

Kén- és halogéntartalmú oxoanionok összetett redoxireakcióinak kinetikája és mechanizmusa

MTA Doktori értekezés tézisei

Horváth Attila

Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Szervetlen Kémiai Tanszék
Pécs, 2017



Bevezetés

A halogének és a kén szervesetlen vegyületeikben számos oxidációs állapotban fordulnak elő, -1 és $+7$, illetve -2 és $+6$ között. E két elem különböző oxidációs állapotú formáival képzett vegyületek között sok viszonylag stabilis, ezért redoxireakcióikban sokféle köztitermék jelenhet meg, amelyek élettartama széles határok között változhat. Ez az oka annak, hogy a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció mellett a tioszulfát–klorit reakció a másik olyan ismert rendszer, amely a nemlineáris dinamika jelenségeinek széleskörű demonstrálására alkalmas. Noha a BZ-reakció vázmechanizmusa — amellyel a rendszer idő- és térbeli periodicitását kvantitatíven értelmezni tudjuk — már viszonylag régóta ismert, a tioszulfát–klorit reakció kinetikai modelljéről a mai napig nem született egyetlen olyan publikáció sem, amely megkísérelné legalább félkvantitatíven (a reakció mechanizmusán alapulva) együttesen magyarázni a bistabilitás, a komplex periodikus és aperiodikus oszcillációk megjelenését folytonosan kevert tankreaktorban (CSTR). A bevezető sorokban elmondottaknak megfelelően a tioszulfát–klorit rendszer bonyolult kinetikai sémájának megalkotását az a tény nehezíti, hogy legalább 3 — viszonylag hosszú élettartamú — köztitermék mutatható ki a reakció során a reaktánsok kezdeti koncentrációjának arányától függően. Ez a három részecske (tetratióanion, klór-dioxid, hipoklórossav) nemcsak a reaktánsok mindegyikével, de egymással is reagál, így téve az anyareakciót rendkívül bonyolulttá. Sokáig nehézséget jelentett az is, hogy bár UV-vis spektroszkópiával megfelelő pontossággal követhetőek a vizsgálandó rendszerek, a reaktánsok és a köztitermékek UV spektruma teljesen átfed, így a kinetikában jól bevált egyszerűsített értékelési eljárások (kezdeti sebességek módszere, pszeudo-elsőrendű kezelésmód, stb.), amelyekből a reakció kinetikai modelljére javaslatot tesznek, nem vagy legfeljebb korlátozott mértékben alkalmazhatóak. A számítástechnika fejlődése azonban megnyitotta az utat a kémiai kinetikában is az elhanyagolásmentes értékelési módszerek elterjedése előtt.

Jelen értékezés az elmúlt 15 év kutatómunkája során elért eredményekre támaszkodik. Az időszak elején a tioszulfát–klorit reakció legfontosabb alrendszerének kinetikai leírását adtuk meg, majd fokozatosan tértünk át olyan rendszerek vizsgálatára is, amelyekben a redukálószer vagy az oxidálószer szisztematikus változtatásával analóg rendszerekről nyertünk fontos és új információkat a reakciók

kinetikai modelljére vonatkozóan.

Kísérleti módszerek

A lassú ($t_{\text{reak. idő}} > 200$ s) reakciók egy részének követésére UV-vis spektroszkópiát használtunk, legtöbbször diódasoros spektrofotométereket (Zeiss S10 vagy S600), ám néhány esetben szükség volt kétutas spektrofotométerre (Zeiss S200) is. Három rendszer vizsgálata esetén valósítottunk meg nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiás (Dionex-3 típusú készülék) méréseket, melyek segítségével több részecske koncentráció–idő görbéjének szimultán felvételére nyílt lehetőség. A gyors — néhány másodperc vagy ennél rövidebb idő alatt lejátszódó — reakciók vizsgálatához stopped-flow (Hi-Tech SF-61 vagy Applied Photophysics SX-20) készüléket használtunk. Néhány reakció esetén szükség volt a végtermékek azonosításához Raman spektroszkópiára. Ezeket a méréseket egy NXR FT-Raman készüléken hajtottuk végre.

Értékelési módszerek

A különböző rendszerek kinetikai modelljeinek felállításához az ún. egyszerűsített értékelési módszereken túl (mint például kezdeti sebességek módszere, az egyedi kinetikai görbék illesztése, stb.) minden esetben egy speciális programcsomagot (ZiTA) használtunk, amely képes gyakorlatilag korlátlan számú és különböző időbeli változásokat mutató kísérleti adatokat felhasználva, azok időbeni lefutását helyesen leíró, több görbe együttes illesztésére a mért és számított adatok közötti eltérés négyzetösszegének minimalizálásával. A programcsomag nem tartalmaz megkorlátozást a kinetikai modellben szereplő részecskék és az illesztendő paraméterek (általában sebességi együtthatók) számát illetően sem. Megbízható modellek megalkotásának érdekében rendszerenként legalább 50, de inkább több, széles koncentrációtartományban felvett — esetenként ez több ezer abszorbancia–idő vagy koncentráció–idő adatpárt jelentett — kinetikai görbéken hajtottuk végre a számításokat.

