

4. Ionpár képződési egyensúlyok alumínátoldatokban

Az ionpár képződési egyensúlyok tanulmányozása az alumínátlúgok részletes jellemzése során megkerülhetetlen feladat. Az alumínátlúgokra jellemző nagy elektrolit koncentrációknál az ionok egymáshoz képesti átlagos távolsága olyan mértékben lecsökken, és az oldatok annyira „zsúfolttá” válnak, hogy mind az azonos mind az ellentétes töltésű ionok között asszociátumok alakulhatnak ki. Az első esetben di-, oligo-, illetve polimerizációról vagy H-hidas asszociátumok képződéséről, a másodikban ionpárképződésről beszélhetünk.

Az ionpárok képződési egyensúlyainak kvantitatív tanulmányozása csak akkor lehetséges, ha a méréseket olyan megfelelően nagy koncentrációban jelenlévő háttérektrólit jelenlétében hajtjuk végre, amely

1. biztosítja az oldatban a mérés során az állandó (vagy legalábbis közelítően állandó) *aktivitási koefficiens*t (ez a háttérektrólit 20 mol%-nál nem nagyobb mértékű helyettesítése esetében jó közelítéssel teljesül);
2. minimalizálja a mérés során az oldat ionos komponenseinek mozgékonyágában bekövetkező változásokat, vagyis az átviteles cellák alkalmazása esetén fellépő *diffúziós potenciál* változásokat;
3. ionjai *nem lépnek reakcióba* a vizsgálandó rendszerben előforduló komponensek egyikével sem, vagy ha reakcióba is lépnek, az így fellépő kompetíció a vizsgálni kívánt egyensúlyt nem fedi el;
4. *oldhatóságuk* vízben elegendően nagy (szobahőmérsékleten legalább 4 M);
5. megfelelő *tisztaságban* rendelkezésre állnak vagy tisztításuk megoldható;
6. vizes oldatban a mérés időtartama alatt nem szenvednek észrevehető *bomlást* illetve a levegő O₂ vagy CO₂ tartalmával nem lépnek reakcióba;
7. *nem zavarják* a mérés során alkalmazott érzékelő berendezést (pl. nem okoznak elektródmérgezést).

Az ionpárképződési reakciók tanulmányozása tehát igen körültekintő háttérmunkákat igényel. Az érdemi mérések megkezdése előtt szükséges olyan előkészítő illetve ellenőrző méréseket végrehajtani, amely során fent felsorolt követelmények egyidejű teljesülése ellenőrizhető.

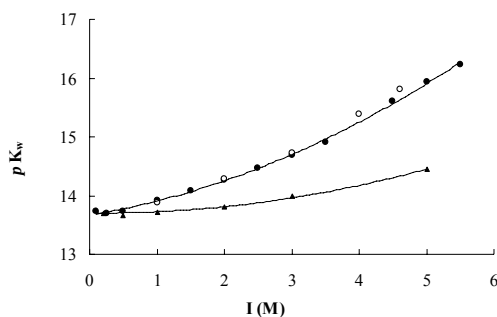
Munkánk során a háttérektrólitok jellemzésére lényegében kétfajta módszert alkalmaztunk. Egyrészt egy sor potenciális háttérektrólit jelenlétében meghatároztuk a

vízionszorzat ($pK_w = -\lg[H^+][OH^-]$) ionerősség függését. A víz autoprotolízise, mint tesztreakció, hatékony „eszköz” egy-egy háttérektrólit jellemzéséhez, hiszen nagy pontossággal meghatározható, jól kézben tartható adat, ionerősségtől való függése jól meghatározott törvényszerűségeket követ, és érzékenyen reagál a szennyeződésekre illetve az elektrolit esetleges bomlására is. Az irodalomból pK_w adatok általában csak „kicsiny” ionerősségekig (többnyire $I \leq 3$ M) ismertek [95Kr,97Gr], így a számunkra érdekes, ennél jóval nagyobb koncentrációknál végrehajtandó mérések szükségességéből erény kovácsolódott, hiszen az irodalomban eddig nem ismert adatok meghatározása vált lehetségessé [D3,D6,D14,D24].

További tesztreakcióként egyszerű szerves anionok (pl. SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) egyensúlyi reakcióinak (pl. protonálódásának) ionerősség illetve hőmérsékletfüggését vizsgáltuk meg különböző módszerek szimultán alkalmazásával (pl. GE- és Na-ISE-potenciometria [D3], Raman-spektroszkópia [D13], stb.) és a kapott adatokból próbáltunk meg következtetéseket levonni a háttérektrólitok alkalmazhatóságára, illetve korlátaira. A Raman-spektroszkópia alkalmazása arra is lehetőséget adott, hogy megvizsgáljuk egyszerű szerves anionok CIP-képződési reakcióit [D17].

4.1 A felhasznált háttérektrólitok jellemzése pK_w meghatározás segítségével

4.1.1 A pK_w TMACl-tartalmú vizes oldatokban. A tetraalkil-ammónium sókat széles körben alkalmazzák oldategyensúlyi vizsgálatokban (különösen bioszerves kémiai és ISE vizsgálatokban) háttérektrólitként [76Ma]. A tetraalkil-ammónium ionok „inert”, azaz gyakorlatilag nem komplexálódó ill. asszociálódó komponenseknek szokás tekinteni, bár ezzel kapcsolatban kételyt ébresztenek azok az újabb DRS vizsgálatok, amelyek során kimutatták, hogy tömény tetraalkil-ammónium só oldatokban jelentős mértékű lehet a CIP-képződés [02Bu]. A szakirodalomban igen kisszámú, többnyire hiányosan leírt körülmények között meghatározott adat található TMACl-oldatok pK_w értékeire vonatkozóan [67An,67Lu], emiatt szükséges volt azok pontos meghatározása és a mérések kiterjesztése a TMACl oldhatósága környéki koncentrációkra (5.82 M 25 °C-on [64Li]) illetve a megfelelő pontosságot biztosító kísérleti protokoll kifejlesztése. Méréseinket a Murdoch Egyetemen, Nyugat-Ausztráliában kifejlesztett precíziós potenciometriás mérőberendezéssel [72He,90Ve] hajtottuk végre és az ESTA programrendszerrel [88Ma1,88Ma2,88Ma3] értékeltük ki.



4.1 ábra A víz pK_w ionszorzata az I ionerősség függvényében TMACl (●: saját adatok [97Si3]; ○: [67Lu]) és NaCl oldatokban (▲: [97Ca1]) 25 °C-on.

Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy mind a kereskedelmi forgalomban beszerezhető TMACl, mind a TMAOH tartalmaz annyi protonálódási egyensúlyban résztvevő szennyeződést, ami megghiúsítja a GE-potenciometriás mérések pontos kivitelezését. Emiatt a mérésekhez vízmentes etanolból átkristályosított TMACl-t és karbonátmentes (< 0.1 mol%) NaOH-t használtunk (a 8.1 fejezetben bemutatásra

kerülő karbonátmentesítési eljárással a TMAOH oldatok zavaró szennyeződéseit nem tudtuk eltávolítani, azok feltehetően nem CO_3^{2-} -ionok, hanem a TMA^+ -ion bomlásából származó N-tartalmú szerves vegyületek). A kapott adatokat a 4.1 ábrán mutatjuk be. Az általunk kapott és az irodalomban közölt [67Lu] adatok közötti egyezés az $I \leq 3$ M tartományban jónak tekinthető. Szembeötlő, hogy az azonos körülmények között NaCl tartalmú oldatokra meghatározott pK_w értékek [97Ca1] jelentősen kisebbek, mint a TMACl jelenlétében azonos ionerősségen kapott megfelelő adatok [D6].

A mérési adatokat a Brönsted-Guggenheim-Scatchard-féle SIT modell segítségével [22Br,35Gu,76Sc,97Gr] is feldolgoztuk. Az TMACl oldatok sűrűség és a_w értékeit az irodalomból vettük [64Li,78Ge,81Bo,82Bo]. A moláris skálán megadott pK_w értékeket a

$$pK_w(m) = pK_w + 2 \log \frac{I}{I(m)} \quad (4.1)$$

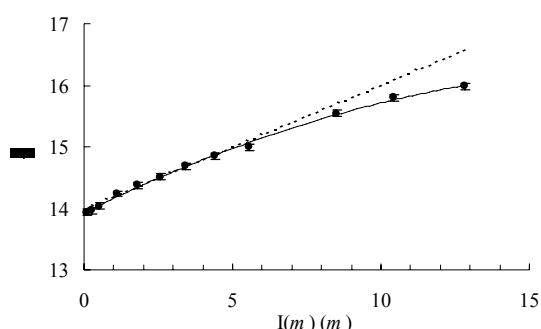
formula segítségével váltottuk át a moláris $pK_w(m)$ értékekre (itt $I(m)$ az oldat moláris ionerőssége). Az elmélet szerint érvényes a

$$pK_w^0 = pK_w(m) + \frac{2A\sqrt{I(m)}}{1 + B_{aj}\sqrt{I(m)}} + \log a_w - \Delta\varepsilon \cdot I(m) \quad (4.2)$$

összefüggés, pK_w^0 a $pK_w(m)$ nulla ionerősségre extrapolált értéke, $A = 0.509$, $B_{aj} = 1.5$ és $\Delta\varepsilon$ az egyes kölcsönhatásokra vonatkozó ún. specifikus ion kölcsönhatási koefficiensek (esetünkben az $\alpha(\text{H}^+, \text{X}^-)$ és $\alpha(\text{OH}^-, \text{M}^{+})$) összege, amely a töltetlen illetve az ellentétes töltésű ionok közötti kölcsönhatás mértékére jellemző állandó. A (4.2) egyenletből látható, hogy ha a

$$\gamma = pK_w(m) + \frac{2A\sqrt{I(m)}}{1 + B_{aj}\sqrt{I(m)}} + \log a_w \quad (4.3)$$

menyiséget ábrázoljuk az $I(m)$ függvényében, egyenest kell hogy kapjunk, amelynek

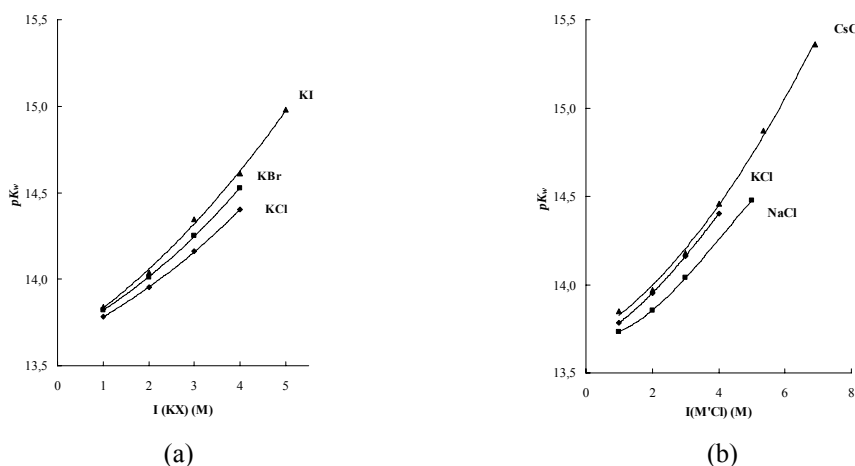


4.2 ábra A 4.3 egyenlettel definiált γ paraméter függése az $I(m)$ ionerősségtől TMACl oldatokban, 25°C-on.

meredekségéből $\Delta\varepsilon$, tengelymetszetéből pK_w^0 adódik.

A 4.2 ábrán fentiek szerint előállított γ vs. $I(m)$ függvényt mutatjuk be TMACl tartalmú oldatokra. Látható, hogy a függvény az $I(m) \leq 5$ m tartományban jó közelítéssel lineáris, az ennél nagyobb I -nél azonban jelentős mértékben, negatív irányban eltér a linearitástól. A görbe tengelymetszete a várt 14.00 értékkel [94Co] nem túlságosan jó egyezésben 13.92 ± 0.08 . A görbe további elemzésére a 4.1.3 fejezetben visszatérünk.

