

A 2007-2011 időszak alatt elért eredmények a 68172 sz. OTKA által támogatott kutatás során:

A kutatási támogatás négy évében számos, eddig ismeretlen, rendszer kinetikáját és mechanizmusát tanulmányoztuk, vagy a korábbi ismereteket kiegészítettük, amellyel lehetővé vált az adott rendszer pontosabb leírása. Az elért eredmények mindegyike a projektjavaslat értelmében különböző, kéntartalmú szervesetlen oxianion (szulfid, tioszulfát, tetratiónt, pentatiónt) oxidációs reakcióinak kinetikai vizsgálatára korlátozódott. Mivel a vizsgált rendszerek java része modellreakcióként használatos nemlineáris dinamikai jelenségek tanulmányozására, az új ismeretek hozzájárulhatnak ezek pontosabb megismeréséhez is.

1. Javaslatot tettünk a szulfid-jodid-tioszulfát reakció batch közegű oligoszincillációs viselkedésének magyarázatára szolgáló Rábai-Beck modell egyszerűsítésére. Kiderült, hogy az oszcillációs jelleghez nem szükséges a részreakciók keresztkatalitikus és keresztinhibíciós hatásának figyelembevétele, pusztán a szulfid-jodid reakció eddig ismeretlen hidrogénionra nézve szuperkatalitikus (az autokatalizátor hidrogénion részrendje 2) jellege elegendő.
2. Kísérletileg igazoltuk, hogy a Landolt reakció (szulfid-jodid) sebességi egyenlete valóban tartalmaz olyan tagot, amelyben az autokatalizátor hidrogénion koncentrációjának második hatványa szerepel. Egyúttal elsőként mutattuk ki, hogy az ún. Landolt idő a szulfid koncentráció függvényében minimum görbe szerint változik, a többi anyagfajta koncentrációjának állandósága esetén. A jelenséget a javasolt mechanizmus alapján értelmeztük.
3. Kimutattuk, hogy puffertelt közegben explicit függvénnyel megadható a Landolt idő koncentráció függése a szulfid-jodid reakcióban. Ez alapján értelmeztük az irodalomban eddig megjelent, látszólag egymásnak ellentmondó, a koncentrációfüggésekre más kutatók által adott különböző összefüggéseket.
4. A tioszulfát-klorid reakció kulcsfontosságú hipoklórossav-klorid részrendszerének pontosítottuk a mechanizmusát a kloridfüggés figyelembevételével. Kísérletileg igazoltuk és a javasolt kémiai modell alapján értelmeztük, hogy a kloridion nemcsak egyszerűen növeli a reakció kezdeti sebességét, hanem megváltoztatja a klór-dioxid termelést mind klorid, mind pedig hipoklórossav feleslegben.
5. Elsőként adtunk magyarázatot arra a jelenségre a tetratiónt-bróm reakcióban, hogy redukálószer feleslegben a bróm mint erőteljes oxidálószer hatására hogyan keletkezhet a reakcióban a tetratióntban lévő kénnél is alacsonyabb oxidációs állapotú ként tartalmazó vegyület (elemi kén, kén-hidrogén). Kimutattuk, hogy a reakciónak két kinetikailag jól elkülöníthető szakasza van, az első gyorsabb szakaszban köztiterméként magasabb politionátok képződését valószínűsítettük, amelynek lassabb diszproporciója vezet az előbb említett alacsony oxidációs állapotú ként tartalmazó vegyületek keletkezéséhez. A javasolt kinetikai modell a két eltérő időskálán mért különböző típusú görbék (koncentráció-idő illetve abszorbancia-idő) együttes illesztése alapján javasoltuk. Ezt az értékelésmódot elsőként használtuk és publikáltuk az irodalomban.
6. A tetratiónt-bróm reakcióban elért eredményeink alapján újraértelmeztük a tetratiónt-hipoklórossav reakció mechanizmusát. Hasonlóan mint a tetratiónt-bróm reakcióban itt is megjelennek magasabb politionátok, mint rövid élettartamú köztitermékek, amelyek további reakciói ugyanúgy ként kiváláshoz és kén-hidrogén keletkezéshez vezetnek már gyengén savas közegben is.
7. Eddigi ismereteink alapján javaslatot tettünk a tetratiónt-klorid reakció kémia modelljére, amely kvantitatíven képes értelmezni a front terjedési sebességnek a korábban mért és közölt váratlan koncentráció függését. Kimutattuk, hogy modellalkotásakor minden olyan direkt illetve indirekt reakciót figyelembe kell venni, ami direkt vagy indirekt módon hatás gyakorol a hidrogénion koncentrációra.
8. Értelmeztük a tioszulfát-jodid (Landolt típusú) reakcióban a Landolt idő után megjelenő jó képződésének kinetikai sajátosságait. A bonyolult koncentráció-idő görbék kvantitatív leírásához egy 19 lépéses kinetikai modellt javasoltunk.
9. Kimutattuk, hogy a tritiónt jódos oxidációja (hasonlóan a tetratióntéhoz) a jodidion által autoinhibíciót, s az autoinhibícióért döntően a reakciót indító gyors előgyensúly felelős, s a trijodidion kinetikai inaktivitása csak kismértékben járul hozzá ehhez a jelenséghez.
10. Igazoltuk, hogy a tetratiónt-perjodid reakció fényérzékeny, a direkt oxidáció elhanyagolható a fotokatalizált úthoz képest. Kimutattuk, hogy a jód mellett a jodidion is katalizálja a reakciót egy érdekes keresztteffektuson keresztül, miszerint a tetratióntot a jód oxidálja jodidion keletkezése közben, míg a képződött jodidiont a perjodidat joddá oxidálja jodid keletkezése közben.
11. Gyengén lúgos közegben, HPLC-vel egyidejűleg követve a tioszulfát- és a tetratiónt-koncentráció-idő görbékét, javaslatot tettünk a tioszulfát-klorid reakció mechanizmusára.
12. Egy 28 lépéses bonyolult kinetikai modell segítségével értelmeztük a tioszulfát-perjodid (Landolt-típusú) reakció szokatlan abszorbancia-idő görbéit. Kimutattuk, hogy a reakció kulcsköztiterméke a

