszám	Reakció	Sebességi egyenlet
(F1)	$I_2 + H_2O \xrightarrow{k_{f1}} HOI + H^+ + I^-$	$r_{f1} = k_{f1} [I_2]$
(F2)	$I_3^- \xrightarrow{k_{f2}} I_2 + H_2O$	$r_{f2} = k_{f2} [I_3^-]$
(F3)	$I_2 O_2 \xrightarrow{k_{f3}} HOI + HIO_2$	$r_{f3} = k_{f3} [I_2 O_2]$
(F4)	$I_2 O_2 \xrightarrow{k_{f4}} IO_3^- + I^- + 2H^+$	$r_{f4} = k_{f4} [I_2 O_2]$
(F5)	$S_2 O_3 I^- \xrightarrow{k_{f5}} S_2 O_3 OH^- + H^+ + I^-$	$r_{f5} = k_{f5} [S_2 O_3 I^-]$
(F6)	$S_2 O_3 I^- \xrightarrow{k_{f6}} S_2 O_3^{2-} + HOI + H^+$	$r_{f6} = k_{f6} [S_2 O_3 I^-]$
(F7)	$S_2 O_3^{2-} + IO_4^- + H_2O \xrightarrow{k_{f7}} I^- + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	$r_{f7} = k_{f7} [S_2 O_3^{2-}] [IO_4^-]$
(F8)	$S_2 O_3^{2-} + IO_4^- + H^+ + H_2O \xrightarrow{k_{f8}} 2HSO_3^- + HIO_2$	$r_{f8} = k_{f8} [S_2 O_3^{2-}] [IO_4^-]$
(F9)	$S_2 O_3^{2-} + IO_4^- + H^+ \xrightarrow{k_{f9}} S_2 O_3 OH^- + IO_3^-$	$r_{f9} = k_{f9} [S_2 O_3^{2-}] [IO_4^-]$
(F10)	$S_2 O_3^{2-} + S_2 O_3 OH^- \xrightarrow{k_{f10}} S_4 O_6^{2-} + H_2O$	$r_{f10} = k_{f10} [S_2 O_3^{2-}] [S_2 O_3 OH^-]$
(F11)	$S_2 O_3^{2-} + IO_3^- + H^+ + H_2O \xrightarrow{k_{f11}} 2HSO_3^- + HOI$	$r_{f11} = k_{f11} [S_2 O_3^{2-}] [IO_3^-]$
(F12)	$S_2 O_3^{2-} + IO_3^- + 2H^+ \xrightarrow{k_{f12}} S_2 O_3 OH^- + HIO_2$	$r_{f12} = k_{f12} [S_2 O_3^{2-}] [IO_3^-]$
(F13)	$S_2 O_3^{2-} + HIO_2 + H^+ \xrightarrow{k_{f13}} S_2 O_3 OH^- + HOI$	$r_{f13} = k_{f13} [S_2 O_3^{2-}] [HIO_2]$
(F14)	$S_2 O_3^{2-} + HIO_2 + H_2O \xrightarrow{k_{f14}} 2HSO_3^- + I^- + H^+$	$r_{f14} = k_{f14} [S_2 O_3^{2-}] [HIO_2]$
(F15)	$S_2 O_3^{2-} + HOI + H_2O \xrightarrow{k_{f15}} S_2 O_3 I^- + H_2O$	$r_{f15} = k_{f15} [S_2 O_3^{2-}] [HOI]$
(F16)	$S_2 O_3^{2-} + HOI \xrightarrow{k_{f16}} S_2 O_3 OH^- + I^-$	$r_{f16} = k_{f16} [S_2 O_3^{2-}] [HOI]$
(F17)	$S_2 O_3^{2-} + I_2 \xrightarrow{k_{f17}} S_2 O_3 I^- + I^-$	$r_{f17} = k_{f17} [S_2 O_3^{2-}] [I_2]$
(F18)	$S_2 O_3^{2-} + I_3^- \xrightarrow{k_{f18}} S_2 O_3 I^- + 2I^-$	$r_{f18} = k_{f18} [S_2 O_3^{2-}] [I_3^-]$
(F19)	$S_2 O_3^{2-} + I_2 O_2 + H^+ \xrightarrow{k_{f19}} S_2 O_3 I^- + HIO_2$	$r_{f19} = k_{f19} [S_2 O_3^{2-}] [I_2 O_2]$
(F20)	$S_2 O_3^{2-} + I_2 O_2 + H_2O \xrightarrow{k_{f20}} 2HSO_3^- + I_2$	$r_{f20} = k_{f20} [S_2 O_3^{2-}] [I_2 O_2]$
(F21)	$S_2 O_3^{2-} + I_2 O_2 + H^+ + H_2O \xrightarrow{k_{f21}} S_2 O_3 OH^- + HOI$	$r_{f21} = k_{f21} [S_2 O_3^{2-}] [I_2 O_2]$
(F22)	$S_2 O_3^{2-} + I_2 O_2 + H_2O \xrightarrow{k_{f22}} S_2 O_3 OH^- + HIO_2 + I^-$	$r_{f22} = k_{f22} [S_2 O_3^{2-}] [I_2 O_2]$
(F23)	$S_2 O_3^{2-} + S_2 O_3 I^- \xrightarrow{k_{f23}} S_4 O_6^{2-} + I^-$	$r_{f23} = k_{f23} [S_2 O_3^{2-}] [S_2 O_3 I^-]$
(F24)	$IO_4^- + S_2 O_3 OH^- + H_2O \xrightarrow{k_{f24}} HOI + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	$r_{f24} = k_{f24} [IO_4^-] [S_2 O_3 OH^-]$
(F25)	$IO_4^- + S_2 O_3 OH^- + H_2O \xrightarrow{k_{f25}} 2HSO_3^- + IO_3^- + H^+$	$r_{f25} = k_{f25} [IO_4^-] [S_2 O_3 OH^-]$
(F26)	$IO_4^- + HSO_3^- \xrightarrow{k_{f26}} SO_4^{2-} + IO_3^- + H^+$	$r_{f26} = k_{f26} [IO_4^-] [HSO_3^-]$
(F27)	$IO_4^- + HIO_2 \xrightarrow{k_{f27}} 2HSO_3^- + H^+$	$r_{f27} = k_{f27} [IO_4^-] [HIO_2]$
(F28)	$IO_4^- + HOI \xrightarrow{k_{f28}} IO_3^- + HIO_2$	$r_{f28} = k_{f28} [IO_4^-] [HOI]$
(F29)	$IO_4^- + I_2 O_2 + H_2O \xrightarrow{k_{f29}} IO_3^- + 2HIO_2$	$r_{f29} = k_{f29} [IO_4^-] [I_2 O_2]$
(F30)	$IO_4^- + I_2 O_2 + H_2O \xrightarrow{k_{f30}} 2IO_3^- + HOI + H^+$	$r_{f30} = k_{f30} [IO_4^-] [I_2 O_2]$
(F31)	$IO_4^- + I^- + 2H^+ \xrightarrow{k_{f31}} 2HIO_2$	$r_{f31} = k_{f31} [IO_4^-] [I^-]$
(F32)	$IO_4^- + I^- + H^+ \xrightarrow{k_{f32}} IO_3^- + HOI$	$r_{f32} = k_{f32} [IO_4^-] [I^-]$
(F33)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f33}} I_2 + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	$r_{f33} = k_{f33} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F34)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f34}} HOI + I^- + 2SO_4^{2-} + 3H^+$	$r_{f34} = k_{f34} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F35)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f35}} 2HSO_3^- + I_2 O_2$	$r_{f35} = k_{f35} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F36)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f36}} 2HSO_3^- + HOI + HIO_2$	$r_{f36} = k_{f36} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F37)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f37}} 2HSO_3^- + IO_3^- + I^- + 2H^+$	$r_{f37} = k_{f37} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F38)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + H^+ + H_2O \xrightarrow{k_{f38}} S_2 O_3 OH^- + 2HIO_2$	$r_{f38} = k_{f38} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F39)	$IO_4^- + S_2 O_3 I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f39}} S_2 O_3 OH^- + IO_3^- + HOI$	$r_{f39} = k_{f39} [IO_4^-] [S_2 O_3 I^-]$
