

2. Vizsgálati módszerek és a tanulmányozott rendszerek

Az oldatkémiai vizsgálatokhoz potenciometriás (H_2/Pt -elektród[&], pH-érzékeny üvegelektród, különböző ionszelektív elektrodok), polarográfiás, UV-Vis spektrofotometriás, multinukleáris (^{11}B , ^{27}Al , ^{71}Ga , ^{205}Tl , ^{207}Pb)-NMR-, IR- és Raman-spektroszkópiái, dielektromos relaxációs spektroszkópiái (DRS), oldatröntgen diffrakciós, viszkozimetriás és denzitometriás módszereket alkalmaztunk. A vizsgált szilárd állapotú mintákat standard elemanalitikai módszerekkel (AAS, ICP-AES), porröntgen-diffrakcióval, IR- és Raman-spektroszkópiával, EXAFS-spektroszkópiával, ^{27}Al -MAS-NMR-spektroszkópiával és Mössbauer-spektroszkópiával tanulmányoztuk.

Kísérleti munkánk döntő részét $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{M}'\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ terner rendszerek vizsgálata képezte. Ennek során

1. megvizsgáltuk illetve jellemeztük az oldatokban lejátszódó, az OH^- -ionok koncentrációjára érzékeny egyensúlyokat, azok ionerősség-, kation-, hőmérséklet- és koncentrációfüggését;
2. jellemeztük az oldatokban lejátszódó ionpárképződési folyamatok egyensúlyait és adatokat gyűjtöttünk dinamikájukra vonatkozóan;
3. meghatároztuk az alumínátoldatokban képződő részecskék oldatbeli szerkezetét;
4. az ionpár képződési folyamatok vizsgálatához részletesen tanulmányoztuk a felhasználható háttérelktrolitok oldatkémiai viselkedését;
5. Raman-spektroszkópiái módszerrel megvizsgáltuk az alumínátoldatokban lejátszódó oligomerizációs folyamatokat és a koncentrált elektrolitoldatokban lejátszódó kontakt ionpár képződést;
6. ^{27}Al -NMR-módszerrel tanulmányoztuk az alumínátoldatokban az oktaédes $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ komplex oldatbeli létezésének lehetőségét, és az oldatok ^{27}Al -NMR spektrumán jelentkező viszkozitási vonalkiszélesedés korrigálására nagy pontosságú viszkozitás- és sűrűségméréseket végeztünk;
7. az alumíniumtartalmú rendszerek vizsgálata során szerzett tapasztalataink alapján, oldatkémiai analógiákat illetve különbözőségeket keresve, kutatásainkat kiterjesztettük lúgos Ga(III), B(III) és Fe(III) tartalmú rendszerekre is;

[&] A dolgozatban leggyakrabban használt rövidítéseket a dolgozat elején, külön oldalon gyűjtöttem össze.

8. tanulmányoztuk továbbá a Tl(I)-ion lúgos hidrolízisét (amit spektrofotometriás hidroxidion koncentráció mérésre alkalmaztunk) valamint az Pb(II)-ion hidrolízisét is (ezzel kívántuk bemérni a laboratóriumunkban fejlesztett pH-spektrofotometriás titráló cellát, amely tömény lúgos oldatokban is végrehajtható titrálások egyidejű potenciometriás és spektrofotometriás követésére alkalmas).

A koncentrált elektrolitoldatok tanulmányozása során könnyen elkövethető műhibák megelőzése céljából kutatásaink során szigorú minőségi követelményeknek eleget tévő, sajátos módszertani elveket alkalmaztunk. Ahol csak lehetett, ugyanazt a rendszert az összes lehetséges független kísérleti módszer együttes (lehetőség esetén egyidejű) alkalmazásával tanulmányoztuk és csak olyan értelmezést fogadtunk el, amely az összes rendelkezésre álló kísérleti adattal összhangban áll, de legalábbis nincs lényegi ellentmondásban egyikkel sem. Külön hangsúlyt fektettünk a kulcsfontosságú kísérletek megismételhetőségére. Ezért

- (i) az egyensúlyok beálltának ellenőrzésére minden fontos kísérletet ugyanazzal az oldatsorozattal megisméltünk néhány nap ill. hét elteltével (erre a vizsgált fémionok közül több, pl. az Al(III), Ga(III), Fe(III), Pb(II) lassú oldatkinetikája miatt volt szükség);
- (ii) a fontosabb kísérleteket ismételten végrehajtottuk egy másik kutatóhelyen található műszerrel (a műszerek saját beállításából adódó rendszeres hibák kivédésére);
- (iii) a kulcsfontosságúnak ítélt kísérletek esetében *teljes megisméltést* hajtottunk végre, ennek során a méréshez szükséges összes oldatot, tároló- és mérőedényt valamint műszert lecseréltük az új méréssorozathoz.

Az alumínátoldatokra vonatkozó érdemi mérések megkezdése előtt igyekeztünk a lehető legszélesebb körben feltérképezni azokat a tényezőket, amelyek a mérés végrehajtása vagy értelmezése során akár elméleti, akár technikai jellegű nehézségeket jelenthetnek. Külön figyelmet fordítottunk arra, hogy a háttérelektrolitokat sokoldalúan jellemezzük, a vizsgálni kívánt oldatok és a mérőműszerek közötti esetleges zavaró „kölsönhatásokat” felderítsük, a mérésekhez szükségszerűen kifejlesztett kísérleti eljárásokat vagy berendezéseket teszteljük, stb. Ez bizonyos értelemben hátrányos, hiszen az egyszerűbb rendszereknél megszokotthoz képest jóval szélesebb körű aprólékos előkészítő munkát és a szokásosnál jóval nagyobb szisztematikus háttérmérést igényelt. Ez rengeteg időt és emberi erőforrást emésztett fel. Volt azonban ennek számos előnye is, hiszen ez a (bizonyos értelemben purista) közelítés több olyan mérés végrehajtására ill. rendszer tanulmányozására is módot adott, amely az alumínátlúgok kémiájával foglalkozó ipari projekt kereteibe közvetlenül „nem fért volna bele”. A dolgozatban ezeket a háttérméréseket és a belőlük levonható, gyakran igen hasznosnak bizonyult következtetéseket is igyekszem a megfelelő terjedelemben bemutatni.