

# A kénlánc oxidációjának kinetikája a politionát-jód reakciókban

CSEKŐ György, XU Li és HORVÁTH K. Attila\*

Pécsi Tudományegyetem Kémia Intézet, Szervetlen Kémia Tanszék, Ifjúság útja 6, 7624 Pécs, Magyarország

Szentágotthai János Kutatóközpont, Ifjúság útja 34., 7624 Pécs, Magyarország

## 1. Bevezetés

Wackenroder az 1850-es években jött rá arra, hogy ha a kéndioxid vizes oldatába kénhidrogén gázt vezet, akkor a körülményektől függően több, akkortájt még kevésbé ismert, kéntartalmú oxianion keletkezik.<sup>1</sup> További szisztematikus kutatások eredményeképpen kiderült, hogy a róla elnevezett Wackenroder-oldatban meglehetősen nagy mennyiségben politionátionok (főként tetracionát- és pentacionátion) képződnek. Csaknem egy évszázad múlva sikerült azonban megoldani a kinetikai vizsgálatokhoz szükséges tisztaságú, különböző kéntatomszámú kálium-politionátok szintézisét. Erről egy összefoglaló tanulmány keretében nemrég számoltak be.<sup>2</sup> Kiderült az is, hogy a politionátok ( $S_xO_6^{2-}$ , ahol  $x = 3, 4, 5, 6$  esetleg  $7$ ) vizes oldatban savas körülmények között stabilak, ám lúg hatására diszproporcionálódnak tioszulfáttá, szulfittá, szulfáttá, szulfiddá, s némely esetben még kolloid kén is kiválik. A diszproporcionálódási reakció nagymértékben függ a politionátot felépítő kénlánc hosszától: míg a tritionát  $pH = 12$ -nél kezd el számottevő sebességgel bomlani, addig a tetracionát már  $pH = 10$ -nél, a pentacionát pedig  $pH = 8$ -nál.<sup>3-5</sup> Annak ellenére, hogy gyengén savas körülmények között a politionátok vizes oldatai hosszú ideig eltarthatóak bomlás nélkül, redoxireakcióik vizsgálata meglehetősen mostoha terület, alig néhány rendszer kinetikája és mechanizmusa vált ismeretté az ezredfordulóra. Kivételnek talán csak a tetracionát-jód rendszer mondható. Erről a rendszerről egyébként az első fontosabb eredményeket Awtrey és Connick már 1951-ben publikálta<sup>6</sup>, s kiderült, hogy a klasszikus jodometriás meghatározást természetesen a jód-tetracionát reakció nem zavarja, mivel nagyságrendekkel lassabban megy végbe, mint a tioszulfát-jód primer reakció.

Jelen cikkünkben rövid áttekintést kívánunk nyújtani azokról az eredményeinkről, amelyeket az utóbbi években a politionátionok oxidációjához vezető reakciók vizsgálata terén értünk el. Hangsúlyozni szeretnénk, hogy az itt leírt következtetések, megállapítások nem tekinthetők új tudományos eredményeknek, hiszen azokat már korábban külföldi folyóiratokban publikáltuk. Mégis úgy véljük, a rendszerező áttekintés fontos lehet a hazai, nem közvetlenül reakciókinetikával foglalkozó, akadémiai és ipari szakemberek számára is.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Felhasznált anyagok

A kísérletekben felhasznált anyagok nagy része a kereskedelemben kapható legnagyobb tisztaságú volt. A kálium-tritionátot és a kálium-pentacionátot az irodalomban megtalálható receptek kisebb módosításával állítottuk elő.<sup>2,5,7</sup>

\* Tel.: 72-503-600/24420 ; fax: 72/501-618; e-mail: horvath@gamma.ttk.pte.hu

Tisztaságukat a korábban publikált eredményeink alapján 99,5%-nál, illetve 97%-nál jobbnak találtuk. Az oldatokat négyszer desztillált vízből készítettük, a  $pH$  beállítására acétát-acetsav puffereket használtunk. A kísérletek során az ionerősséget végig állandó értéken tartottuk szükséges mennyiségű nátrium-perklorát segítségével. Az egyes rendszerek mérése során használt koncentrációtartományokat az eredeti publikációk tartalmazzák.<sup>7-9</sup>