(F40)	$2S_2 O_3 OH^- + H_2O \xrightarrow{k_{f40}} S_2 O_3^{2-} + 2HSO_3^- + 2H^+$	$r_{f40} = k_{f40} [S_2 O_3 OH^-]^2$
(F41)	$S_2 O_3 OH^- + HSO_3^- \xrightarrow{k_{f41}} S_2 O_3^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+$	$r_{f41} = k_{f41} [S_2 O_3 OH^-] [HSO_3^-]$
(F42)	$S_2 O_3 OH^- + IO_3^- + H_2O \xrightarrow{k_{f42}} I^- + 2SO_4^{2-} + 3H^+$	$r_{f42} = k_{f42} [S_2 O_3 OH^-] [IO_3^-]$

Sorszám	Reakció	Sebességi egyenlet
(F43)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f43}} 2\text{HSO}_3^- + \text{HIO}_2$	$r_{f43} = k_{f43}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{IO}_3^-]$
(F44)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{IO}_3^- \xrightarrow{k_{f44}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{IO}_4^- + \text{H}^+$	$r_{f44} = k_{f44}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{IO}_3^-]$
(F45)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{HIO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f45}} 2\text{HSO}_3^- + \text{HOI} + \text{H}^+$	$r_{f45} = k_{f45}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{HIO}_2]$
(F46)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{HIO}_2 \xrightarrow{k_{f46}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{IO}_3^- + 2\text{H}^+$	$r_{f46} = k_{f46}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{HIO}_2]$
(F47)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{HOI} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f47}} 2\text{HSO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f47} = k_{f47}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{HOI}]$
(F48)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{HOI} \xrightarrow{k_{f48}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HIO}_2 + \text{H}^+$	$r_{f48} = k_{f48}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{HOI}]$
(F49)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2 \xrightarrow{k_{f49}} \text{HOI} + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$	$r_{f49} = k_{f49}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2]$
(F50)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f50}} 2\text{HSO}_3^- + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f50} = k_{f50}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2]$
(F51)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f51}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HOI} + \text{H}^+$	$r_{f51} = k_{f51}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2]$
(F52)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f52}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HIO}_2 + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f52} = k_{f52}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2]$
(F53)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f53}} \text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	$r_{f53} = k_{f53}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_3^-]$
(F54)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- \xrightarrow{k_{f54}} \text{HOI} + \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$	$r_{f54} = k_{f54}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_3^-]$
(F55)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f55}} 2\text{HSO}_3^- + 3\text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f55} = k_{f55}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_3^-]$
(F56)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- \xrightarrow{k_{f56}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{HOI}$	$r_{f56} = k_{f56}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_3^-]$
(F57)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f57}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f57} = k_{f57}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_3^-]$
(F58)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f58}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HIO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f58} = k_{f58}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_3^-]$