hipójódossav, amely a reakció kezdeti (Landolt-idő) szakaszában halmozódik fel. Ennek, valamint a reakció későbbi fázisában zajló folyamatok segítségével értelmezhető, hogy a Landolt-idő után megjelenő jód mennyisége egy bizonyos határon túl nem növelhető. Ez a viselkedés eltér a szokásos Landolt típusú reakciók viselkedésétől. Kimutattuk azt is, hogy a reakció kezdeti szakasza pH független, ami szükségessé teszi a rendszerben megjelenő pH oszcillációs viselkedés magyarázatának újragondolását.

13. HPLC-vel egyidejűleg követve a pentationát-, tioszulfát- és tetrathonát-koncentráció-idő görbékét javaslatot tettünk a pentationát-ion lúgos hidrolízisének kinetikai modelljére. Magyarázatot adtunk arra, hogyan képződhet a diszproporcio során hexationát-ion, amelynek stabilitása lúgos közegben kisebb mint a pentationát-ioné.

14. Kísérletileg először mutattuk ki és a tiokarbamid-tioszulfát analógiára építve értelmeztük a komplex pH oszcillációk megjelenését a tiokarbamid-jodát-szulfid reakcióban.

15. Megkezdtük a tetrathonát-klorit reakció analógiáján keresztül a tritionát-klorit reakció egyik alrendszerének, a tritionát-klór dioxid reakciónak, a kinetikájának és mechanizmusának felderítését. A végcél további vizsgálatok után egy új, jól kontrollálható rendszer teljes kinetikai megismerése térbeli struktúrák tanulmányozásához.

Publikációk:

1. Gy. Csekő, D. Varga, **A. K. Horváth**, I. Nagypál: *Simultaneous Investigation of the Landolt and Dushman Reactions*; J. Phys. Chem. A, 112, 5954-5959, (2008).

2. **A. K. Horváth**: *Revised Explanation of the pH Oscillations in the Iodate-Thiosulfate-Sulfite System*; J. Phys. Chem. A, 112, 3935-3942, (2008).

3. **Horváth A. K.**; Nagypál I.; Csekő Gy.: *Theoretical investigation on the concentration dependence of the Landolt time*; J. Phys. Chem. A, 112, 7868-7872, (2008).

4. B. Kormányos; I. Nagypál; G. Peintler; **A. K. Horváth**: *Effect of chloride ion on the kinetics and mechanism of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid*. Inorg. Chem., 47, 7914-7920, (2008).

5. D. Varga, **A. K. Horváth**: *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).

6. D. Varga, **A. K. Horváth**: *Revisiting the Kinetics and Mechanism of the Tetrathionate-Hypochlorous Acid Reaction in Nearly Neutral Medium*. J. Phys. Chem. A, 113, 13907-13912, (2009).

7. G. Peintler, Gy. Csekő, A. Petz, **A. K. Horváth**: *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).

8. D. Varga, I. Nagypál, **A. K. Horváth**: *Complex Kinetics of a Landolt-type Reaction: the Later Phase of the Thiosulfate-Iodate Reaction*. J. Phys. Chem. A, 114, 5752-5758, (2010).

9. Gy. Csekő, **A. K. Horváth**: *Non-triiodide Based Autoinhibition by Iodide Ion in the Trithionate-Iodine Reaction*. J. Phys. Chem. A, 114, 6521-6526, (2010).

10. Á. Filáry, **A. K. Horváth**: *Photochemically Induced Catalysis of Iodide Ion and Iodine in the Tetrathionate--Periodate Reaction*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 6742-6749, (2010).

11. L. Xu, **A. K. Horváth**, Y. Hu, C. Ji, Y. Zhao, Q. Gao: *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).

12. E. Rauscher, Gy. Csekő, **A. K. Horváth**: *On the Complexity of Kinetics and Mechanism of the Thiosulfate-Periodate Reaction*. Inorg. Chem., 50, 5793-5802, (2011).

13. C. W. Pan, W. Wang, **A. K. Horváth**, J. X. Xie, Y. Lu, C. Ji, Q. Gao: *Kinetics and Mechanism of Alkaline Decomposition of the Pentathionate Ion by Simultaneous Tracking of Different Sulfur Species by High Performance Liquid Chromatography*, *Inorg. Chem.*, *50*, 9670-9677, (2011).

14. H. Liu, **A. K. Horváth**, Y. Zhao, X. Lv, Q. Gao: *A Rate Law Model for the Explanation of Complex pH Oscillation in the Thiourea-Iodate-Sulfite Flow System*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *14*, 1502-1506, (2012).

15. Gy. Csekő, **A. K. Horváth**: *On the Kinetics and Mechanism of the Chlorine Dioxide–Trithionate Reaction*. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, submitted for publication.

Kumulatív impakt faktor: 42.712(+2.732)