### 2.2. Kísérleti módszerek

A kinetikai méréseket Zeiss S10 vagy S600-as diódasoros spektrofotométerrel végeztük a legtöbb esetben. A reaktor 1 cm-es úthosszú, teflondugóval zárható kvarcküvetta volt, a küvettatartót pedig folyamatosan termosztáltuk  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ -ra. Minden esetben csak a spektrofotométer halogénlámpáját használtuk fényforrásként, hogy megelőzzük a politionátionok fotokatalizált bomlását.<sup>10</sup>

### 2.3. Adatkezelés

A nyers mérési adatok felvétele során kapott abszorbancia-idő görbéken (legtöbbször több mint 1000 mérési pontot tartalmazott egy-egy görbe) lévő pontok számát egy korábban publikált módszer (azonos ívhosszak elve) segítségével redukáltuk 50–70 pontra, hogy elkerüljük a szükségtelenül hosszú számolási időt.<sup>11</sup> A kinetikai modellben szereplő paraméterek meghatározására a ZiTa differenciálegyenlet-megoldó programcsomagot használtuk.<sup>12</sup> A javasolt modellhez minden esetben minimum 100, különböző kezdeti feltételek mellett felvett kinetikai görbe együttes illesztése alapján jutottunk el.

## 3. Eredmények

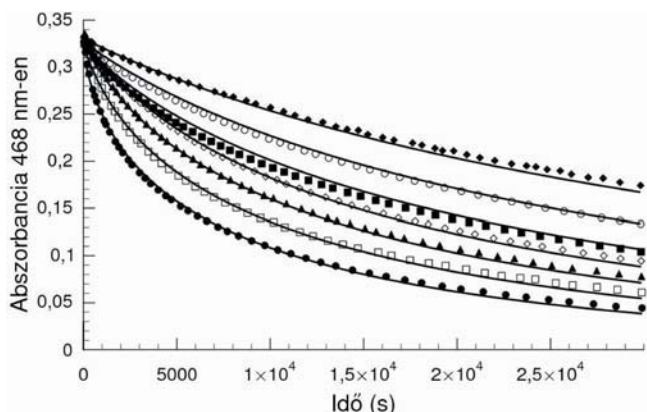
### 3.1. Tetracionát-jód reakció

A bevezetőben már említettük, hogy Awtrey és Connick a tetracionát-jód reakcióval kapcsolatban sok értékes megállapítást tett: a.) a reakció  $pH = 3,5$ – $5,5$  között  $pH$  független, b.) a reakcióban termelődő jodidionoknak inhibíciós hatása van a reakcióra (1. ábra), így arra nézve a reakció autoinhibíciós, c.) az autoinhibícióért azonban nem kizárólag a kinetikailag inert trijodidion képződése a felelős, hanem a reakciót indító egyensúly is:



d.) a kinetikai görbék mindegyike az alábbi sebességi egyenlettel jellemezhető

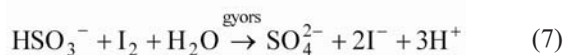
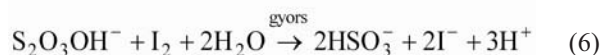
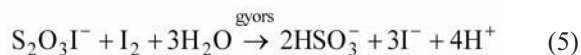
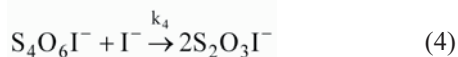
$$-\frac{d([I_2] + [I_3^-])}{dt} = k_{app} \frac{[S_4O_6^{2-}][I_2] + [I_3^-]}{[I^-]} \quad (2)$$



1. **Ábra.** Mért (szimbólumok) és számított (folytonos vonal) görbék a tetrathionát-jód reakcióban.  $[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,2$  mM,  $[I_2]_0 = 0,44$  mM, pH = 4,85.  $[I^-]_0$ /mM = 0,1 (●); 0,3 (□); 0,5 (▲); 0,7 (◇); 1,0 (■); 1,4 (○); 2,0 (◆).

ám azt találták, hogy a látszólagos sebességi együttható ( $k_{app}$ ) függ a jodidion koncentrációtól. Ezt a tapasztalatot nem tudták értelmezni az általuk publikált kinetikai modell segítségével. A rendszer bonyolultságát maguk is felismerték, és a következőket írták<sup>6</sup>: "...It is therefore concluded that the system is more complicated than was assumed...and considerably more reasearch is needed to test its validity...These results are being reported now because further work could not be carried out at this time."

