



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

**Hipojódossav mérése a Briggs–Rauscher oszcillációs reakcióban
és pH-oszcillátorok csatolása**

Tézisfüzet

Szerző:
Holló Gábor

Témavezető:
Dr. Noszticzius Zoltán

Fizika Tanszék
Kémiai Fizika Csoport

2018.

1. Bevezetés, célkitűzések

1.1. Az oszcillációs reakciók vizsgálatának megközelítési lehetőségei



REAKCIÓMECHANIZMUS vizsgálata. Az oszcillációs reakciókat általában két szempontból szokták vizsgálni. Az egyik szempont, amikor a cél a *reakció mechanizmusának* feltárása. Ilyenkor nagyon fontos, hogy megfelelő mérési módszerek álljanak rendelkezésünkre, és tisztában legyünk azzal, milyen köztitermékek játszanak szerepet. A Briggs–Rauscher reakció vizsgálatára leggyakrabban spektrofotometriai és elektrokémiai módszereket alkalmaztak. Munkám azt vizsgálja, hogy az *elektrokémiai mérésekben* gyakran alkalmazott Ag/AgI és Pt elektród mely köztitermékek koncentrációjára érzékeny, és ezzel kapcsolatos eredményeket közöl.

A reakciómechanizmus felépítésének fontos lépése a köztitermékek azonosítása. A jódoszcillátorok mechanizmusában gyakran feltételezik a dijódomonoxid – mint intermedier – szerepét, viszont ezt a vegyületet kísérletileg még senki sem állította elő, ezért foglalkozunk ezen köztitermék előállításával és tulajdonságaival.

A dinamikai viselkedés vizsgálata. A kémiai oszcillátoroknál a reakció mechanizmusának kutatásán túl a dinamikai viselkedés tanulmányozása, és befolyásolása is gyakori célkitűzés. Ilyenkor nem a reakció mechanizmusára koncentrálnak a kutatók, hanem arra, milyen különleges és új dinamikai viselkedéseket tudunk megfigyelni. Gyakran rendkívül összetett rendszereket, például élő, biológiai rendszereket is vizsgálnak a dinamikai viselkedés szempontjából.

Kevert tankreaktorok csatolásával olyan kémiai dinamikai rendszereket lehet létrehozni, melyekben *újfajta dinamikus viselkedések* figyelhetők meg. Dolgozatomban pH-oszcillátorok egy újfajta (mester–szolga) csatolásával hoztam létre új dinamikai viselkedést.

1.2. Kémiai dinamikai rendszerek tanulmányozása a reakciómechanizmus szempontjából

1.2.1. Az Ag/AgI elektród hipojódossavra adott válasza

A hipojódossav előfordulása, jelentősége. A jódvegyületek élővizekben történő tanulmányozása jelentős feladat a globális jód körforgás, az atmoszferikus szennyezés, illetve az emberi jód fogyasztás szempontjából is. A jód jelen van a tengerekben, az esővízben, illetve a városi vizekben jodid, jodát, valamint szerves jódvegyületek formájában. Elemi jód is keletkezik a jodid oxidációjával, a jodát redukciójával, továbbá hipojódossav is keletkezik a jód hidrolízisével:



A hipojódossav fontos köztiterméke a szerves jódvegyületek képződésének, és a tengerekből is számottevő jód kerül az atmoszférába hipojódossav formájában¹, továbbá az atomreaktorokból is távozik hipojódossav². Másrészt a hipojódossav központi eleme komplex rendszereknek, mint például a Bray–Liebhafsky³ (BL), illetve a Briggs–Rauscher⁴ (BR) oszcillációs reakciónak. Ezen rendszerek kinetikai tanulmányozását nagyban előmozdítaná, ha jobban megértenénk, mely vegyületekre érzékenyek a gyakorlatban sokszor használt elektródok, az Ag/AgI, illetve a platina elektród.

¹E. A. Pillar, M. I. Guzman, J. M. Rodriguez, *Environmental Science & Technology* **47**, PMID: 23987087, 10971–10979 (2013).

²J. R. Harrell, J. B. Lutz, J. L. Kelly, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **127**, 13–20, ISSN: 1588-2780 (May 1988).

³W. C. Bray, *Journal of the American Chemical Society* **43**, 1262–1267 (1921).

⁴T. S. Briggs, W. C. Rauscher, *Journal of Chemical Education* **50**, 496 (1973).

A korróziós potenciál. Kutatócsoportunk korábban azt találta, hogy az Ag/AgI elektród a hipojódossavra a Nernst-egyenletnek megfelelő választ ad. Az olvadt ezüst-jodidba mártott ezüstszálat tartalmazó elektród – a hagyományos AgI pasztillát tartalmazó ionszelektív elektródhoz hasonlóan – nemcsak az ezüst és a jodidionokra érzékeny, hanem az úgynevezett *oldhatósági határpotenciál* (SLP) felett a hipojódossavra is. Az oldhatósági határpotenciál az a potenciál, melyet akkor mérünk az elektródon, ha a felületi jodid $[I^-]_s^{SLP}$ és ezüstionok $[Ag^+]_s^{SLP}$ koncentrációja azonos:

$$[I^-]_s^{SLP} = [Ag^+]_s^{SLP} = \sqrt{K_s}, \quad (1)$$

ahol K_s az ezüst-jodid oldhatósági szorzata.

Az elektród nernsti választ a korróziós potenciál elmélet segítségével magyarázták. Az elmélet értelmében a hipojódossav reagál az ezüst-jodid bevonattal, és a K 2 korróziós reakcióban ezüstionok keletkeznek:



Az elektród valójában nem a tömbfázisbeli hipojódossav-koncentrációt méri, hanem a felületi ezüstion-koncentrációt, mely több komponens reakciója és diffúziója révén jön létre. A nernsti válasz oka, hogy a felületi ezüstion-koncentráció arányos a tömbfázisbeli hipojódossav-koncentrációval.

1.2.2. Célkitűzések I.

A jódoszcillátorokban a jód az SLP fölött négyféle oxidációs formában fordul elő jelentős mennyiségben: 0, 1, 3, 5. Korábban már vizsgálták a jód, illetve a HOI hatását a korróziós potenciálra⁵, a jódát hatását pedig elhanyagolhatónak találták. Ugyanakkor a jódossav számottevő mennyiségben van jelen a jódoszcillátorokban és hatása – az eddigi tanulmányok alapján – nem zárható ki. Így az Ag/AgI elektróddal kapcsolatban azt vizsgáljuk, milyen korróziós jelet ad a HOIO. Megvizsgáljuk továbbá, hogy a HOIO hatását HOI jelenlétében figyelembe kell-e vennünk. A HOIO korróziós reakciójának felerősítése érdekében nem az oszcillációs reakciókban megszokott híg kénsavas közeget, hanem 1 M-os kénsavat használtunk.

1.2.3. A platinaelektród használata jódoszcillátorokban

A potenciálmeghatározó redox pár. A klasszikus Briggs–Rauscher-oszcillátor a H_2O_2 , a malonsav és jódát Mn(II) katalizált reakciója savas közegben. A Pt és az Ag/AgI elektródot gyakran használták oszcillációs reakciók követésére már a kezdetektől, ugyanakkor ezen elektródok potenciál-idő görbéit legtöbbször csak kvalitatíven használták. Például a Pt elektródon mért potenciáloszcillációk amplitúdóját általában nem vették figyelembe, ha a BR-oszcillátort analitikai célokra használták. Ebben az esetben csak a reakció periódusidejét és az oszcillációk számát határozták meg a Pt elektród potenciáljeléből.

Nincs egyetértés abban, mi a potenciálmeghatározó redox pár a BL illetve a BR reakciókban. Néhányan azt feltételezték, hogy a platina elektródpotenciálját a BR-oszcillátorban a HO_2^\bullet/H_2O_2 redox pár határozza meg⁶, míg mások azt javasolták, hogy a BL-oszcillátorban a potenciálmeghatározó redox pár a I_2/I^- .

1.2.4. Célkitűzések II.

A K 1 jód-hidrolízis egyensúlyi állandója K_H :

$$K_H = \frac{[I^-][H^+][HOI]}{[I_2]}. \quad (2)$$

⁵N. Muntean, L. B. Thuy, K. Kály-Kullai, M. Wittmann, Z. Noszticzius, L. Onel, S. D. Furrow, *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, PMID: 22554088, 6630–6642 (2012).

⁶K. Keresztúri, I. Szalai, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **220**, 1071 (2006).