Eredmények

Az új tudományos eredmények az alábbi tézispontokban foglalhatóak össze:

Tézispont 1. *javaslatot tettünk a politionátok lúgos közegben lejátszódó diszproporcióját leíró kinetikai modelljére, amely együttesen értelmezi a politionát–hidroxidion reakciók változatos termékeloszlását, s egyúttal a sebességmeghatározó politionát–hidroxidion reakciókon túlmenően magába foglalja a kinetikai szempontból is fontos politionát–tioszulfát és politionát–szulfít folyamatokat. Bármely támadó nukleofil ágens esetén szoros korreláció mutatható ki a politionátok megtámadott kénatomjának elektronsűrűsége és a politionát–nukleofil ágens reakció sebességi együtthatója között. [P1,P2,P3]*

- Megmutattuk, hogy a tetracionátion lúgos közegű hidrolitikus bomlásának termékeloszlása összetett, ami a pH függvényében változik, s végtermékként tioszulfát-, tritionát-, szulfít- és szulfátionok keletkeznek a pH-tól függő arányokban. A sebességmeghatározó, indítólépésben a hidroxidionok a tetracionátion kénláncának β (vagy β') kénatomját támadják felhasítva a kénlánc meglazult S–S kötését. A kénlánc degradációjába a reakcióban keletkező szulfítionok is bekapcsolódnak, s hasonlóképpen a hidroxidionhoz, a tetracionát kénláncának β (vagy β') kénatomját támadva az S–S kötés felhasadása tritionát- és tioszulfátionok képződéséhez vezet. $\text{pH} < 10$ alatt nemcsak a szulfítionok, hanem a tioszulfátionok is képesek a tetracionát kénláncának hosszát megváltoztatni, aminek eredményeképpen pentacionátion is megjelenhet az adott kísérleti körülmények között kis koncentrációban. Mivel a tetracionátion–hidroxidion közvetlen reakció sebességi együtthatója több mint másfél nagyságrenddel kisebb, mint a pentacionátion–hidroxidion közvetlen reakcióé, az adott kísérleti körülmények között a pentacionátion biztonsággal nem mutatható ki.
- Kísérletileg igazoltuk, hogy a pentacionátion lúgos közegű diszproporciója $\text{pH} = 9,3$ és $11,0$ között első lépésben főként tioszulfát- és tetracionátionok keletkezéséhez vezet, amit a tetracionátion jelentősen lassabb diszproporciója követ. A reakció során jól detektálható mennyiségben megjelenik hexacionátion, a kén–kén kötés felhasadása után keletkezett köztitermék és a pentacionátion közvetlen reakciója, valamint a pentacionát–tioszulfát reakció révén. A hexacionátion detektálhatósága annak köszönhető, hogy a pentacionátion és a hidroxidionok közötti reakció sebességi együtthatója mintegy fele akkora, mint a hexacionát–hidroxidion reakcióé. Ez valószínűsíti, hogy a pentacionátion esetén a hidroxidion támadása a közel semleges γ -kénatomon következik be, egyúttal rávilágít arra is — lévén a hexacionátionban a γ - és γ' -kénatomok kémiaiilag ekvivalensek —, hogy a közvetlen reakció mérhető sebességi együtthatója pusztán valószínűsítésszámítási megfontolások alapján is közel fele akkora, mint a hexacionátion–hidroxidion reakció sebességi együtthatója.
- A tetracionát–tioszulfát és tioszulfát–szulfít reakciók együttes tanulmányozása révén, a tetracionátion koncentráció–idő, a tioszulfátion koncentráció–idő, valamint a

pentationation koncentráció–idő görbék együttes illesztésének segítségével, először sikerült meghatároznunk a tetratationát lúgos közegű diszproporcionálódásában is érintett tioszulfátolízis mint egyensúlyra vezető reakció oda- és visszairányú folyamatainak sebességi együtthatóit. A tetratationát–szulfid reakció sebességi együtthatójának ismeretében értelmeztük, hogy a pH-függetlennek vélt tetratationát–tioszulfát reakcióban a tetratationátion fogyása azért mutat lokális minimumot a pH függvényében, mert a kinetikailag aktív szulfition koncentrációját, a pH függvényében, két ellentétes hatású folyamat határozza meg.