Részletes kísérleti munkáink alapján az alábbi lépések szükségességét igazoltuk az (1) egyenlet mellett:



Mivel közttermékek a reakció során nem halmozódnak fel mérhető koncentrációban, a Bodenstein-elv alkalmazásával a teljes jód ( $T_{I_2} = [I_2] + [I_3^-]$ ) fogyására hosszabb levezetés és némi — itt nem részletezett — elhanyagolások után az alábbi összefüggéshez jutunk (A levezetés legfontosabb lépései, és az alkalmazott elhanyagolások részletesen megtalálhatóak egy korábban közölt publikációkban<sup>8</sup>):

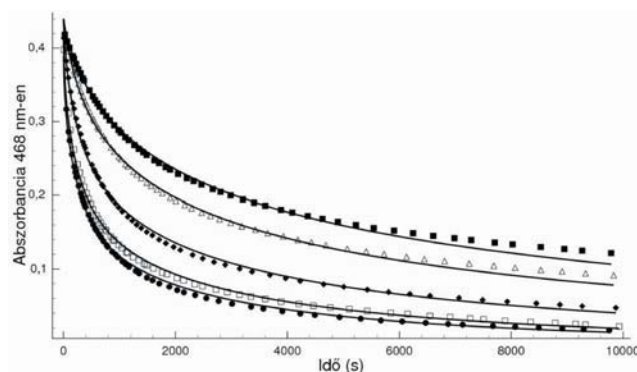
$$-\frac{dT_{I_2}}{7dt} = \frac{[S_4O_6^{2-}][T_{I_2}]}{[I^-]} \frac{1 + \frac{k_4}{k_3}[I^-]}{\frac{1}{K_1 k_3} + \frac{K_{trijodid}}{K_1 k_3}[I^-]} \quad (8)$$

A (2) és (8) egyenletek összevetéséből világosan látszik, hogy a látszólagos sebességi együttható függ a jodidion koncentrációtól. Az általunk, együttes görbeillesztéssel meghatározott sebességi együtthatók értelmében a két határ (nagy jodidion koncentráció és jodidion mentes közeg esetén)  $k_{app} = 3,6-4,1 \times 10^{-5} s^{-1}$ , azaz a reakcióban a teljes jódmennyiség felezési ideje 16900–19300 s között változik.

Fenti eredményeink alapján értelmezni tudtuk az Awtrey és Connick által több mint félévszázada nyitva hagyott kérdést a reakció látszólagos sebességi együtthatójának jodidion függését illetően.

### 3.2. Tritonát-jód reakció

A tritonátion oxidációjához vezető reakcióknak irodalma olyannyira szegényes, hogy a jól ismert lúgos közegben lejátszódó diszproporcionálódási reakcióján kívül nincs információ arról, hogy milyen mechanizmus alapján történik a kénlánc hasítása oxidáló szerek hatására. Kutatásaink alapján megállapítást nyert, hogy a tritonát-jód reakció gyengén savas körülmények között, csakúgy mint a tetrathionát-jód reakció, pH független. Továbbá a fent említett rendszerhez hasonlóan kimutattuk, hogy a jodidion ezt a reakciót is erőteljesen inhibeálja (2. ábra), ráadásul itt sem magyarázható ez hatás pusztán a kinetikailag inert trijodidionok képződésével.



2. **Ábra.** Mért (szimbólumok) és számított (folytonos vonal) görbék a trithionát-jód reakcióban.  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,278$  mM,  $[I_2]_0 = 0,58$  mM, pH = 4,55.  $[I^-]_0$ /mM = 0 (●); 0,1 (□); 0,3 (◆); 0,7 (Δ); 1,0 (■).

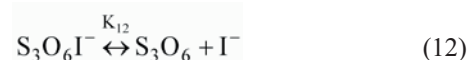
Igazoltuk, hogy a kinetikai görbék jelentős hányadát az alábbi tapasztalati sebességi egyenlet kiválóan jellemzi

$$-\frac{dT_{I_2}}{dt} = k_{app} \frac{[S_3O_6^{2-}][T_{I_2}]}{[I^-]}, \quad (9)$$

ám nagy kezdeti jód koncentráció esetén az alábbi összefüggés bizonyult helyesnek:

$$-\frac{dT_{I_2}}{dt} = \frac{[S_3O_6^{2-}][T_{I_2}]^2}{k_a + k_b[I^-]} \quad (10)$$