(F59)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f59}} 2\text{I}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}^+$	$r_{f59} = k_{f59}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F60)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{f60}} \text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f60} = k_{f60}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F61)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f61}} \text{HSO}_3^- + \text{I}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$r_{f61} = k_{f61}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F62)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f62}} 2\text{HSO}_3^- + 2\text{HOI} + \text{H}^+$	$r_{f62} = k_{f62}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F63)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f63}} 2\text{HSO}_3^- + \text{HIO}_2 + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f63} = k_{f63}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F64)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f64}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HIO}_2 + \text{H}^+$	$r_{f64} = k_{f64}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F65)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f65}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{IO}_3^- + \text{HOI} + 2\text{H}^+$	$r_{f65} = k_{f65}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F66)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f66}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{IO}_4^- + \text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f66} = k_{f66}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F67)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f67}} \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	$r_{f67} = k_{f67}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}^-]$
(F68)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}^- \xrightarrow{k_{f68}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HOI}$	$r_{f68} = k_{f68}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{I}^-]$
(F69)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- \xrightarrow{k_{f69}} \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{HOI}$	$r_{f69} = k_{f69}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F70)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f70}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HSO}_3^- + \text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f70} = k_{f70}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F71)	$\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f71}} 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HIO}_2 + 2\text{H}^+$	$r_{f71} = k_{f71}[\text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F72)	$\text{HSO}_3^- + \text{IO}_3^- \xrightarrow{k_{f72}} \text{HIO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	$r_{f72} = k_{f72}[\text{HSO}_3^-][\text{IO}_3^-]$
(F73)	$\text{HSO}_3^- + \text{HIO}_2 \xrightarrow{k_{f73}} \text{HOI} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$r_{f73} = k_{f73}[\text{HSO}_3^-][\text{HIO}_2]$
(F74)	$\text{HSO}_3^- + \text{HOI} \xrightarrow{k_{f74}} \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$r_{f74} = k_{f74}[\text{HSO}_3^-][\text{HOI}]$
(F75)	$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f75}} 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$r_{f75} = k_{f75}[\text{HSO}_3^-][\text{I}_2]$
(F76)	$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f76}} 2\text{HOI} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$r_{f76} = k_{f76}[\text{HSO}_3^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F77)	$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f77}} \text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$r_{f77} = k_{f77}[\text{HSO}_3^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F78)	$\text{HSO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f78}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$r_{f78} = k_{f78}[\text{HSO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F79)	$\text{IO}_3^- + \text{HIO}_2 \xrightarrow{k_{f79}} \text{IO}_4^- + \text{HOI}$	$r_{f79} = k_{f79}[\text{IO}_3^-][\text{HIO}_2]$
(F80)	$\text{IO}_3^- + \text{HOI} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f80}} 2\text{HIO}_2$	$r_{f80} = k_{f80}[\text{IO}_3^-][\text{HOI}]$