Ha ebből a jodid egyensúlyi koncentrációját behelyettesítjük a jódjodid redoxpárra felírt Nernst-egyenletbe, akkor azt látjuk, hogy – termodinamikai szempontból – a platinaelektróddal a jodidionokhoz hasonlóan lehet mérni a hipojódossav-koncentrációt is:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{Pt} &= \varepsilon_{Pt}^0 + 59,16 \text{ mV} \lg \frac{[\text{H}^+]}{K_H} + 59,16 \text{ mV} \lg \frac{[\text{HOI}]}{\sqrt{[\text{I}_2]}} = \\ &= \varepsilon_{Pt}^{0*} + 59,16 \text{ mV} \lg \frac{[\text{HOI}]}{\sqrt{[\text{I}_2]}}.\end{aligned}\tag{3}$$

Ehhez hasonlóan valamennyi oxijódvegyületre felírható a Nernst-egyenlet. Célunk annak megállapítása, hogy a jódoszcillátorok oxijódvegyületei közül melyek határozzák meg a Pt elektródpotenciálját, azaz mely folyamatok játszódnak le elég gyorsan a platina felületén és adnak elegendően nagy csereáramot ahhoz, hogy a hatásukat figyelembe keljen venni.

1.2.5. Egy fontos köztitermék: a dijódomonoxid

Az I₂O-t eddig nem állították elő, ugyanakkor híg savas oldatokban egy fontos köztiterméként tartják számon. Az I₂O vizes oldatban a 2 HOI \rightleftharpoons I₂O + H₂O reakcióban keletkezhet, de ez az egyensúly jelentős mértékben balra van eltolva. A BL-oszcillátor mechanizmusának egy alap feltételezése, hogy a HOI oxidációja hidrogén-peroxiddal másodrendű a hipojódossavra nézve. Ez a másodrendű kinetika megmagyarázható, ha a 2 HOI \rightleftharpoons I₂O + H₂O reakciót az I₂O + H₂O₂ \longrightarrow HOI + HOIO reakció követi. Ezt a mechanizmust kinetikai tanulmányok támasztották alá, melyekben jódot oxidáltak hidrogén-peroxiddal.

A HOI diszproporcionálódása szintén másodrendű kinetikát követ HOI-ra nézve⁷. A nagy számú kinetikai tanulmány ellenére a pontos mechanizmus nem ismert. Az I₂O közvetlen megfigyelése alátámaszthatja ezekben a mechanizmusokban betöltött alapvető szerepét.

Jód vegyületek – melyek az óceánokból származnak – eljutnak a felső troposzféra és az alsó sztratoszféra határára, ahol az ózonnal reagálnak. Az I₂O-t megemlítették már, mint az atmoszferikus reakciók lehetséges köztitermékét, de a troposzféra újabb modelljeiben nem szerepel⁸. I₂O keletkezhet az IO• + I• + M \longrightarrow IOI + M reakcióban, illetve a sztratoszféra és troposzféra határán megjelenő nagy koncentrációjú kénsav cseppekben. „Time-of-flight” tömegspektrometriai kísérletekben kimutatták, hogy az I₂O az egyik oxijódvegyület, mely jód és ózon reakciója során keletkezik.

1.2.6. Célkitűzések III.

A Cl₂O illetve a Br₂O tulajdonságai alapján következtetéseket vonhatunk le egy eddig még nem előállított, de modellekben gyakran feltételezett vegyületről, az I₂O-ról. Ahogy az analóg halogén vegyületeknél nő a moláris tömeg, úgy lesz egyre sötétebb az anyag színe, csökken a stabilitása és az olvadáspontja. Valamennyi X₂O vegyület jól oldódott szén-tetrakloridban. Ezek alapján azt várhatjuk, hogy az I₂O egy szilárd, sötétbarna vagy fekete bomlékony vegyület lehet, mely szén-tetrakloridban jól oldódik. Célunk az I₂O tiszta előállítása.

⁷S. Furrow, *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 2129–2135 (1987).

⁸T. Sherwen, J. A. Schmidt, M. J. Evans, L. J. Carpenter, K. Großmann, S. D. Eastham, D. J. Jacob, B. Dix, T. K. Koenig, R. Sinreich, I. Ortega, R. Volkamer, A. Saiz-Lopez, C. Prados-Roman, A. S. Mahajan, C. Ordóñez, *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**, 12239–12271 (2016).

1.3. Kémiai dinamikai rendszerek tanulmányozása a dinamikai viselkedés szempontjából

1.3.1. pH-oszcillátorok csatolása

Mester–szolga rendszerek, vezérlés. Reverzibilis kémiai rendszerek autonóm módon történő szabályozása és vezérlése alapvető jelentőséggel bír. Ezen vizsgálatok hozzájárulnak intelligens anyagok, gyógyszerhatóanyag-leadó alkalmazások, illetve új önrendező, önszerveződő technológiák kifejlesztéséhez. Az utóbbi években egy új megközelítést használtak kémiai egyensúlyok – például komplex-, illetve csapadékképződés – irányítására, melyben autonóm módon, oszcillációs reakciók – jelen esetben pH-oszcillátorok – felhasználásával hajtották végre az irányítást.

Ha a szolga rendszer képes befolyásolni a mester rendszert, akkor az egyértelmű alárendeltség megszűnik. Amennyiben visszacsatolás jelenik meg a pH-oszcillátor felé, akkor már *szabályozásról* beszélhetünk. Ez a visszacsatolás jól megfigyelhető a mester rendszer tulajdonságainak változásán keresztül. Ha a visszacsatolás jelentősen befolyásolja a mester rendszer tulajdonságait, akkor egyértelmű alárendeltség helyett egyenrangú csatolásról beszélhetünk.

A szolga rendszer visszahatását a vezérlő rendszerre ritkán említik. Az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA) puffer hatása a bromát–szulfit–ferrocianid és kalcium csatolt oszcillációs rendszerre tekinthető az első ilyen megfigyelésnek⁹. A szerzők úgy találták, hogy a pH oszcillációk nagy EDTA koncentrációnál csökkenthetők vagy megszüntethetők. Nabika és munkatársai úgy találták, hogy a merkaptododekánssavval funkcionizált arany nanorészecskék jelentősen csökkentik az amplitúdóját és a periódusidejét a bromát–szulfit pH-oszcillátornak¹⁰. Ebben a tanulmányban a szerzők ezt a jelenséget az arany nanorészecskék katalitikus hatásának tulajdonították. Egy másik tanulmányban Dolnik és munkatársai megállapították, hogy egy kémiai puffer képes befolyásolni a ferrocianid–jodát–szulfit oszcillációs reakció periódusidejét és amplitúdóját¹¹.

1.3.2. Célkitűzések IV.

A mester–szolga, illetve egyenrangú rendszereket egy új megközelítésben, a csatolás erősségének és típusának szempontjából szeretnénk megvizsgálni. Célunk megmutatni, hogy a rendszer tulajdonságainak fokozatos változtatásával a rendszer mester–szolga rendszerből egyenrangú rendszerre alakítható. Elképzelésünk szerint a pH-érzékeny anyagfajták egy pH-függő egyensúlyon keresztül reverzibilisen megváltoztathatják a mester rendszer periódusidejét és amplitúdóját a szolga rendszer visszahatása révén.

Ha a mester és a szolga rendszer is ugyanabban a reaktorban helyezkedik el, akkor valamilyen mértékű visszahatás mindenképpen lesz a szolga rendszer részéről. Sok esetben ez a visszacsatolás elhanyagolható; ugyanakkor szeretnénk bemutatni egy olyan megoldást, melyben a mester–szolga rendszer ideális formában valósul meg. Ennek érdekében a két rendszert térben elkülönítjük egymástól.

⁹K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein, M. Orbán, *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, PMID: 16774201, 7588–7592 (2006).

¹⁰N. Hideki, I. Yusuke, O. Tetsuro, U. Kei, *Chemistry Letters* **41**, 1139–1141 (2012).

¹¹M. Dolnik, T. S. Gardner, I. R. Epstein, J. J. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1582–1585 (7 Feb. 1999).

