

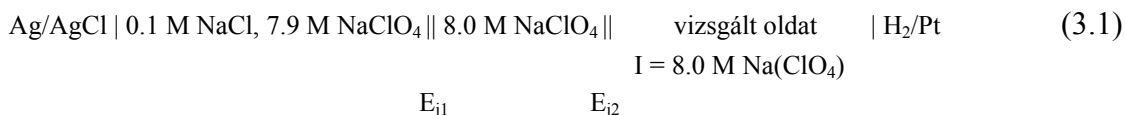
3. Az aluminát oldatokban megfigyelt anomáliás $[\text{OH}^-]$ változások értelmezése

Al(III) -ionok hidroxokomplexeinek összetételére és képződési állandóira vonatkozóan igen nagyszámú irodalmi adat áll rendelkezésre [76Ba], ennek ellenére az alumíniumion hidrolitikus egyensúlyai és dinamikája mind a mai napig a szervesetlen kémiai kutatások egyik örökzöld problémájának tekinthető [05Sw]. Viszonylag kevés azoknak a munkáknak a száma, amelyekben a méréseket kiterjesztették az aluminátokra jellemző nagy $[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ és $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ oldatokra [pl. 74Er, 76Ko, 78Sz1, 89Ba, 98Bu]. A potenciometriás illetve konduktometriás módszerrel kapott adatokat értelmezték mind ionpárképződéssel, mind oligomerizációval, mind pedig H-hidas asszociátumok képződésével, de felvetődött a négynél nagyobb koordinációs számú monomer hidroxokomplexek (pl. Al(OH)_6^{3-}) előfordulásának lehetősége is [88Co]. A „közös nevezőt” mindegyik munkában a monomer Al(OH)_4^- -ion jelenléte és dominanciája jelentette. Figyelemre méltó Barcza és mtsai. értelmezése [86Za, 89Ba, 98Bu], mely szerint Bayer-oldatokban (amelyekben tipikusan $1 \text{ M} < [\text{NaOH}]_{\text{T}} \leq 5 \text{ M}$, $1 \text{ M} < [\text{Al(III)}]_{\text{T}} \leq 3 \text{ M}$ és $40^\circ\text{C} \leq t \leq 90^\circ\text{C}$) egy hattagú, gyűrűs oligomer is képződik, amely szerkezetében hasonló a gibbsit (Al(OH)_3) kristályrácsában megtalálható hexamer egységhez. Szabó és mtsai. [78Sz1] potenciometriás méréseik során azt figyelték meg, hogy az oldatokban mért $[\text{OH}^-]$ nagyobb, mint a kizárólag Al(OH)_4^- képződésének feltételezése alapján számítható érték. A hidroxidion koncentráció „termodinamika törvényeinek ellentmondó” viselkedését mérés technikai problémaként értelmezték.

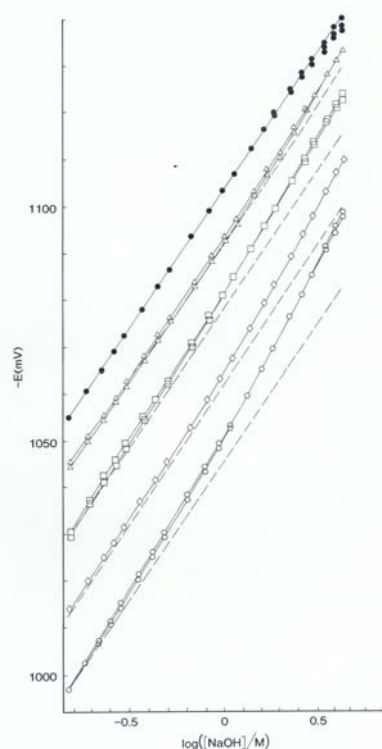
Jelen fejezetben azokat az eredményeinket mutatom be, amelyeket az aluminátoldatokban fennálló $[\text{OH}^-]$ -függő egyensúlyok értelmezése terén értünk el.

3.1 Potenciometriás titrálások aluminát oldatokkal NaClO_4 -os közegben

Munkánk során H_2/Pt elektród potenciometriás módszerrel, állandó ionerősségen ($I = 8.0 \text{ M NaClO}_4$) 25.0°C -on mértük az $[\text{OH}^-]$ egyensúlyi értékeit a $0.1 \text{ M} < [\text{NaOH}]_{\text{T}} \leq 4 \text{ M}$ és $0.02 \text{ M} < [\text{Al(III)}]_{\text{T}} \leq 3.2 \text{ M}$ koncentrációtartományokban. A méréseket átviteles cellában, Ag/AgCl referenciaelektrod alkalmazása mellett hajtottuk végre, az alábbi celladiagramnak megfelelően:



Az érdemi mérések megkezdése előtt az egyes kísérleti paraméterek szisztematikus változtatásával optimalizáltuk az elektród kalibrációjának körülményeit (ami magában foglalta az elektródok készítését, előkezelését és tárolását, várakozási időket a mérőoldat adagolása során, a buborékolatás paramétereit, stb.). Ezzel elértük, hogy az Al(III)-mentes oldatokban a $[\text{NaOH}]_{\text{T}} < 2 \text{ M}$ tartományban a párhuzamos mérések reprodukálhatósága átlagosan $\pm 0.2 \text{ mV}$ (de sohasem $> 0.4 \text{ mV}$) körüli érték volt. Amint ez a 3.1 ábrán megfigyelhető, az elektród kalibrációk során lineáris, az ideális (nernsti) viselkedéstől (59.159 mV/dekád) kis mértékben eltérő meredekségű (58.2 mV/dekád) elektródválaszt kaptunk a jól reprodukálható mérési pontokat magában foglaló tartományban. A $[\text{NaOH}]_{\text{T}}$



3.1 ábra Különböző $[\text{OH}^-]_{\text{T}}/[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ arányoknál nyert cella-potenciálok a $\lg([\text{NaOH}]_{\text{T}}/\text{M})$ függvényében, $I = 8 \text{ M Na(ClO}_4\text{)}$ -nél. Kalibráció: •; titrálások alumínátokkal különböző $[\text{OH}^-]_{\text{T}}/[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ értékeknél Δ : 6.92; $\square$: 4.92; $\diamond$: 4.52; $\circ$: 4.30. ----: $[\text{Al(OH)}_4^-] = [\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ esetre számított cellapotenciálok.

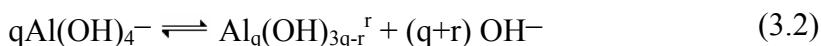
$> 2 \text{ M}$ oldatokban viszont már megfigyelhető az ideális viselkedéstől való szisztematikus eltérés (amit részletesen még a 3.4 fejezetben tárgyalni fogok), valamint a fentínél észrevehetően gyengébb reprodukálhatóság is. A linearitástól való szisztematikus eltéréssel kapcsolatban itt megjegyzendő, hogy (i) a $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{OH}^-$ csere okozta diffúziós potenciál változással nem értelmezhető (az ugyanis ellentétes irányú eltérést okozna); (ii) csak a Na^+ -tartalmú oldatokban figyelhető meg (K^+ és Cs^+ tartalmúakban nem) és (iii) feltehetően az oldatokban lejátszódó NaOH^0 ionpároképződéssel értelmezhető.

Az érdemi titrálások (3.1 ábra) során a kalibrálásokhoz használt sztenderdizált NaOH helyett olyan nagy pontosságú módszerrel előállított, nagy tisztaságú NaOH/Al(OH)_3 törzsoldatokat használtunk titrálószerként, amelyekben az egyes komponensek analitikai koncentrációját legalább $\pm 0.2 \%$ pontossággal ismertük (részletesen ld. 8.1 és 8.2 fejezetet ill. [D8,D15]).