Tézispont 2. *Megállapítottuk, hogy a jód a politionátokat az általánosnak bizonyult $S_xO_6^{2-} + (3x-5)I_2 + (4x-6)H_2O \rightarrow xSO_4^{2-} + (6x-10)I^- + (8x-12)H^+$ sztöchiometriai egyenleteknek megfelelően oxidálja. A politionát–jód reakciók termék inhíbeáltak, a kinetikai görbék lefutását a $-\frac{dT_{I_2}}{(3x-5)dt} = k_{app} \frac{[S_xO_6^{2-}][I_2]}{[I^-]}$ általános tapasztalati sebességi egyenlet határozza meg, s az egyenlet látszólagos sebességi együtthatója függ a jodidion koncentrációtól is. Igazoltuk azt is, hogy a jód és trijodidion reaktivitásbeli különbsége önmagában nem elegendő a jodidinhíbeáció kvantitatív magyarázatához, a negatív visszacsatolásért döntő mértékben a jodóniumion transzfert indító egyensúlyi reakció a felelős. [P4,P5,P6]*

- A politionát–jód reakciók fenti sebességi egyenlettel meghatározott látszólagos sebességi együtthatóiból számolt felezési idők rendre növekednek a politionátok kénláncának növekedésével. A felezési idő a tritionát–jód reakció esetén bizonyult a legrövidebbnek (840 ± 150 s). Ez megerősíti azt, hogy a politionát–jód reakciók egy, a politionátok kénláncának sztérikusan nem gátolt β -kénatomjára irányuló halóniumion transzferrel indulnak. Mivel ezen a helyen az elektronsűrűség a kénlánc hosszának növelésével jelentősen csökken, ha a tritionát kénláncába egy újabb kénatom épül be, a halóniumion transzfer, s a kénlánc azt követő hasítása kevésbé preferált, ami a reakcióidő jelentős növekedéséhez vezet. Az egyedi görbeillesztések eredményei azt is megmutatták, hogy a tritionát–jód reakció abban tér el a többi politionát–jód reakciótól, hogy nagy jód feleslegben a reakció másodrendűvé válik a teljes jódkoncentrációra nézve, ami könnyen értelmezhető az indító, egyensúlyi lépésben keletkezett $S_3O_6I^-$ és a jód közvetlen reakciójával. Egy néglépéses modell, kiegészülve a jód hidrolitikus diszproporciójának ismert folyamatával, valamint a trijodidion gyors képződési egyensúlyával, kiválóan képes leírni a rendszer kinetikai sajátosságait széles koncentrációtartományban.
- A tetratationát–jód reakció indító lépésében keletkezett $S_4O_6I^-$ köztitermék továbbalakulására a kén–kén kötés felhasadásával járó két különböző reakcióutat javasoltunk. Együttes görbeillesztéssel, közvetett úton azt találtuk, hogy a kézenfekvő hidrolitikus disszociáció mellett egy további jodidion támadása is a kén–kén kötés felszakításá-

hoz vezet, ami után a feltételezett, rövid élettartamú köztitermékek gyors reakcióban jóddal szulfátig oxidálhatók. Ez mindösszesen 5 reakciót takar, amit kiegészítve a jóddal hidrolitikus diszproporciójával és a trijodidion gyors képződési egyensúlyával kapjuk az észlelt jelenségeket leíró kinetikai modellt. A javasolt séma segítségével megmutatható a meghatározott sebességi együtthatók ismeretében, hogy a sebességi egyenletben szereplő k_{app} értéke kismértékben függ a jodidion koncentrációtól, ami választ ad az Awtrey és Connick által még 1951-ben megfogalmazott nyitott kérdésre.

- A pentationát-jód reakció kinetikai modellje nem különbözik számottevően a tetrati-onát-jód rendszerét leírótól. Egy új kénatom beépülése a kénláncba csak elenyészően csökkenti a β -kénatom körül az elektronsűrűséget. Ebből következik, hogy a sztöchiometriailag nem feleslegben lévő reaktáns felezési ideje csak kis mértékben különbözhet a két rendszerben. Ezzel összhangban a tetrati-onát-jód és pentationát-jód reakciókban a látszólagos sebességi együtthatók nagy jodidion koncentrációk esetén $4,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ -nek, valamint $3,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ -nek adódtak, ami azt jelenti, hogy a felezési idő mindössze 20%-al növekszik, szemben azzal, hogy a triti-onát-jód rendszerben a felezési idő több mint másfél nagyságrenddel kisebb, mint a tetrati-onát-jód rendszerben.

Tézispont 3. *Igazoltuk, hogy a politi-onát–klór-dioxid reakciók kéntartalmú végterméke kizárólag a szulfátion, míg a klórtartalmú végtermékek közül a termodinamikailag kedvezményezett kloridion mellett minden esetben képződik klorátion, ami a változó sztöchiometria következménye. A politi-onát–klór-dioxid reakciók közös sajátossága, hogy a hidrogénionok mellett a kloridionok is katalizálják a folyamatokat, ráadásul a kloridion-katalizált reakciókban a nagyobb klór-dioxid–politi-onát arányra jellemző határsztöchiometria válik kedvezményezetté. A javasolt modellek mindegyikében központi szerep jut a rövid élettartamú, kis koncentrációban megjelenő $\cdot S_xO_6ClO_2^{2-}$ adduktnak. [P7,P8,P9]*

Tézispont 4. *Értelmeztük a tetrati-onát–klorit reakció kezdeti szakaszán a klór-dioxid keletkezésében észlelt, mindkét reaktánstól függő, szokatlan változást. Megmutattuk, hogy a reakció nemcsak a hidrogénionra és a kloridionra nézve autokatalitikus, hanem a hipoklórossavra, mint kulcsköztitermékre nézve is. A hidrogénion szuperkatalitikus jellege (az autokatalizátor részrendűsége nagyobb mint egy) nemcsak a közvetlen reakcióban jelenik meg, hanem a hipoklórossavra nézve autokatalikus útban is. [P10,P11,P12]*