(F81)	$\text{IO}_3^- + \text{HOI} \xrightarrow{k_{f81}} \text{IO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f81} = k_{f81}[\text{IO}_3^-][\text{HOI}]$
(F82)	$\text{IO}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f82}} 3\text{HIO}_2$	$r_{f82} = k_{f82}[\text{IO}_3^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F83)	$\text{IO}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f83}} \text{IO}_4^- + 2\text{HOI}$	$r_{f83} = k_{f83}[\text{IO}_3^-][\text{I}_2\text{O}_2]$
(F84)	$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_{f84}} \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_{f84} = k_{f84}[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]$
(F85)	$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_{f85}} \text{HIO}_2 + \text{HOI}$	$r_{f85} = k_{f85}[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]$
(F86)	$\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f86}} 2\text{I}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$r_{f86} = k_{f86}[\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F87)	$\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f87}} 2\text{HSO}_3^- + 2\text{HOI}$	$r_{f87} = k_{f87}[\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F88)	$\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f88}} \text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2\text{O}_2$	$r_{f88} = k_{f88}[\text{IO}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$

Sorszám	Reakció	Sebességi egyenlet
(F89)	$\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f89}} \text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{HIO}_2 + \text{HOI}$	$r_{f89} = k_{f89} [\text{IO}_3^-] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F90)	$\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f90}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HIO}_2$	$r_{f90} = k_{f90} [\text{IO}_3^-] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F91)	$\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f91}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{IO}_4^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f91} = k_{f91} [\text{IO}_3^-] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F92)	$2\text{HIO}_2 \xrightarrow{k_{f92}} \text{IO}_3^- + \text{HOI} + \text{H}^+$	$r_{f92} = k_{f92} [\text{HIO}_2]^2$
(F93)	$\text{HIO}_2 + \text{HOI} \xrightarrow{k_{f93}} \text{I}_2\text{O}_2$	$r_{f93} = k_{f93} [\text{HIO}_2] [\text{HOI}]$
(F94)	$\text{HIO}_2 + \text{HOI} \xrightarrow{k_{f94}} \text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f94} = k_{f94} [\text{HIO}_2] [\text{HOI}]$
(F95)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_2 \xrightarrow{k_{f95}} \text{I}_2\text{O}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f95} = k_{f95} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2]$
(F96)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f96}} 3\text{HOI}$	$r_{f96} = k_{f96} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2]$
(F97)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f97}} \text{IO}_3^- + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f97} = k_{f97} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2]$
(F98)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_3^- \xrightarrow{k_{f98}} \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f98} = k_{f98} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2]$
(F99)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f99}} 2\text{HOI} + \text{I}_2$	$r_{f99} = k_{f99} [\text{HIO}_2] [\text{I}_3^-]$
(F100)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f100}} 3\text{HOI} + \text{I}^-$	$r_{f100} = k_{f100} [\text{HIO}_2] [\text{I}_3^-]$
(F101)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f101}} \text{IO}_3^- + 3\text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f101} = k_{f101} [\text{HIO}_2] [\text{I}_3^-]$
(F102)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f102}} \text{IO}_3^- + 2\text{HOI} + \text{H}^+$	$r_{f102} = k_{f102} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F103)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{f103}} \text{IO}_4^- + \text{I}_2 + \text{H}^+$	$r_{f103} = k_{f103} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F104)	$\text{HIO}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f104}} \text{IO}_4^- + \text{HOI} + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f104} = k_{f104} [\text{HIO}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F105)	$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f105}} 2\text{HOI}$	$r_{f105} = k_{f105} [\text{HIO}_2] [\text{I}^-]$
