

# Néhány amfoter kation ( $\text{Sn}^{2+}$ ; $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Cr}^{3+}$ ) kémiája hiperalkalikus vizes oldatokban

PhD értekezés tézisei  
Bajnóczi Éva Gabriella



Témavezetők:  
Dr. Sipos Pál  
Dr. Peintler Gábor

Kémia Doktori Iskola

Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport  
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2015

## 1. Bevezetés

A szervetlen oldatkémia egyik széles körben tanulmányozott területe a különböző fémionok hidrolízisének vizsgálata, különös tekintettel a képződő hidroxido komplexek összetételére és termodinamikai tulajdonságaira. Ezeket a vizsgálatokat általában a 2–13 pH-tartományban végzik, a fémionok viselkedése erősen lúgos közegű ( $\text{pH} > 13$ ) oldatokban többnyire a mai napig ismeretlen. Ez elsősorban néhány olyan közismert elméleti és gyakorlati akadállynak köszönhető, mint például az, hogy az ionpár-képződés és az aktivitási együttható változás hatása elkülöníthetetlen tömény oldatokban. A technikai jellegű problémák közé tartozik az is, hogy a nagy koncentrációk miatt az egyébként kis mennyiségben jelenlévő szennyezők jelentős mértékben felhalmozódhatnak, így elkerülhetetlen a lehető legnagyobb tisztaságú vegyszerek használata. Egy másik igen jelentős nehézség az, hogy ezek az erősen lúgos oldatok meglehetősen higroszkóposak és agresszívek, a tárolás és a mérés során könnyen korrodálhatják, károsíthatják a tároló edényeket, illetve a vizsgálatok során használt műszereket.

Mindezen nehézségek ellenére az erősen lúgos oldatok vizsgálatának területén megjelenő publikációk száma folyamatosan növekszik. Elsősorban a megfelelően nagy oldhatóságot mutató fémionokat tanulmányozzák, mint amilyen az alumínium(III), a gallium(III) vagy a tallium(I). Ezzel ellentétben például az ón(II), az ólom(II) és a króm(III) esetében az elérhető szakirodalom meglehetősen hiányos, mindössze néhány közleményben foglalkoznak a témával, és az eredmények is meglehetősen ellentmondásosak.

Jó példa erre az ón(II) esete, amely még néhány elfogadott egyetemi tankönyv szerint is  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$  formában van jelen nagy hidroxidfelesleg esetén, ugyanakkor ennek cáfolatát is megtalálhatjuk az irodalomban, mely szerint az utolsó képződő komplex az  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ . Az ólom(II) esetében is hasonló a helyzet, míg néhány szerző a  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$  teljes mértékű képződését javasolja a pH skála felső határán, addig mások szerint ebben az esetben is a trihidroxido komplex az utolsó képződő hidrolízis termék. A króm(III) még ennél is ellentmondásosabb, hiszen túl azon, hogy a komplexek oldatbeli összetétele sem pontosan ismert, még a hosszú távú stabilitása is megkérdőjeleződött egy, a közelmúltban megjelent publikációnak köszönhetően, amely szerint a króm(III) spontán módon képes króm(VI)-tá oxidálódni erősen lúgos közegben.

A szakirodalomban fellelhető ellentmondások figyelembevételével doktori munkám során a következő célokat tűztem ki:

- annak tisztázását, hogy mi az összetétele a tömény lúgos oldatokban képződő ón(II), ólom(II) és króm(III) komplex(ek)nek, valamint azt, hogy képződnek-e új, eddig ismeretlen hidroxido- vagy többmagvú komplexek 13-asnál magasabb pH-n, egészen 16 M-os hidroxid koncentrációig;
- a képződő komplexek szerkezetének lehető legszélesebb körű tanulmányozását különböző szerkezetvizsgáló módszerekkel, mint például UV-látható, Raman, röntgensugár abszorpció, Mössbauer és NMR spektroszkópiákkal, valamint ezek kiegészítését kvantumkémiai számításokkal;
- további kísérleti bizonyítékok szolgáltatását a króm(III) spontán oxidációját illetően, valamint részletesen megvizsgálni az ellenion, a hozzáadott oxigén, a króm(III) és a hidroxidkoncentráció hatását a reakcióra;

- a króm(III) viselkedésének vizsgálatát savas közegben, mivel az irodalomban fellelt eddigi munkákban az erősen lúgos króm(III) oldatok leírását a szintén nem egyértelmű savas közegben mutatott viselkedéssel való analógiák alapján határozták meg.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1 Felhasznált anyagok és oldatkészítés

A karbonátmentes, ~19 M koncentrációjú NaOH-törzsoldat analitikai tisztaságú, szilárd NaOH desztillált vízben történő oldásával készült. A pontos koncentrációt az oldat sűrűsége alapján határoztam meg.