- Megmutattuk, hogy már egy egyszerű ötlépéses, ám kémiai evidenciákon alapuló, kinetikai modell is képes megmagyarázni a tetrati-onát–klorit reakcióban bizonyos ki-

indulási reaktáns koncentrációk mellett tapasztalható olyan szokatlan kinetikai sajátosságokat, mint a tetratationation extrém magas formális részrendűségét (+9,4!), és a klorition klór-dioxid fejlődés kezdeti sebességére kifejtett inhibíciós hatását. Ennek az a magyarázata, hogy a váltás a lassú közvetlen reakció és a hipoklórossavra nézve autokatalitikus út között egy jól definiált kiindulási reaktánskoncentráció tartománynál következik be.

- Egy háromváltozós kinetikai modellt javasoltunk a tetratationát–klorit reakció kinetikájának leírására, ami értelmezi a hipoklórossavra nézve autokatalitikus út másodrendű $[H^+]$ -függését és figyelembe veszi a reakció sztöchiometriájának változását a reaktánskoncentrációk függvényében. Rávilágítottunk arra, hogy az irodalomban a reakció sebességi együtthatójában tapasztalt több nagyságrendi különbség annak az egyszerű ténynek a következménye, hogy az eltérő kísérleti körülmények között a hipoklórossavra nézve autokatalitikus út különböző mértékben járul a közvetlen reakcióúthoz. A háromváltozós kinetikai modell a térbeli struktúrák dinamikai félkvantitatív leírásának is hasznos eszköze lehet.
- Megalkottuk a tetratationát–klorit reakció egy lehetséges, robusztus kinetikai modelljét, amely magában foglalja a tetratationát–klór-dioxid reakció kinetikai modelljét is. A kapott bonyolult séma pontosan tükrözi a rendszer legfontosabb kinetikai sajátosságait, köztük az autokatalitikus jelleget a hidrogénionra, a hipoklórossavra és a kloridionra nézve, és figyelembe veszi a reaktánskoncentrációk függvényében a kísérletileg tapasztalt változó sztöchiometriát.

Tézispont 5. *Igazoltuk, hogy pufferelt közegben a klasszikus Landolt-reakció Landolt-ideje a reaktánsok koncentrációjának függvényében egy zárt formulával írható le, amely közvetlen kapcsolatot teremt a Landolt-idő és a kiindulási reaktáns koncentrációk között. Megmutattuk, hogy — az alkalmazott kísérleti körülmények figyelembevételével — az új formulából levezethetőek az irodalomban eddig megjelent, látszólag egymásnak ellentmondó összefüggések. [P13,P14]*

Tézispont 6. *A Landolt-típusú tioszulfát-perjodát reakció leírására olyan komplett kinetikai modellt javasoltunk, ami nemcsak a Landolt-idő koncentrációfüggéseit képes kellő pontossággal leírni, hanem a mért görbék kései szakaszát is, amelyek több esetben igen komplex $[I_2]$ -idő függvényt mutatnak. [P15]*

- Kidolgoztuk a tioszulfát–perjodát reakció robusztus 28 lépéses modelljét, amely három jól elkülönült szakaszból áll: az indukciós periódusban a tioszulfát oxidációja kor tetratationát- és szulfátion képződik, miközben a perjodátion jodátionná, hipojódossavvá és jodidionná redukálódik. A tioszulfátion elfogyását követően a jodid–hipojódossav reakcióban elemi jód keletkezik, biztosítva a reakció órajellegű visel-

kedését, majd következik a reakció zárószakasza, amelyben a tetrathionát-jód és a jodid-perjodát reakciók következtében a szulfát és jodát végtermékek képződése kedvezményezett.

Tézispont 7. *Megmutattuk, hogy a jodát-szulfít-tioszulfát reakcióban tapasztalható extrém éles szélsőértékkel rendelkező pH-idő görbék, valamint a szűk feltételek mellett tapasztalható, zárt rendszerű oligooszillációs viselkedés magyarázatához nem szükséges a tioszulfátion katalitikus, illetve a biszulfition inhibíciós hatásának feltételezése. E bonyolult kinetikai kereszteffektusok helyett elegendő figyelembe venni a Landolt reakció hidrogénionra nézve szuperkatalitikus jellegét, valamint a szulfition részleges visszatermelődését a tioszulfát-jodát reakcióban. [P16]*

Tézispont 8. *Kísérletileg igazoltuk, hogy mind a pentathionát-jodát, mind pedig a pentathionát-perjodát reakció ún. Landolt-típusú reakció. Mindkét folyamat különbözik azonban az eredeti Landolt reakciótól abban, hogy az órajellegű viselkedésért felelős jód megjelenése nem feltétlenül esik egybe a szubszt-rát (pentathionátion) teljes elfogyásával. A különbség az eredeti Landolt-reakcióhoz képest arra vezethető vissza, hogy a reakció séma harmadik lépése — a szulfít-jód reakcióhoz képest — nem pillanatszerű. [P17,P18,P19]*