4.1.2 A pK_w KX ($X^- = Cl^-, Br^-$ és I^-) és $M'Cl$ ($M'^+ = Na^+, K^+$ és Cs^+) oldatokban. Meghatároztuk a víz ionszorzatát néhány olyan elektrolit oldataiban, amelyektől azt vártuk, hogy alkalmazhatók lesznek Na^+ ionpárok képződési egyensúlyainak vizsgálata során háttér elektrolitnak. Az alkalmazott koncentrációkat kiterjesztettük a sók szobahőmérsékletű oldhatóságának közeléig. A KCl-os és KBr-os közegben a GE és (mások által) H_2/Pt elektróddal kapott pK_w eredmények [64Fi,73Ca,95Kr] között kiváló egyezést (≤ 0.01 log egység) értünk el, ez összhangban van azzal a korábbi megállapítással, mely szerint a két módszerrel Na^+ -os közegekben kapott különbségek a Na^+ -ion és az üvegelektrod közötti kölcsönhatással értelmezhető [95Kr]. A KI-os oldatok karbonátmentesítésére a KBr és KCl oldatok tisztítására javasolt eljárást [67Lu,74Sw] sötétben és szigorúan oxigénmentes körülmények között alkalmazva szintén kielégítő és a rendelkezésre álló kis számú irodalmi adattal is összhangban lévő pK_w értékeket kaptunk, de megállapítottuk, hogy a KI-os közeg oxigén- és fényérzékenysége miatt háttérelektrolitnak csak nagyon körülményesen lenne alkalmazható. Adataink alapján (4.3 ábra) a különböző kálium halogenid sók oldataiban nyert pK_w értékek a $KCl < KBr < KI$ irányban, míg az alkáli kloridok oldataira kapott értékek $NaCl < KCl \approx CsCl$ irányban változnak. Megjegyzendő, hogy a KCl-os és CsCl-os oldatokra kapott pK_w értékek között gyakorlatilag elhanyagolható különbség (< 0.05 logaritmus egység) adódott. Ez arra mutat, hogy a két kation hidroxid-ionnal szembeni ionpárképző képessége közötti különbség nem számottevő (az ilyen okfejtéseknél természetesen fontos figyelembe venni, hogy pK_w értékek közegfüggése több hatás együttes eredménye, az ionpár képződésen túl befolyásolja még az a_w és a $\gamma_{\pm}$ aktuális értéke is – ld. még 4.3.2 fejezet). A 4.3 ábrán bemutatott, GE-dal kapott $I = 4$ M ionerősségre vonatkozó eredményeket ($pK_w(KCl) = 14.401$ [D14] és $pK_w(CsCl) = 14.46$ [73Ca]) később H_2/Pt elektróddal végzett nagyszámú független méréssel megerősítettük ($pK_w(KCl) = 14.411$ és $pK_w(CsCl) = 14.403$) [D24]).



4.3 ábra A víz pK_w ionszorzata a moláris ionerősség függvényében, kálium halogenid (KX) oldatokban (a ábra, $X^- = Cl^-, Br^-$ és I^-), és alkáli klorid ($M'Cl$) oldatokban (b ábra, $M'^+ = Na^+, K^+$ és Cs^+), a CsCl oldatokra vonatkozó adatok forrása [73Ca].

4.1.3 A SIT modell alkalmazása a kísérletileg kapott pK_w értékekre [D26]. Az általunk kapott és az irodalomban hozzáférhető $I(m) > 3\text{ m}$ koncentrációtartományra vonatkozó pK_w adatokat [73Ca,88Pa,95Kr,98Tu,00Sa,D3,D14,D23 és az ezekben felsorolt hivatkozások] összegyűjtöttük és a SIT modell segítségével elemeztük. Az ide vonatkozó irodalmi adatok alapján a SIT modell a (4.2) képletben szereplő B_{aj} állandó 1.5-es értéke mellett tetszőleges képződési állandókra, így vízionszorzat értékekre elfogadható prediktív képessége csak az $I(m) \leq 3\text{ m}$ tartományban van [97Gr].

Az $I(m) > 3\text{ m}$ tartományra vonatkozóan kevés irodalmi adat áll rendelkezésre, és ezek megbízhatósága is sokszor kérdéses a fentebb már ismertetett kísérleti nehézségek miatt.

4.1 táblázat Elektrolitoldatok 25 °C-on meghatározott $pK_w(m)$ adatainak illesztéséből a Brönsted-Guggenheim-Scatchard-féle SIT modell alapján a $\gamma = pK_w^0 + \Delta\epsilon_1 I(m) + \Delta\epsilon_2 I(m) \log I(m)$ összefüggés segítségével kapott adatok összefoglaló táblázata. A $\Delta\epsilon_2 = 0$ esetben a logaritmikus tagot nem illesztettük. Dőlt betűvel szedve a [97Wa]-ban megadott, az $I(m) \leq 5\text{ m}$ tartományra irodalmi adatok alapján, $\Delta\epsilon_2 = 0$ feltételezéssel kapott értékek.

	N^a	$I(m)_m$ (m) ^b	pK_w^{0c}	$\Delta\epsilon_1$ (m ⁻¹) ^d	$-\Delta\epsilon_2$ (m ⁻¹)	$\alpha(H^+, X^-)$ (m ⁻¹)	$\alpha(OH^-, M'^+)$ (m ⁻¹)	R^{2h}	pK_w forrás
NaCl	35	6.00	13.97 (13.97)	0.14 (0.12)	0	0.12(1) ^e	0.04(1) ^e	0.9497	95Kr [*] ,D3
KCl	23	4.57	14.01 (14.00)	0.15 (0.19)	0	0.12(1) ^e	0.09(1) ^e	0.9986	95Kr [*] ,D14, D23
CsCl	7	10.02	14.04	0.15	0.013	0.12(1) ^e	0.09(2) ^f	0.9954	73Ca,D23
KBr	6	4.71	14.01	0.18	0	0.14(1) ^f	0.09(1) ^e	0.9954	D14 [*]
KI	10	6.95	14.01	0.18	0	0.18(1) ^f	0.09(1) ^e	0.9916	D14 [*]
NaClO ₄	31	13.66	13.99 (13.98)	0.20 (0.17)	0.065	0.12(2) ^e	0.04(1) ^e	0.9901	95Kr [*] ,98Tu
TMACl	17	12.82	13.92	0.28	0.100	0.12(1) ^e	0.22(4) ^g	0.9977	D3,D6 [*]
NaCF ₃ SO ₃	6	6.41	13.98	0.15	0	0.13(1) ^e	0.04(1) ^e	0.9958	18

^a Felhasznált pK_w adatpontok száma;

^b Maximális ionerősség ill. elektrolit koncentráció;

^c Becsült SD = 0.10;

^d Becsült SD = 0.03;

^e Az irodalomból [97Gr,03Ra] vett $\alpha(H^+, X^-)$ és $\alpha(OH^-, M'^+)$ specifikus ion kölcsönhatási koeficiensek;

^f Irodalmi [59Ro] ozmotikus koeficiensek felhasználásával a [05Ga]-ban megadott összefüggés segítségével számított $\alpha(H^+, X^-)$ és $\alpha(OH^-, M'^+)$ on kölcsönhatási koeficiensek;

^g a $\Delta\epsilon = \alpha(H^+, Cl^-) + \alpha(OH^-, TMA^+)$ összefüggés alapján becsült adat;

^h Korrelációs koeficiens.