A 3.1 ábrán megfigyelhető, hogy (i) a H_2/Pt potenciometriás titrálások kizárólag Al(OH)_4^- képződésének feltételezésével nem írhatók le; (ii) a mért cellapotenciálok, vagyis az ebből számítható hidroxidion koncentrációk, összhangban [78Sz1]-ben közöltekkel, nagyobbak, mint a csak Al(OH)_4^- képződésének feltételezésével számított értékek; (iii) az

eltérés a „csak-Al(OH)₄⁻” egyenesektől a csökkenő [OH⁻]_T/[Al(III)]_T aránnyal nő; (iv) a deviáció állandó [OH⁻]_T/[Al(III)]_T mellett a növekvő [NaOH]_T-vel ill. [Al(III)]_T-vel (a Le Chatelier elvnek látszólag ellentmondó módon) növekszik és (v) a megfigyelt viselkedés a kísérleti hibahatárokon belül reprodukálható. Az effektust „fordított titrálások” esetében is megfigyeltük (ekkor NaClO₄-oldatot adagoltunk a megfelelő alumínátlúg oldathoz) és a „teljes reprodukálás” során a hibahatárokon belül ismételni tudtuk.

A megfigyelt effektusok jóval nagyobbak annál, mint amekkorát a $\gamma_{\pm}$ -nak a ClO₄⁻ → OH⁻/Al(OH)₄⁻ csere hatására bekövetkező változása alapján várni lehetne. Hasonló megfontolások alapján és figyelembe véve, hogy az Al(OH)₄⁻ mozgékonyasága jóval kisebb, mint az OH⁻-é, a diffúziós potenciál változás jelentős hozzájárulása a mért effektushoz szintén kizárható. Ha az effektust tisztán speciációs változásokkal (OH⁻ felvétellel vagy leadással) írjuk le, akkor látható, hogy OH⁻-t fogyasztó folyamatok (pl. Al(OH)₅²⁻ ill. Al(OH)₆³⁻ képződése) legfőljebb alárendelt mértékben játszódhatnak le, és a domináns egyensúlyban a termék képződése során OH⁻-ionok szabadulnak fel, a (3.2) egyenletnek megfelelően:



Az ESTA programcsomag [88Ma1,88Ma2,88Ma3] segítségével végrehajtott szisztematikus adatfeldolgozás során a $4 \leq q \leq 7$ tartományban a $q + r = 1$ vagy 2 értékek mindegyikével kielégítő módon le tudtuk írni a teljes rendelkezésre álló adathalmazt. A legjobb illeszkedést $q = 6$, $r = -4$ értékpárral értük el, eszerint az Al₆(OH)₂₂⁴⁻ (a [86Za,89Ba,98Bu] munkákban már korábban javasolt részecskével nagyon sok tekintetben megegyező) hexamer komplex alkalmas az itt bemutatott potenciometriás titrálási eredményeink kielégítő pontosságú leírására [D9,D29].

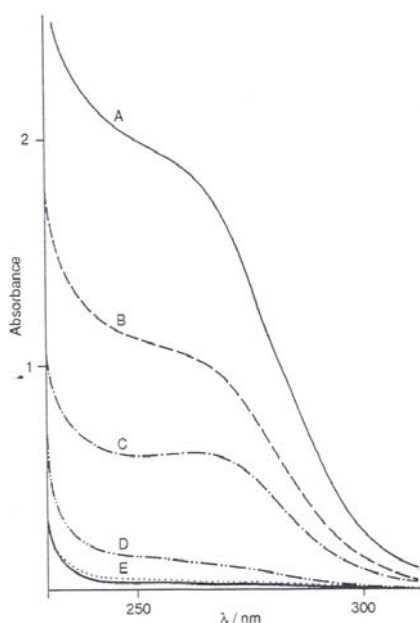
3.2 [OH⁻] mérés spektroszkópai módszerekkel

A fent bemutatott potenciometriás mérésekből levont következtetéseinket független spektroszkópai módszerrel kívántuk megerősíteni.

3.2.1 Alumínát oldatok saját UV-spektruma. A legkézenfekvőbbnek az UV-Vis spektrofotometria tűnt, ugyanis a szakirodalomban (főként a [74Er] alapján) több olyan közleményre is rábukkantunk, amelyben alumínátoldatok UV-spektruma alapján vontak le oldatspeciációs következtetéseket [70Sa,78Du,93Ch,06Ch,07Ma]: Sato [70Sa] az UV-spektrumot Al(H₂O)₆³⁺ és Al(OH)₄(H₂O)₂⁻ komplexek egyidejű képződésével, Dubrovinskii és mtsai. [78Du] egy közelebbről meg nem határozott összetételű, kis koncentrációban képződő alumínát részecske, míg Chen és mtsai. [93Ch] egy dimer alumínát komplex [70Mo] jelenlétével magyarázták és az UV-spektrumok időbeli változásaira is felhívták a figyelmet [92Ch].

Méréseinkből kitűnik (3.2 ábra), hogy az alumínátlúgok UV-spektruma és az oldatkészítéshez használt alapanyagok tisztasága között egyértelmű összefüggés áll fenn [D1,D29]. A spektrum egyrésről a NaOH-oldat saját elnyeléséből adódik (ez $\lambda \leq 230$ nm

hullámhosszaknál válik igazán jelentőssé), valamint az oldatban található, feltehetően az

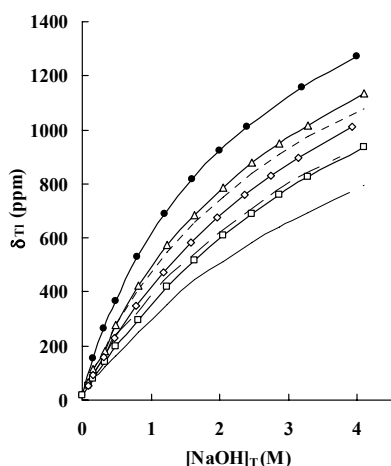


3.2 ábra Különböző tisztasági fokú fém Al-ból készített aluminátoldatok ([NaOH]_T = 6 M; [Al(III)]_T = 1 M) UV-spektruma: A: 99.0%; B: 99.5%; C: technikai; D: 99.9%; E: 99.999%; alsó kihúzott vonal: Al(III)-mentes NaOH.

alumínium fémrel bevitt UV-aktív szennyeződéseknek tulajdonítható. A szennyeződések közül legjelentősebb a vas és a vanádium hozzájárulása a spektrumhoz. A vas Mössbauer-spektroszkópiai megfigyeléseink alapján állás közben elemi vasat, Fe(II)-t és Fe(III)-t tartalmazó keverék formájában válik ki az oldatból, mM alatti Fe(III)-koncentrációt „hagyva hátra” az oldatfázisban – ld. részletesebben 7.4 fejezetet. A VO₄³⁻-ra $\varepsilon_{270\text{nm}} = 13000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ami alapján a vanadát-ion már néhány μM koncentrációjú oldataiban is jól mérhető fényelnyelést okoz.

Méréseink eredményei alapján az aluminátlúgok saját UV-spektruma az oldatban fennálló egyensúlyok tanulmányozására, így a hidroxidkoncentrációra érzékeny részecskék képződésének vizsgálatára sem alkalmas. Ugyanakkor megfelelően nagy tisztaságú összetevőkből előállított aluminátlúgok a $\lambda > 230 \text{ nm}$ tartományban mutatott „UV-silent” viselkedése lehetőséget nyitott egy [OH⁻]-érzékeny spektrofotometriás indikátor alkalmazására.