Világos tehát, hogy ebben az esetben, az előző rendszerhez képest, kissé módosított mechanizmussal kell számolnunk. Kísérleteink alapján az alábbi kinetikai modellre tettünk javaslatot, amelyben a központi szerepet a jodidinhibícióért felelős, indító egyensúly játssza:



Természetesen a (7) egyenlet valamint a trijodid képződéséért felelős gyors egyensúly szerves része a fenti modellnek. A (8) egyenlethez hasonlóan, itt nem részletezett megfontolások alapján, a következő összefüggéshez jutunk:

$$-\frac{dT_{I_2}}{4dt} = \frac{k_{11}[S_3O_6^{2-}][I_2](1 + \frac{k_{14}}{k_{13}K_{12}}[I_2][I^-] + \frac{k_{14}}{k_{12}}[I_2])}{1 + \frac{k_{14}}{k_{13}K_{12}}[I_2][I^-] + \frac{k_{14}}{k_{12}}[I_2] + \frac{k_{-11}}{k_{12}}[I^-] + \frac{k_{-11}}{k_{13}K_{12}}[I^-]^2} \quad (15)$$

A fenti bonyolult sebességi egyenlet (a levezetés legfontosabb sarokpontjai megtalálhatóak egy korábbi publikációkban<sup>7)</sup>) tovább egyszerűsíthető, ha teljesül a jodidion koncentrációra a  $[I^-]_0 > 2,47 \times 10^{-6}$  M reláció és a kezdeti jód koncentráció nem túl nagy, valamint kihasználjuk, hogy  $[I_2] = T_{I_2} / (1 + K_{\text{trijodid}} [I^-])$ :

$$-\frac{dT_{I_2}}{4dt} = \frac{K_{11}k_{13}k_{12}}{k_{13} + (k_{13}K_{\text{trijodid}} + k_{-12})[I^-]} \frac{[S_3O_6^{2-}][T_{I_2}]}{[I^-]} \quad (16)$$

A fenti összefüggést (9) egyenlettel összevetve látható, hogy a látszólagos sebességi együttható értéke ebben az esetben is függ a jodidion mindenkor koncentrációjától csakúgy, mint a tetratiónát-jód reakció esetében. Megjegyzendő, hogy a (9) egyenletben szereplő látszólagos sebességi együtthatóra  $(8,3 \pm 1,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  érték határozható meg méréseink alapján, amiből a teljes jódmennyiség felezési ideje  $840 \pm 150$  s-nak adódik. Összehasonlítva ezt a tetratiónát-jód reakcióra kapott értékkel, látható, hogy a reakció felezési ideje a kénlánc hosszával jelentősen növekszik.

A (15) egyenletből egyébként az is látható, hogy nagy kiindulási jód koncentrációk esetén további egyszerűsítések a következő összefüggéshez vezetnek:

$$-\frac{dT_{I_2}}{4dt} = \frac{[S_3O_6^{2-}][T_{I_2}]^2}{\frac{k_{13}}{k_{14}K_{11}k_{-12}} + \frac{1 + 2K_{\text{trijodid}} \frac{k_{13}}{k_{-12}}}{K_{11}k_{14}} [I^-]} \quad (17)$$

A (17) egyenlet pedig teljes összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal alátámasztott (10) egyenlettel is, jelezvén az általunk javasolt kinetikai modell megbízhatóságát.

### 3.3. Pentatiónát-jód reakció

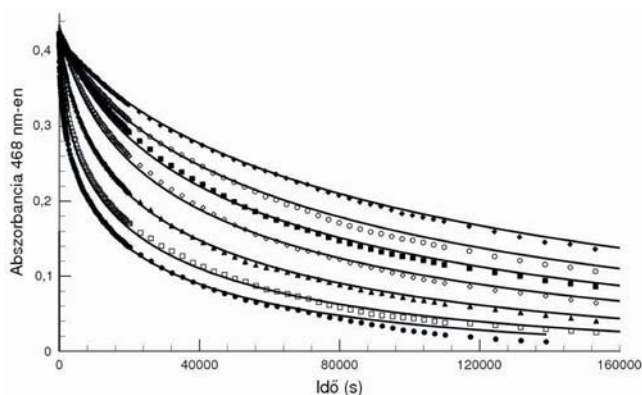
A két rövidebb kénláncú politionát-jód reakció ismeretében kíváncsiak voltunk, hogy a kénlánc további növelése hogyan befolyásolja a reakció mechanizmusát és milyen további változások következnek be a reakció félidejére vonatkozóan. Az előző két rendszerhez hasonlóan itt is igazolást nyert, hogy a reakció pH független, valamint a reakció során keletkező jodidion csökkenti a reakció sebességét. (lásd: 3. ábra)