- Javaslatot tettünk a pentathionát-jodát rendszerben mérhető kinetikai görbék pontos leírására alkalmas 14 lépéses modellre, ami tartalmazza a közvetlen indító reakción kívül a Dushman-reakció kinetikailag releváns folyamatait, valamint a pentathionát-jód reakció általunk korábban megalkotott modelljét. Az így összeállított komplex modell — olyan kísérleti körülmények között, ahol kénkiválás nem tapasztalható — kiválóan adja vissza az indukciós periódus reaktánskoncentráció függéseit, valamint pentathionátion feleslegben a jód megjelenésére és eltűnésére jellemző kinetikai görbéket. A modell helyességét az a tény is megerősíti, hogy a bonyolult 14 lépéses modellben összesen 4 illesztett sebességi együtthatóra volt szükségünk, a többit független mérésekből már korábban meghatározták és közölték.
- Megalkottuk a pentathionát-perjodát reakció egy olyan kinetikai modelljét, ami megfelelően értelmezi az indukciós periódusban tapasztalt Landolt-idő pentathionát-, perjodát- és hidrogénion koncentrációk függéseit. A modell kidolgozása során a pentathionát-jodát reakció kinetikai sémáját bővítettük ki a pentathionát-perjodát-, a jodid-perjodát-, valamint azon legfontosabb köztitermék-perjodát reakciókkal, amelyek a kísérleti görbék együttes illesztése során szükségesnek bizonyultak. A pentathionát-jodát reakcióval ellentétben azonban ebben a rendszerben — az adott koncentráció-tartományban — jóval gyakrabban tapasztaltunk kénkiválást. A reakció ezen fázisának kinetikai leírására nem tettünk kísérletet.

-
- A Landolt-típusú reakciók mélyreható vizsgálatával elért eredményeinket elemezve javaslatot tettünk az órareakciók osztályozására. Az osztályozás alapja, hogy az ún. órajellegű viselkedésért felelős részecske reprodukálható, késleltetett megjelenése sztöchiometriai kényszerfeltételekhez kötött, avagy kinetikai okai vannak. Az előbbi osztályba kategorizált reakciókat szubsztrátfogyás-vezérelt órareakcióknak nevezzük. Ezeknél egyéb kinetikai feltétel, például autokatalízis, nem szükséges. Azokat az órareakciókat, amelyekben a reprodukálható késleltetés autokatalízisre vezethető vissza, autokatalízis-vezérelt órareakcióknak nevezzük. Az ún. Landolt-típusú reakciók közül azok, amelyekben az órajellegű viselkedésért felelős részecske (legtöbbször ez a jód) és a szubsztrát között lejátszódó reakció pillanatszerű az előbbi kategóriába tartoznak, amelyekben pedig a többi folyamathoz képest lassabb ez a reakció, azok az utóbbi kategóriába sorolhatók.

Tézispont 9. *Kísérletileg igazoltuk, hogy az arzénessav közvetlenül reagál a jodáttionnal egy Landolt-típusú reakcióban, s a reaktánsok esetleges jodidszennyezésének hatása csak elhanyagolható mértékben változtatja meg a Landolt-időt. Az arzénessav-jodát rendszer alrendszerének szisztematikus tanulmányozásával felépítettünk egy olyan kompatibilis, 13 lépéses kinetikai modellt, amely képes értelmezni a jodát–arzénessav, a Dushman- és az arzénessav-jód reakciókban mérhető kinetikai görbék sajátosságait. [P20,P21]*

Tézispont 10. *Megmutattuk, hogy a jodid–perjodát reakció esetén a jódfejlődés kezdeti sebességében tapasztalható pH függés nem a reakciót indító lépés pH-függésének következménye. A reakció indítólépése valójában pH független, ám a reakció sztöchiometriája változik a pH függvényében, ami könnyedén félreértelmezhető úgy, mintha maga a reakciósebesség lenne pH függő, ha csak a kezdeti sebességek módszeréből kapott információkra hagyatkozunk. [P22]*

Tézispont 11. *Kísérletileg igazoltuk, hogy a tetratationation fotoérzékenysége autokatalitikus, vagy akár oszcillációs folyamatokat is indukálhat, ám megvilágítás hiányában a „reaktánsok” között termikus reakció nem játszódik le. Emiatt a tetratationation reakcióinak tanulmányozásakor körültekintően kell bánni az alkalmazott kísérleti technikával, nehogy a fotokémiaiag iniciált folyamatot és az azt követő reakciók sorozatát hibásan termikus reakcióként értelmezzük. [P23,P24]*

- Egy egyszerű négylépéses kinetikai modell segítségével értelmeztük a tetratationation fotokémiai bomlását. A javasolt séma három irodalmi sebességi együtthatót felhasználva képes kvantitatíven visszaadni az abszorbancia növekedésben tapasztalt periodikus jeleket.