3.2.2 [OH⁻]-mérés Tl(I) indikátorral aluminátoldatokban. Hagyományos szerves



3.3 ábra A Tl(I) kémiai eltolódásának változása [NaOH]_T-val, különböző [OH⁻]_T/[Al(III)]_T arányoknál. •: Al(III)-mentes oldat; [OH⁻]_T/[Al(III)]_T = 6.08: Δ; 5.06: ◇; 4.59: □. Szaggatott vonallal a [Al(III)]_T = [Al(OH)₄⁻] esetre számított kémiai eltolódásokat jelöltük; [OH⁻]_T/[Al(III)]_T = 6.08: -----; 5.06: - - - - -; 4.59: - - - - -

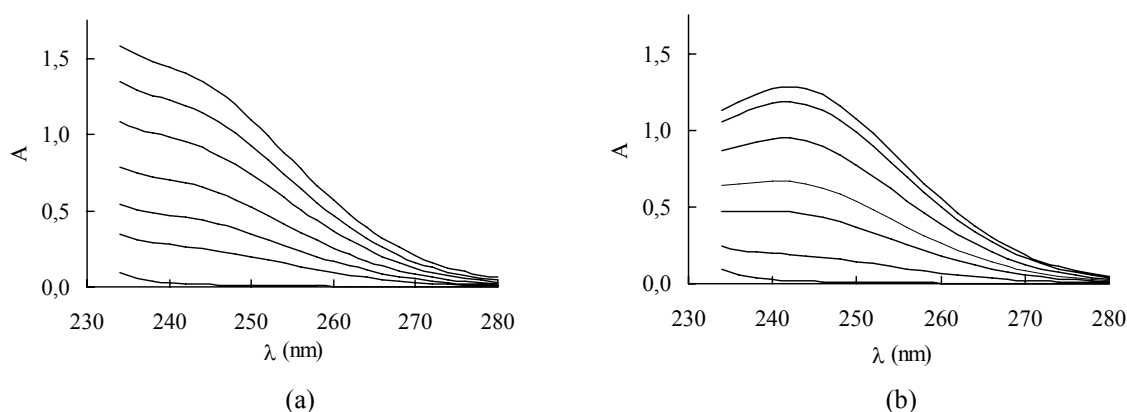
indikátorok aluminátoldatokban fennálló [OH⁻]-érzékeny egyensúlyok tanulmányozására erősen lúgos oldatokban várható bomlékonyságuk és a nagy koncentrációban jelenlévő Al(III)-mal lejátszódó esetleges komplexképződési reakcióik miatt nem alkalmazhatóak. Egyszerű szeretlen kromofórok mint pl. a Tl(I), esetében ezek a problémák nem jelentkeznek, emellett a Tl(I) labilis komplexeket képez, az oxidációnak jól ellenáll (a Tl(I) → Tl(III) oxidáció sebessége az általunk alkalmazott mérési körülmények között kicsi), oldhatósága megfelelő,

komplexeinek (legalábbis az aluminátlúgokban jelenlévő „hard” oxigén donoratomokat tartalmazó ligandumokkal szemben mutatott) kicsiny stabilitása alapján pedig ideális indikátor kationnak tekinthető. Azért, hogy a Tl(I)-ionok hidroxokomplex képzési reakcióját aluminát oldatokban spektrofotometriás [OH⁻] mérésre fel tudjuk használni, előbb meg kellett határoznunk az Al(III)-mentes rendszerekben képződő

hidroxokomplexek összetételét és képződési állandóit. Ezért előbb részletesen megvizsgáltuk a Tl(I) – OH⁻-rendszer hidrolitikus egyensúlyait különböző ionerősségeken, NaClO₄ háttérelktrolit jelenlétében (ezek részleteit a 7.1 fejezetben ismertettük). A mérésekhez a részletesen a 8.3 fejezetben bemutatandó spektrofotometriás mérőcellát alkalmaztuk. Az UV-spektrofotometriás méréseket ²⁰⁵Tl-NMR vizsgálatokkal egészítettük ki.

A Tl(I)-iont a 7.1 fejezetben leírtakkal azonos kísérleti körülmények között, $0.1 \text{ M} \leq [\text{Al(III)}]_{\text{T}} \leq 2.6 \text{ M}$ és $0.15 \text{ M} \leq [\text{NaOH}]_{\text{T}} \leq 4.0 \text{ M}$ tartományban alkalmaztuk hidroxidion koncentráció UV- és ²⁰⁵Tl-NMR-spektroszkópiai meghatározására. A TlClO₄ koncentrációja a többi reaktáns koncentrációjához képest nyomnyi mennyiségű (5 - 40 mM) volt. Két típusú kísérletsorozatot hajtottunk végre: a titrálószer (aluminát oldatot) vagy 8.0 M NaClO₄-oldathoz adagoltuk (ekkor a mért oldatban az [OH⁻]_T / [Al(III)]_T arány állandó volt), vagy egy olyan NaOH/NaClO₄ keverékhez, amelyben [NaOH]_T megegyezett a titrálószerben jelenlévő NaOH-felesleggel (ekkor az oldatokban a [Na⁺]_T – [Al(III)]_T különbség a mérés során állandó).

A ²⁰⁵Tl-NMR spektrumokon minden esetben egy csúcsot detektáltunk, tehát a kémiai csere a Tl(I) különböző formái között az NMR időskálán gyors. A csúcs a növekvő hidroxidion koncentrációval több száz ppm-mel pozitív irányba eltolódik. A 3.3 ábra alapján megállapítható, hogy (i) a [Al(III)]_T = [Al(OH)₄⁻] esetre számított (a 3.3 ábrán szaggatott vonallal jelölt) kémiai eltolódások kisebbek, mint a kísérletileg mért értékek és (ii) a számított és a mért kémiai eltolódások közötti különbség a csökkenő [OH⁻]_T/[Al(III)]_T aránnyal növekszik. Ha a vizsgált oldatokban a [Na⁺]_T – [Al(III)]_T különbséget a mérés során állandó értéken (1.0 ill. 2.0 M) tartottuk, a növekvő [Al(III)]_T-vel a kémiai eltolódás jelentősen megnőtt. Ha a mérés során az [OH⁻] állandó maradt volna, akkor a kémiai eltolódásnak sem lett volna szabad változnia. Látható, hogy 3.1 fejezet potenciometriás mérései kvalitatívan ugyanolyan jellegű kísérleti effektusra vezettek, mint az itt

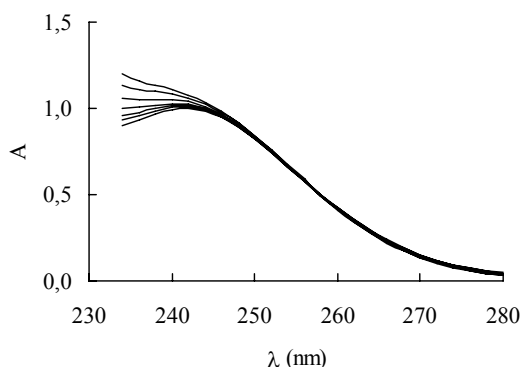


3.4 ábra Két, az UV-spektrofotometriás titrálások során kapott tipikus spektrumsorozat ([Tl(I)]_T = 0.01004 M, $l = 0.909 \text{ mm}$, a spektrumokat a hígulásra korrigáltuk). (a) ábra: [OH⁻]_T/[Al(III)]_T = 4.614 (áll.), alulról felfelé [Al(III)]_T = 0; 0.245; 0.468; 0.767; 1.189; 1.599 és 2.030 M. A (b) ábrán levő spektrumokra minden adat azonos a baloldallal, kivéve, hogy azok alumínium-mentes oldatokkal készültek.

bemutatott ²⁰⁵Tl-NMR mérések. A hidroxidion-koncentráció tehát mindkét, független kísérleti módszer szerint ugyanolyan értelemben „anomáliás módon” [78Sz1] változik a rendszereinkben.

A Tl(I)-ion tartalmú oldatokban megfigyelhető spektrális változásait a fentiekkel azonos kísérleti körülmények között UV-spektrofotometriás módszerrel követve, a 3.4 ábrán bemutatott spektrumsorozatokat kaptuk.

A 3.4 ábra alapján a Tl(I)-tartalmú oldatok UV-spektruma Al(III)-ionok hatására megváltozik az Al(III)-mentes rendszerekhez képest, és a 234 – 250 nm hullámhossz tartományban jól kivehetően egy új sáv jelenik meg a spektrumon. Ellenőrző kísérletekkel kizártuk, hogy az új sávot az oldat Tl(I)-ot nem tartalmazó komponensei között lejátszódó egyensúlyi folyamat, szennyeződések fényelnyelése illetve esetleges mikroinhomogenitások okozta fényszórás eredményezi. Az UV-spektrofotometriásan vizsgált oldatokban a $[Na^+]_T - [Al(III)]_T$ különbséget a mérés során állandó értéken (1.0 M) tartva, a növekvő $[Al(III)]_T$ -vel az új sáv intenzitása nő (3.5 ábra). Ennek alapján valószínű, hogy a sáv a Tl(I) és valamilyen Al(III)-tartalmú részecske közötti kölcsönhatás eredményeként képződik. Ez nyilvánvalóan bonyolultabbá teszi a mérési eredmények értékelését.