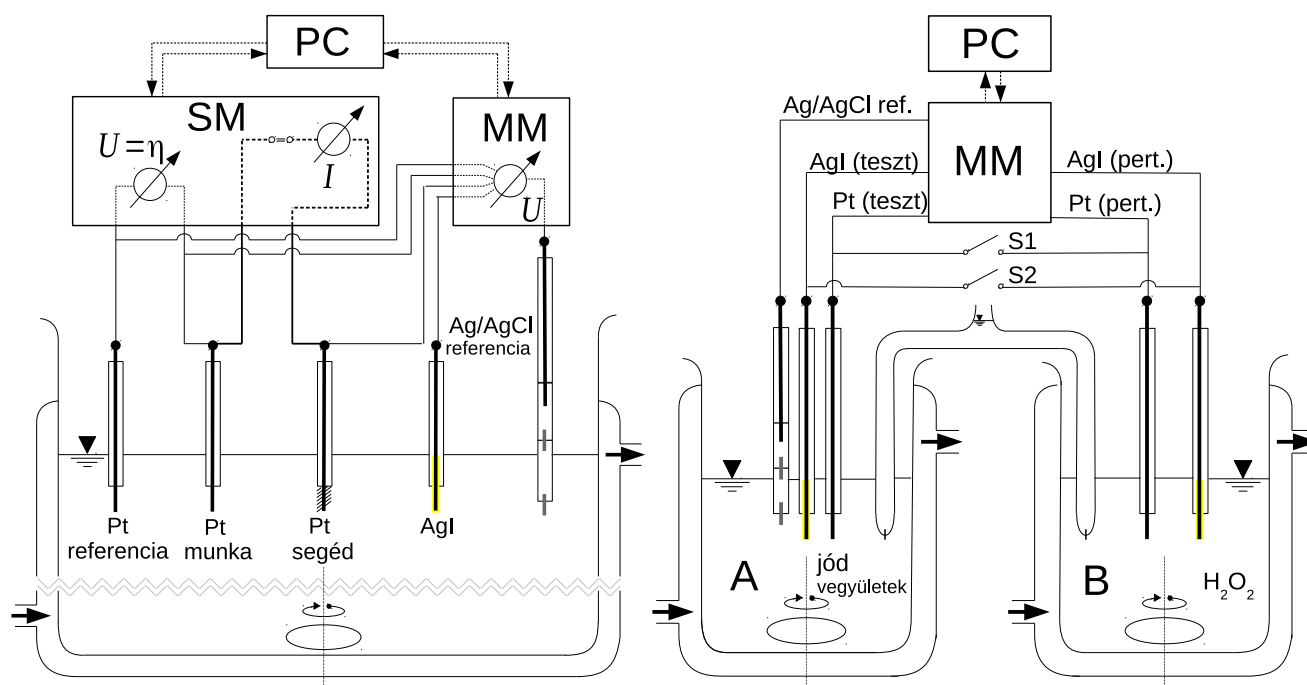
2. Kísérleti módszerek

2.1. Az Ag/AgI és Pt elektródokkal kapcsolatos mérések



ALAMENNYI kísérletet egy duplafalú termosztálható reaktorban hajtottuk végre. Az Ag/AgI és Pt elektródokkal kapcsolatos potenciometrikus és csereáram mérések során használt kísérleti eszköz az 1. ábrán bal oldalon látható. A multimétert (MM) és a feszültségforrást (SM) számítógéphez (PC) csatoltuk. A potenciometrikus mérések esetében a feszültségforrásnak és a Pt segédelektrodnak nem volt szerepe, és a multiméter felváltva mérte a potenciált a Pt valamint az Ag/AgI elektród és az Ag/AgCl referenciaelektrod között. A csereáram mérések során a polarizáló áram a Pt munka és a Pt segédelektrodok között folyt, és az η túlfeszültséget a Pt munka és a Pt referenciaelektrodok között mértük.

Az 1. ábra jobb oldalán a keverék-potenciál mérésére szolgáló berendezés vázlatos rajza látható. AgI(teszt), Pt(teszt), AgI(pert.) és Pt(pert.) jelzik a vezetékeket, melyek a multimétertől (MM) a teszt- és a perturbálóelektrodokhoz vezetnek. Az S1 és az S2 kapcsolók tudják összekötni vagy szétválasztani a teszt- és a perturbálóelektrodot.

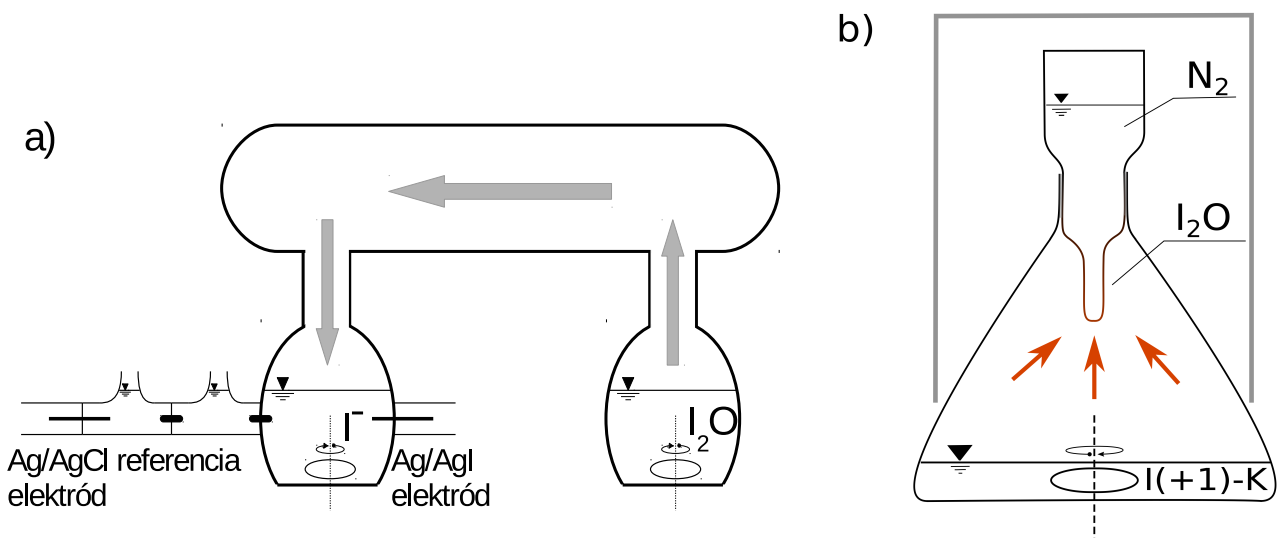


1. ábra. A potenciometrikus és csereáram mérésekben használt készülék vázlatos rajza (bal oldali ábra) és a keverék-potenciál mérésére szolgáló berendezés vázlatos rajza (jobb oldali ábra).

2.2. A dijódmoxid vizsgálata

A 2.a ábrán látható az I_2O illékonyságának mérésére szolgáló eszköz. Az I_2O tartalmú oldatot a jobb oldali reaktorba helyeztük, és ezt egy csővel kötöttük össze a jodid tartalmú oldat légtérével. Az I_2O anyagáramát az ábrán szürke nyilakkal jelöltük. Ezzel ellentétes irányú anyagáram is előfordulhat a rendszerben: például tömény kénsavas I_2O mérésnél a vízgőz a jelölttel ellenkező irányba diffundált.

A 2.b ábrán az I_2O előállítására szolgáló „hideg ujj” látható. Az edény alján tömény kénsavas I_2O oldatot kevertettünk egy teflon keverővel. A gőztérbe nyúló üveg ujjat folyékony nitrogénnel hűtöttük.



2. ábra. Készülékrajzok: a) Az I_2O illékonyágának vizsgálata. A jobb oldali reaktor 1 mL tömény kénsavas vagy DCM-os I_2O oldatot tartalmazott. A bal oldali reaktor egy 25 mM-os kénsavas jodid oldatot tartalmazott, melynek koncentrációját egy Ag/AgI elektróddal mértük a – többi mérésben is használt – 0,1 M-os KCl oldatba merülő Ag/AgCl elektródhoz képest. A sóhíd és a referenciaelektród is 25 mM-os kénsavat tartalmazott. Mindkét reaktort 25 °C-ra termosztáltuk és légterüket – az ábrán látható módon – összeköttöttük, így a két reaktorból álló rendszer együtt egy zárt rendszert alkotott. b) Az I_2O előállítására szolgáló „hideg ujj” vázlata. Az I_2O tartalmú oldat fölé egy folyékony nitrogénnel hűtött hideg ujj nyúlik, melyen az illékony komponensek kiválhatnak.

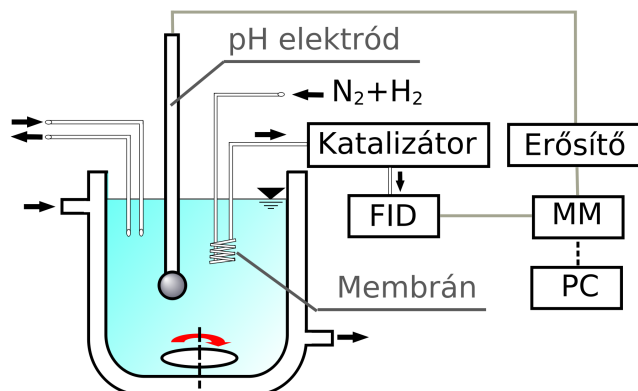
A lombik üvegszisolattal csatlakozott a nitrogén tartályhoz, így vízgőz nem juthatott a rendszerbe. Az ábrán szürke színnel jelölt búra a készüléket körbevevő szigetelést jelöli.

A szigetelés feladata egyrészt a hőszigetelés, másrészt a sötétítés. A jód vegyületek ugyanis gyakran fényérzékenyek, így a fény kizárásával hajthattuk végre az I_2O előállítását. Ezen kívül a búra csökkentette a jégkiválást az üvegekészülék külső felületén, mivel a forrásban keletkező nitrogén gáz a búra alsó végénél távozott, így a vízgőzt tartalmazó légköri levegő kisebb mennyiségben okozhatott jegesedést. Ez megkönnyítette a kiváló anyag organoleptikus vizsgálatát.