Az ón(II)tartalmú törzsoldatok háromféle eljárással készültek, attól függően, hogy milyen mérési módszerhez kívántam őket felhasználni. A Raman, a röntgensugár abszorpciós és a  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spektroszkópiás mérések esetében inert atmoszférában SnO-t oldottam 1 : 1 térfogatarányban hígított tömény, analitikai tisztaságú sósavban vagy perklórsavban. A potenciometriás titrálások során alkalmazott törzsoldat fém ón, szintén 1 : 1 térfogatarányban hígított tömény, analitikai tisztaságú sósavban történő oldásával készült, ebben az esetben az oldódás során fejlődő hidrogéngáz biztosította a redukív atmoszférát, megakadályozva ezáltal az ón(II) ón(IV)-é történő oxidációját. Néhány Mössbauer spektroszkópiás méréshez szükségünk volt  $^{119}\text{Sn}$ -cel dúsított mintára, ezekben az esetekben az ón(II)-törzsoldatot fém ón és réz(II)-perklorát cementálási reakciójával állítottam elő.

Az ólom(II)-törzsoldatot minden esetben analitikai tisztaságú  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  salétromsavban történő oldásával állítottam, elkerülendő az ólom(II) hidrolízisét a desztillált vízzel való hígítás során.

Az ón(II)- illetve ólom(II)tartalmú lúgos minták előállításánál során a számított mennyiségű fémion törzsoldatot adagoltam cseppenként a megfelelően hígított NaOH-oldathoz, miközben folyamatosan argongázt buborékolattam át az oldaton. A buborékolatást 15 perccel a fémion törzsoldat hozzáadása előtt kezdtem.

A króm(III)-perklorát-törzsoldat előállítása analitikai tisztaságú nátrium-bikromát hidrogén-peroxidos redukciójával történt, tömény perklórsavban.

A nátrium-perklorát törzsoldat készítése során nátrium-hidroxid tömény oldatát csepegtettem koncentrált perklórsavhoz folyamatos kevertetés és hűtés mellett, a sav teljes semlegesítéséig.

A kinetikai mérésekhez használt króm(III)tartalmú lúgos oldatokat tömegmérés alapján állítottam össze oly módon, hogy a króm(III)-törzsoldatot adtam az előzetesen megfelelő mértékben hígított, lehűtött és gáztalanított NaOH-oldathoz, valamint a hozzáadás pontos idejét is rögzítettem. A mintákat jól záródó polipropilén csövekben tároltam szobahőmérsékleten és sötét szekrényben.

Az enyhén savas króm(III)tartalmú oldatok készítése során a NaOH- és NaClO<sub>4</sub>-törzsoldatokat tömeg, míg a króm(III)-törzsoldatot térfogat alapján mértem be egy mérőlombikba. Az ionerősség minden esetben 1 M volt, amelyet NaClO<sub>4</sub>-tal állítottam be.

## 2.2 Vizsgálati módszerek

Az ón(II) komplex összetételének meghatározása során a pH potenciometriás titrálásokat egy Metrohm 888 Titrandó műszerrel végeztük el, amely egy H<sub>2</sub>/Pt elektróddal volt felszerelve. A teljes elektrokémiai cella a platinázott hidrogénelektrod mellett egy Ag|AgCl referencia elektródot is tartalmazott. A titrálásokat egy saját tervezésű, termosztálható cellában végeztük, 25,00 ± 0,04°C hőmérsékleten, melyet egy Julabo 12 termosztát által keringtetett víz biztosított. Az ionerősséget NaCl segítségével állandó (1 M) értéken tartottuk.

Az ón(II)- és ólom(II)tartalmú lúgos minták Raman spektrumainak felvétele egy folyékony nitrogénnel hűtött germánium detektorral és CaF<sub>2</sub> fényosztóval felszerelt BIO-RAD Digilab Division FT-Raman spektrométerrel történt. A spektrumokat a 3600–100 cm<sup>-1</sup> hullámhossztartományban vettük fel 4 cm<sup>-1</sup>-es optikai felbontással. Minden minta esetén 4096 spektrum felvételére került sor, majd ezeket átlagoltuk. A spektrumok felvételéhez egy termosztált, 1 cm úthosszúságú kvarcküvetát használtunk, feldolgozásuk a SpekWin, míg a Lorentz-görbék illesztése a QtiPlot program segítségével történt.

A hidroxido komplexek lokális szerkezetének (koordinációs szám, geometria és interatomos távolságok) meghatározása céljából röntgensugár abszorpciós (X-ray absorption spectroscopy; XAS) méréseket végeztünk. Az ón K-élén mért röntgensugár abszorpciós spektrumok felvételére Franciaországba, a párizsi Soleil szinkrotronban található Samba mérőállomáson került sor. A méréseket transzmittancia üzemmódban végeztük, az él energiájának kalibrálása a fém ón K-élének 29200,0 eV-nál lévő első inflexiós pontjára történt.

Az ólom L<sub>3</sub>- és a króm K-élén mért spektrumok felvételére Svédországban, a lundi MAX-lab szinkrotronban került sor, az I811-es mérőállomáson. Mindkét fémion esetében fluoreszcenciás elrendezés mellett hajtottuk végre a méréseket. Az él energiájának kalibrálása ebben az esetben is a megfelelő fém, a mérés során használt élének első inflexiós pontja alapján történt, amely a króm K-éle esetében 5989 eV, ólom L<sub>3</sub>-éle esetében pedig 13038,0 eV.