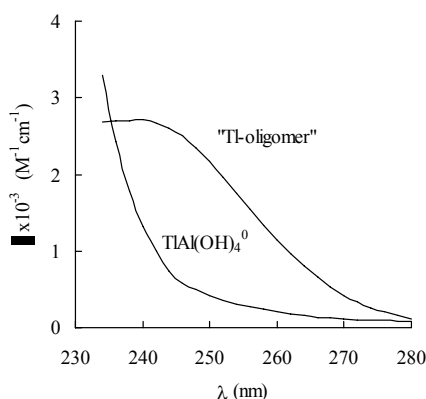
3.5 ábra Egy $[Na^+]_T - [Al(III)]_T = 1.0$ M (= áll.) oldatsorozatra kapott UV-spektrum sorozat ($[Tl(I)]_T = 0.01004$ M, $l = 0.909$ mm, a spektrumokat a hígulásra korrigáltuk). Az oldatokban az $[Al(III)]_T$ 0 M (alsó spektrum) és 1.453 M (felső spektrum) között változik.

Az UV-spektrumokból a hidroxidion koncentráció „anomáliás változása” közvetlenül nem olvasható le, de az alábbi okfejtés alapján bizonyítható. Al(III) jelenlétében (ld. 3.5 ábra) a „tallium-aluminát” komplex képződése miatt a Tl(I)-hidroxokomplexek összkoncentrációja kisebb, mint a megfelelő Al(III)-mentes oldatokban. A kísérletileg kapott spektrumok $[Al(III)]_T$ -tól a

3.5 ábrán megfigyelhető függetlensége $\lambda > 250$ nm hullámhosszknál csak úgy valósulhat meg, ha az ebben a tartományban elnyelő részecskék ($TlOH^0$ illetve $Tl(OH)_2^-$) koncentrációcsökkenése alapján várható

abszorbanciacsökkenést valamilyen abszorbancianövelő hatás (pl. a hidroxidion koncentráció növekedése) ellensúlyozza. Ez a kompenzáló hatás eredhet más forrásból is, pl. ilyen jellegű viselkedést észlelhetnénk egy nagyon nagy moláris abszorbanciájú, a többi Tl(I)-komplexhez képest elenyésző koncentrációban jelenlévő „tallium-aluminát” részecske képződésekor, esetleg egy a $TlOH^0$ -hoz spektrálisan nagyon hasonló további részecske képződésekor, stb. Ennek eldöntésére illetve további részletes elemzésére a rendelkezésre álló spektrumok illetve potenciometriás titrálások szimultán számítógépes kiértékelésére volt szükség.

A ²⁰⁵Tl-NMR spektrumokat a PSEQUAD program [85Zé] segítségével Dr. Laurenczy Gábor értékelte ki a Lausanne-i Egyetemen (Svájc). Az UV-spektrumokat a SPECFIT program [90Ma] segítségével jómagam elemeztem. A (már részben ismertett) potenciometriás eredményeket Peter May professzor kapta az ESTA programcsomag felhasználásával [88Ma1,88Ma2,88Ma3]. Az értékeléseket külön-külön, de folyamatosan egyeztetett elvek illetve megfontolások alapján végeztük el. A finomítások végeredményeit



3.6 ábra A TlAl(OH)₄⁰ és a „Tl(I)-oligomer” részecskék moláris abszorpciái

a 3.1 táblázatban foglalom össze.[&]

A modellszelekció során először azt állapítottuk meg, hogy egyik spektrofotometriás módszer eredményei sem írhatóak le csak a Tl⁺, TlOH⁰, Tl(OH)₂⁻ és Al(OH)₄⁻ részecskék képződésének feltételezésével. Figyelembe véve, hogy (i) szakirodalmi [76Ba] valamint saját (ld. 4.3 fejezet) adatok alapján a NaOH⁰ és KOH⁰ ionpárok képződési állandói valamivel kisebbek, mint a megfelelő TlOH⁰ képződési állandók és (ii) aluminátlúgokban a Na⁺ jelentős mennyiségben képez ionpárt az aluminát-ionnal (részletesen ld. 4.4 fejezet ill. [96Di,D5]), az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között várható a TlAl(OH)₄⁰

ionpár jelentős mértékű képződése. A ²⁰⁵Tl-NMR adatokat a TlAl(OH)₄⁰ határeltolódásának és a log β₁₁₋₁ képződési állandójának egyidejű illesztésével a két paraméter korrelációja miatt nem tudtuk leírni. Ezért a log β₁₁₋₁ értékét olyan oldatok UV-spektrumaiból (egy csonkított mérési adatsorból) határoztuk meg, amelyekben csak monomer részecskék és az ezekből képződő ionpárok képződése várható. Ebből a várakozásnak megfelelő log β₁₁₋₁ = 10.98 ± 0.10 állandót és egy realisztikus UV-spektrumot (3.6 ábra) kaptunk. Ezeket az UV-spektrumok további optimalizálásai során állandó értéken tartottuk.

A ²⁰⁵Tl-NMR mérések eredményeinek optimalizálása a TlAl(OH)₄⁰ ionpár és az Al_q(OH)_{3q-r}^{r+} komplexek együttes illesztésével a paraméterek korrelációja miatt sikertelen volt, azonban a bázisrészecskék mellett a Al_q(OH)_{3q-r}^{r+} figyelembevételével már jó illeszkedést kaptunk. A potenciometriából kapott eredményekhez hasonlóan több eltérő (a 4 ≤ q ≤ 7 tartományban, és q + r = 1 vagy 2) sztöchiometriával is ugyanolyan jó illeszkedést értünk el. A két módszerrel nyert állandók közötti különbség azzal függ össze, hogy a ²⁰⁵Tl-NMR mérések optimalizálása során TlAl(OH)₄⁰ ionpárt figyelmen kívül hagytuk.

Az UV-spektrumok teljes adatsorra vonatkozó értékelése során azt tapasztaltuk, hogy a Al_q(OH)_{3q-r}^{r+} komplexek valamint az ezekből várhatóan képződő megfelelő „Tl-oligomer”

[&] A PSEQUAD programcsomag lehetővé tette volna, hogy a három mérési adatsort együtt értékeljük ki; mi azonban arra voltunk inkább kíváncsiak, hogy a független módszerek és független kiértékelés együttes alkalmazása mennyire vezet hasonló, esetleg azonos következtetésekre.

asszociátum (3.6 ábra) bevezetése a modellbe nagymértékben javított az illeszkedésen (3.1 táblázat). Az optimalizált $\log \beta_{0qr}$ állandók a potenciometriás mérésekből kapott adatokkal kitűnő egyezést mutatnak. Külön figyelemre méltó, hogy az egyik (de semmiképpen sem kiugróan a) legjobb illeszkedést ebben az esetben is a hexamer részecske képződésének feltételezésekor kaptuk.

3.1 táblázat Az $\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-r}^{r+}$ komplexek H_2/Pt elektród potenciometriás, valamint UV- és ^{205}Tl -NMR spektroszkópiai mérésekből számított képződési állandói ($\log \beta_{0qr}$), standard deviációi (SD) és illesztési paraméterei, $I = 8 \text{ M}$ (NaClO_4), 25°C ; $\log \beta_{011} = 5.123$.