A kinetikai görbék egyedi illesztéséhez a jodidion autoinhibíciós hatása itt is könnyedén figyelembe vehető az alábbi tapasztalati sebességi egyenlettel:

$$-\frac{dT_{I_2}}{dt} = k_{\text{app}} \frac{[S_3O_6^{2-}][T_{I_2}]}{[I^-]}, \quad (18)$$

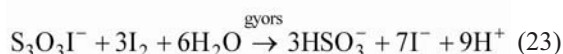
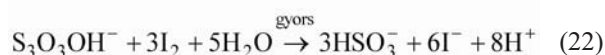
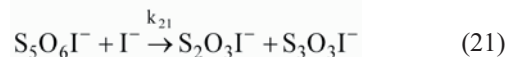
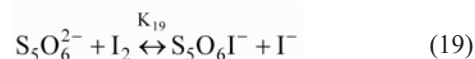
ahol a látszólagos sebességi együttható függ az aktuális jodidion koncentrációtól. Igazoltuk azt is, hogy ebben az esetben sem elegendő a jodidion inhibíció magyarázatához

azt feltételezni, hogy a trijodidion kinetikailag inaktív a rendszerben. Az előző politionát-jód rendszerekhez hasonlóan itt is valószínűsíthető egy olyan reakciót indító egyensúly, amelyben a reakciók között egy formális jodóniumion ( $I^+$ ) transzfer következik be.



3. Ábra. Mért (szimbólumok) és számított (folytonos vonal) görbék a pentatiónát-jód reakcióban.  $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,11$  mM,  $[I_2]_0 = 0,56$  mM, pH = 4,55.  $[I^-]_0$ /mM = 0 (●); 0,101 (□); 0,399 (▲); 0,699 (◇); 0,998 (■); 1,397 (○); 1,796 (◆).

Kísérleteink alapján az együttes görbeillesztés segítségével az alábbi kinetikai modellt javasoljuk a rendszer viselkedésének leírásához:



Szeretnénk hangsúlyozni, hogy természetesen (5) és (7) egyenletek, illetve a trijodidion képződéséért felelős gyors egyensúly itt is szerves része a fenti modellnek. Mivel ebben az esetben sincsenek felhalmozódó közttermékek, a Bodenstein-elv alkalmazásával a fenti kinetikai modellből levezethető az alábbi sebességi egyenlet:

$$-\frac{dT_{I_2}}{10dt} = K_{19} \frac{k_{20} + k_{21}[I^-]}{1 + K_{\text{trijodid}}[I^-]} \frac{[S_5O_6^{2-}][T_{I_2}]}{[I^-]} \quad (24)$$

Az általunk meghatározott sebességi együtthatók értékéből a (18) egyenletben szereplő látszólagos sebességi állandóra kicsiny kiindulási jodidion koncentrációnál  $3,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  értéket kapunk, amiből a teljes jódmennyiség felezési idejére 22000 s adódik. Nagy jodidion koncentrációk esetén pedig a látszólagos sebességi állandó mintegy ötödére csökken, ami azt jelenti, hogy a reakció felezési ideje mintegy másfél napra nő.

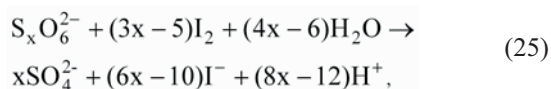
### 4. Következtetések

A fenti eredményeink alapján általánosságban a következő megállapítások tehetőek a politionátok jódal előidézett



oxidációjának kinetikájával kapcsolatban.

1) A politionátonok ( $S_xO_6^{2-}$ ,  $x \geq 3$ ) oxidációja a következő általános sztöchiometriai egyenlettel jellemezhető,

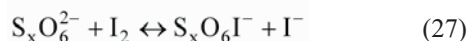


a kinetikai görbék egyedi illesztése pedig az alábbi tapasztalati sebességi egyenlettel oldható meg:

$$-\frac{dT_{I_2}}{(3x - 5)dt} = k_{app} \frac{[S_xO_6^{2-}][I_2]}{[I^-]}, \quad (26)$$

ahol a látszólagos sebességi együttható értéke függ az aktuális jodidion koncentrációtól is. Minden esetben a reakció a vizsgált körülmények között pH függetlennek bizonyult.