Az ón(II)ionok lokális szerkezetét <sup>119</sup>Sn Mössbauer spektroszkópiával is vizsgáltuk. Ezeket a méréseket mind gyorsfagyasztott oldatokon (78 K), mind szobahőmérsékletű oldatokon elvégeztük. Ez utóbbit a kapilláris Mössbauer spektroszkópia teszi lehetővé, amelyet a speciális mezopórusos szerkezetű, úgynevezett Corning Vycor „szomjas” üveg segítségével lehet megvalósítani. A spektrumokat egy hagyományos elrendezésű, transzmissziós geometriában működtetett Wissel típusú spektrométerrel rögzítettük. A mért spektrumokra Lorentz-típusú görbéket illesztettünk a MOSSWIN program segítségével, az adatok értelmezéséhez pedig a Mössbauer Effect Data Index adatait használtuk fel.

A  $^{117}\text{Sn}$  NMR méréseket 178.03 MHz-en, egy 1,75 T Bruker Avance spektrométeren végeztük, amelynek  $^1\text{H}$  frekvenciája 500,13 MHz. A mintákat 5 mm-es Wilmad NMR csövekben tartottuk.

A lehetséges ón(II) és ólom(II) komplexek optimalizált szerkezete és ezek elméleti Raman spektruma a GAUSSIAN 09 program segítségével, a sűrűség funkcionál elmélet alkalmazásával B3LYP szinten került kiszámításra. Ón és ólom atomok esetén SDD, míg oxigén és hidrogén atomok esetén a 6-31+G\*\* báziskészletet használtuk. Az oldószerhatás figyelembevételének érdekében a vizet, mint polarizálható közeget vettük figyelembe a PCM-SCRF módszer segítségével, amely a programcsomag részét képezi.

A króm(III)tartalmú oldatok UV-látható spektrumát egy Specord 200 (Analytik Jena) vagy egy Shimadzu UV-1650 kétutas spektrofotométer segítségével rögzítettük 1 cm-es kvarcküvetében, a 200–800 nm tartományban a lúgos, míg a 200–900 nm tartományban a savas minták esetén. A spektrumok feldolgozására és kinetikai információtartalmuk kinyerésére a PSEQUAD, MRA és ZITA programcsomagokat alkalmaztuk.

Az enyhén savas oldatok hidrolízis vizsgálata során a pH mérése egy JENWAY 3540 típusú pH- és vezetésmérővel történt, amely egy JENWAY 924 001 kombinált üvegelektóddal volt felszerelve. Az elektród töltőfolyadék egy AgCl-dal telített,  $\text{NaClO}_4$ -re nézve 2 M, míg NaCl-re nézve 1 M koncentrációjú oldat volt.

### 3. Új tudományos eredmények

**T1. A 0,05–0,2 M ón(II)-t és 0,1–12 M nátrium-hidroxidot tartalmazó oldatokban a torzult trigonális piramisos geometriájú  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$  a domináns részecske, amelyben az Sn–O távolság 2,078 Å, a hozzá tartozó Debye-Waller faktor értéke pedig 0,0038 Å<sup>2</sup>. Más részecske létezésének feltételezése nem szükséges a rendszer jellemzéséhez.**

1.1 Az erősen lúgos vizes oldatokban domináns ón(II) komplex összetételét H<sub>2</sub>/Pt elektróddal végzett pH-potenciometriás mérésekkel határoztuk meg. Ezek alapján a képződő komplexben az Sn : OH<sup>-</sup> arány 1 : 3.

1.2 A hidroxido komplex szerkezetének meghatározása Raman spektroszkópiával történt, amelyet kvantumkémiai számításokkal egészítettünk ki. A mért és számított Raman csúcsok az  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$  komplex esetében tökéletesen megegyeztek. A mért Raman spektrumok a növekvő ón(II) koncentrációval követték a Lambert-Beer törvényt, amely szintén azt erősítette meg, hogy egyetlen komplex van jelen kimutatható mennyiségben ilyen erősen lúgos körülmények között.

1.3 A trigonális piramisos szerkezetet a gyorsfagyasztott, erősen lúgos, ón(II)tartalmú oldatokon végzett <sup>119</sup>Sn Mössbauer spektroszkópiás mérések is alátámasztották. Az ón K-élén végzett röntgensugár abszorpciós mérések szintén megerősítették az ón(II) körüli hármas koordinációs számot, továbbá 2,078 Å-ös átlagos Sn–O távolság volt meghatározható egy 0,0038 Å<sup>2</sup>-es Debye-Waller faktorról.

**T2. Ón(II)tartalmú oldatokban – ellentétben az ón(IV)tartalmúakkal – nem lehetséges kapilláris Mössbauer spektroszkópiás méréseket végezni sem savas, sem lúgos közegben, mivel a spektrum 190 K környékén, jóval az oldatok fagyáspontja alatt eltűnik. Mindez az ón(II)tartalmú részecskék Lamb-Mössbauer faktorának jelentős hőmérséklet-függésére vezethető vissza.**

2.1 A kapilláris Mössbauer spektroszkópiás méréseket 0,06 M koncentrációjú ón(II)oldatokon kíséreltük meg, mind savas, mind lúgos közegben (0,2 M HClO<sub>4</sub>, ill. 4 M NaOH), de csak a kis mennyiségben szennyezőként jelenlévő ón(IV) jele volt detektálható. Ezen túlmenően lúgos közegben a „szomjas” üveg is jól láthatóan elroncsolódott a spektrumfelvétel ideje (néhány nap – 1 hét) alatt, előbb darabokra tört, majd pedig teljesen feloldódott.