(F106)	$\text{HIO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f106}} \text{HSO}_3^- + 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$r_{f106} = k_{f106} [\text{HIO}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F107)	$\text{HIO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f107}} 2\text{HSO}_3^- + \text{I}_2 + \text{H}^+$	$r_{f107} = k_{f107} [\text{HIO}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F108)	$\text{HIO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f108}} \text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + 2\text{HOI}$	$r_{f108} = k_{f108} [\text{HIO}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F109)	$\text{HIO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- \xrightarrow{k_{f109}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$	$r_{f109} = k_{f109} [\text{HIO}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F110)	$\text{HIO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f110}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f110} = k_{f110} [\text{HIO}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F111)	$2\text{HOI} \xrightarrow{k_{f111}} \text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f111} = k_{f111} [\text{HOI}]^2$
(F112)	$\text{HOI} + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f112}} 2\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f112} = k_{f112} [\text{HOI}] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F113)	$\text{HOI} + \text{I}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{f113}} \text{IO}_3^- + \text{I}_2 + \text{H}^+$	$r_{f113} = k_{f113} [\text{HOI}] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F114)	$\text{HOI} + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f114}} 2\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+$	$r_{f114} = k_{f114} [\text{HOI}] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F115)	$\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f115}} \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_{f115} = k_{f115} [\text{HOI}] [\text{I}^-]$
(F116)	$\text{HOI} + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f116}} 2\text{HSO}_3^- + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f116} = k_{f116} [\text{HOI}] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F117)	$\text{HOI} + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- \xrightarrow{k_{f117}} \text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_2$	$r_{f117} = k_{f117} [\text{HOI}] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F118)	$\text{HOI} + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f118}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HIO}_2 + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f118} = k_{f118} [\text{HOI}] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F119)	$\text{I}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f119}} 4\text{HOI}$	$r_{f119} = k_{f119} [\text{I}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F120)	$\text{I}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f120}} 2\text{HIO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f120} = k_{f120} [\text{I}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F121)	$\text{I}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f121}} \text{IO}_3^- + \text{I}_3^- + 2\text{H}^+$	$r_{f121} = k_{f121} [\text{I}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F122)	$\text{I}_2 + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f122}} \text{IO}_4^- + 3\text{I}^- + 4\text{H}^+$	$r_{f122} = k_{f122} [\text{I}_2] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F123)	$\text{I}_2 + \text{I}^- \xrightarrow{k_{f123}} \text{I}_3^-$	$r_{f123} = k_{f123} [\text{I}_2] [\text{I}^-]$