-
- Megmutattuk, hogy a tetraciónát- és a perjodátionok között mérhető reakció rendkívül hosszú indukciós periódus után autokatalitikus jellegűvé válik. Fotokémiai reakcióval iniciált folyamatokban nyomnyi mennyiségű jodidion vagy jód képződik. Ezek a részecskék indíthatják el azt a reakciósort, amelyben a reaktánsokból szulfátion és jodátion képződik. A jodid–perjodát reakció jódot és jodátot termel, ám a keletkezett jód elreagál a tetraciónáttal szulfátot és jodidiont adva, lezárva így azt a ciklust, amely végeredményként szulfátiont és jodátiont termel.

Tudományometriai adatok

	Mutató	Frakcionált mutató
Teljes életmű		
Publikációk száma	59	20,33
Q1	52	-
Q2	3	-
Első vagy levelező szerző	52	-
Impakt faktor összeg	189,274	63,18
Független hivatkozások száma	353	120,06
Hirsch-index	15	-
PhD fokozatszerzés után		
Publikációk száma	53	18,35
Q1	50	-
Q2	1	-
Első vagy levelező szerző	47	-
Impakt faktor összeg	174,42	58,98
Független hivatkozások száma	346	87,93
Kiválasztott 20 legjelentősebb publikációk		
Publikációk száma	20	-
Q1	20	-
Q2	0	-
Első vagy levelező szerző	18	-
Impakt faktor összeg	79,386	32,06
Független hivatkozások száma	231	86,08

A tézisekben felhasznált publikációk

- P1.** Varga D., Horváth A. K.: *Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Tetrathionate Ion in Alkaline Medium*. Inorg. Chem., 46, 7654–7661, (2007).

-
- P2.** Pan C., Wang W., Horváth A. K., Xie J., Lu Y., Wang Z., Ji C., Gao Q.: *Kinetics and the Mechanism of Alkaline Decomposition of Pentathionate Ion by Simultaneous Tracking of Different Sulfur Species by High-Performance Liquid Chromatography*. Inorg. Chem., 50, 9670-9677, (2011).
- P3.** Ji C., Yan X., Horváth A. K., Pan C., Zhao Y., Gao Q.: *Comprehensive Simultaneous Kinetic Study of Sulfitolysis and Thiosulfatolysis of Tetrathionate Ion: Unravelling the Unique pH Dependence of Thiosulfatolysis*. J. Phys. Chem. A, 119, 1238-1245, (2015).
- P4.** Kerek A., Horváth A. K.: *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Tetrathionate by Iodine in a Slightly Acidic Medium*. J. Phys. Chem. A, 111, 4235-4241, (2007).
- P5.** Csekő G., Horváth A. K.: *Non-Triiodide Based Autoinhibition by Iodide Ion in the Trithionate-Iodine Reaction*. J. Phys. Chem. A, 114, 6521-6526, (2010).
- P6.** Xu L., Csekő G., Petz A., Horváth A. K.: *General Pathway of Sulfur-Chain Breakage of Polythionates by Iodine Confirmed by the Kinetics and Mechanism of the Pentathionate-Iodine Reaction*. Inorg. Chem., 51, 7837-7843, (2012).
- P7.** Horváth A. K., Nagypál I., Epstein I. R.: *Kinetics and Mechanism of the Chlorine Dioxide-Tetrathionate Reaction*. J. Phys. Chem. A, 107, 10063-10069, (2003).
- P8.** Csekő G., Horváth A. K.: *Kinetics and Mechanism of the Chlorine Dioxide-Trithionate Reaction*. J. Phys. Chem. A, 116, 2911-2919, (2012).
- P9.** Xu L., Csekő G., Petz A., Horváth A. K.: *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Pentathionate Ion by Chlorine Dioxide in a Slightly Acidic Medium*. J. Phys. Chem. A, 118, 1293-1299, (2014).
- P10.** Horváth A. K., Nagypál I., Peintler G., Epstein I. R.: *Autocatalysis and Self-Inhibition: Coupled Kinetic Phenomena in the Chlorite-Tetrathionate Reaction*. J. Am. Chem. Soc., 126, 6246-6247, (2004).
-