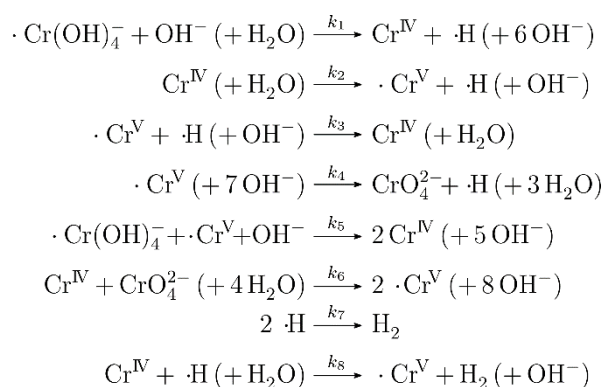
2.2 Egy hőmérsékletfüggő <sup>119</sup>Sn Mössbauer spektrumsorozatot vettünk fel egy 0,2 M SnCl<sub>2</sub>-t és 4 M NaOH-t tartalmazó mintáról. A normalizált spektrum alatti területeket a hőmérséklet függvényében ábrázolva egy olyan tendenciát kaptunk, amelyből arra következtethetünk, hogy a spektrum jóval az oldat olvadáspontja alatt eltűnik.

**T3. A 0,2 M ólom(II)-t és 4 – 16 M nátrium-hidroxidot tartalmazó oldatokban a torzult trigonális piramisos geometriájú  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  a domináns részecske, amelyben az Pb–O távolság 2,216 Å, a hozzá tartozó Debye-Waller faktor értéke pedig 0,0330 Å<sup>2</sup>.**

3.1 A hidroxido komplex szerkezetének meghatározása Raman spektroszkópiával történt, amelyet kvantumkémiailag számításokkal egészítettünk ki. A mért és számított Raman csúcsok az ón(II)-höz hasonlóan, egyedül a  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  komplex esetében mutattak jó egyezést. A mért Raman spektrumok a növekvő ólom(II)koncentrációval követték a Lambert-Beer törvényt, amely szintén azt erősítette meg, hogy egyetlen komplex van jelen kimutatható mennyiségben ilyen erősen lúgos körülmények között.

3.2 A trigonális piramisos szerkezetet a röntgensugár abszorpciós spektroszkópiás mérések is alátámasztották. Az ólom  $L_3$ -élén végzett mérések megerősítették az ólom(II) körüli hármas koordinációs számot, továbbá  $2,216 \text{ \AA}$ -ös átlagos Pb–O távolság volt meghatározható egy  $0,0330 \text{ \AA}^2$ -es Debye-Waller faktoral.

**T4. Erősen lúgos közegben a króm(III) spontán oxidációs reakcióba lép a vízzel/hidroxiddal, még oxigénmentes körülmények között is. A reakció nagyon lassan, de sztöchiometrikusan megy végbe. Az általunk javasolt mechanizmus – melynek kezdőlépése a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  és a hidroxidion közötti reakció  $(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sebességi együtthatóval – a következő:**



4.1 Oxigénmentesített oldatokat készítettünk változó kiindulási króm(III)- ( $0,3 - 43 \text{ mM}$ ) és hidroxidkoncentrációval ( $3 - 12 \text{ M}$ ), és ezek UV-látható spektrumát rögzítettük több mint egy éven át. Az ionerősség és az oxigén hatását is vizsgáltuk.

4.2 A spektrumokon mátrix rang analízist hajtottunk végre, amely arra az eredményre vezetett, hogy négy, lineárisan független színes részecske szükséges az összes kísérletileg mért abszorbancia megmagyarázásához. A nemlineáris paraméterbecslési eljárással végrehajtott modell illesztése során így a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ -t, a  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ot, valamint egy króm(IV)- és egy króm(V) tartalmú köztiterméket vettünk figyelembe.

4.3 A kinetikai görbék három szakaszra oszthatók. Az első két szakasz eltérő meredekségű formális nulladrendű kinetikával jellemezhető, míg a harmadik egy egyszerű exponenciális görbével leírható.

4.4 A NaOH-koncentráció függvényében a reakciósebesség egy maximumon halad keresztül ( $6-8 \text{ M}$ ), amelyet kvalitatívan megmagyarázhatunk, amennyiben a sebességmeghatározó lépés egy másodrendű reakció a hidroxidion és a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  között. Az aktuális reakciósebességi együtthatót kiszámíthatjuk, ha az ionerősség-változás hatását a

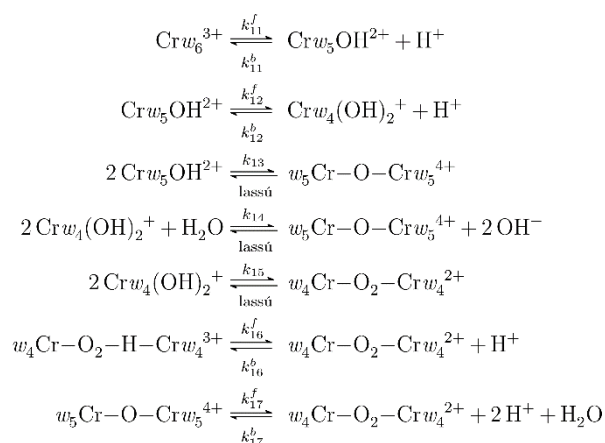
Davies korrekciót is tartalmazó kiterjesztett Debye-Hückel elmélettel, míg a viszkozitás változásának hatását a Stokes-Einstein egyenlettel vesszük figyelembe.