0qr	Potenciometria	UV-Vis		^{205}Tl -NMR	
	$\log \beta_{0qr}(\text{SD})^a$	$\log \beta_{0qr}(\text{SD})^b$	Fit ^c (%)	$\log \beta_{0qr}^d$	Fit ^e
04-3	-11.7(06)	-11.7(10)	38	-9.2(12)	0.31
04-2	-25.8(07)	-25.9(07)	35	-25.0(06)	0.58
05-4	-35.4(10)	-35.4(13)	37	^f	–
05-3	-17.0(06)	-17.0(08)	42	-15.7(08)	0.51
06-5	-45.1(14)	-45.1(18)	35	^f	–
06-4	-31.27 (07)	-31.1(10)	43	-29.0(12)	0.44
06-3	-17.0 (06)	-16.9(08)	40	-15.9(09)	0.67
07-5	-41.0 (08)	-40.7(12)	40	-37.4(16)	0.38

^a Az ESTA [88Ma1,88Ma2,88Ma3] programcsomaggal értékelve, a 3.1 ábrán bemutatott összes adat felhasználásával

^b A SPECFIT [90Ma] programmal az összes rendelkezésre álló UV-spektrofotometriás titrálást együttesen értékelve; a $\text{TlAl}(\text{OH})_4^0$ komplex képződési állandóját ($\log \beta_{11-1} = -10.98$) és spektrális paramétereit az optimalizálás során állandó értéken tartottuk

^c Az $\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-r}^{r+}$ komplex figyelembevételével az illeszkedésben bekövetkezett javulás (%-ban)

^d A PSEQUAD [86Zé] programmal értékelve, a 3.3 ábrán bemutatott összes adat felhasználásával; a $\text{TlAl}(\text{OH})_4^0$ részecske képződését figyelmen kívül hagytuk.

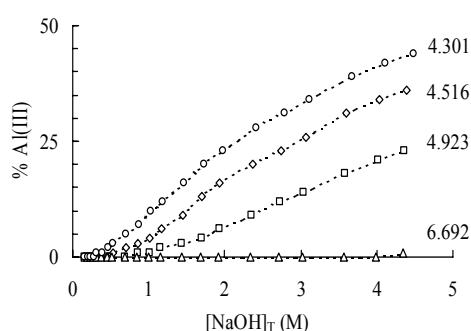
^e Az illeszkedés „jóságát” jellemző ún. *fitting parameter*

^f Sikertelen optimalizálás

A két spektroszkópai és a potenciometriás mérések értékelése alapján összegzésképpen megállapítható, hogy Al(III)-ionok jelenlétében mindhárom módszer eredményei (a már ismert monomer részecskék mellett) egyetlen olyan oligomer részecske képződésének feltételezésével leírhatók, amelyekben az egy Al(III)-ionra jutó OH⁻-ionok száma kisebb négyenél [D9,D29].

3.3 A feltételezett „hexamer” képződésének közvetlen spektroszkópai vizsgálata

3.1 és 3.2 alfejezetekben bemutatott rendszerekben a hidroxidion koncentráció „anomáliás” viselkedését (vagyis magát a kísérleti effektust) három független módszerrel is sikerült kimutatnunk. Emellett mindhárom módszer eredményeiből ugyanazt, mégpedig az Al₆(OH)₂₂⁴⁻ összetételű (hexamer) részecske képződését vezettük le. Ehhez a modellhez



3.7 ábra Az Al₆(OH)₂₂⁴⁻ összetételű részecske képződési foka a [NaOH]_T függvényében, különböző, a görbék mellett feltüntetett értékű [OH⁻]_T/[Al(III)]_T arányoknál

közvetett módon, több áttételen keresztül, az oldatban jelenlevő OH⁻-ionok koncentráció-változásainak méréséből jutottunk el. Vagyis egymástól *független kísérleti adatok* alapján, ugyanakkor lényegüket tekintve *egyező feltevésből kiindulva* (az [OH⁻] anomáliás viselkedését azzal értelmezve, hogy a rendszerben jelenlevő OH⁻-ionok egy része az

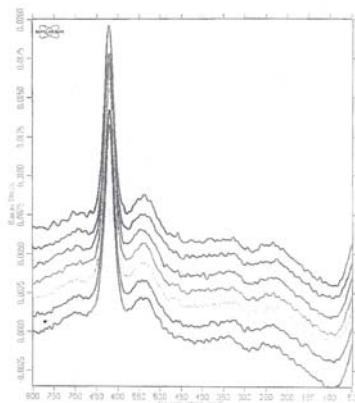
Al(OH)₄⁻-ből a (3.2) egyenletnek megfelelően származik) próbáltunk meg következtetni a képződő alumínium komplexekre. Az eredmények összecsengése tehát nem feltétlenül jelenti azt, hogy a modell és a

valóság egymással fedésben van (még akkor sem, ha *a modell a valóságot ugyanazon premisszák alapján jól le tudja írni*). Ehhez szükséges azt ellenőrizni, hogy a „hexamer” részecske képződése az Al(III)-ra közvetlenül „érzékeny” spektroszkópai módszerekkel megfigyelhető-e. Ez annál is inkább indokolt, hiszen az eloszlási diagramok alapján (3.7 ábra) a hexamer részecske koncentrációja megfelelően nagy [Al(III)]_T és [NaOH]_T mellett akár több M is lehet, tehát még viszonylag „érzéketlen” spektroszkópai módszerek számára is az alapvonaltól jól elváló jelet kellene, hogy produkáljon.

Megjegyzendő még, hogy a szakirodalomban közölt oligomer oldatrészecskék [86Za,89Ba,98Bu] vagy OH⁻-felvétellel vagy az [OH⁻]-tól független folyamatban, de semmiképpen sem OH⁻-leadással képződtek. Közös elem viszont, hogy mind a szakirodalomban javasolt, mind az általunk talált „hexamer” komplex csak úgy képzelhető el, ha képződésük során az Al(III)-ion körül a koordinációs geometria az Al(OH)₄⁻-hez képest megváltozik. Értelemszerűen, a hexamer és a monomer aluminát-komplexek koncentrációjának az oldatbeli hidroxidion-koncentrációval a Le Chatelier elvnek megfelelően kell változnia. Ha az [OH⁻]-t növeljük egy oldatban, akkor az (az egyéb paraméterek állandó értéken tartása mellett) a (3.2) egyenletnek megfelelően az

$\text{Al}_6(\text{OH})_{22}^{4-}$ koncentrációnak csökkennie és ezzel párhuzamosan az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ koncentrációnak növekednie kell.

A fenti megfontolásokat Raman-és ^{27}Al -NMR spektroszkópiai mérésekkel ellenőriztük [D11].[&] A szakirodalomból ismert [70Mo], hogy az



3.8 ábra Aluminát oldatok Raman spektruma állandó ionerősség (8 M $\text{Na}(\text{ClO}_4)$), $[\text{Na}^+]_{\text{T}}$ (8.0 M) és $[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ (3 M) mellett. $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 4 - 8$ M (alulról felfelé, kb. 0.6 M-os

a Raman-spektrumon $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál egy jól definiált, az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ koncentrációjával egyenesen arányos intenzitású sávval jelentkeznek. Egy oldatsorozaton belül az ionerősséget ($I = 8 \text{ M Na}(\text{ClO}_4)$), a $[\text{Na}^+]_{\text{T}}$ -t (8 M) és az $[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ -t (3 M) állandó értéken tartva és az $[\text{NaOH}]_{\text{T}}$ -t változtatva (4 M-ról 8 M-ra), a potenciometriásan kapott eloszlási diagramok alapján azt váránk, hogy az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ a sorozaton belül $\sim 1.9 \text{ M}$ -ról $\sim 3 \text{ M}$ -ra növekszik. Ennek mintegy 50%-os növekedést kellene okoznia a megfelelő Raman-sáv intenzitásában. A 3.8 ábra alapján látható, hogy az oldatsorozat tagjainak a Raman-spektruma a kísérleti hibahatárokon belül megegyeznek. (Megjegyzendő, hogy egy a fentiekkel megegyező elvek alapján összeállított,

de $I = 7.0 \text{ M Cs}(\text{Cl})$ ionerősségű oldatsorozatra a fentivel minden tekintetben egyező invarianciát kaptunk [D23].) A $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő monomer aluminát sáv intenzitásának változatlansága arra mutat, hogy az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ az $[\text{OH}^-]$ változtatásának hatására nem változik, ez pedig ellene szól a hexamer-hipotézisnek. Ugyanez mondható el a dimer aluminát részecske képződésével kapcsolatos (ld. 5. fejezet) ~ 540 és $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ körüli sávjáról is – a spektrumsorozat alapján ez a részecske is $[\text{OH}^-]$ -független folyamatban képződik.