-
- P11.** Horváth A. K.: *A Three-Variable Model for the Explanation of the Supercatalytic Effect of Hydrogen Ion in the Chlorite–Tetrathionate Reaction.* J. Phys. Chem. A, 109, 5124–5128, (2005).
- P12.** Horváth A. K., Nagypál I., Epstein I. R.: *Three Catalysts and Self-Inhibition in a Single Reaction: A Detailed Mechanism of the Chlorite–Tetrathionate Reaction.* Inorg. Chem., 45, 9877–9883, (2006).
- P13.** Csekő G., Varga D., Horváth A. K., Nagypál I.: *Simultaneous Investigation of the Landolt and Dushman Reactions.* J. Phys. Chem. A, 112, 5954–5959, (2008).
- P14.** Horváth A. K., Nagypál I., Csekő G.: *Theoretical Investigation on the Concentration Dependence of the Landolt Time.* J. Phys. Chem. A, 112, 7868–7872, (2008).
- P15.** Rauscher E.; Csekő G., Horváth A. K.: *On the Complexity of Kinetics and the Mechanism of the Thiosulfate–Periodate Reaction.* Inorg. Chem., 50, 5793–5802, (2011).
- P16.** Horváth A. K.: *Revised Explanation of the pH Oscillations in the Iodate–Thiosulfate–Sulfite System.* J. Phys. Chem. A, 112, 3935–3942, (2008).
- P17.** Xu L., Horváth A. K.: *A Possible Candidate to Be Classified as an Autocatalysis-Driven Clock Reaction: Kinetics of the Pentathionate–Iodate Reaction.* J. Phys. Chem. A, 118, 6171–6180, (2014).
- P18.** Xu L., Horváth A. K.: *An Autocatalysis-Driven Clock Reaction II.: Kinetics of the Pentathionate–Periodate Reaction.* J. Phys. Chem. A, 118, 9811–9819, (2014).
- P19.** Horváth A. K., Nagypál I.: *Classification of Clock Reactions.* Chem. Phys. Chem., 16, 588–594, (2015).
- P20.** Csekő G., Valkai L., Horváth A. K.: *A Simple Kinetic Model for Description of the Iodate–Arsenous Acid Reaction: Experimental Evidence of the Direct Reaction.* J. Phys. Chem. A, 119, 11053–11058, (2015).
-

-
- P21.** Valkai L., Horváth A. K.: *Compatible Mechanism for a Simultaneous Description of the Roebuck, Dushman, and Iodate–Arsenous Acid Reactions in an Acidic Medium*. *Inorg. Chem.*, *55*, 1595–1603, (2016).
- P22.** Horváth A. K.: *Pitfall of an Initial Rate Study: On the Kinetics and Mechanism of the Reaction of Periodate with Iodide Ions in a Slightly Acidic Medium*. *J. Phys. Chem. A*, *111*, 890–896, (2007).
- P23.** Horváth A. K., Nagypál I., Epstein I. R.: *Oscillatory Photochemical Decomposition of Tetrathionate Ion*. *J. Am. Chem. Soc.*, *124*, 10956–10957, (2002).
- P24.** Filáry Á., Horváth A. K.: *Photochemically Induced Catalysis of Iodide Ion and Iodine in the Tetrathionate–Chlorite Reaction*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *12*, 6742–6749, (2010).

Egyéb publikációk a Ph.D. fokozatszerzés után

- E1.** Horváth A. K., Nagypál I., Peintler G., Epstein I. R., Kustin K.: *Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Chlorous Acid*. *J. Phys. Chem. A*, *107*, 6966–6973, (2003).
- E2.** Varga D., Horváth A. K., Nagypál I.: *Unexpected Formation of Higher Polythionates in Oxidation of Thiosulfate by Hypochlorous Acid in a Slightly Acidic Medium*. *J. Phys. Chem. B*, *110*, 2467–2470, (2006).
- E3.** Horváth A. K., Nagypál I.: *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Sulfite by Chlorine Dioxide in a Slightly Acidic Medium*. *J. Phys. Chem. A*, *110*, 4753–4758, (2006).
- E4.** Kormányos B., Horváth A. K., Peintler G., Nagypál I.: *Inherent Pitfalls in the Simplified Evaluation of the Kinetic Curves*. *J. Phys. Chem. A*, *111*, 8104–8109, (2007).
- E5.** Kormányos B., Nagypál I., Peintler G., Horváth A. K.: *Effect of Chloride Ion on the Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Chlorite Ion and Hypochlorous Acid*. *Inorg. Chem.*, *47*, 7914–7920, (2008).

-
- E6.** Varga D., Horváth A. K.: *Simultaneous Evaluation of Different Types of Kinetic Traces of a Complex System: Kinetics and Mechanism of the Tetrathionate–Bromine Reaction.* J. Phys. Chem. A, 113, 9988–9996, (2009).
- E7.** Varga D., Horváth A. K.: *Revisiting the Kinetics and Mechanism of the Tetrathionate–Hypochlorous Acid Reaction in Nearly Neutral Medium.* J. Phys. Chem. A, 113, 13907–13912, (2009).
- E8.** Peintler G., Csekő G., Petz A., Horváth A. K.: *An Improved Chemical Model for the Quantitative Description of the Front Propagation in the Tetrathionate–Chlorite Reaction.* Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 2356–2364, (2010).
- E9.** Varga D., Nagypál I., Horváth A. K.: *Complex Kinetics of a Landolt-Type Reaction: The Later Phase of the Thiosulfate–Iodate Reaction.* J. Phys. Chem. A, 114, 5752–5758, (2010).
- E10.** Xu L., Horváth A. K., Hu Y., Chen J., Zhao Y., Gao Q.: *High Performance Liquid Chromatography Study on the Kinetics and Mechanism of Chlorite–Thiosulfate Reaction in Slightly Alkaline Medium.* J. Phys. Chem. A, 115, 1853–1860, (2011).
- E11.** Liu H., Pojman J. A., Zhao Y., Pan C., Zheng J., Yuan L., Horváth A. K., Gao Q.: *Pattern Formation in the Iodate–Sulfite–Thiosulfate Reaction–Diffusion System.* Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 131–137, (2012).
- E12.** Liu H., Horváth A. K., Zhao Y., Lv X., Yang L., Gao Q.: *A Rate Law Model for the Explanation of Complex pH Oscillations in the Thiourea–Iodate–Sulfite Flow System.* Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 1502–1506, (2012).
- E13.** Wang Z., Gao Q., Pan C., Zhao Y., Horváth A. K.: *Bisulfite-Driven Auto-catalysis in the Bromate–Thiosulfate Reaction in a Slightly Acidic Medium.* Inorg. Chem., 51, 12062–12064, (2012).
-