^{*} A forrásmunkában közölt és a benne összegyűjtött, más szerzőktől származó adatok.

Az adatfeldolgozás során (4.1) segítségével előállítottuk a $pK_w(m)$ értékeket, majd (4.3)-mal a γ értékeket, amelyhez a megfelelő sűrűség és ozmotikus koeficiens adatokat a szakirodalomból vettük [59Ro,86Sö]. A nyilvánvalóan kiszóró pontokat a γ vs. $I(m)$ függvény illesztése során figyelmen kívül hagytuk. Az összes előállított pontsorra lineáris függvényt is illesztettünk illetve a $\Delta\epsilon$ -t $\Delta\epsilon_I + \Delta\epsilon_2 \log I(m)$ formában is előállítottuk [80Ci], hogy a $\Delta\epsilon$ nagyobb elektrolitkoncentrációknál jelentkező ionerősség függését is figyelembe vegyük. Az irodalomban nem hozzáférhető $\alpha(H^+, Br^-)$ és $\alpha(H^+, I^-)$ specifikus ionkölsönhatási koeficienseket az irodalomból vett ozmotikus koeficiensek [59Ro] felhasználásával a [05Ga]-ban megadott összefüggés segítségével számítottuk ki. Az eredményeket a 4.1 táblázatban foglaljuk össze, amely alapján az alábbi következtetések vonhatóak le.

1. Az összes olyan adatsor, amely csak $I(m) < 6\ m$ tartományra vonatkozó adatokból áll, kielégítően illeszthető lineáris ($I(m)$ -független $\Delta\epsilon$) függvényekkel. (Ez alól a NaCl-ra vonatkozó adatsor tűnik kivételnek; erre vonatkozóan nagyszámú, az egyenest körülözörő irodalmi adatot vontunk be az elemzésbe, a „gyenge” korrelációs koeficiens a független adatok rendszeres hibáival van összefüggésben.)
2. A vízionszorzat zérus ionerősségre extrapolált értéke jó közelítéssel a várt 14.00 körüli érték [94Co], ez alól egyedül a TMACl-ben kapott érték tűnhet kivételnek.
3. A γ vs. $I(m)$ függvények linearitásának érvényességi határa (az itt vizsgált elektrolitok körében) 10 m koncentráció körül található. Mindhárom itt megvizsgált elegendően nagy oldhatóságú elektrolit 10 m -nél nagyobb molalitású oldataiban a γ értékek ugyanolyan (mégpedig negatív) irányban térnek el a linearitástól, míg $< 10\ m$ oldatokban ilyen értelmű deviáció nem figyelhető meg. A két legnagyobb koncentrációnál vizsgálható elektrolit (NaClO₄ és TMACl) esetében ez a viselkedés egészen nyilvánvaló, de a CsCl-oldatokra is észrevehető. A linearitástól való szisztematikus eltérés a szakirodalom alapján [97Wa] azzal értelmezhető, hogy extrém tömény oldatokban már harmadlagos ion-ion kölcsönhatások is előfordulhatnak.
4. Az ozmotikus koeficiensek segítségével számított $\alpha(H^+, X^-)$ és $\alpha(OH^-, M'^+)$ specifikus ion kölcsönhatási koeficiensek összege (a NaClO₄ kivételével) mindig nagyobb, mint a kísérletileg meghatározott $\Delta\epsilon$ értékek. Különösen szembeötlő ez a CsCl, KI és KBr esetében. Az $\alpha(H^+, X^-)$ a várakozásnak megfelelően a $Cl^- < Br^- < I^-$ irányban (a csökkenő protonaffinitásnak megfelelően) növekszik, ebbe a sorba a ClO₄⁻ nem illeszthető be. Az $\alpha(OH^-, M'^+)$ értékek, szintén a várakozásnak megfelelően a $Na^+ < K^+ \approx Cs^+$ irányban, szintén a csökkenő ionpárpépző képességnek megfelelően növekszik. Ha a $\alpha(OH^-, TMA^+)$ -t a $\Delta\epsilon$ és a $\alpha(H^+, Cl^-)$ segítségével számítjuk ki, a kapott (a fentebb elmondottak miatt várhatóan alulbecsült) érték egyértelműen arra mutat, hogy a vizsgált kationok közül az OH⁻-val a TMA⁺-ion kölcsönhatása a legkisebb mértékű.
5. A SIT függvények linearitását NaCF₃SO₃ oldatokban 50 °C-on is ellenőriztük és kielégítőnek találtuk ($pK_w^0 = 12.23$, $\Delta\epsilon_1 = 0.21\ m^{-1}$ és $R^2 = 0.9977$). Így remélhető, hogy a fent leírt viselkedés az iparilag jelentős nagyobb hőmérsékleten is érvényes (természetesen ennek teljes körű bizonyításához további adatok elemzése szükséges) [D26].

4.2 Kétértékű anionok egyensúlyai a felhasznált háttérelktrolitokban

4.2.1 A SO_3^{2-} -ion protonálódási és ionpár képzési egyensúlyai. A kénessav környezetvédelmi és hidrometallurgiai jelentősége miatt érthető módon a szakirodalomban számos olyan közlemény található, amely a szulfít- és biszulfít ion protonálódási állandóinak meghatározásával és elemzésével foglalkozik [79He,85Go,89Mi]. A szulfition gyors fotokémiai oxidációja miatt (amit számos ide vonatkozó munka kísérleti részének megtervezésekor figyelmen kívül hagytak,) hidrolitikus egyensúlyainak tanulmányozása körülményes. Munkánk során (részben egy színesfémipari kutatási pályázat pályázati anyagának előkészítése céljából[&]) meghatároztuk a szulfition protonálódási állandóit $I = 0.1 - 5.0 \text{ M NaCl}$ valamint $I = 1 \text{ M KCl}$ és TMACl ionerősségeken, pH-potenciometriás módszerrel. A mérések célja az irodalomban található protonálódási állandók [72Te] pontosítása mellett elsősorban az volt, hogy további adatokat gyűjtsünk arra vonatkozóan, hogy vajon a TMACl alkalmas-e arra, hogy Na^+ -ionpár képződési egyensúlyok tanulmányozása során háttérelktrolitként alkalmazzuk.