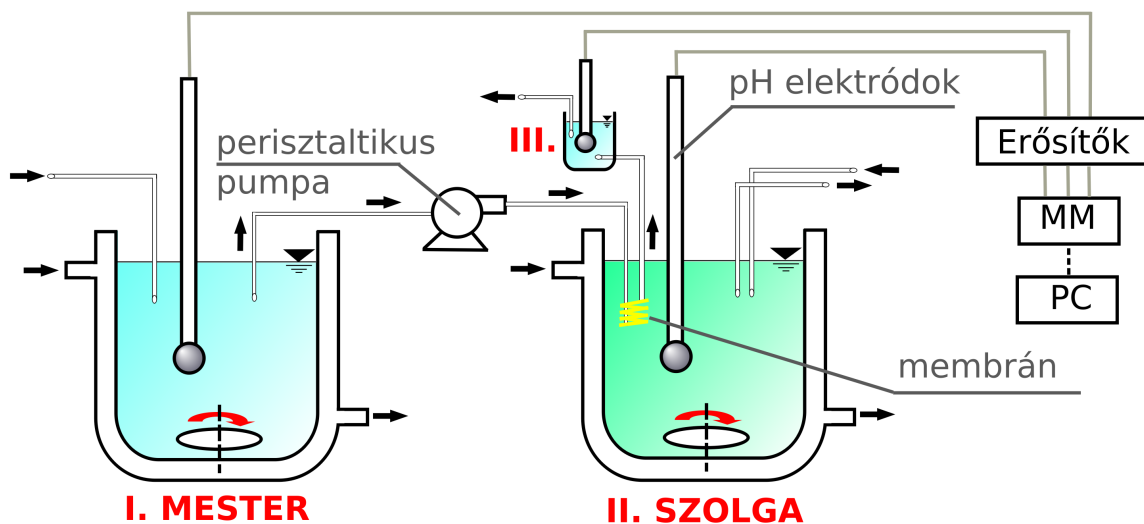
2.3. pH-oszcillátorok csatolása

A homogén közegben történő csatolás kísérleti elrendezése a 3. ábrán látható. A mérés során a mester és a szolga rendszer is ugyanabban a reaktorban, ugyanabban a fázisban helyezkedik el. A pH- valamint a szén-dioxid-koncentráció mérés segítségével tudtuk követni a mester rendszer (pH-oszcillátor), illetve a szolga rendszer (szén-dioxid egyensúlyi rendszer) állapotát.

A csatolt pH-oszcillátorok térbeli elválasztása a 4. ábrán látható. Az ábrán három CSTR reaktor szerepel; valamennyi reaktorban mértük az oldat pH-ját. Az első reaktorban – a mester reaktorban – volt a bromát–szulfid–hidrogén-karbonát pH-oszcillátor, mely a szolga reaktorban levő peroxidos oszcillátort vezérelte. Az összeköttetést a mester reaktor kivezetésén keresztül valósítottuk meg. A mester reaktorból elvezetett anyagból a szén-dioxid egy szilikongumi csövön keresztül jutott a szolga reaktorba. A harmadik reaktorban a mester reaktorból kivezetett anyag pH-ját mértük a szolga reaktorral történő anyagátadást követően a mester és a szolga reaktor között fellépő fáziskülönbség értelmezése érdekében.



3. ábra. A homogén közegben történő csatolás kísérleti elrendezése. Az alkalmazott szilikongumi-membrán segítségével mértük a keletkező szén-dioxid mennyiségét. Hevített nikkel katalizátort használtunk. FID: láng ionizációs detektor, MM: multiméter, PC: számítógép.



4. ábra. A csatolt pH-oszcillátorok térbeli elválasztásának vázlatos rajza. MM: multiméter, PC: személyi számítógép.

3. Eredmények

3.1. Az Ag/AgI elektród HOI/HOIO szelektivitása

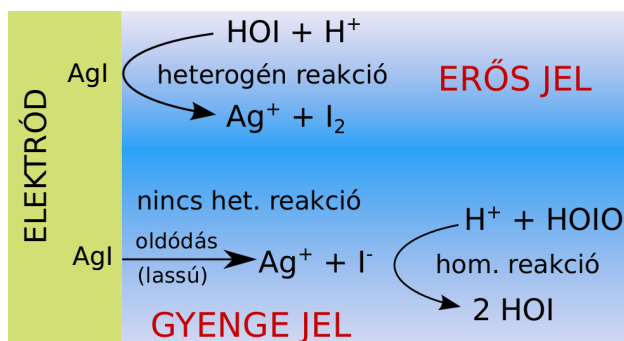


Az Ag/AgI elektród HOIO kalibrációs görbéjének felvétele érdekében előállítottunk egy HOIO mintát kis HOI tartalommal. A kénsav-koncentrációt 1 M-ra emeltük – az oszcillációs reakciókban szokásos 25 mM-os szintről –, mivel itt a jódomsav diszproporcionálódása lassabb és a korróziós reakció sebessége nagyobb, így a HOIO-nak tulajdonítható korróziós potenciálnak is nagyobbak kell lennie.

Az első kísérletekben az elektród válaszát a HOIO befecskendezését követően vizsgáltuk. Feltételeztük, hogy a tapasztalt potenciálugrás a HOIO-nak tulajdonítható, és a kis mennyiségben jelenlevő HOI hatása elhanyagolható. Az ezekkel a feltételezésekkel számolt HOIO kalibrációs görbe közel nernsti potenciálválaszt adott – a HOI-nál megfigyelttel analóg módon –, de a HOIO kalibrációs görbe lényegesen a HOI kalibrációs görbe alatt futott.

Ez a viselkedés – amikor mind a HOI, mind a HOIO gyors korrozív ágensek – megmagyarázható a korróziós potenciál elmélettel, és leírható egy Nicolsky-típusú egyenlettel¹². Ugyanakkor egy másik lehetőséget – miszerint a potenciálválasz nem a HOIO-nak, hanem a kis mennyiségben jelenlevő HOI szennyezésnek tulajdonítható – sem zárhattunk ki. Mivel a HOIO autokatalitikus bomlása során HOI keletkezik, így egy kis kezdeti HOI tartalom mindig jelen van a rendszerben, ezért más vizsgálatot is végeztünk.

A további kísérletekben a HOI zavaró hatásának megszüntetésére rezorcint adtunk a reaktorba, mely igen gyorsan képes a hipójódossavval reagálni. Ezen az úton – a HOI eltávolításával – sikerült igazolni, hogy a HOIO képes kialakítani egy korróziós potenciált. Ugyanakkor ezt a válaszjelet igen gyengének találtuk és a kísérletek egy nem nernsti kalibrációs egyenest adtak egy ~20 mV-os meredekséggel, ami a lassú korróziós folyamatokra jellemző¹³.



5. ábra. A heterogén reakciók szemléltetése.

z, kis értékekről indul, és – szigorúan monoton növekedve – nagy értékeket ér el később. Ennek megfelelően ez a bomlási folyamat ideálisnak tűnt a GN-egyenlet tesztelésére, mivel egy egyszerű,

A HOIO nem nernsti válaszának köszönhetően a HOI/HOIO szelektivitás nem határozható meg a szokásos Nicolsky-típusú szelektivitási együtthatóval. Ha azonban feltételezzük, hogy a HOI és a HOIO korróziós folyamatai egymástól függetlenek, akkor egy általánosított Nicolsky-típusú (GN) egyenletet hozhatunk létre. Ennek az egyenletnek a tesztelésére összehasonlítottuk a mért és számolt *EMF* értékeket különböző HOI–HOIO keverékek esetében.

A HOIO diszproporcionálódása során a hipójódossav/jódossav arány folyamatosan változik, kis értékekről indul, és – szigorúan monoton növekedve – nagy értékeket ér el később. Ennek megfelelően ez a bomlási folyamat ideálisnak tűnt a GN-egyenlet tesztelésére, mivel egy egyszerű,

¹²D. G. Hall, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 7230–7236 (1996).

¹³Z. Noszticzius, E. Noszticzius, Z. A. Schelly, *The Journal of Physical Chemistry* **87**, 510–524 (1983).

ismert kinetikájú rendszerről van szó, és különféle hipojódossav/jódossav arányok esetén megfigyelhettük a potenciálválaszt.

Azt tapasztaltuk azonban a számolt és mért görbék összehasonlításakor, hogy az első 50–70 s-tól eltekintve – ahol az elkeverés, illetve az elektród válaszüzeje befolyásolhatja a mért *EMF* értékeket – a HOI-ra felírt Nernst-egyenlet jobb illesztést adott, mint a GN-egyenlet. Ez az eredmény arra utal, hogy a GN-egyenlet feltevései – a korróziós folyamatok függetlensége – hibásak voltak, és a HOI képes meggátolni a HOIO korróziós folyamatát még akkor is, ha jelentős a HOIO felesleg. HOI jelenlétében tehát a HOIO-nak nincs hatása az elektródpotenciálra.

A szelektivitással kapcsolatos megfigyeléseket egy direkt kísérlettel is alátámasztottuk: HOIO-t injektáltunk 30-szoros feleslegben egy híg HOI oldatba és nem tapasztaltunk a HOIO-nak tulajdonítható potenciálváltozást.