^{27}Al -NMR spektroszkópiával olyan oldatokat vizsgáltunk, amelyekben az ionerősség ($I = 8 \text{ M Na}(\text{ClO}_4)$), a $[\text{Na}^+]_{\text{T}}$ (8 M) és az $[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ (0.25; 0.53 és 0.79 M) állandó volt egy sorozaton belül, és az $[\text{NaOH}]_{\text{T}}$ 1 M-ról 8 M-ra változott. A szakirodalom alapján [89Ak1], az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ NMR jele a 0 ppm-es oktaédes $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3-}$ jeléhez képest $\sim 80 \text{ ppm}$ -nél található. A 80 ppm-nél megfigyelt jel integrált intenzitása egyenesen arányos a $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ -val illetve, ha több tetraédesen koordinált Al(III) -ot tartalmazó komplex egyidejűen van jelen az oldatban, akkor azok koncentrációjának összegével. (Megjegyzendő, hogy az a ^{27}Al -NMR jelek integrált intenzitása nagy $[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ -k esetében a viszkozitási vonalszélesedés miatt általában nem határozható meg pontosan. Emiatt az itt bemutatandó méréseket $[\text{Al(III)}]_{\text{T}} \leq 0.8 \text{ M}$ oldatokra korlátoztuk, amelyekben, tapasztalataink szerint, a jelek megfelelően élesek és a vonalintegrálás még kielégítő pontossággal elvégezhető.) A kémiai eltolódás esetleges változása az egymástól eltérő koordinációs geometriájú

[&] A 3. fejezetben csupán az aluminát oldatok Raman és ^{27}Al -NMR spektrumai $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ -függésének néhány, a fejezet témaköréhez közvetlenül hozzátartozó vonatkozását említem meg, a spektrumok részletes elemzésével az 5. illetve 6. fejezetekben foglalkozom.

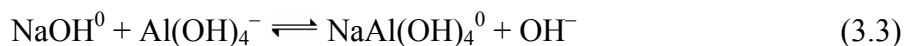
alumínium-komplexek közötti gyors csere eredményeként jöhet létre. A fenti oldatsorozatok ²⁷Al-NMR spektrumán azonban sem az integrált intenzitás, sem pedig a 80 ppm körül jelentkező kémiai eltolódásban szisztematikus változást nem tapasztaltunk, és az [OH⁻]_T változtatás hatására és a vonalszélesség változása is jól leírható volt a viszkozitás növekedés okozta vonalkiszélesedéssel. Ennek alapján a fenti koncentrációtartományban az [OH⁻]_T növelésének hatására a tetraédereken koordinált Al(III)-ot tartalmazó részecskék koncentrációja nem változik. Ha tehát a hexamer hipotézis igaz, akkor az Al₆(OH)₂₂⁴⁻ komplexnek úgy kellene képződnie, hogy

- (i) képződése közben az Al(III) koordinációs geometriája változatlanul tetraéderekes maradjon, tehát a monomerben és a hexamerben található Al(III)-ionok a ²⁷Al-NMR számára megkülönböztethetetlenek legyenek és
- (ii) a $\nu_s(\text{AlO}_4)$ vegyértékrezgésnek minden, a Raman-spektrum paramétereit befolyásoló szempontból meg kell egyeznie a monomerben és a hexamerben.

Ez olyan nagyszámú egybeesés feltételezésével járna, ami alapján a „hexamer-hipotézist” el kellett vetnünk és alternatív magyarázatok után kellett néznünk.

3.4 Az ionpár képződés hatása az [OH⁻]-függő egyensúlyokra

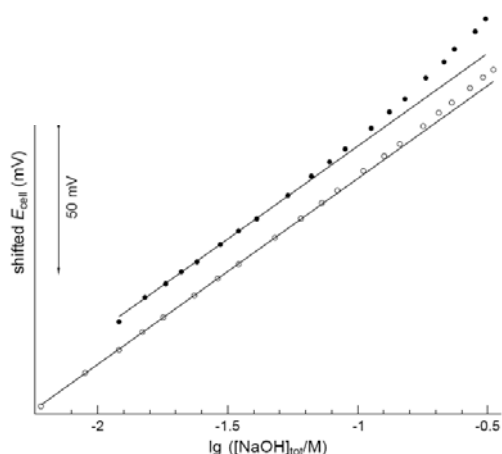
A szakirodalomban mások által közölt [76Ba,96Di] és saját [D5,D24] adataink is arra mutatnak, hogy a Na⁺-ionok tömény vizes oldatokban jelentős mértékben asszociálódnak mind az OH⁻- mind az Al(OH)₄⁻-ionokkal. A rendelkezésre álló adatok alapján az is látható, hogy a NaAl(OH)₄⁰ ionpár képződési állandója jelentősen meghaladja a NaOH⁰-ét ($K_{\text{NaAl(OH)}_4} / K_{\text{NaOH}} \sim 3-6$ [96Di,D5]). Ezt figyelembe véve a



egyensúlynak az [Al(OH)₄⁻] növelés hatására a jobboldal, vagyis az [OH⁻] növekedés irányába kellene eltolódnia. Eszerint az előző fejezetekben bemutatott „anomáliás OH⁻-koncentráció változás” megfelelően tömény oldatokban származhatna a Na⁺-ionért az OH⁻- és Al(OH)₄⁻-ionok közötti kompetícióból. Ha ez igaz, akkor a 3.1 ábrán bemutatott, Al(III)-tartalmú oldatokban megfigyelt potenciometriás effektusnak

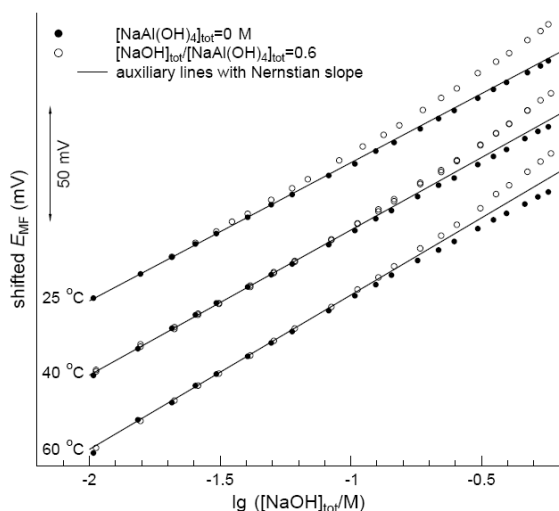
1. olyan rendszerekben is jelentkeznie kell, amelyben az aluminát iont valamilyen *analóg* szerkezetű, de hasonló vagy nagyobb stabilitású ionpárt képző *anionnal* (pl. B(OH)₄⁻) helyettesítjük;
2. változnia kellene a növekvő *hőmérséklettel*, ugyanis az ionpárképződési állandók szakirodalmi adatok szerint a hőmérséklet növekedésével jelentős mértékben növekszenek [88Oe,92Sc,93Ca,95Po,96Di] és
3. függenie kellene a rendszerben jelenlévő *háttérkationtól* (a képződő ionpárok stabilitási állandóinak kationfüggése miatt).

3.4.1 Az [OH⁻] mérése B(OH)₄⁻ tartalmú rendszerekben. A B(OH)₄⁻-ion viszonylag nagy egyensúlyi stabilitású ionpárokat képez alkáli- és alkáliföldfém ionokkal [63Fr,74By,76Re,80Ba, 80Co,89Ro,95Po], pl. a NaB(OH)₄⁰ ionpár I → 0 értékre



3.9 ábra A (3.1) cella cella-potenciáljai a $\log ([\text{NaOH}]_T/M)$ függvényében, 25.0 °C-on és $I = 8.0 \text{ M Na(ClO}_4\text{)}$ (áll.) ionerősségen, Al(III) (•) és B(III) (o) tartalmú rendszerekben, $[\text{OH}^-]_T/[\text{X(III)}]_T = 4.33$ (áll.), X(III) = Al(III) és B(III). A kihúzott vonallal a nernsti elektródválaszt jelöltük.

vonatkozóan azonban nem találtunk irodalmi adatokat. Részletes Raman- és ¹¹B-NMR spektroszkópiai mérések alapján megállapítottuk [D24], hogy tömény lúgos ($[\text{NaOH}]_T \geq 1 \text{ M}$) és nagy bórtartalmú ($[\text{B(III)}]_T \geq 0.5 \text{ M}$) oldatokban mind a Raman-, mind a ¹¹B-NMR spektrumok egyetlen részecske, a B(OH)_4^- (és Na^+ -ionpárjai) képződésével tökéletesen leírhatóak. Ez (amint azt az 5. és 6. fejezetekben még részletesen be fogom mutatni)