2) A politionátonok jódos oxidációja esetén a reakció indító lépése egy előegyensúly, ami egy formális  $I^+$ -transzfert jelent a jódmolekuláról a politionát kénláncának belső, sztérikusan nem gátolt, kénatomjainak egyikére.



Az egyensúlyi állandó értéke mindhárom esetben kicsiny, a kinetikai mérésekből nem határozható meg, ám ezen egyensúllyal minden esetben magyarázható a mért kinetikai görbék jodidion-inhibíciós jellege. Hangsúlyozni szeretnénk, hogy a jodidion-inhibícióhoz a kinetikailag inaktív trijodidion képződése is hozzájárul, de a görbék együttes illesztése minden kétségét kizáróan bizonyította, hogy az eddig tanulmányozott esetek mindegyikében a (27) egyenlet felelős döntően ezért a viselkedésért.

3) Megállapítható, hogy a kénlánc hosszának növekedésével a reakció sebessége fokozatosan csökken, ami arra utal, hogy a formális  $I^+$  transzfer esetében az játssza a döntő szerepet, hogy mekkora parciális negatív töltéssel bír a kénlánc belső, megtámadott kénatomja. Elméleti kémiai számításokkal igazolható, hogy a tritionátion esetében a  $\beta$ -kén formális töltése  $-0,411$ , a tetrathonátion esetén a  $\beta$  (és  $\beta'$ )-kéné  $-0,203$ ; a pentationátion esetében a  $\beta$  (és  $\beta'$ )-kéné  $-0,199$ , a  $\gamma$ -kéné pedig  $-0,029$ . Ebből arra következtethetünk, hogy a jódmolekula támadása mindegyik esetben a  $\beta$  (vagy  $\beta'$ )-kénen következik be. Mint látható a  $\beta$ -kén parciális töltése jelentős mértékben csökken, ha a kénlánc hosszát háromról négyre növeljük. További kén beépülése a láncba a  $\beta$ -kén parciális töltését már csak kismértékben befolyásolja. Ezzel a ténnyel magyarázható az a megfigyelés, hogy a fent említett reakciók közül a tritionát-jód reakció több mint egy nagyságrenddel gyorsabban játszódik le, mint a tetrathonát-jód reakció, valamint az is érthetővé válik, hogy a pentationát-jód reakció sebessége csökken ugyan a tetrathonát-jód reakcióhoz képest, ám ez a csökkenés jóval csekélyebb, mint az előző esetben.

4) Megállapítható, hogy a kialakult  $S_xO_6I^-$  köztitermék bomlásának egyik lehetséges útja mindhárom esetben a hidrolízis, amely a kén-kén kötések felhasításához vezet. További érdekesség, hogy míg a tritionátion esetében a fenti köztitermék egy további jódmolekula képes megtámadni megnyitván a lehetőséget a kénlánc hasítására, addig mind a tetrathonátion, mind pedig a pentationátion esetében a

köztitermék a termék jodidion is képes megtámadni. Ennek magyarázata abban rejlik, hogy az  $S_3O_6I^-$  esetében, a formális jodóniumion ( $I^+$ ) transzfer sem elegendő ahhoz, hogy a sztérikusan gátolt  $\beta$ -kén parciális töltését a pozitív tartományba billentse, addig mind az  $S_4O_6I^-$ , mind pedig az  $S_5O_6I^-$  esetében marad olyan belső, sztérikusan nem gátolt kén, ami pozitív parciális töltéssel rendelkezik. (A tetrathonát esetében ez a  $\beta$ -kén, a pentationát esetében pedig a  $\beta$ - és  $\gamma$ -kén.) Általánosnak mondható az is, hogy amint a kénlánc valahol (legyen ez az akár  $\alpha$ - és  $\beta$ -kén, akár  $\beta$ - és  $\gamma$ -kén között) elhasad, a további reakciók gyorsan (szulfitionon keresztül) szulfátig oxidálják az összes ként a (25) sztöchiometriai egyenletet eredményezve.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA Nos: K68172, CK78553) az anyagi támogatásért.