**T5. A frissen készített, 8 M NaOH-t is tartalmazó króm(III)-oldatokban csak  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  képződik, ellentétben az irodalmi adatokkal, amelyek oligomerek és polimerek létezését javasolják. Az oldatok öregítése során (~ 1,5 év) sem tapasztaltunk oligomerizációt.**

5.1 8 M NaOH-t is tartalmazó  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ -oldatok UV-látható spektrumát rögzítettük közvetlenül az oldatok összeöntése után. A független színes részecskék számának meghatározása mátrix rang analízissel történt, amely egyet adott eredményül. Nemlineáris paraméterbecslési eljárások segítségével is megkíséreltünk  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ -től eltérő összetételű részecskéket figyelembe venni, de az illesztés mértéke egyik esetben sem volt tovább javítható. Mindezek egyértelműen azt mutatják, hogy kezdetben csak a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  van jelen kimutatható mennyiségben az oldatokban.

5.2 Eltérő ideig öregített (max. 1 hónap), de azonos összetételű (0,5 M Cr(III) és 8 M NaOH) oldatmintákon végeztünk röntgensugár abszorpciós méréseket. Az összes felvett spektrum megegyezett a kísérleti hibahatáron belül, függetlenül az öregítés idejétől, vagy attól, hogy a minta tartalmazott-e csapadékot. A spektrumok illeszthetőek voltak oligomer részecskék figyelembevétel nélkül is, ami szintén azt jelzi, hogy a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  az egyetlen domináns részecske az oldatfázisban a reakció kezdetekor.

**T6. A króm(III) – egyébként széles körben elfogadott – oligomerizációs reakcióját nem sikerült megerősítenünk olyan enyhén savas oldatokban, amelyekben igaz, hogy  $0 < T(\text{OH}^-) / T([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) < 1$ . Ezekben a reaktív rendszerekben a mért kiindulási pH a  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$  és a  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  képződésével magyarázható. Az ilyen oldatok pH-ja monoton csökken az idő előrehaladtával, egészen az egyensúly eléréséig (több, mint egy év). A reakció mechanizmusára is javaslatot tettünk.**



6.1 A  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$  és  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  stabilitási szorzata  $\lg\beta_1 = -4.28 \pm 0.03$  és  $\lg\beta_2 = -8.86 \pm 0.03$  ( $\text{pK}_w = 13.76$ ). Bármilyen más oldatösszetétel figyelembe vétele rosszabb illeszkedést biztosított, legalább ötször nagyobb átlagos eltéréssel a mért és számolt adatok között. Az általunk kapott  $\lg\beta_1$  érték közel azonos az irodalmi értékek átlagával, míg a  $\lg\beta_2$  érték a  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  kevésbé jelentős jelenlétét eredményezi, mint az irodalomban javasolt.



6.2 A kinetikai változásokért a  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$  és  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  közötti reakció a felelős. Kísérletileg igazoltuk, hogy minden reakciólépés egyensúlyi, és a hidrolízis reakció végén az oldat csak dimer részecskét tartalmazott – ennél bonyolultabb oligomerek feltételezésére nem volt szükség.

6.3 A röntgensugár abszorpciós spektrumok leírhatóak voltak egyetlen Cr–Cr távolság feltételezésével, amely szintén arra utal, hogy dimernél magasabb tagszámú részecskék nincsenek jelen az oldatban.

#### 4. Közlemények, konferencia megjelenések

##### Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

**É. G. Bajnóczi**, B. Bohner, E. Czeglédi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Lengyel, I. Pálinkó, P. Sipos:

On the lack of capillary Mössbauer spectroscopic effect for Sn(II)-containing aqueous solutions trapped in corning Vycor ‘thirsty’ glass,

*J. Radioanal. Nucl. Chem.* **302**, 695–700 (2014)

IF: 1.415<sub>2013</sub>

IH: 1

**É. G. Bajnóczi**, I. Pálinkó, T. Körtvélyesi, Sz. Bálint, I. Bakó, P. Sipos, I. Persson:

The structure of Pb(II) ion in hyper-alkaline aqueous solution,

*Dalton Trans.* **43**, 17539–17543 (2014)

IF: 4.097<sub>2013</sub>

IH: -

**É. G. Bajnóczi**, E. Czeglédi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, Sz. Bálint, Gy. Dombi, P. Forgó, O. Berkesi, I. Pálinkó, G. Peintler, P. Sipos, I. Persson:

Speciation and structure of tin(II) in hyper-alkaline aqueous solution,

*Dalton Trans.* **43**, 17971–17979 (2014)

IF: 4.097<sub>2013</sub>

IH: -

##### Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

**É. G. Bajnóczi**, G. Peintler, S. Carlson, I. Pálinkó, P. Sipos:

Local structure of Cr(III) in strongly alkaline aqueous solutions studied with XAS and UV-Visible spectroscopy,

*MAX-LAB Activity Report 2013* (U. Johansson, A. Nyberg, R. Nyholm, eds.), 2014, I811\_1 – 2.