(F124)	$\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f124}} 2\text{HSO}_3^- + 3\text{I}^- + 4\text{H}^+$	$r_{f124} = k_{f124} [\text{I}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F125)	$\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f125}} \text{S}_2\text{O}_3\text{OH}^- + \text{I}_3^- + \text{H}^+$	$r_{f125} = k_{f125} [\text{I}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F126)	$\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f126}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HOI} + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$r_{f126} = k_{f126} [\text{I}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F127)	$\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f127}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HIO}_2 + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	$r_{f127} = k_{f127} [\text{I}_2] [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]$
(F128)	$\text{I}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f128}} 3\text{HOI} + \text{I}_2$	$r_{f128} = k_{f128} [\text{I}_3^-] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F129)	$\text{I}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f129}} 4\text{HOI} + \text{I}^-$	$r_{f129} = k_{f129} [\text{I}_3^-] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F130)	$\text{I}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{f130}} \text{HIO}_2 + 2\text{I}_2$	$r_{f130} = k_{f130} [\text{I}_3^-] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F131)	$\text{I}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f131}} \text{IO}_4^- + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+$	$r_{f131} = k_{f131} [\text{I}_3^-] [\text{I}_2\text{O}_2]$
(F132)	$\text{I}_3^- + \text{I}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{f132}} 2\text{HSO}_3^- + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+$	$r_{f132} = k_{f132} [\text{I}_3^-] [\text{I}_2\text{O}_2]$

Sorszám	Reakció	Sebességi egyenlet
(F133)	$I_3^- + I_2O_2 \xrightarrow{k_{f133}} S_2O_3^{2-} + 2I_2$	$r_{f133} = k_{f133}[I_3^-][I_2O_2]$
(F134)	$2I_2O_2 + 2H_2O \xrightarrow{k_{f134}} 3HIO_2 + I^- + H^+$	$r_{f134} = k_{f134}[I_2O_2]^2$
(F135)	$2I_2O_2 + 2H_2O \xrightarrow{k_{f135}} IO_3^- + 3HOI + H^+$	$r_{f135} = k_{f135}[I_2O_2]^2$
(F136)	$I_2O_2 + I^- + H^+ + H_2O \xrightarrow{k_{f136}} 3HOI$	$r_{f136} = k_{f136}[I_2O_2][I^-]$
(F137)	$I_2O_2 + I^- + H^+ \xrightarrow{k_{f137}} HIO_2 + I_2$	$r_{f137} = k_{f137}[I_2O_2][I^-]$
(F138)	$I_2O_2 + S_2O_3I^- + 3H_2O \xrightarrow{k_{f138}} 3I^- + 2SO_4^{2-} + 6H^+$	$r_{f138} = k_{f138}[I_2O_2][S_2O_3I^-]$
(F139)	$I_2O_2 + S_2O_3I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f139}} HSO_3^- + I_3^- + SO_4^{2-} + 3H^+$	$r_{f139} = k_{f139}[I_2O_2][S_2O_3I^-]$
(F140)	$I_2O_2 + S_2O_3I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f140}} S_2O_3OH^- + 3HOI$	$r_{f140} = k_{f140}[I_2O_2][S_2O_3I^-]$
(F141)	$I_2O_2 + S_2O_3I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f141}} S_2O_3OH^- + HIO_2 + I_2$	$r_{f141} = k_{f141}[I_2O_2][S_2O_3I^-]$
(F142)	$I_2O_2 + S_2O_3I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f142}} S_2O_3OH^- + IO_3^- + 2I^- + 3H^+$	$r_{f142} = k_{f142}[I_2O_2][S_2O_3I^-]$
(F143)	$I^- + S_2O_3I^- \xrightarrow{k_{f143}} S_2O_3^{2-} + I_2$	$r_{f143} = k_{f143}[I^-][S_2O_3I^-]$
(F144)	$2S_2O_3I^- \xrightarrow{k_{f144}} S_4O_6^{2-} + I_2$	$r_{f144} = k_{f144}[S_2O_3I^-]^2$
(F145)	$2S_2O_3I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f145}} S_4O_6^{2-} + HOI + I^- + H^+$	$r_{f145} = k_{f145}[S_2O_3I^-]^2$
(F146)	$2S_2O_3I^- + 3H_2O \xrightarrow{k_{f146}} S_2O_3^{2-} + 2HSO_3^- + 2I^- + 4H^+$	$r_{f146} = k_{f146}[S_2O_3I^-]^2$
(F147)	$2S_2O_3I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f147}} S_2O_3^{2-} + S_2O_3OH^- + I_2 + H^+$	$r_{f147} = k_{f147}[S_2O_3I^-]^2$
(F148)	$2S_2O_3I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f148}} 2S_2O_3^{2-} + HIO_2 + I^- + 3H^+$	$r_{f148} = k_{f148}[S_2O_3I^-]^2$
(F149)	$S_4O_6^{2-} + I_2 \xrightarrow{k_{f149}} I^- + S_4O_6I^-$	$r_{f149} = k_{f149}[S_4O_6^{2-}][I_2]$
(F150)	$I^- + S_4O_6I^- \xrightarrow{k_{f150}} S_4O_6^{2-} + S_4O_6I^-$	$r_{f150} = k_{f150}[I^-][S_4O_6I^-]$
(F151)	$S_4O_6I^- + H_2O \xrightarrow{k_{f151}} S_2O_3I^- + S_2O_3OH^- + H^+$	$r_{f151} = k_{f151}[S_4O_6I^-]$
(F152)	$I^- + S_4O_6I^- \xrightarrow{k_{f152}} 2S_2O_3I^-$	$r_{f152} = k_{f152}[I^-][S_4O_6I^-]$
(F153)	$IO_4^- + S_4O_6I^- + 2H_2O \xrightarrow{k_{f153}} 2HSO_3^- + IO_3^- + S_2O_3I^- + 2H^+$	$r_{f153} = k_{f153}[IO_4^-][S_4O_6I^-]$
(F154)	$IO_4^- + S_4O_6I^- + 4H_2O \xrightarrow{k_{f154}} 4HSO_3^- + 2HOI + 2H^+$	$r_{f154} = k_{f154}[IO_4^-][S_4O_6I^-]$

Irodalomjegyzék

- [1] Rábai, G.; Beck, M. T.; Kustin, K.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 2853.