A szulfition fotokatalitikus oxidációjának minimalizálására a mérendő oldatokhoz $0.03 \text{ m/m\%}$ koncentrációban benzilalkoholt adtunk, a titrálásokat fény és oxigén kizárása mellett hajtottuk végre, a SO_2 gáz veszteség csökkentésére a savas pH-tartományban minimális mértékben N_2 -t buborékolattunk át a rendszeren és a titrálásokat a lúgos pH-tartományból indítottuk. A szulfition általunk mért $\log K_1$ és $\log K_2$ protonálódási állandói jó egyezést mutattak a Millero és mtsai. által kapott adatokkal [89Mi], de jelentősen eltérnek a Teder által mért értékektől [72Te]. A $\log K_i$ vs. I függvényeket (hogy a korábbi irodalmi adatokkal saját eredményeinket össze tudjuk hasonlítani) a kiterjesztett Debye-Hückel-elmélet Davis-féle módosításával kíséreltük meg leírni, amely szerint [66Na]

$$\log K_i = \log K_i^0 - \frac{A\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + B_i I \quad (4.4)$$

ahol az A Debye-Hückel-állandó (értéke 2.046 $i = 1$, és 1.043 $i = 2$ esetben), a B_i illesztési paraméter értékei $B_1 = 0.082$ és $B_2 = 0.221$ -nek adódtak. Az általunk kapott $\log K_1^0$ érték (7.26 ± 0.01) jó egyezést mutat a Goldberg és Parker által összegyűjtött irodalmi adatok kritikai értékeléséből kapott 7.21 ± 0.04 értékkel [85Go]. A $\log K_2^0$ -re vonatkozóan szintén irodalmi adatok alapján Huss és Eckert [77Hu] javaslata 1.857 ± 0.013 , ami szintén jó egyezésben van az általunk nyert 1.88 ± 0.05 -ös értékkel.

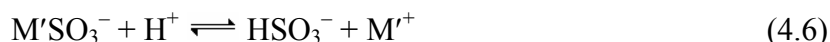
A háttérelktrolit változtatásával $I = 1 \text{ M}$ ionerősségen a



egyensúly $\log K_1$ egyensúlyi állandója $\text{NaCl} < \text{KCl} < \text{TMACl}$ irányban nő (értékei rendre $\log K_1(\text{NaCl}) = 6.365 \pm 0.002$; $\log K_1(\text{KCl}) = 6.540 \pm 0.002$ és $\log K_1(\text{TMACl}) = 6.967 \pm$

[&] A színesfémipari projekt, amely erősen savas, nagy hőmérsékletű hidrometallurgiai oldatok kémiai speciációjának részletes megismerését tűzte ki célul, a munka akkori fázisában nem nyert támogatást, mostanra azonban „beért” és 2006 óta folynak a munkálatok (két Szegeden PhD fokozatot szerzett posztdoktor részvételével) a Murdoch Egyetem CHEMEQUIL kutatócsoportjában.

0.001). Ha feltesszük, hogy ezek a különbségek a háttélelektrolit M^+ kationjával való ionpárképződés illetve a képződő ionpárt is magában foglaló

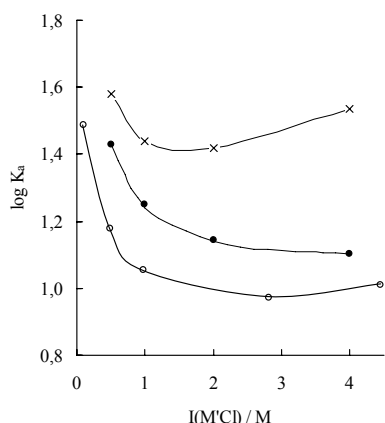


kompetitív egyensúly egyensúlyi állandói közötti különbségekből adódnak, valamint, hogy a különbségekhez az aktivitási koefficiensek közötti eltérés csak elhanyagolható mértékben járul hozzá (ami az irodalomban található adatok alapján [59Ro,82Bo], a viszonylag kis ionerősség miatt jó közelítéssel elfogadható), akkor belátható, hogy

$$K_I(TM\text{ACl}) = K_I(M'\text{Cl}) \{1 + K_{M'}I\} \quad (4.7)$$

ahol $K_{M'}$ az $M'SO_3^-$ ionpár stabilitási állandója. Ennek alapján $NaSO_3^-$ ionpár stabilitási állandójára $\log K_{Na} = 0.47 \pm 0.05$, míg a KSO_3^- -ra és $\log K_K = 0.22 \pm 0.05$ értékek adódtak.

A K_{Na} érték ellenőrzésére közvetlen Na-ISE potenciometriás módszert is alkalmaztunk, $I = 1$ M (TMACl) ionerősségen. Az elektród kalibrációja során a $-0.4 \geq \log ([Na]_T / M) \geq -2.4$ tartományban lineáris, nernsti elektródválaszt kaptunk 59.0 és 59.5 mV/dekád közötti meredekséggel. (Megjegyezzük, hogy $I = 1$ M (K)Cl valamint $I > 1$ M (TMA)Cl ionerősségeken az ideálisnál jelentősen kisebb meredekségű kalibrációs egyenes nyerhető.) A mérések során akár $(TMA)_2SO_3$ /TMACl keverékbe titráltunk NaCl/TMACl keveréket, akár fordítva; a $\log K_{Na}$ -ra 0.45 ± 0.01 érték adódott, ami gyakorlatilag megegyezik a pH-potenciometriából kapott adattal. A kétféle, egymástól elvben is eltérő módszerrel kapott állandó, valamint a direkt és a „fordított” titrálás adatai közötti kiváló egyezés alapján megállapítható, hogy a TMA^+ -ion SO_3^{2-} -ionnal szembeni ionpárképző hajlama (legalábbis az alkalmazott 1 M ionerősségen) a Na^+ -hoz képest elhanyagolható. Eszerint a TMACl alkalmas Na^+ -ionpárok képződésének tanulmányozása során háttélelektrolitnak [D3].



4.4 ábra A szulfácion protonálódási állandójának függése az ionerősségtől 25 °C-on, NaCl (•) és CsCl (x) jelenlétében; o: NaCl-ben pH-potenciometriásan meghatározott irodalmi adatok [90Di].