Az Ag/AgI elektróddal elvégzett kísérletek egyértelműen igazolták, hogy 1 M-os kénsavban HOI jelenlétében az elektród gyakorlatilag érzéketlen a HOIO-ra. Más szavakkal az Ag/AgI elektród nagy HOI/HOIO szelektivitást mutat. Ugyanez a következtetés érvényes a BL-, illetve a BR-oszcillátorokban használt 0,05 M–0,2 M-os kénsavas közegre is, ahol a HOIO által okozott korróziós potenciál még kisebb.

3.2. A Pt elektród érzékeny a hipojódossav/jód redox párra



ÉLUNK a Pt elektród oxijódvegyületekre – különösen a HOI-ra – adott válaszában tanulmányozása volt, mivel a HOI periodikusan jelenik meg a BR reakcióban. Régóta ismert, hogy a Pt elektród érzékenyen reagál a jód/jodid redox párra. Ugyanakkor ha HOI nagy koncentrációban van jelen a I_2 , I^- , HOI reakcióelegyben, akkor – a gyors jód hidrolízis egyensúly következtében – a jodidkoncentráció alacsony. Ebben az esetben – ugyan termodinamikailag az egyensúlyi potenciál továbbra is kiszámítható – kérdéses, hogy egy stabil potenciált kapunk-e, ha a potenciálmeghatározó jodidion-koncentrációja ilyen alacsony.

A potenciál válasz tesztelése érdekében egy HOI oldatot jodiddal titráltunk a Pt és az Ag/AgI elektród jelenlétében, és eközben a Pt elektródon mért EME-t is stabilnak találtuk. Az ekvivalenciapont előtt a jodidkoncentráció alacsony a nagy HOI koncentráció miatt, így az ebben a tartományban mért stabil elektródpotenciál annak a jele, hogy a potenciált – valószínűleg – nem a jodid/jód, hanem a HOI/ I_2 redox pár határozza meg.

A *stabil elektródpotenciál* mérésével felvettük a Pt elektród kalibrációs görbét a jodid/jód tartomány mellett a hipojódossav/jód tartományban is. A hipojódossavat nem a korábbi diklórmetános hipojódossav recept segítségével adtuk a reaktorba, hanem egy kémiaileg tisztább eljárást, ezüstionok hozzáadását választottuk. Ekkor ugyanis a nagyobb oxidációs állapotú jód vegyületeket nem juttatunk a reaktorba, az egyensúly beállítását követően pedig a jódhidrolízis és az ezüst-jodid oldhatósági szorzata alapján az egyensúlyi hipojódossav és jódkoncentráció meghatározható.

A jód oldat mindig tartalmaz valamekkora mértékű jodid szennyezést. Ezt a kezdeti jodid tartalmat csökkentettük $AgNO_3$ oldat adagolásával, majd a maradék mennyiségét figyelembe vettük az illesztések során. Az illesztésben a Pt elektród ideális nernsti viselkedését feltételeztük, és a meredekséget 59,16 mV-on rögzítettük. Az így kapott *kalibrációs görbék* igen közel estek az elméleti egyenesekhez. A kalibrációs görbék kis mértékű eltolódását a referenciaelektród okozta. Ezt először egy Ag/AgI elektróddal jodid oldatban elvégzett kalibrációval, később a Pt elektród I^-/I_2 kalibrációjával vettük figyelembe. A korrekció segítségével a mért és az elméleti kalibrációs görbék a mérési hibával összemérhető távolságra, 1,6 mV-ra kerültek egymástól.

Az Ag/AgI elektród esetében az SLP (oldhatósági határ potenciál, „solubility limit potential”) alatti és feletti I^- és Ag^+ kalibrációs görbék metszéspontja alapján az AgI oldhatósági szorzata meghatározható. Ezzel analóg módon esetünkben a Pt elektród HLP (hidrolízis határ potenciál, „hydrolysis limit potential”, ahol $[HOI]^{HLP} = [I^-]^{HLP}$) alatt és felett felvett I^-/I_2 illetve HOI/ I_2 kalibrációs

egyeneseknek metszéspontja alapján lehetőség van a jód hidrolízis állandójának meghatározására. Az általunk meghatározott érték $K_H^0 = (4,97 \pm 0,20) \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$ jól egyezik az irodalmi értékkel.

A kalibrációs görbe alapján látható, hogy a jód a HLP felett a redukált, a HLP alatt pedig az oxidált forma a redox párban. Ennek megfelelően a HLP felett a $[I_2]$ növelése csökkenti, a HLP alatt pedig növeli az elektródpotenciált. Ezt a hatást kísérletileg is megmutattuk: HOI, illetve jodid oldathoz adtunk jódot, és a potenciálváltozás a vártnak megfelelően alakult. Megmutattuk továbbá, hogy a HLP felett a potenciálcsökkenése nem a hozzáadott jód oldat jodidkoncentrációjának tulajdonítható, ugyanis ennél a hatásnál lényegesen nagyobb potenciálcsökkenést figyelünk meg a jód hozzáadása során.

Egy közvetlenebb eljárás annak igazolására, hogy a HLP alatt és felett különböző redox párok határozzák meg a Pt potenciálját, a *csereáram mérés*. Ha HOI-t titrálunk joddal viszonylag nagy mennyiségű jód jelenlétében, akkor a $[HOI]$ csökken, a $[I^-]$ nő, a $[I_2]$ pedig – jó közelítéssel – állandó marad. Így ha a csereáramot – és a Pt potenciálját – végig a jód/jodid redox pár határozná meg, akkor a csereáramnak a titrálás során végig növekednie kellene.

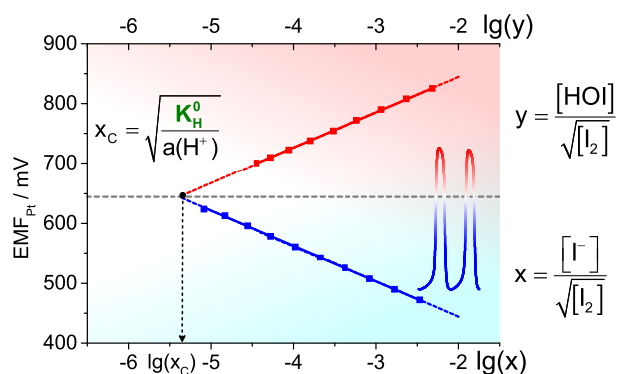
Ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a csereáramnak az ekvivalenciapontnál – az EMF_{Pt} inflexiós pontjánál – minimuma van. A csereáram tehát a HLP fölött a jodidkoncentráció növekedése mellett csökkent, ami arra utal, hogy az elektródpotenciálját – ebben a tartományban – nem a jodid/jód redoxpár határozta meg. Mivel a HOI/ I_2 kalibrációs görbe követte a Nernst-egyenletet, és a folyamat jelentős csereárammal rendelkezik, így kijelenthetjük, hogy a HLP felett a Pt elektródpotenciálját a HOI/ I_2 redoxpár határozza meg.

Megvizsgáltuk továbbá egyéb a BR reakcióban jelentős szerepet játszó oxijódvegyületek, a jó-dossav és a jodát hatását a Pt elektródra. A I(+3) illetve a I(+5) is befolyásolhatná a redoxpotenciált, ha redukciójuk elég nagy sebességgel játszódna le a Pt elektród felületén. Az Ag/AgI elektródnál elvégzett kísérlethez hasonlóan egy híg HOI- I_2 oldatba adtunk nagy feleslegben egy jó-dossavat és jodátot tartalmazó oldatot. A kísérletben nem tapasztaltunk potenciálemelkedést, így ezen folyamatok sebességét – a HOI redukációjához képest – a Pt felületén elhanyagolhatónak találtuk.

Ugyanakkor a BR reakcióban van egy másik komponens, a H_2O_2 , mely erősen képes befolyásolni a Pt elektródpotenciálját. Így megvizsgáltuk a H_2O_2 perturbáló hatását a Pt és az Ag/AgI elektród esetében is. A kísérletben egy tesztelektród 25 mM-os kénsavba merült oxijódvegyületek jelenlétében, míg a perturbálóelektród – a BR reakciónak megfelelően – 0,66 M-os H_2O_2 oldatba merült szintén 25 mM-os kénsavban. Így az – egyébként egymással reagáló – oldatokat térben szeparáltuk.

A mérés során, amikor a különböző oldatokban elhelyezett teszt- és perturbálóelektródokat összekötöttük, akkor egy keverék-potenciált mértünk. A kísérlet szerint az Ag/AgI elektród esetében a H_2O_2 perturbáló hatása elhanyagolható mind az SLP fölött, mind az SLP alatt. Ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a Pt elektród esetében a HLP felett – ahol az elektród a HOI/ I_2 redoxpár potenciálját méri – a H_2O_2 jelentősen elmozdította az addig mért egyedi potenciált, így a H_2O_2 perturbáló hatása nem elhanyagolható, a HLP alatt viszont nem tapasztaltunk jelentős perturbáló hatást.