O. Gyulai, **É. G. Bajnóczi**, P. Sipos, I. Pálinkó:

Az Sn(II)- és Pb(II) ionok viselkedése erősen lúgos közegben (The behaviour of Sn(II) and Pb(II) ion in strongly alkaline solutions),

*XXXVII Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók*, ISBN 978-963-9970-53-3, 2014, pp. 53–57.

**É. G. Bajnóczi**, G. Peintler, P. Sipos, I. Pálinkó:

Mennyire stabil a Cr(III) lúgos közegben? (On the stability of Cr(III) under basic conditions)

*XXXVI Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók*, ISBN 978-963-315-145-7, 2013, pp. 371–373.

E. Czeglédi, **É. G. Bajnóczi**, O. Gyulai, I. Pálinkó, G. Peintler, O. Berkesi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, P. Sipos:

The structure of tin(II) in strongly alkaline aqueous solutions,

*Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, (M. Melník, P. Segla, M. Tatarko), ISBN 978-80-227-3918-4, 2013, pp. 14–19.

E. Czeglédi, É. G. Bajnóczi, G. Peintler, O. Berkesi, E. Kuzmann, I. Pálinkó, P. Sipos: Ón(II)-hidroxó komplexek tömény lúgos vizes oldatokban (Tin-hydroxo complexes in concentrated aqueous solutions), *XXXVI Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók*, ISBN 978-963-315-145-7, 2013, pp. 227–230.

### **Az értekezés témaköréhez kapcsolódó konferencia megjelenések**

**É. G. Bajnóczi**, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos:  
The kinetics of spontaneous and stoichiometric oxidation of chromium(III) to chromium(VI) by its solvent in strong alkaline aqueous media,  
*Gordon Research Conferences, Inorganic Reactions Mechanisms*, Galveston, TX (USA), 2015 (poszter)

G. Peintler, **É. G. Bajnóczi**, I. Pálinkó, P. Sipos:  
The kinetics of forming chromium(III) dimers in slightly acidic aqueous solutions, showing auto-inhibition and so-called super buffering effect,  
*Gordon Research Conferences, Inorganic Reactions Mechanisms*, Galveston, TX (USA), 2015 (poszter)

**É. G. Bajnóczi**, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos:  
The behaviour of chromium (III) in moderately acidic solutions,  
*12th International Congress of Young Chemists*, Szczecin (Poland), 2014, Book of Abstracts p. 79. (poszter)

G. Peintler, **É. G. Bajnóczi**, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Speciation of chromium (III) in moderately acidic solutions,  
*XXXII European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXII)*, Düsseldorf (Germany), 2014, Po1.73, Book of Abstracts p. 239. (poszter)

**É. G. Bajnóczi**, Sz. Bálint, O. Berkesi, T. Körtvélyesi, Gy. Dombi, P. Forgó, Z. Kele, I. Persson, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Comparison of the structure of Sn(II) and Pb(II)-hydroxido complexes forming in hyperalkaline aqueous solutions,  
*XXXII European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXII)*, Düsseldorf (Germany), 2014, NM10.1, Book of Abstracts p. 109. (szóbeli előadás)

**É. G. Bajnóczi**, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos:  
A króm(III)-tetrahidroxó komplex instabilitása erősen lúgos közegben (The instability of the Cr(III)-tetrahydroxo complex in strongly alkaline solutions),  
*48. Komplexkémiai Kollokvium (48th Colloquium on Complex Chemistry)*, Siófok (Magyarország), 2014, Részletes program, E13. (szóbeli előadás)

**É. G. Bajnóczi**, Sz. Bálint, O. Berkesi, T. Körtvélyesi, E. Kuzmann, A. Lengyel, I. Pálinkó, G. Peintler, I. Persson, P. Sipos:  
Sn(II) ionok speciációja erősen lúgos közegben (Speciation of Sn(II) ions in strongly alkaline solutions),

48. *Komplekkémiai Kollokvium (48th Colloquium on Complex Chemistry)*, Siófok (Magyarország), 2014, Részletes program, E31. (szóbeli előadás)

**É. G. Bajnóczi**, G. Peintler, P. Sipos, I. Pálinkó:

How stable is the +3 oxidation state of chromium in alkaline solutions?,  
*1st Innovation in Science 2014 – Doctoral Student Conference*, Szeged, Hungary, 2014, eBook of Abstracts, ISBN 978-963-9970-52-6, p. 28. (szóbeli előadás)

G. Peintler, **É. G. Bajnóczi**, P. Sipos, I. Pálinkó,

Mennyire stabil a króm +3-as oxidációs száma lúgos közegben? (How stable is the +3 oxidation state of chromium in alkaline solutions?),

*XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság)*, Nagybánya, 2013, p. 89. (szóbeli előadás)

#### **Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények**

Z. Csendes, G. Varga, N. V. Nagy, **É. G. Bajnóczi**, M. Sipiczki, S. Carlson, S. E. Canton, A. Metzinger, G. Galbács, P. Sipos, I. Pálinkó:

Synthesis, structural characterisation, and catalytic activity of Mn(II)-protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel,  
*Catal. Today*, **241(B)**, 264–269 (2015)

