

1. Bevezetés és célkitűzések

A „tömény oldat” kifejezés a különböző szövegkörnyezetekben különböző jelentéstartalommal bír. A mindennapos kémiai laboratóriumi gyakorlatban többnyire néhány tömegszázalékos vizes oldatokkal dolgozunk, a „tömény” törzsoldatok koncentrációja többnyire néhány tized mol/dm^3 . A biológusok már a 0.15 M koncentrációjú (fiziológiás) NaCl oldatokat is „tömény” oldatnak szokták nevezni, hiszen ezekben a konyhasó a többi reaktánsnál lényegesen nagyobb koncentrációban van jelen.

Számos elektrolitból néhány tized mólosnál jóval töményebb vizes oldat is készíthető. Számos alkálifém-hidroxid ill. halogenid oldékonysága több M vízben, pl. CsOH-ból közel 15 M ($\sim 70 \text{ m/m\%}$) koncentrációjú vizes oldat is előállítható, amelyben az oldószer mennyisége összemérhető a szilárd CsOH $\cdot$ H₂O víztartalmával. Ezekben – a jelen dolgozat terminológiája szerint *töménynek* vagy *nagy koncentrációjúnak* nevezett, helyenként több tíz mol/dm^3 -es – oldatokban az oldószer és az oldott anyag anyagmennyisége már egymással összemérhető, ezért ezekben az ionok hidratációja nem teljes. Az oldott anyag részecskéi egymással (már csak sztérikus okok miatt is) szükségszerűen kölcsönhatásba lépnek. Ez különböző típusú (kontakt-, oldószer-szeparált vagy kétszeresen oldószer-szeparált) ionpárok kialakulásához vezethet. A „zsúfolt” oldatokban az ionok di-, oligo- vagy polimerizálódhatnak. A „vízhiány” a hidroxokomplexek részleges- vagy teljes dehidratációját is eredményezheti. A kölcsönhatások hosszú távú, molekuláris szintű rendezettségre is vezethetnek. A hidratburoktól részlegesen vagy teljesen megfosztott ionok kémiai reaktivitása megnő, az oldatok nagy viszkozitása miatt mozgékonyáguk lecsökken. A koncentrált elektrolitoldatok számos tulajdonságukban inkább olvadékokra, mint vizes oldatokra hasonlítanak.

A tömény vizes elektrolitoldatok gyakorlati/technikai jelentősége számottevő. A hidrometallurgiai alkalmazások mellett a legnyilvánvalóbb példát a Föld felszínének kb. 2/3-át borító tengerek és óceánok sós vize szolgáltatja, amelyben az 1:1 összetételű elektrolitok összkoncentrációja közel 0.6 M. A Föld mélyében nagy nyomáson lejátszódó hidrotermális folyamatokban szintén fontos szerepet játszanak a magas hőmérsékletű koncentrált vizes oldatok.

A tömény vizes oldatok mind elméleti, mind kísérleti szempontból nehezen közelíthetők meg. Nagy koncentrációknál bonyolult párkölcsönhatások alakulnak ki és a növekvő elektrolit koncentrációval a hidratációs viszonyok nehezen leírható ill. modellezhető

módon változnak. Ez megnehezíti, sőt olykor lehetetlenné teszi e rendszerek megbízható elméleti kezelését. Az ionok asszociációja és aktivitási koefficiensének változása által okozott kísérleti effektusok gyakran szétválaszthatatlanok. A tömény vizes elektrolitoldatokkal foglalkozó kutatóknak emellett számos technikai jellegű problémával is meg kell küzdenie. Az oldott anyag viszonylagos nagy tömege miatt az oldatokban feldúsulhatnak a komponensekkel bevitt szennyeződések, emiatt azok csak nagy tisztaságú (ezért drága) alapanyagokból állíthatók elő, vagy költséges és hosszadalmas eljárásokkal a felhalmozott szennyeződésektől meg kell az oldatokat tisztítani. Az állandó ionerősséget biztosító, igen nagy koncentrációban jelen lévő „háttér elektrolit” megfelelő megválasztására és jellemzésére is nagy figyelmet kell fordítani. Külön gondot jelent a tömény elektrolitoldatok tárolása, hiszen vízhiányos jellegük miatt higroszkóposak. A tömény lúgos oldatok emellett korrozívak is, emiatt csak lúgálló edényben tárolhatóak. Agresszív, korrozív természetük miatt a mérőműszereket tönkreteszik, ezért számos kísérleti módszer nem vagy csak megfelelő technikai módosítások után alkalmazható.