4.2.2 A SO_4^{2-} -ion protonálódási és ionpárképzési egyensúlyai. A szulfácion (amellett, hogy a tengervizek és savas színesfémipari oldatok fontos komponense), a valós alumínátoldatok egyik legnagyobb koncentrációjú szennyezője is. Ezért a szulfácion protonálódási és ionpárképződési (ezen belül is Na^+ -ionpárképződési) egyensúlyaival feltétlenül indokolt volt foglalkoznunk. A szulfácion első protonálódási állandója igen kicsiny ($\log K_1 = 1.0 - 1.6$ körüli érték ionerősségtől függően), emiatt tanulmányozására a GE potenciometria nem vagy csak nagyon körülményesen alkalmazható [90Di]. Ugyanakkor a Raman spektroszkópia rendkívül előnyösen használható erre a célra [63He,71Ch2], ugyanis a SO_4^{2-} -ion 980 cm^{-1} -nél található szimmetrikus vegyértékrezgési sávja jól elkülönül a HSO_4^- -ion 1050 cm^{-1} -es sávjától,

míg a SO_4^{2-} anion és NaSO_4^- ionpár Raman sávjai nem megkülönböztethetőek [64He,72Da1], ami feltehetően azzal magyarázható, hogy a képződő ionpárok SSIP vagy DSSIP típusúak [99Bu1]. A NaSO_4^- -ionpár képződési állandója tehát közvetett módon meghatározható, ha a szulfácion Na^+ -ionok jelenlétében mért protonálódási állandóját összehasonlítjuk az azonos körülmények között, de ionpárt nem képező kation jelenlétében kapott értékkel. Mivel a TMA^+ -ion saját Raman spektruma igen vonalgazdag, és elfedné a szulfácion spektrumát, a mérésekhez más háttérelektrolit, CsCl alkalmazása volt szükséges. Ez lehetővé tette a CsCl mint ionerősség beállító só részletes megismerése mellett azt, hogy kipróbáljuk és „beüzemeljük” Raman-berendezésünk $25^\circ\text{C} \leq t \leq 150^\circ\text{C}$ tartományban termosztálható mintatartóját. Az itt bemutatott kísérletekkel párhuzamosan laboratóriumainkban a NaSO_4^- ionpár képződési állandójának meghatározására közvetlen Na-ISE potenciometriás mérések is folytak szobahőmérsékleten, $I = 0.5 - 7.0 \text{ M}$ (CsCl) és $I = 1 \text{ M}$ (TMACl) ionerősségen [99Ca1], így alkalom nyílt a Raman-spektroszkópiával kapott eredmények közvetlen összehasonlítására is.

A Raman spektrumok $[\text{H}^+]_T$ függése alapján nyert $\log K_a$ protonálódási állandók (4.4 ábra) az $I < 1 \text{ M}$ ionerősségű oldatokban a Debye-Hückel-elméletnek megfelelően a csökkenő ionerősséggel növekszenek, a nagyobb ionerősségeknél várt ismételt növekedés azonban

t (°C)	log K_a		$K_{\text{Na}}(\text{M}^{-1})$
	NaCl	CsCl	
25.0	1.10(5)	1.54(5)	0.43
40.0	1.29(6)	1.59(2)	0.24
55.0	1.52(5)	1.67(4)	0.10
70.0	1.58(5)	1.74(4)	0.11
85.0	1.69(3)	1.79(3)	0.06
ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	20.6 ± 1	9.3 ± 1	
ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)			
	91 ± 10	60 ± 10	

4.3 táblázat A HSO_4^- és NaSO_4^- stabilitási állandói a hőmérséklet függvényében $I = 4 \text{ M}$ NaCl és CsCl ionerősségen, valamint az ebből számított képződési entalpia és entrópia értékek.

I (M)	$K_{\text{Na}}(\text{M}^{-1})$	
	Raman [00Kr]	Na-ISE [99Ca1]
0.5	0.76(12)	1.02(12)
1.0	0.55(10)	0.71(10)
2.0	0.45(12)	0.55(08)
4.0	0.43(15)	0.48(10)

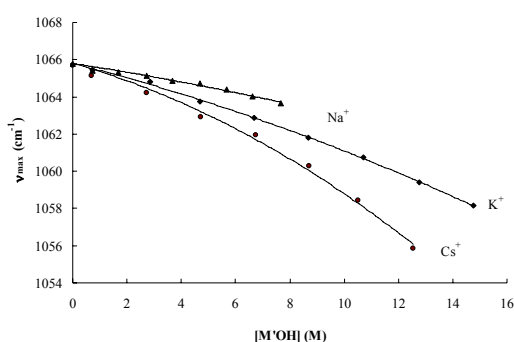
4.2 táblázat A NaSO_4^- ionpár CsCl-os közegre vonatkozó képződési állandói az ionerősség függvényében, 25°C -on, kompetitív módszerrel, Raman spektroszkópiával ill. közvetlen Na-ISE titrálással meghatározva.

(mind a saját, mind az irodalomból vett potenciometriás mérések [90Di] alapján) NaCl-os közegben szinte teljesen elmarad. Ezt az effektust feltehetően döntő mértékben a NaSO_4^- ionpár képződése okozza, ugyanis a NaSO_4^- ionpár (4.7) alapján számított K_{Na} ionpárképződési állandóit összehasonlítva a Na-ISE módszerrel kapott értékekkel, az adatok kiváló egyezést mutatnak.

A továbbiakban meghatároztuk a szulfácion első protonálódási állandóját 40, 55, 70 és 85 °C-on, $I = 4 \text{ M}$ ionerősségen, NaCl és CsCl oldatokban. Mindkét közegben növekszik a $\log K_a$ értéke a növekvő hőmérséklettel (4.3 táblázat), a szulfácion protonálódása tehát endoterm folyamat. A protonálódás entrópia- és entalpiaváltozását (ΔH és ΔS), amelyeket az $\ln K_a$ vs. $1/T$ függvények meredekségéből

és tengelymetszetéből határoztunk meg, szintén a 4.3 táblázatban tüntettük fel. Adataink alapján a CsCl-os közegben $\log K_a$ kevésbé változik a hőmérséklettel, mint NaCl-ben, eszerint tehát a reakció entalpiaváltozása jelentősen függ a háttérektrólittól. Ha ezt elfogadjuk, a megfelelő adatokból a (4.7) szerint számolt K_{Na} értékek hőmérsékletfüggéséből exoterm ionpárképződési folyamat adódik ($\Delta H \approx -28 \text{ kJ mol}^{-1}$). Az ionpárképződési folyamatok többnyire endotermek, entalpiájuk általában néhány kJ mol^{-1} körüli érték [72Ah]. Pokrowski és mtsai. [95Po] Na-ISE potenciometriás eredményei alapján a NaSO_4^- ionpár képződése endoterm folyamat, mégpedig $\Delta H = +2.72 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, kalorimetriás adatok [62Au,69Iz] alapján pedig $|\Delta H| \leq 5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Az irodalmi és a mi adataink közötti ellentmondás oka feltehetően a CsSO_4^- ionpár képződésében keresendő. Noha a részecske Capewell és mtsai. által meghatározott képződési állandója [99Ca1] kicsiny ($K_{Cs} = 0.80 \pm 0.25 \text{ M}^{-1}$, $I = 1 \text{ M}$ (TMACl)), megfelelően nagy ionerősségeken és hőmérsékleten a CsSO_4^- ionpár képződése jelentős mértékűvé válhat. Az általunk nyert anomáliás (exoterm) képződéshő feltehetően annak tulajdonítható, hogy a K_{Cs} gyorsabban növekszik a hőmérséklettel, mint a K_{Na} , így a K_{Na} kiszámításához használt, szobahőmérsékleten többé-kevésbé érvényes összefüggések a hőmérséklet növelésével egyre inkább érvényességüket veszítik [D13].