IF: 3.309<sub>2013</sub>

G. Varga, Z. Timár, H. Schmel, Z. Csendes, **É. G. Bajnóczi**, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Bioinspired covalently grafted Cu(II)-C-protected amino acid complexes – selective catalysts in the epoxidation of cyclohexene

*Reac. Kinet. Mech. Cat.*, nyomdában, (2015)

IF: 0.983<sub>2013</sub>

G. Varga, Z. Timár, Z. Csendes, **É. G. Bajnóczi**, S. Carlson, S. E. Canton, L. Bagi, P. Sipos, I. Pálinkó:

Building, characterising and catalytic activity testing of Co-C-protected amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel,  
*J. Mol. Struct.*, nyomdában, (2015)

IF: 1.599<sub>2013</sub>

Z. Csendes, G. Varga, H. Schmehl, Z. Timár, S. Carlson, S. E. Canton, **É. G. Bajnóczi**, D. Sebők, I. Dékány, G. Elek, P. Sipos, I. Pálinkó:

Superoxide dismutase inspired immobilised Ni(II)-protected amino acid catalysts – synthesis, characterisation, and catalytic activity

*J. Mol. Catal. A: Chem.*, **395**, 93–99 (2014)

IF: 3.679<sub>2013</sub>

A. Pallagi, **É. G. Bajnóczi**, S. E. Canton, T. B. Bolin, G. Peintler, B. Kutus, Z. Kele, I. Pálinkó, P. Sipos:

Multinuclear complex formation between Ca(II) and gluconate ions in hyperalkaline solutions relevant to radioactive waste disposal,

*Env. Sci. Tech.*, **48**, 6604–6611 (2014)

IF: 5.481<sub>2013</sub>

Z. Csendes, Cs. Dudás, G. Varga, **É. G. Bajnóczi**, S. E. Cantos, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Superoxide dismutase inspired Fe(III)-amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel - Syntheses, structural characterisation and catalytic activity,  
*J. Mol. Struct.*, **1044**, 39–45 (2013)

IF: 1.599

IH: 1

**É. G. Bajnóczi**, N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, Zs. Papp, Z. Ambrus, S. E. Canton, K. Noren, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, A. Oszkó, I. Pálinkó, P. Sipos:  
The influence of the local structure of Fe(III) on the photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts - an X-ray absorption spectroscopic study  
*Appl. Catal. B*, **103**, 232–239 (2011)

IF: 5.625

IH: 17

D. Srankó, M. Sipiczki, **É. G. Bajnóczi**, M. Darányi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. E. Canton, K. Noren, P. Sipos, I. Pálinkó:  
A SEM, EDX and XAS characterization of Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides,  
*J. Mol. Struct.*, **993**, 62 – 66 (2011)

IF: 1.634

IH: 3

**Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban, illetve publikált kutatási jelentésben megjelent teljes közlemények**

**É. G. Bajnóczi**, I. Pálinkó, G. Peintler, E. Kuzmann, Z. Homonnay, P. Sipos:  
Fe(II)-hydroxo complexes forming in hyperalkaline aqueous solutions,  
*Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, (M. Melník, P. Segl'a, M. Tatarko), ISBN 978-80-227-3918-4, 2013, pp. 434 – 440.

Z. Csendes, **É. G. Bajnóczi**, S. E. Canton, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Structural details of bioinspired catalysts: Detailed description of the coordination spheres of Cu(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, Mn(II)- and Fe(III)-amino acid complexes covalently grafted onto modified silica gel,  
*MAX-LAB Activity Report 2012* (U. Johansson, A. Nyberg, R. Nyholm, eds.), 2013, I811\_1 – 2.

A. Gácsi, A. Pallagi, **É. G. Bajnóczi**, I. Pálinkó, G. Peintler, S. E. Canton, P. Sipos:  
The temperature dependence of Ca(II) solubility in strongly alkaline aqueous solutions,  
*Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, (M. Melník, P. Segl'a, M. Tatarko), ISBN 978-80-227-3918-4, 2013, pp. 58 – 62.

**É. G. Bajnóczi**, G. B. Molnár, G. Peintler, S. E. Canton, S. Carlson, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Structural features of Fe(II) hydroxo complexes in extremely concentrated alkaline solutions - an EXAFS/XANES study,  
*MAX-LAB Activity Report 2011* (U. Johansson, A. Nyberg, R. Nyholm, eds.), 2012, I811\_1 – 2.

Cs. Dudás, Z. Csendes, **É. G. Bajnóczy**, S. E. Canton, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Módosított szilikagél felületén kovalens kötéssel rögzített vas–aminosavkeverék komplexek készítése, szerkezeti jellemzése és katalitikus aktivitásának vizsgálata (Synthesis, structural characterisation and catalytic activities of iron-mixed amino acid complexes covalently anchored on modified silica gel),  
*XXXV Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók*, ISBN 978-963-315-099-3, 2012, pp. 138 – 142.

**É. G. Bajnóczy**, I. Pálinkó, S. E. Canton, P. Sipos:  
A Ca<sup>2+</sup> lokális szerkezete vizes oldatokban röntgensugár-abszorpciós spektrumok alapján – az EXAFS és XANES tartomány összehasonlító értékelése (The local structure of Ca<sup>2+</sup> in aqueous solvents by X-ray absorption spectra – comparing the information obtained from the EXAFS and the XANES regions),  
*XXXIV Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók*, ISBN 978 963 315 062 7, 2011, pp. 120 – 123.