Végül a BR oszcillációs reakcióban – a Pt és az Ag/AgI elektródok potenciáljának egyidejű mérése során – megmutattuk, hogy mind az Ag/AgI elektród, mind a Pt elektród potenciáljele átlépi az ekvivalenciapontjukat jelölő SLP illetve HLP potenciálokat. Ugyanakkor – a fentiek értelmében – míg az Ag/AgI elektród az SLP felett csak a HOI-ra érzékeny, a Pt elektród jelének értelmezésekor figyelembe kell venni, hogy az a HLP fölött egy keverékpotenciált mutat, jelét befolyásolhatja az oldatban jelenlevő H_2O_2 is.



6. ábra. A Pt elektród kalibrációs görbéje a I_2/I^- , valamint a HOI/ I_2 redox párra.

3.3. A dijódmoxid előállítása



Cl_2O -t illetve a Br_2O -t korábban már előállították¹⁴. Azt tapasztalták, hogy a halogén atomok tömegének növekedésével csökken a bomlási hőmérséklet. Ennek megfelelően azt várhatjuk, hogy az – eddig még nem előállított – I_2O is csak alacsony hőmérsékleten lehet stabil. Az analóg halogén vegyületek tulajdonságai alapján a dijódmoxid egy szilárd, barna színű instabil anyag lehet.

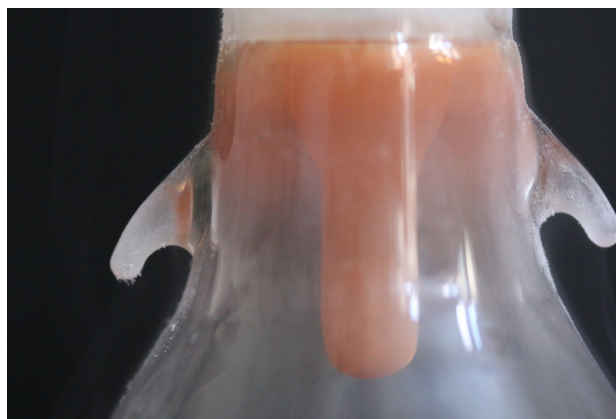
Az I_2O -t tömény kénsavas közegben jódsav jódát reakciójában állítottuk elő. 100%-os kénsavas közegben Gillespie¹⁵ a következő jódsavvegyületek megjelenését feltételezte: $(\text{IO})\text{HSO}_4$, I_3^+ , I_5^+ . Ugyanakkor az általunk használt 96%-os kénsavban lényegesen nagyobb a H_3O^+ koncentráció, ami lehetővé teszi az I_2O megjelenését: $(\text{IO})\text{HSO}_4 + \text{I}_3^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{I}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

Azt tapasztaltuk, hogy az így előállított tömény kénsavas I_2O oldatból $\text{I}(+1)$ távozik a gázfázison keresztül. A tömény kénsavas I_2O oldat légtérét összekötöttük egy jodidionokat tartalmazó reaktor légtérével, és a jodidionkoncentrációt egy jodidszelektív elektróddal követtük. A mérés során a jodidionkoncentráció a $\text{I}^+ + \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$ reakció miatt folyamatosan csökkent. Az elektromotoros erő-idő görbe egy titrálási görbe alakjára hasonlított, ami egy állandó anyagárammal történő $\text{I}(+1)$ betáplálásra utalt. Ez alapján feltételezhetjük, hogy a tömény kénsavas oldatban kialakult egy egyensúlyi I_2O koncentráció, és a dijódmoxid átdiffundált a jodid tartalmú reaktorba, csökkentve az ottani $[\text{I}^-]$ -t.

A Cl_2O és a Br_2O is oldódik szén-tetrakloridban. Az I_2O kirázható diklórmetánnal (a továbbiakban DCM) a tömény kénsavas közegből. Az így kapott DCM-os oldattal elvégezve az illékonysági kísérletet még nagyobb I_2O koncentrációt mértünk a DCM fázis felett, mint az eredeti kénsavas oldat esetében. Ez arra utal, hogy az I_2O valóban jól oldódik DCM-ban, és a kénsavas fázisból történő kirázás során a kénsavban a jódsavvegyületek között fennálló egyensúlyt is eltoltuk az I_2O képződés irányába.

Az oxijódsavvegyületek igen reaktívak, így elvileg akár a DCM-nal is elreagálhattak volna. NMR mérések alapján viszont megállapítottuk, hogy a DCM nem vett részt kémiai reakcióban, így valóban csak oldószerként játszik szerepet a kénsavas fázisból történő kirázás során.

A tömény kénsavas I_2O oldatban az I_2O -t kimutattuk tömegspektrumok alapján is. Azt tapasztaltuk, hogy kis mennyiségű víz hozzáadása során nőtt az I_2O csúcsa a tömegspektrumban, ami alátámasztja korábbi megállapításunkat, miszerint kis mennyiségű víz jelenléte az I_2O képződés irányában tolja el az egyensúlyokat.



7. ábra. I_2O a „hideg ujjon”.

¹⁴Balard, *Ann. Chim. Phys.* **57**, 225 (1834).

¹⁵R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorganic Chemistry* **3**, 972–977 (1964).

Mivel a tömény kénsavas I₂O feletti gőztérben számottevő I₂O koncentrációt mértünk, így az anyagot megpróbáltuk tisztán előállítani gázfázisból. Az I₂O oldat fölé zárt térben egy folyékony nitrogénnel hűtött „hideg ujjat” tettünk, melyen kivált az I₂O. Az anyag színe kezdetben világos barna volt, mely a réteg vastagodásával egyre sötétebbé vált. Az anyag ugyanakkor – a Br₂O-hoz hasonlóan – alacsony hőmérsékleten elbomlott, a nitrogén elforrása után vékony réteg esetén nyom nélkül eltűnt. Vastagabb I₂O rétegnél a bomlás során keletkező feketés jódkristályokat lehetett megfigyelni a hideg ujj felületén, ami arra utal, hogy – a többi X₂O összegképletű halogén vegyülettel analóg módon – a dijódomonoxid jódra és oxigénre bomlik.

3.4. pH-oszcillátorok csatolása



PH-OSZCILLÁTOROK csatolásának példáján keresztül egy új eljárást mutattunk be, melynek során egy új terminológiát használtunk a vezérlő (mester) és alárendelt -(szolga) rendszerek közötti csatolás tanulmányozására. A bemutatott példában a mester rendszer egy pH-oszcillátor, míg a szolga rendszer egy pH függő egyensúlyi rendszer, a karbonát–szén-dioxid rendszer.

A hasonló rendszerekkel kapcsolatban korábban publikált tanulmányok az egyensúlyi alrendszer célvegyületeinek oszcillációs tulajdonságaira koncentráltak, és igyekeztek minimálisra csökkenteni a szolga rendszer visszahatását a mester rendszerre¹⁶. Ennek az úgynevezett *mester–szolga* kölcsönhatásnak a fő jellemzője az, hogy a mester rendszer vezérli a szolga rendszert, és az alárendelt rendszer visszahatása elhanyagolható, nem képes befolyásolni a mester rendszer fő tulajdonságait.

Csatolás egy reaktoron belül

A bemutatott példában egy bromát–szulfit–mangán pH-oszcillátor (mester rendszer), és a karbonát–szén-dioxid egyensúlyi rendszer (szolga rendszer) kölcsönhatását vizsgáltuk. A vizsgálatunk során megállapítottuk, hogy egy reaktoron belül homogén közegben a tökéletes mester–szolga csatolás nem valósítható meg egy olyan csatoló anyagfajta révén, mely mind a mester, mind pedig a szolga rendszer kinetikáját befolyásolja. Esetünkben a csatoló anyagfajta – a hidrogénion – közvetlenül részt vesz a pH-oszcillátor autokatalitikus folyamataiban, így ha a szolga rendszer kis mértékben perturbálja a csatoló anyagfajta koncentrációját, az is nagy hatást gyakorolhat a mester rendszer fő jellemzőire.

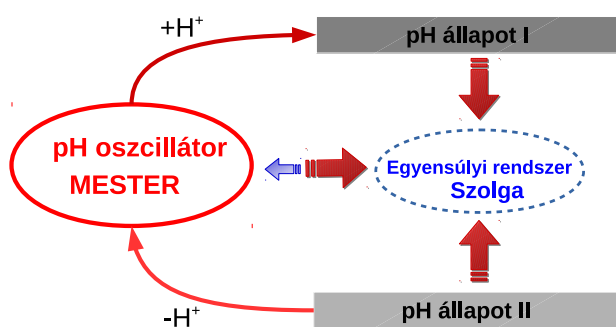
A csatolás erőssége módosítható a *szabályozó anyagfajta* – hidrogén-karbonát – koncentrációjával, mely reverzibilisen reagál a hidrogénionokkal. A szabályozó anyagfajta kis koncentrációjánál a visszacsatolás mértéke a mester rendszerre gyakorlatilag elhanyagolható, ugyanakkor a – szolga rendszer részét képező – célvegyület oszcillációs viselkedése mérhető mértékben módosul a szabályozó anyagfajta koncentrációjának változtatásával. Ezt nevezik mester–szolga csatolásnak, és eddig általában ezt a stratégiát követték csatolt rendszerek tervezésekor.