A hidrometallurgiai ipar egyik legrégebben alkalmazott eljárásában, az ún. Bayer-féle timföldgyártásban ipari méretekben alkalmaznak koncentrált vizes elektrolitoldatokat. Az eljárás lényegében az $\text{Al}(\text{OH})_3$ átkristályosítása, amely során a bauxitból az alumínium tartalmú összetevőket forró tömény NaOH -dal kioldják, majd a vízben oldhatatlan komponensek (vörösiszap) elválasztása után a timföldet a kioldás során nyert ún. aluminátlúgból kikristályosítják [55Pe]. A folyamat szervesen kémiai alapjaira vonatkozóan csak korlátozott számú ismeret áll rendelkezésre. Az eljárás szűk keresztmetszete közismerten a kristályosodás, amelynek lassúságára mind a mai napig nincs elfogadott molekuláris szintű magyarázat. Az aluminátoldatok szerkezetére, a bennük előforduló komplexek összetételére és képződési állandóikra vonatkozó ismeretek ellentmondásosak. A szakirodalomban több tucat különböző összetételű és szerkezetű $\text{Al}(\text{III})$ -hidroxokomplex képződését javasolták már erősen lúgos oldatokban [D29], ezek közül azonban mindössze egynek, a tetraéderes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -nek a léte (és dominanciája) tekinthető minden kétséget kizáróan bizonyítottnak „Bayer-körülmények” között [69Gl,70Mi,74Er,86Za,94Sw]. További izgalmas kérdés, hogy az oldatfázisban tetraéderes koordinációjú $\text{Al}(\text{III})$ hol (az oldatban vagy a kristály felszínén) és milyen mechanizmus szerint vált át a timföldre jellemző oktaéderes geometriára. Az 1990-es évek elején a hét legnagyobb (és egymással éles piaci konkurenciaharcban álló!) ausztrál timföldgyár vezetői egy olyan kihelyezett (az ország három egyetemén kooperációban végrehajtandó) alapkutatási programot kezdeményeztek, amelynek célja a timföld kristályosodás szervesen kémiai alapjainak tisztázása.[&] A projekt lehetővé tette a XX. század végén rendelkezésre álló legmodernebb kísérleti módszerek alkalmazását és magas színvonalú szakértelemmel bíró akadémiai (vendég)kutatók bevonását. A projekt oldatkémiai, határfelületi és kristálytani részekből állt. Az oldatkémiai kutatásokat végző kutatócsoport

[&] Az 1970-es években az akkor még világméretekben is jelentős magyar timföldipar, az ausztrálokat 20 évvel megelőzve, egy hasonlóan nagy volumenű alapkutatási programot hajtott végre hazai egyetemek és kutatóintézetek bevonásával. Ennek eredményei sok tekintetben az ausztrál projekt előzményeinek tekinthetőek; erre dolgozatomban többször vissza fogok térni.

tagjaként közel 8 évig, projektvezetőként több mint 6 éven át vettem részt a munkában. 2001-es hazatérésemet követően (bár a kutatásokhoz anyagi támogatást hazai forrásból szerezni nem sikerült), módomban nyílt arra, hogy azokkal az „elvarratlan szálakkal” foglalkozzam, amelyeket Ausztráliában (idő vagy a megfelelő háttér ismeretek hiánya miatt) nem tudtunk megfelelően kezelni. Később olyan területekre is elmerészkedtem, amelyekre a szponzorok elvi támogatásának hiánya miatt (ami egyúttal az anyagi támogatás hiányát is jelentette) Ausztráliában nem volt lehetőségem.

A fentieknek megfelelően munkám általános célkitűzése egy olyan kémiai modell kidolgozása volt, amely nagyszámú kísérleti technika szimultán alkalmazásával nyert, igazoltan megbízható eredmények együttes értelmezésén alapul, és amely képes a Bayer-oldatokban kísérletileg is kimutatható komplex részecskék koncentrációeloszlását kvantitatívan leírni. Ezen belül az alábbi rész-célkitűzéseket fogalmaztuk meg:

1. tömény lúgos aluminátoldatokban előforduló hidroxokomplexek és ionpárok összetételének és szerkezetének megállapítása;
2. az aluminátoldatokban előforduló komplex részecskék kémiai egyensúlyainak mennyiségi jellemzése;
3. a kutatások kiterjesztése olyan fémionokra, amelyek lúgos közegben számottevő oldhatóságot mutatnak és/vagy amelyek viselkedéséből az Al(III)-ion viselkedésére vonatkozó következtetések vonhatók le;
4. az oldatokból kiváló szilárd komplexek szerkezetének meghatározása, összevetése az oldatban megállapított szerkezetekkel;
5. a tömény lúgos oldatok speciációs vizsgálatához szükséges háttérképzések megtervezése és végrehajtása;
6. az egyes technikák alkalmazhatóságához szükséges kísérleti módszertani fejlesztések.

A bevezetéshez tartozik még, hogy nemrég egy új terület kutatásával kezdtem el foglalkozni: három PhD hallgatóm közreműködésével TiO_2 alapú fotokatalizátorok előállításával és hatékonyságuk növelésével kísérletezünk. A három és fél éve elindított kutatómunka mostanra kezdi meghozni első gyümölcseit [06Al,08Am1,08Am2,08Al,08Ba]. Ez a kutatási terület az értekezés témaköréhez csak áttételeken keresztül kapcsolódik*, arra azonban lehetőséget ad, hogy kamatoztassam a tömény elektrolitok vizsgálata során szerzett szerves kémiai (elsősorban a preparatív és oldatspeciációs), és a bioszerves kémia kutatása során összegyűjtött anyagtudományi ismereteimet és tapasztalataimat. A Bayer-oldatokhoz persze nem lettem hűtlen: a jelenleg a Világ egyik legnagyobb timföldgyára, a BHP Billiton Pty. Ltd. jóvoltából 2008 szeptemberétől egy 100%-ban ipari finanszírozású PhD projektet indítunk el, amelynek keretében aluminát oldatokban alkáliföldfém ionok oldatspeciációs vizsgálatait lesz módunkban elvégezni.

* Olyannyira áttételesem, hogy a TiO_2 -vel kapcsolatos eredményeinket legnagyobb igyekezetem ellenére sem tudtam beilleszteni az értekezésbe anélkül, hogy annak egységes tematikai szerkezetét megbontsam.