-
- E14.** Csekő G., Rauscher E., Horváth A. K.: *Kinetics and Mechanism of the Hypochlorous Acid–Trithionate Reaction*. J. Phys. Chem. A, 117, 8836–8842, (2013).
- E15.** Csekő G., Xu L., Horváth A. K.: *A kénlanc oxidációjának kinetikája a politionát–jód reakciókban*. Magy. Kém. Foly., 119, 88–92, (2013).
- E16.** Pan C., Liu Y., Horváth A. K., Hu Y., Ji C., Zhao Y., Gao Q.: *Kinetics and Mechanism of the Alkaline Decomposition of Hexathionate Ion*. J. Phys. Chem. A, 117, 2924–2931, (2013).
- E17.** Hu Y., Song Y., Horváth A. K., Cui Y., Ji C., Zhao Y., Gao Q.: *Combined Capillary Electrophoresis and High Performance Liquid Chromatography Studies on the Kinetics and Mechanism of the Hydrogen Peroxide–Thiocyanate Reaction in a Weakly Alkaline Medium*. Talanta, 120, 10–16, (2014).
- E18.** Csekő G., Ren L., Liu Y., Gao Q., Horváth A. K.: *A New System for Studying Spatial Front Instabilities: The Supercatalytic Chlorite–Trithionate Reaction*. J. Phys. Chem. A, 118, 815–821, (2014).
- E19.** Csekő G., Hu Y., Song Y., Kégl T. R., Gao Q., Makarov S. V., Horváth A. K.: *Kinetic Evidence of Tautomerism of Thiourea Dioxide in Aqueous Acidic Solutions*. Eur. J. Inorg. Chem., 11, 1875–1879, (2014).
- E20.** Makarov S. V., Horváth A. K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q.: *Recent Developments in the Chemistry of Thiourea Oxides*. Chem. Eur. J., 20, 14164–14176, (2014).
- E21.** Szél V., Csekő G., Horváth A. K.: *Kinetics of the Oxidation of Bromide by Periodate in Aqueous Acidic Medium*. J. Phys. Chem. A, 118, 10713–10718, (2014).
- E22.** Nagypál I., Horváth A. K.: *Compatible Mechanism to Characterize Three Independent but Cross-Coupled Reactions of Chlorite Ion*. Chaos, 25, 064604, (2015).
-

-
- E23.** Hu Y., Horváth A. K., Duan S., Csekő G., Makarov S. V., Gao Q.: *Mechanism Involving Hydrogen Sufite Ions, Chlorite Ions and Hypochlorous Acid as Key Intermediates of the Autocatalytic Chlorine Dioxide–Thiourea Dioxide Reaction*. Eur. J. Inorg. Chem., 12, 5011–5020, (2015).
- E24.** Valkai L., Csekő G., Horváth A. K.: *Initial Inhomogeneity-Induced Crazy-Clock Behavior in the Iodate–Arsenous Acid Reaction in a Buffered Medium Under Stirred Batch Conditions*. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 22187–22194, (2015).
- E25.** Baranyi N., Csekő G., Valkai L., Xu L., Horváth A. K.: *Kinetics and Mechanism of the Chlorite–Periodate System: Formation of a Short-Lived Key Intermediate OCIOIO_3 and Its Subsequent Reactions*. Inorg. Chem., 55, 2436–2440 (2016).
- E26.** Makarov S. V., Horváth A. K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q.: *Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides: Chemistry and Application*, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 244 p. (2016).
- E27.** Liu Y., Zhou W., Zheng T., Zhao Y., Gao Q., Pan C., Horváth A. K.: *Convection-Induced Fingering Fronts in the Chlorite–Trithionate Reaction*. J. Phys. Chem. A, 120, 2514–2520, (2016).
- E28.** Derevenkov I. A., Shpagilev N. I., Valkai L., Salnikov D. S., Horváth A. K., Makarov S. V.: *Reactions of Aquacobalamin and Cob(II)alamin with Chlorite and Chlorine Dioxide* J. Biol. Inorg. Chem., DOI: 10.1007/s00775-016-1417-0, (2017).
- E29.** Wong C. Y. Y., Choi A. W-T., Lui M., Fridrich B., Horváth A. K., Mika L. T., Horváth I. T.: *Stability of Gamma-Valerolactone under Neutral, Acidic, and Basic Conditions*. Struc. Chem., DOI: 10.1007/s11224-016-0887-6, (2017).
-