## Hivatkozások

- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Az elemek kémiája II.*, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1999**, pp 969–970.
- Kelly, D. P.; Wood, A. P. *Methods Enzymol.* **1994**, *243*, 34–61.
- Rolia, E.; Chakrabarti, C. L. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 852–857.
- Varga, D.; Horváth, A. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7654–7661.
- Pan, C. W.; Wang W.; Horváth, A. K.; Xie, J.; Lu, Y.; Wang, Z.; Ji, C.; Gao, Q. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9670–9677.
- Awtrey, A. D.; Connick, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4546–4549.
- Csekő, Gy.; Horváth, A. K. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 6521–6526.
- Kerek, A.; Horváth, A. K. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 4235–4241.
- Xu, L.; Csekő Gy.; Kégl T.; Horváth, A. K. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7837–7843.
- Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10956–10957.
- Horváth, A. K.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9877–9883.
- Peintler, G. ZiTa, Version 5.0, *A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanism*, Attila József University, Szeged, Hungary, **1989–1998**.

## Kinetics of the Oxidation of the Sulfur-Chain in the Polythionate–Iodine Reactions

In this article the results of the investigation of the polythionate–iodine reactions are compared and discussed mainly focused in similarities and differences. We have proven experimentally that all the polythionate–iodine reaction is independent of pH at slightly acidic conditions. It is shown that in cases of trithionate, tetrathonate and pentathonate oxidation reactions by  $I_2$ , the kinetically active species is iodine, and triiodide ion can be treated completely inactive. The oxidation of polythionates with iodine starts with the same initiating equilibrium (eq. 27) that results from a formal  $I^+$  transfer from iodine to the  $\beta$  (or  $\beta'$ ) sulfur atom of the corresponding polythionate. This equilibrium, in which  $S_xO_6I^-$  and iodide ion are produced simultaneously, is shifted far to the left and the exact value of the equilibrium constants (in cases of all the polythionates) cannot be determined from our measurements. The autoinhibitory effect of the product iodide ion arose mainly from

this equilibrium and cannot be assigned uniquely to the formation of the kinetically inactive triiodide ion as demonstrated previously. It is also established that the same formal rate equation (eq. 26) is capable of good description of the majority of the kinetic curves, but in all cases the apparent rate coefficient depends on the actual iodide concentration as well. From the proposed kinetic models in cases of each polythionate a complicated formal rate equation has also been derived to indicate the dependencies of the apparent rate coefficient on the individual rate coefficient of each step involved in the kinetic model. We have also pointed out that increase of the length of the sulfur chain results in the decrease of the overall rate. The half life of the trithionate–iodine reaction is the shortest one, more than an order of magnitude shorter than that of the corresponding tetrathionate–iodine and pentathionate–iodine reactions. However the half life of the tetrathionate–iodine reaction is only 15% shorter than that of the pentathionate–iodine reaction. It suggests that the formal  $I^+$  transfer is facilitated by the formal charge of the  $\beta$ -sulfur atom of the sulfur-chain because the most electron rich sulfur atom can be found in trithionate ( $-0.411$ ) among the polythionates investigated. This idea was also supported

by theoretical calculations. Since the formal charge of the  $\beta$  (or  $\beta'$ )-sulfur in case of tetrathionate and pentathionate is  $-0.203$  and  $-0.199$ , respectively, it also corresponds to the experimental fact that the trithionate–iodine reaction is the fastest one, but there is not much difference between the rates of the tetrathionate–iodine and the pentathionate–iodine reactions at similar experimental conditions. It is also demonstrated that one of the possible fate of  $S_xO_6I^-$  is its relatively rapid hydrolysis that eventually leads to the breakage of the sulfur-chain resulting in the formation of sulfate ion. It is also interesting that in case of tetrathionate and pentathionate the short-lived intermediate  $S_xO_6I^-$  can also react with iodide ion, while in case of trithionate we were unable to identify such a reaction. This phenomenon can be explained by the fact that in case of  $S_3O_6I^-$  there is no, sterically not hidden, sulfur atom that has a positive partial charge providing a possible site to be attacked by iodide ion. In case of  $S_4O_6I^-$  and  $S_5O_6I^-$ , however, the  $\beta$ -sulfur and the  $\beta$ - and  $\gamma$ -sulfurs, respectively are such atoms opening up the attack of iodide ion. This attack also results in the breakage of the sulfur chain to produce finally sulfate ion leading eventually to the overall stoichiometry indicated by eq. 25.