ábrán mutatjuk be. Ennek alapján mindkét rendszerben hasonló irányú eltérés figyelhető

3.10 ábra A (3.1) cella cella-potenciáljai a $\log ([\text{NaOH}]_T/M)$ függvényében, $I = 8.0 \text{ M Na(ClO}_4\text{)}$ (áll.) ionerősségen, különböző hőmérsékleteken Al(III)-mentes (•) és Al(III)-tartalmú (o) rendszerekben (utóbbiakban $[\text{OH}^-]_T/[\text{Al(III)}]_T = 4.60$ (áll.)). A kihúzott vonalak a nernsti elektródválaszt reprezentálják.

extrapolált képződési állandója szobahőmérsékleten 1.5-2.0 közötti értéknek becsülhető [76Re,95Po]. Analóg adat a NaAl(OH)_4^0 ionpárra nem áll rendelkezésre. Ugyanakkor Diakonov és mtsai. [96Di] és Pokrowski és mtsai. [95Po] azonos módszerrel és azonos körülmények között végrehajtott méréseinek összehasonlítása alapján a NaB(OH)_4^0 ionpár képződési állandója jelentősen meghaladja a NaAl(OH)_4^0 ionpárra vonatkozó megfelelő értéket (a körülményektől függően annak 2-6-szorosa). Ami a borát oligo- és polimereket illeti, semleges körüli pH-jú oldatokban megfigyelt poliborátok [76Ba] a pH-t 13-ra növelve kvantitatívan átalakulnak B(OH)_4^- -gyé, ennél nagyobb pH-jú oldatokra

jelentős eltérés az analóg összetételű alumínátoldatok tanulmányozásakor megfigyelhető spektroszkópiai viselkedésétől. Mivel a tömény lúgos borát oldatokban a B(OH)_4^- -komplexen kívül bármilyen más részecske képződése biztonsággal kizárható, azok „kontraszt” oldatokként használhatóak az analóg alumínát oldatokkal történő összehasonlításra.

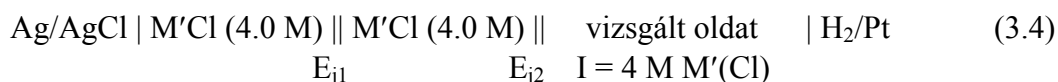
A (3.1) cella alkalmazásával, az $[\text{OH}^-]_T/[\text{X(III)}]_T = 4.33$ (X(III) = Al(III) és B(III)) mellett kapott titrálási görbéket a 3.9 ábrán mutatjuk be. Ennek alapján mindkét rendszerben hasonló irányú eltérés figyelhető meg a nernsti elektródválasztól, de az Al(III)-tartalmú rendszerben ez jóval nagyobb (~12 mV), mint B(III)-tartalmúakban (~4 mV). A kísérletileg

kapott effektus tehát a munkahipotézisünk alapján várttal pont ellentétesen változik.

3.4.2 Az [OH⁻] változás hőmérsékletfüggése. A 3.1 és 3.9 ábrán bemutatott kísérletekkel analóg méréseket hajtottunk végre alumínátoldatokkal, $[\text{OH}^-]_{\text{T}}/[\text{Al(III)}]_{\text{T}} = 4.60$ feltétel mellett, 40 és 65 °C-on (3.10 ábra). Az Al(III)-mentes oldatokban mindhárom hőmérsékleten azonos értelmű, de a növekvő $[\text{NaOH}]_{\text{T}}$ -vel növekvő deviáció figyelhető meg a nernsti elektródválasztól, és a NaOH^0 ionpár hőmérséklettel erőteljesen növekvő asszociációs állandójával [88Oe,92Sc,93Ca] jól értelmezhető (ld. még 3.4.3 és 4. fejezetek). Az Al(III)-tartalmú oldatokban megfigyelt effektus azonban a $25\text{ °C} \leq t \leq 60\text{ °C}$ tartományban teljesen hőmérséklet független. Ebből következően az effektusért olyan részecske képződése lehet felelős, amelynek a képződési egyensúlya független a hőmérséklettől. Ez nagy valószínűséggel nem az ionpárok között keresendő, hiszen irodalmi adatok szerint [88Oe,92Sc,93Ca,95Po,96Di] azok képződési állandói rohamosan nőnek a hőmérséklettel.

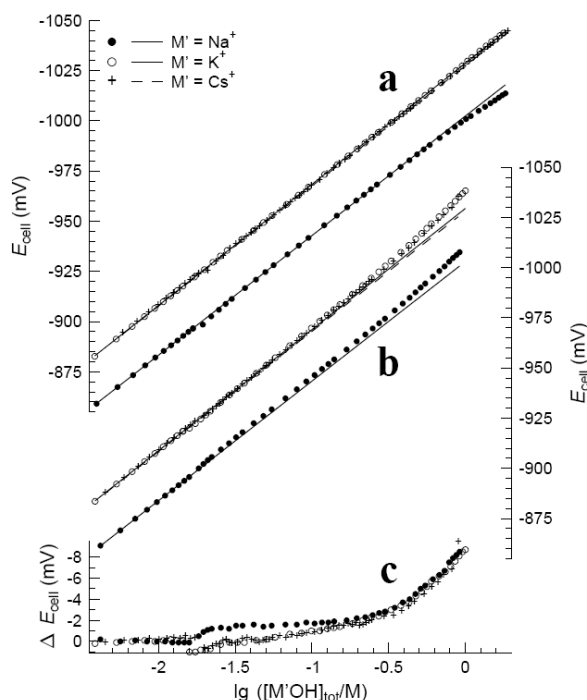
3.4.3 Az [OH⁻] függése a háttérkationtól. Potenciometriás méréseket végeztünk $I = 4\text{ M}$ $\text{M}'(\text{Cl})$ ($\text{M}'^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$ és Cs^+) ionerősségen, $\text{M}'\text{Cl}/\text{M}'\text{OH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ elegyekben a $0.004\text{ M} \leq [\text{M}'\text{OH}]_{\text{T}} \leq 2.0\text{ M}$ mellett Al(III) –mentes oldatokban ill. Al(III) jelenlétében, $[\text{OH}^-]_{\text{T}} / [\text{Al(III)}]_{\text{T}} = 4.00$ feltétel mellett.

A mérésekhez használt cella diagramja az alábbi:



Al(III)-mentes oldatokban (elektród kalibrációk) K^+ és Cs^+ jelenlétében a tanulmányozott koncentrációtartományban az elektród ideális (nernsti) viselkedést mutatott (59 és 60 mV közötti meredekséggel és a kísérleti 0.2 mV-os hibahatárokon belüli átlagos eltéréssel a linearitástól, a maximális eltérés 0.5 mV, ld. 3.11.a ábra). Külön figyelemre méltó, hogy a kétfajta kation jelenlétében kapott kalibrációs egyenesek tökéletes fedésben is vannak (más szóval a két egyenes tengelymetszete azonos). Ezek alapján feltehető, hogy e két rendszer potenciometriás viselkedése azért írható le a legegyszerűbb nernsti formalizmussal, mert vagy nem képződnek bennük mérhető mennyiségben ionpárok, vagy ha igen, akkor az ionpárok képződésével járó effektusokat a fellépő egyéb hatások (pl. $\gamma_{\pm}$ vagy E_{j2} változások) éppen kompenzálják.