- [2] Field, R. J., Burger, M., Eds. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, 1st ed.; Wiley-Interscience: London, 1985.
- [3] Ross, J., Schreiber, I., Vlad, M. O., Eds. *Determination of Complex Reaction Mechanisms*, 1st ed.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2005.
- [4] Belousov, B. P. *Ref. Radiats. Med.* 1958, *Medgiz, Moscow* **1959**, 145.
- [5] Zhabotinsky, A. M. *Biofizika* **1964**, 9, 306.
- [6] Bray, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 1262-1267.
- [7] DeKepper, P.; Epstein, I. R.; Kustin, K.; Orbán, M. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 170-171.
- [8] (a) Rábai, G.; Beck, M. T. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2804-2807. (b) Rábai, G.; Beck, M. T. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4831-4835.
- [9] Nagypál, I.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6285-6292.
- [10] Horváth, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 3935-3942.
- [11] Rábai, G.; Beck, M. T.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2853-2858.
- [12] *IUPAC Stability Constant Database*; Royal Society of Chemistry: London, 1992-1997.
- [13] Peintler, G., ZiTa, Version 5.0; A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanism. Attila József University, Szeged, Hungary **1989-1998**.
- [14] Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 105, 3899-3904.

- [15] Awtrey, A. D.; Connick, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4546-4549.
- [16] Kerek, A.; Horváth, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4235-4241.
- [17] Landolt, H. *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 249.
- [18] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9877-9883.
- [19] Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Peintler, G.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6966-6973.
- [20] Jenkin, M. E.; Sanders, S. M.; Pilling, M. J. *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 81-104.
- [21] Broadbelt, L. J.; Stark, S. M.; Klein, M. T. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 4991-5010.
- [22] Crouthamel, C. E.; Hayes, A. M.; Martin, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 82-87.
- [23] Weavers, L. K.; Hua, L.; Hoffmann, M. R. *Water Environ. Res.* **1997**, *69*, 1112-1119.
- [24] Kustin, K.; Liebermann, E. C. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3869-3873.
- [25] Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M.; Rábai, G.; Epstein, I. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2851-2855.
- [26] Voslar, M.; Matejka, P.; Schreiber, I. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2824-2834.
- [27] Rieder, R. *J. Phys. Chem.* **1930**, *34*, 2111-2116.
- [28] Varga, D.; Nagypál, I.; Horváth, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5752-5758.
- [29] Horváth, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 890-896.
- [30] (a) Urbansky, E. T.; Cooper, B. T.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1338-1344. (b) Furman, C. S.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4321-4327. (c) Jia, Z. J.; Margerum, D. W.; Francisco, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2614-2620. (d) Schmitz, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1909-1914. (e) Schmitz, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4041-4044.
- [31] (a) Eigen, M.; Kustin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1355-1361. (b) Palmer, D. A.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 928-931. (c) Lengyel, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5880-5882.
- [32] Marques, C.; Hasty, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *111*, 1269-1271.
- [33] Dushman, S. *J. Phys. Chem.* **1904**, *8*, 453-482.

- [34] Lengyel, I.; Li, J.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3708-3719.
- [35] Turner, D. H.; Flynn, G. W.; Sutin, N.; Beitz, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1554-1559.
- [36] Ruasse, M.; Aubard, J.; Galland, B.; Adenier, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4382-4388.
- [37] *IUPAC Stability Constant Database*; Royal Society of Chemistry: London, 1992-1997.
- [38] Awtrey, A. D.; Connick, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1341-1348.
- [39] Yiin, B. S.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1559-1564.