4.2.3 CIP képződés alkálifém ionok és CO_3^{2-} - ill. SO_4^{2-} -ionok között. A 4.2.2 fejezetben bemutatott kísérletek hőmérséklet és koncentráció viszonyai között nagy valószínűséggel csak SSIP és DSSIP típusú ionpárok képződnek. Erre utal pl., hogy a SO_4^{2-} -ion Raman sávjai az ionerősséggel és a háttérektrólittal nem változnak. Buchner és mtsai. egyszerű szerves (pl. CO_3^{2-} [99Ca2], SO_4^{2-} [99Bu1], Cl^- [99Bu2,03Ch]) és szerves (pl. oxalát [03Bu], szukcinát és malonát [04Tr]) ionok alkálifémekkel vizes oldatokban képzett ionpárjainak szerkezetét részletesen tanulmányozták DRS-spektroszkópiai módszerrel. Eredményeik szerint a DRS számára még vizsgálható elektrolitkoncentrációknál ($< 4 \text{ M}$) CIP-k csak elenyésző mennyiségben képződnek ezekben az oldatokban.



4.5 ábra A CO_3^{2-} ion $\nu_1(\text{A}_1')$ rezgés $\sigma_{\max}$ -ának változása NaOH, KOH és CsOH oldatokban, az $[\text{M}'\text{OH}]_T$ függvényében, $[\text{CO}_3^{2-}]_T = 0.1\text{--}0.5 \text{ M}$.

[64He,72Ba,72Da1,72Da2,81Fu,98Ru]. A sokkal intenzívebb $\nu_1(\text{A}_1')$ szimmetrikus vegyértékrezgések (noha ezt sokan eddig figyelmen kívül hagyták), érzékeny „indikátorai” a CIP képződésnek. Alkálifém szulfát- és karbonát olvadékokban pl. a $\nu_1(\text{A}_1')$ $\sigma_{\max}$ a jelenlévő kation anyagi minőségétől és mennyiségétől függően eltolódik

[81Ch,83Br,97Wi], és tömény vizes K_2CO_3 -oldatokban is megfigyelték ugyanennek a sávnak a kismértékű, de jól detektálható eltolódását a koncentráció változtatás hatására [72Da]. Karbonát ionokat tartalmazó, közel telített $CsOH$ oldatokban mi is [D15] azt figyeltük meg, hogy a karbonáti $\nu_1(A_1')$ σ_{max} értéke híg Na_2CO_3 -oldatokban mérthez képest közel 10 cm^{-1} -gyel az alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el.

A jelenség részletesebb vizsgálata során a CO_3^{2-} - és SO_4^{2-} -ionok szimmetrikus vegyértékrezgési sávjának viselkedését figyeltük meg különböző koncentrációk mellett $M'OH$ és $M'Cl$ ($M'^+ = Na^+, K^+$ és Cs^+ , $[M'^+]_T \gg [CO_3^{2-}]_T$, $[SO_4^{2-}]_T$) oldatokban. Megállapítottuk, hogy mindkét közegben az $[M'^+]_T$ növelésével mindkét anion

- (i) σ_{max} értéke jelentős mértékben az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el;
- (ii) az eltolódással párhuzamosan a sáv kiszélesedik (a kiszélesedés maximális mértéke $\sim 25\%$) illetve a legnagyobb $[M'^+]_T$ -knél aszimmetrikussá válik és
- (iii) a σ_{max} eltolódásának mértéke függ a jelenlevő kation anyagi minőségétől és (meglepő módon) a $Na^+ < K^+ < Cs^+$ sorrendben változik (4.5 ábra).

A σ_{max} értékekben megfigyelt szisztematikus változások nyilvánvalóan a CIP-k képződésével hozhatóak összefüggésbe, míg a félértékszélesség változásait Brooker és mtsai. szerint [71Ch1,92Br] elsősorban az anion és környezete közötti hidrogénhidás kölcsönhatások átrendeződései okozzák. A σ_{max} -ban megfigyelt viselkedés alapján megállapítható, hogy mindhárom kation jelenlétében képződnek CIP-k. Ugyanakkor az ionpárok stabilitási állandói alapján éppen ellentétes sorrend volna várható [98Ca,99Ca1]. Az ellentmondás azzal oldható fel, ha figyelembe vesszük, hogy (i) a potenciometriásan meghatározott stabilitási állandókban a Raman spektroszkópia számára nem látható oldószer szeparált ionpárok képződése is benne foglaltatik; (ii) a „fordított sorrend” oka az is lehet, hogy $\sigma_{max}(CO_3^{2-}) - \sigma_{max}(CsCO_3^-) > \sigma_{max}(CO_3^{2-}) - \sigma_{max}(NaCO_3^-)$, tehát egy kisebb mértékű $CsCO_3^-$ képződés nagyobb mértékű változást okoz a σ_{max} -ban, mint a nagyobb mértékű $NaCO_3^-$ képződés.

A 4.2.2 és 4.2.3 fejezetekben bemutatottak alapján megállapítható, hogy a Cs^+ -ion, amit gyenge komplexképző kationnak és emiatt ideális háttéreelektrolit komponensnek szokás tartani, elegendően nagy koncentrációjú oldatokban kétértékű anionokkal[&] jelentős mértékben képez ionpárokat. A jelenség oka egyaránt lehet a tömény oldatok „zsúfoltsága” illetve a növekvő kationmérettel csökkenő hidratáció. A fentiek alapján Cs^+ -tartalmú háttéreelektrolitok alkalmazásakor a kísérleti megfigyelések értelmezésekor ezt a jelenséget figyelembe kell venni [D17].