A 3.11.a ábrán az is megfigyelhető, hogy a Na^+ tartalmú rendszerekben az elektródválasz csak a $[\text{NaOH}]_{\text{T}} \leq 0.5\text{ M}$ tartományban lineáris, nagyobb hidroxidkoncentrációknál negatív irányban eltér a linearitástól. (Megjegyezzük, hogy hasonló jellegű viselkedés észlelhető $I = 8\text{ M Na}(\text{ClO}_4)$ ionerősségen végrehajtott potenciometriás méréseinkben is, ld. 3.1 ábra, ennek alapján az valamilyen módon a Na^+ -ion jelenlétéhez köthető.) Feltűnő az is, hogy a Na^+ -tartalmú rendszerben kapott tengelymetszet jelentősen (mintegy 25.5 mV-tal) eltér a K^+ és Cs^+ tartalmú rendszerben kapottól. Mindkét effektus a NaOH^0 ionpár jelentős mértékű képződésével hozható összefüggésbe ill. annak képződési állandója (amint azt a 4.3.2 fejezetben majd ismertetni fogom) a fent bemutatott mérések adataiból levezethető.



3.11 ábra A (3.4) cella cellapotenciáljai a $\log([M'OH]_T/M)$ függvényében, 25.0 °C-on és $I = 4$ M $M'(Cl)$ (áll.) ionerősségen. (a) $M'OH/M'Cl$ rendszerek; (b) $M'OH/M'Cl/Al(OH)_3$ rendszerek, $[OH^-]_T / [Al(III)]_T = 4.00$; (c) az (a) és (b) adatsor megfelelő értékei közötti különbségek (azaz az Al(III) hatására bekövetkező eltérés a nernsti viselkedéstől). Az ábrán feltüntetett egyenesek a nernsti elektródválasz feltételezésével számított értékek.

$CsOH^0$ ionpároknak is képződnie kellene, hogy az effektust kálium- és cézium tartalmú rendszerekben is megfigyelhessük; mivel az Al(III)-mentes rendszerek viselkedése alapján a KOH^0 és $CsOH^0$ ionpárok a $NaOH^0$ -hoz képest csak elhanyagolható mértékben képződnek, ezt, mint lehetséges magyarázatot, szintén kizárhatjuk;

- (iii) az ionpárok képződése miatti ionerősség csökkenés ill. az ebből származó $\gamma_{\pm}$ változás mindkét ionpárra azonos irányú eltérést kellene, hogy okozzon a mérési eredményekben, ez pedig éppen ellentétes a kísérleti megfigyelésekkel.

A felsorolt kísérleti eredmények és számítógépes szimulációk alapján biztonsággal kizárható, hogy a hidroxidion koncentráció anomáliás változásait a (3.3) egyensúly okozza.

3.5 A $\gamma_{\pm}$ változások hatása a potenciometriásan mért [OH⁻]-ra.

Töltéssel nem rendelkező részecskék (pl. ionpárok) képződése az oldat I (sztöchiometrikus) ionerősségét,

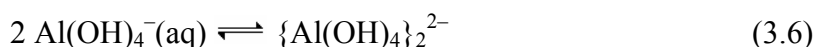
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (3.5)$$

Az Al(III) jelenlétében kapott mérési adatok (3.11.b ábra) alapján látható, hogy az elektródválasz mindhárom tanulmányozott háttérkation esetében jelentős mértékben és azonos irányban eltér az ideális nernsti értéktől. Emellett a 3.11.c ábra tanulsága szerint az eltérés abszolút értéke a kísérleti hibahatárokon belül független a háttérkationtól.

A potenciometriás mérések során kapott mérési eredményekről számítógépes szimuláció segítségével bizonyítottuk [D23], hogy

- (i) önmagában a $NaAl(OH)_4^0$ ionpár képződése ilyen jellegű effektust nem képes okozni;
- (ii) önmagában a $NaOH^0$ ionpár képződése a megfigyelttel azonos irányú és az ionpár képződési állandójától erősen függő mértékű eltéréseket okoz az Al(III)-tartalmú rendszerek potenciometriás titrálási görbéin; ha ez a deviáció magyarázata, akkor a KOH^0 és

csökkenti, ami az általunk alkalmazott nagy ionerősségeknél egyúttal a $\gamma_{\pm}$ értékének csökkenésével is együtt jár. Ha tehát a hidroxidion koncentráció anomáliás változását aktivitási koefficiens változással kívánjuk értelmezni, ionerősség növelő hatású részecskét kellene találnunk. A korábban feltételezett „hexamer” pl. tökéletesen megfelelne ennek a célnak, de annak (illetve minden olyan részecskének, amely az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ből OH^- -ledobással jön létre) képződését az eddig bemutatott adatok alapján kizárhatjuk. A monomer aluminát jel $[\text{NaOH}]_T$ változás hatására mutatott invarianciája alapján az OH^- -felvétellel képződő részecskék jelentős mértékű képződése szintén kizárható. Szakirodalmi adatok [70Mo,75Sz,78Sz2,80Wa,02Jo,03Sc] és saját adataink ([D7,D20,D22,D29] valamint 5. fejezet) alapján $\text{Al}(\text{III})$ -ra elegendően nagy $[\text{Al}(\text{III})]_T \geq 0.5 \text{ M}$ koncentrációjú oldatokban a



egyensúlynak megfelelően egy dimer komplex képződése igazolható. A dimerizáció egyrészt (ha feltesszük, hogy a két negatív töltés pontszerű) ionerősség növekedéssel jár, másrészt az oldatbeli $[\text{OH}^-]$ -től *közvetlenül* nem függ. Ha tehát a dimerizáció okozta $\gamma_{\pm}$ növekedés nagyobb, mint az ionpár képződés okozta $\gamma_{\pm}$ csökkenés, akkor a (3.6) egyensúly révén az anomáliás $[\text{OH}^-]$ -változás leírható. Továbbá: a dimerképződés, mint lehetséges magyarázat, azért is nagyon vonzó, mert

1. képződése az $\text{Al}(\text{III})$ -ban gazdag oldatokban kedvezményezett, tehát a növekvő $[\text{Al}(\text{III})]_T$ -vel (vagy a csökkenő $[\text{OH}^-]_T / [\text{Al}(\text{III})]_T$ -vel) a hatása növekszik (3.1 ábra);
2. képződése csak kis mértékben függ a jelenlévő háttérkationtól, tehát az a 3.11 ábrán bemutatott viselkedést jól értelmezi;
3. képződése (a [70Mo] és az itt bemutatott adatok tanulsága szerint is) viszonylag érzéketlen a hőmérsékletre, tehát a 3.10 ábrán bemutatott potenciometriás adatokkal összhangban van;
4. csak aluminát oldatokban képződik, a csak monomereket tartalmazó borát-oldatokban nem, tehát magyarázza a 3.9 ábrán látható görbék közötti jelentős különbséget;
5. feltehető, hogy két negatív töltése miatt képes ionpárt képezni a Ti^+ -ionnal, így képződése magyarázza a spektrofotometriás mérések eredményeként egyértelműen kimutatott színes „ Ti^+ -oligomer” részecske jelenlétét (3.6 ábra).

A rendelkezésre álló potenciometriás titrálási görbék alapján a dimer részecske K_D képződési állandója

$$K_D = \frac{a_{\{\text{Al}(\text{OH})_4\}_2^{2-}}}{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2} \quad (3.7)$$

(ahol a a megfelelő aktivitásokat jelöli) kiszámítható lenne, ha ismernénk a kísérleti $\gamma_{\pm}$ adatokat a $\text{NaOH}/\text{NaClO}_4/\text{Al}(\text{OH})_3$ ill. a $\text{M}'\text{OH}/\text{M}'\text{Cl}/\text{Al}(\text{OH})_3$ terner rendszerekben. Mivel ezek az adatok az általunk alkalmazott kísérleti körülményekre vonatkozóan nem állnak

rendelkezésre, K_D és $\gamma_{\pm}$ egyidejű illesztése volt szükséges (a $\gamma_{\pm}$ értékek kiszámítására vonatkozó formulákat az irodalomból vettük [50Ha]). Megállapítottuk, hogy kémiaiilag értelmes $\gamma_{\pm}$ értékeket csak akkor kaphatunk, ha teljesül a $K_D \geq 0.2$ reláció. Bár ennek közvetlen összehasonlítása a Raman-spektroszkópiai mérésekből nyert értékekkel (amelynek részleteit az 5. fejezetben fogom bemutatni) nem lehetséges (az ugyanis koncentrációkkal megadott K_D^c egyensúlyi állandókra vezet), a két módszerrel kapott állandók nagyságrendileg megegyeznek.