**É. G. Bajnóczy**, N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, Z. Ambrus, S. E. Canton, K. Noren, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, A. Oszkó, I. Pálinkó, P. Sipos:  
The local structure of Fe(III) in doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts studied with X-ray absorption spectroscopy,  
*MAX-lab Activity Report 2009*, (U. Johansson, A. Nyberg, R. Nyholm, eds.) 2010. pp. 304–305.

D. F. Srankó, A. Pallagi, **É. G. Bajnóczy**, S. E. Canton, K. Noren, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Application of EXAFS/XANES spectroscopy or the determination of the local structure of iron(III) in a novel Ba(II)Fe(III)-layered double hydroxide,  
*MAX-lab Activity Report 2009*, (U. Johansson, A. Nyberg, R. Nyholm, eds.) 2010. pp. 326–327.

D. Srankó, M. Sipiczki, A. Pallagi, **É. G. Bajnóczy**, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Alkáliföldfém- és vastartalmú réteges kettős hidroxidok előállítási lehetőségei (Synthesis possibilities of layered double hydroxides with alkaline earth metal and iron(III) ions),  
*XXXII Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók*, ISBN 978-963-482-969-0, 2009, pp. 134–138.

#### **Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó konferencia megjelenések**

G. Varga, Z. Csendes, **É. G. Bajnóczy**, S. Carlson, O. Berkesi, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Fe-amino acid complexes, immobilised on silica gel, as active and highly selective catalysts in cyclohexene epoxidation,  
*12th Pannonian International Symposium on Catalysis*, Castle Třešt (Czech Republic), 2014, O63. (szóbeli előadás)

G. Varga, Z. Timár, Z. Csendes, **É. G. Bajnóczy**, S. Carlson, S. E. Canton, L. Bagi, P. Sipos, I. Pálinkó:

Building, characterising and catalytic activity testing of Co–C-protected amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel, *XXXII European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXII)*, Düsseldorf (Germany), 2014, Po2.46, Book of Abstracts p. 293. (poszter)

G. Varga, **É. G. Bajnóczy**, M. Sipiczki, Z. Csendes, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. Carlson, K. Sigfridsson, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Mn-amino acid–CaAl-LDH nanocomposites – syntheses, structural characterisation by XRD, Scanning Electron microscopy, IR and X-ray absorption spectroscopies, *XXXII European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXII)*, Düsseldorf (Germany), 2014, Po1.10, Book of Abstracts p. 176. (poszter)

A. Pallagi, **É. G. Bajnóczy**, S. E. Canton, T. Bolin, G. Peintler, B. Kutus, Z. Kele, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Multinuclear complex formation between Ca(II) and polyhydroxy carboxylates in hyperalkaline solutions relevant to radioactive waste disposal, *International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes – ISSP16*, Karlsruhe (Germany), 2014, O2, Book of Abstracts p. 3. (szóbeli előadás)

A. Pallagi, A. Gácsi, **É. G. Bajnóczy**, B. Kutus, Á. Tasi, G. Peintler, O. Berkesi, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Ca(II) complexation in hyperalkaline aqueous solutions – relevance in the Bayer process and in the radioactive waste repositories, *48. Komplexkémiái Kollokvium (48th Colloquium on Complex Chemistry)*, Siófok (Magyarország), 2014, Részletes program, E29. (szóbeli előadás)

Z. Csendes, H. Schmel, Z. Timár, S. Carlson, S. E. Canton, **É. G. Bajnóczy**, G. Varga, D. Sebők, I. Dékány, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Immobilised Ni(II)-protected amino acid catalysts – synthesis, characterisation and catalytic activity, *4th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-4)*, Georgian Bay (Canada), 2013, Book of Abstracts, P1, p. 48. (poszter)

**É. G. Bajnóczy**, G. B. Molnár, G. Peintler, S. E. Canton, S. Canton, I. Pálinkó, P. Sipos:  
Structural features of Fe(II) hydroxo complexes in extremely concentrated NaOH solutions, *XXXI European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXI)*, Cluj (Romania), 2012, PS2-80, Book of Abstracts p.335. (poszter)

D. F. Srankó, **É. G. Bajnóczy**, M. Sipiczki, S. E. Canton, K. Noren, D. Haase, P. Sipos, I. Pálinkó:  
Synthesis and structural characterization of novel Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides, *23rd MaxLab Annual User Meeting*, 2010, Lund (Sweden). (poszter)

D. Srankó, M. Sipiczki, **É. G. Bajnóczy**, M. Darányi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. E. Canton, K. Noren, P. Sipos, I. Pálinkó:  
A SEM, EDX and XAS characterization of Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides,

*30th European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXX)*, Florence (Italy), 2010,  
OR-1-B-C-1, Book of Abstracts, p. 154. (szóbeli előadás)

Közlemények folyóiratban, összesen: 11  
Halmozott impaktfaktor, összesen: 33.518  
Független hivatkozások, összesen: 22

a dolgozathoz kapcsolódóan: 3  
a dolgozathoz kapcsolódóan: 9.609  
a dolgozathoz kapcsolódóan: 1