Ugyanakkor nincs éles határvonal a mester–szolga rendszerek és az egyenrangú csatolás között, az átmenet – a szabályozó anyagfajta koncentrációjának növelésével – folyamatosnak tekinthető. Esetünkben a hidrogén-karbonát-koncentráció emelésével a mester rendszer tulajdonságai egyre nagyobb mértékben módosultak: a pH-oszcillátor periódusideje és amplitúdója csökkent, valamint a szabályozó anyagfajta hidrogénion megkötő tulajdonsága révén az oszcillátor egyre kevesebb időt töltött savas állapotban.

A kísérletekben, illetve a végrehajtott numerikus szimulációkban is a rendszer kritikus viselkedést mutatott. Ha a hidrogén-karbonát-koncentráció elért egy határkoncentrációt, akkor az oszcillációs viselkedés megszűnt. Ennél a határkoncentrációnál a csatolás már egyértelműen egy *egyenrangú csato-*

¹⁶K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein, M. Orbán, *Nature* **433**, 139–142 (Jan. 2005).

lás, hiszen egy kis koncentráció-változás is jelentős mértékű változást okoz, az oszcillációs viselkedés helyett stabil stacionárius állapotba kerül a rendszer.



8. ábra. Mester–szolga rendszerek kölcsönhatása.

8. ábra. Mester–szolga rendszerek kölcsönhatása. A csatolás erősségének szabályozásával ugyanis hangolhatók a mester rendszer olyan tulajdonságai is, melyeket egyébként nehezebb lenne befolyásolni. Az általunk bemutatott példában a pH-oszcillátor amplitúdóján és periódusidején kívül az alacsony és magas pH-n eltöltött idő arányát is képesek voltunk befolyásolni. Hasonló csatolási stratégiával olyan oszcillátorok hozhatók létre, melyek tulajdonságai jelentősen eltérhetnek az eredeti reakciótól.

Érdeemes megjegyezni azt is, hogy ez az általunk bemutatott bromát–szulfit–hidrogén-karbonát-oszcillátorhoz csatolt karbonát–széndioxid egyensúlyi rendszer az első olyan rendszer, melyben egy gázfázisú komponens koncentrációjában figyelhetünk meg oszcillációs viselkedést egy pH-oszcillátor és egy pH-függő egyensúlyi rendszer csatolása során.

Kiemeljük továbbá a visszacsatolás szabályozásának fontosságát. A csatolás erősségének szabályozásával ugyanis hangolhatók a mester rendszer olyan tulajdonságai is, melyeket egyébként nehezebb lenne befolyásolni. Az általunk bemutatott példában a pH-oszcillátor amplitúdóján és periódusidején kívül az alacsony és magas pH-n eltöltött idő arányát is képesek voltunk befolyásolni. Hasonló csatolási stratégiával olyan oszcillátorok hozhatók létre, melyek tulajdonságai jelentősen eltérhetnek az eredeti reakciótól.

Térben szeparált pH-oszcillátorok csatolása

Egy reaktoron belül – a közös kémiai környezet révén – a *tökéletes mester–szolga csatolás* nem valósítható meg. A szolga rendszer valamilyen mértékben mindig visszahat a mester rendszerre. A visszahatás megszüntetése érdekében egy – az elektrokémiában gyakran alkalmazott – módszert alkalmaztunk, a rendszerek térbeli elválasztását. A gyakorlati megvalósítás során a mester CSTR reaktorból kivezetett anyagot egy membránon keresztül átvezettük a szolga CSTR reaktoron. Ilyen módon a szolga reaktor kölcsönhatásba lép a mester reaktorból kivezetett anyaggal, de a mester reaktor állapota a szolga reaktorétól független. A visszahatás teljes kiküszöbölésével megvalósítottuk a tökéletes mester–szolga csatolást: a mester rendszer *vezérli* a szolga rendszert.

Mester rendszernek egy nagy periódusidejű bromát–szulfit–hidrogén-karbonát pH-oszcillátort, szolga rendszernek pedig egy kis periódusidejű, érzékeny hidrogén-peroxid–szulfit–hidrogén-karbonát pH-oszcillátort választottunk. A mester rendszer semleges állapotában a szolga rendszer regulárisan oszcillált, míg a mester rendszer savas állapotában a szolga rendszer irreguláris oszcillációt végzett. A jelenség oka az, hogy a szilikongumi-membránon a szén-dioxid könnyen átjuthat, és a mester rendszer savas állapotában keletkező nagy mennyiségű szén-dioxid a szolga rendszerbe átjutva jelentősen perturbálja annak működését. Ezzel szemben a mester rendszer semleges állapotában a szén-dioxid–hidrogén-karbonát–karbonát egyensúly a hidrogén-karbonát felé van eltolódva, kevesebb szabad szén-dioxid van jelen az oldatban, így a mester rendszer nem befolyásolja lényegesen a szolgálószcillátor működését.

A mester rendszerből kivezetett – és a szolga rendszerben található membránt elhagyó – oldat vizsgálatának során megállapítottuk, hogy a szolga rendszer nem közvetlenül a mester rendszer állapotára reagál. A jelenség oka az, hogy a szolga rendszer nem a mester rendszerrel érintkezik, hanem az abból kivezetett oldattal, melyre viszont – kis térfogata révén – jelentős hatással van. Ennek megfelelően bár a mester és a szolga rendszer között valóban megvalósul a tökéletes mester–szolga csatolás – mivel a mester rendszer tulajdonságai nem módosulnak –, ugyanakkor a kölcsönhatás tervezésekor figyelembe kell venni, hogy a szolga rendszer a mester reaktorból kivezetett anyaggal akár egyenrangú csatolást is kialakíthat.

A térben elválasztott csatolt pH-oszcillátoroknál képesek voltunk előírni autonóm módon, hogy milyen időközönként milyen típusú – reguláris vagy irreguláris – oszcillációt végezzen a szolga rendszer. A mester rendszer tulajdonságainak változtatásával ezek az időpontok finomhangolhatók, a csa-

tolás erősségével pedig a szolga rendszer állapotváltozásait befolyásolhatjuk.

A megközelítést a pH-oszcillátorok példáján mutattuk be, de az nincs limitálva ezekre a rendszerekre, ezt a csatolási stratégiát más kémiai vagy biokémiai rendszerekben is lehet használni, ahol a vezérlő oszcilláció más formában – például redoxpotenciál formájában – nyilvánul meg.

4. Tézisek

1. Felvettem az Ag/AgI elektród jódosav kalibrációs görbét a hipójódosav szennyezés rezorcinnal történő eltávolítása után. A jódosavra az Ag/AgI elektród kis meredekségű, nem nernsti választ adott. Továbbá megfigyeltem, hogy az elektród kis mennyiségű hipójódosav jelenlétében nem reagál a jódosav koncentrációváltozására. Ezek alapján megállapítottam, hogy az Ag/AgI elektród nagy HOI/HOIO szelektivitást mutat [S1].

2. Megmutattam, hogy a Pt elektróddal mérhető a HOI/I₂ redoxpár [S2]. A mért kalibrációs görbe – a mérési hibán belül – egyezett az irodalmi értékek alapján számítottal. Csereáram mérések segítségével igazoltam, hogy az elektródpotenciált valóban a HOI/I₂ redoxpár határozza meg.

3. A Pt elektród I₂/I⁻, illetve HOI/I₂ kalibrációs egyeneseinek metszéspontja alapján egy új, elektrokémiai módszerrel határoztam meg a jódhidrolízis állandóját [S2].

4. Tömény kénsavas közegben jodát és jód reakciójával előállítottam az I₂O-t, mely eddig csak elméleti lehetőségként volt ismert. Tömegspektrometriai módszerekkel kimutattam az I₂O jelenlétét a tömény kénsavas fázisban. Megmutattam, hogy az I₂O egy illékony vegyület, majd folyékony nitrogénes hűtés segítségével gázfázisból szilárd formában is előállítottam.

5. Létrehoztam egy új megközelítést a csatolt kémiai rendszerek vizsgálatára [S3]. Megmutattam, hogy a csatoló anyagfajta koncentrációjától függően a kémiai rendszerek kapcsolata változtatható az egyenrangú csatolás és a mester–szolga csatolás között. Térben elválasztott rendszerek segítségével megvalósítottam a tökéletes mester–szolga csatolást. A tökéletes mester–szolga csatolásra bemutatott példaként a bromát–szulfid–hidrogén-karbonát pH-oszcillátort csatoltam egy szilikongumi-membrán segítségével a hidrogén-peroxid–szulfid–hidrogén-karbonát pH-oszcillátorhoz. A csatolást a szilikongumi-membrán biztosította a vízben oldott szén-dioxid átadásával.

„Nincs időm arra, hogy rövid levelet írjak Önnek,
így aztán hosszút írok.”
— Blaise Pascal

5. Alkalmazási lehetőségek

Ag/AgI illetve Pt elektródok felhasználási lehetősége



HIPOJÓDOSSAV szerepet játszik a globális jód körforgásban, illetve az atomreaktorokból is távozhat jód hipojódossav formájában. Mindkét folyamat nagy környezetvédelmi jelentőséggel bír, így szükség lenne egy egyszerű, olcsó módszerre a hipojódossav légköri koncentrációjának nyomon követésére.

Mivel a Pt illetve az Ag/AgI elektróddal is mérhető a hipojódossav, így ezen elektródok felhasználásával létre lehetne hozni egy olyan szenzort, mely képes *gázfázisban nyomon követni a HOI*, illetve a – vele egyensúlyban levő – I_2O koncentrációját. A mérés – egy egyszerű potenciometrikus mérés lévén – igen egyszerű és olcsó lehetne. Az elektródok inflexiók pontjuk közelében rendkívül érzékenyek a legkisebb koncentrációváltozásra is. Ha például egy – szilikon vagy teflon – membránon átjutva egy változtatható kis jodid tartalommal elreagálna a hipojódossav, akkor rendkívül kis koncentrációk is mérhetővé válnának. Ezt a kis jodidkoncentrációt híg jodid oldat áramoltatásával vagy elektromos áram segítségével jód oldatból hozhatnánk létre.

Egy közvetlenül megvalósítható – és általunk is alkalmazott – felhasználási lehetőség: a különböző *jódoscillátorok és azok alrendszeinek kinetikai vizsgálata*. Az elektródok szelektivitását is ezekben a rendszerekben vizsgáltuk, így viselkedésükről is ilyen körülmények között rendelkezünk a legtöbb információval.

Az elektródok használhatósága analóg módon kiterjeszhető több halogén vegyületre is. A Pt, illetve az Ag/AgBr elektródok hasonló viselkedését figyeltük meg a brómoszcillátorokban is, így feltételezhető, hogy az Ag/AgBr, illetve a Pt elektródokkal a *HOBr koncentrációt* lehetne követni.

Az I_2O felhasználása

Az I_2O -t korábban is használták kinetikai modellekben, így – szilárd formában történő előállításával – ezen modellek használata is elfogadottabbá válhat. Az elvi jelentőségen kívül azonban az I_2O előállításának gyakorlati jelentősége is lehet. Vízzel reagálva ugyanis hipojódossav keletkezik, így pedig egy igen tiszta, melléktermék nélküli jódzóó ágenst – I^+ -t – kapunk, mely a szerves kémiában is használható lehet.

Az I_2O ugyanakkor alacsony hőmérsékleten elbomlik, és érzékeny a nedvességre is, így a gyakorlatban közvetlenül nehezen használható. A gyakorlati felhasználását segítheti, hogy diklórmétános közegben szobahőmérsékleten is stabil marad, így pedig a vegyészek számára jódzóási reakciókban már könnyebben alkalmazható.

Mester–szolga rendszerek alkalmazása

A térben szeparált mester–szolga rendszereknél megfigyeltük, hogy a csőben áramló anyag egyenrangú csatolásban vesz részt a szolga rendszerrel. Ez a megfigyelés lehetővé teszi különféle szenzorok kialakítását. Ha ugyanis a csőben – a membránnal elkülönített rendszerben – valamilyen öngyorsuló reakció játszódik le, akkor a szolga rendszer kis koncentrációváltozása a csőben áramló anyagban nagy változásokat idézhet elő. A *kémiai erősítés* tehát lehetővé teszi egyébként nehezen mérhető kis változások követését. Ez akár egy ipari szabályozó folyamatban is hasznos lehet, ha valamely komponens koncentrációját adott határérték alatt szeretnénk tartani.

Az általunk használt reakcióknál a szolga rendszerben adott pH mellett a szén-dioxid-koncentráció változásra lenne érzékeny a membránnal szeparált rendszer, vagy állandó karbonát-koncentráció esetén a szolga rendszer pH változását tudnánk így felerősíteni. A membrán és a csatolt rendszerek megváltoztatásával egyéb komponensek koncentrációját is követhetjük hasonló módon, a kémiai erősítés felhasználásával.

Az értekezés alapjául szolgáló publikációk

- S1. G. Holló, K. Kály-Kullai, T. B. Lawson, Z. Noszticzius, M. Wittmann, N. Muntean, S. D. Furrow, G. Schmitz, HOI versus HOIO Selectivity of a Molten-type AgI Electrode. *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, PMID: 24892210, (IF = 2.847), 4670–4679 (2014).
- S2. G. Holló, K. Kály-Kullai, T. B. Lawson, Z. Noszticzius, M. Wittmann, N. Muntean, S. D. Furrow, G. Schmitz, Platinum as a HOI/I₂ Redox Electrode and Its Mixed Potential in the Oscillatory Briggs–Rauscher Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, PMID: 27977200, (IF = 2.847), 429–439 (2017).
- S3. G. Holló, B. Dúzs, I. Szalai, I. Lagzi, From Master–Slave to Peer-to-Peer Coupling in Chemical Reaction Networks. *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, PMID: 28398057, (IF = 2.847), 3192–3198 (2017).
- S4. G. Schmitz, Z. Noszticzius, G. Holló, M. Wittmann, S. D. Furrow, Reactions of iodate with iodine in concentrated sulfuric acid. Formation of I(+3) and I(+1) compounds. *Chemical Physics Letters* **691**, (IF = 1.815), 44–50, ISSN: 0009-2614 (2018).

Egyéb publikációk

- E1. T. Keszthelyi, G. Holló, G. Nyitrai, J. Kardos, L. Héja, Bilayer Charge Reversal and Modification of Lipid Organization by Dendrimers as Observed by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy. *Langmuir* **31**, PMID: 26099064, 7815–7825 (2015).
- E2. D. Zábó, K. Suzuno, S. Pothorszky, D. Bárdfalvy, G. Holló, H. Nakanishi, D. Wang, D. Ueyama, A. Deak, I. Lagzi, Self-assembly of like-charged nanoparticles into Voronoi diagrams. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 25735–25740 (2016).
- E3. E. Tóth-Szeles, J. Horváth, G. Holló, R. Szűcs, H. Nakanishi, I. Lagzi, Chemically coded time-programmed self-assembly. *Molecular Systems Design & Engineering* **2**, 274–282 (2017).
- E4. E. Tóth-Szeles, Z. Medveczky, G. Holló, J. Horváth, R. Szűcs, H. Nakanishi, I. Lagzi, pH mediated kinetics of assembly and disassembly of molecular and nanoscopic building blocks. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, ISSN: 1878-5204 (2017).
- E5. Á. Leelőssy, G. Holló, I. Lagzi, K. Suzuno, D. Ueyama, Numerical simulation of maze solving using chemotactic particles. *International Journal of Unconventional Computing* **12**, 439–452 (2016).
- E6. Z. Noszticzius, L. Bezur, Á. Gerencsér, G. Holló, K. Kály-Kullai, T. Lawson, M. Megyesi, B. Varga, M. Wittmann, Hogyan ellenőrizhető egy ismeretlen klór-dioxid termék tisztasága? *Magyar Fogorvos* **3**, 132–137 (2017).
- E7. G. Holló, Á. Leelőssy, R. Tóth, I. Lagzi, *Tactic Droplets at the Liquid–Air Interface*, in: *Self-organized Motion, Physicochemical Design based on Nonlinear Dynamics* (Royal Chemical Society, 2018).

Előadások

- O1. G. Holló, Hipójódossav szelektív mérése AgI és Pt elektróddal az oszcilláló Briggs–Rauscher reakcióban és alrendszeriben. *Oláh György Doktori Iskola Konferenciája*, Budapest (2014.02.06.).
- O2. G. Holló, E. Tóth-Szeles, J. Horváth, R. Szűcs, H. Nakanishi, I. Lagzi, Time-programmed self-assembly. *The 7th KIT WORKSHOP ON ADVANCED POLYMER MATERIALS and FIBER SCIENCE*, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Japan (2017.03.27.).
- O3. G. Holló, Hipójódossav mérése a Briggs–Rauscher oszcillációs reakcióban és pH oszcillátorok csatolása. *RKFMB (MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése)*, Balatonalmádi (2018.05.24.).

Poszterek

- P1. G. Holló, E. Tóth-Szeles, J. Horváth, R. Szűcs, H. Nakanishi, I. Lagzi, Time-programmed self-assembly. *MaCKiE (International Conference on Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering)*, Budapest (2017.05.25–27.).
- P2. G. Holló, D. Zámbo, K. Suzuno, S. Pothorszky, D. Bárdfalvy, H. Nakanishi, D. Wang, D. Ueyama, A. Deak, I. Lagzi, Self-assembly of like-charged nanoparticles into Voronoi diagram. *XXXVII Dynamics Days*, Szeged (2017.07.5–9.).