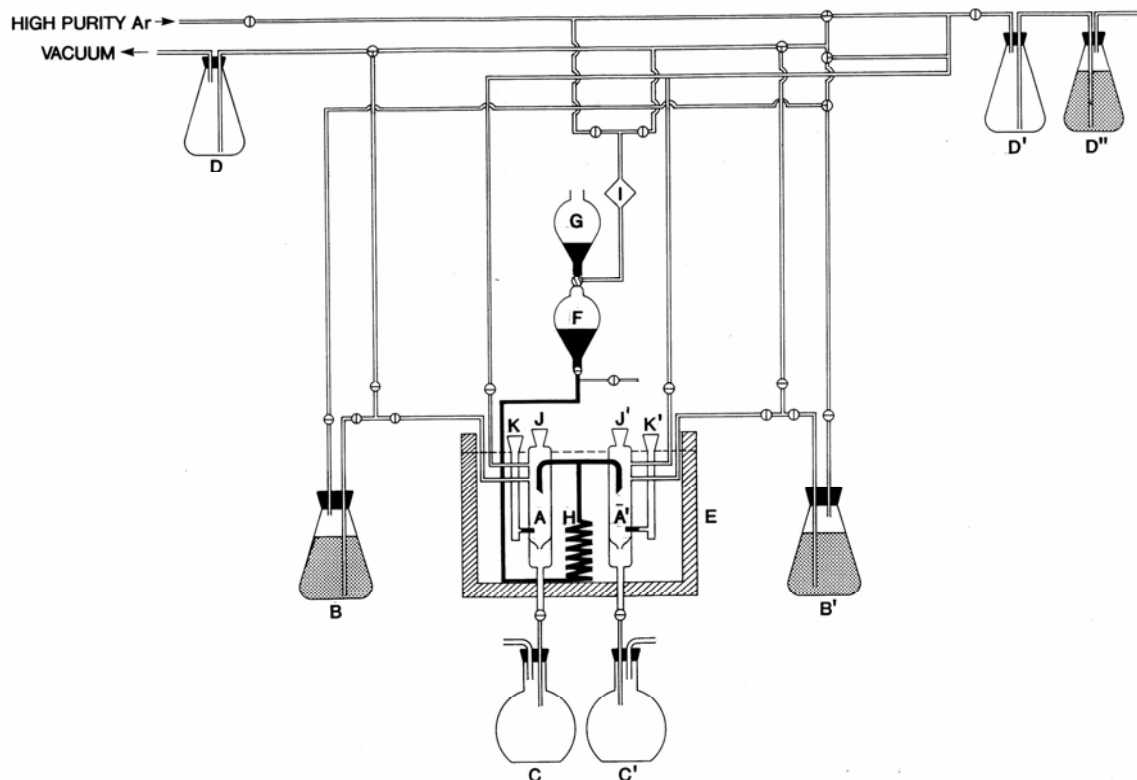
4.3 Az $NaOH^0$ ionpár képződése

A $NaOH^0$ ionpár létezésére vonatkozóan a szakirodalomban számos független bizonyíték is található, de stabilitási állandójára vonatkozóan csak néhány adat állt rendelkezésre [76Ba,79Co,84Ro1,93Ca], ezért azt két különböző potenciometriás módszerrel is meghatároztuk. Hogy a $NaOH^0$ ionpár mindkét alkotóelemének viselkedését

[&] Tromans és mtsai. nemrégiben megjelent munkájukban [05Tr] a Cs^+ - és $(COO)_2^{2-}$ -ionok közötti kölcsönhatásokra ezzel a kijelentéssel teljes összhangban lévő megfigyelésekről számoltak be.

megfigyelhessük, Na/Hg elektróddal $[\text{OH}^-]_T \gg [\text{Na}^+]_T$ rendszerekben az oldatokban jelenlévő $[\text{Na}^+]_T$ -t, míg H_2/Pt elektróddal $[\text{Na}^+]_T \gg [\text{OH}^-]_T$ rendszerekben $[\text{OH}^-]_T$ -t határoztunk meg.

4.3.1 Az NaOH^0 ionpár stabilitási állandójának meghatározása áramló Na/Hg elektróddal.

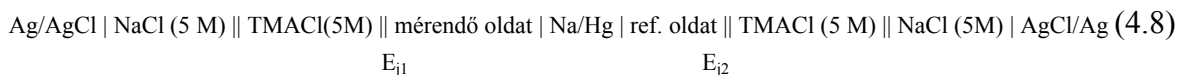


4.6 ábra A Na/Hg elektród potenciometriás mérőrendszer vázlatos rajza (részletes magyarázatot ld. a szövegben)

Irodalmi adatok alapján ismert, hogy az ún. áramló Na-amalgámelektrod tökéletes nernsti viselkedést mutat erősen lúgos oldatokban is [71Be], ezért alkalmas lehet az alumínátoldatokban fennálló $[\text{Na}^+]$ közvetlen potenciometriás meghatározására. Az irodalomban leírt [29Ha] berendezésnek a laboratóriumunkban több ponton is továbbfejlesztett változatát a 4.6 ábrán mutatom be. A csak a legszigorúbban anaerob körülmények között működőképes berendezés legfontosabb része az A, A' identikus kapillárispár, amelyeken keresztül a H termosztált spirálon áthaladó nátrium-amalgám azonos sebességgel áramlik be a mérendő illetve referencia oldatokba, amelyek B, B' tartályokból Ar-túlnyomással juttathatóak a cellába. A szimmetrikus kapilláriskonstrukció nagy előnye, hogy a $[\text{Na}^+]$ meghatározásához szükségtelenné teszi az amalgámbeli Na-fémkoncentráció ismeretét. A K, K' bemenetek átviteles, a J, J' átvitelmentes koncentrációs cella összeállítását teszik lehetővé. A rendszer a D tárolóedényen keresztül evakuálható, a D', D'' visszacsapó szelepen keresztül pedig nagytisztaságú, O_2 csapdán is átvezetett Ar-gázzal öblíthető.

A megfelelő ellenőrző kísérletek végrehajtása és a megfelelő reprodukálhatóságot (ami általában ± 0.2 mV a pontonkénti, független párhuzamos mérések között) biztosító kísérleti

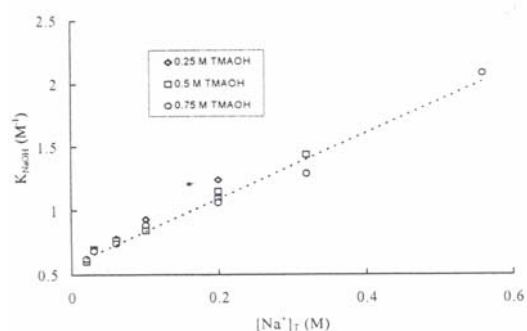
protokoll kidolgozása után [D5] sorozatméréseket végeztünk $I = 5.0 \text{ M}$ (TMACl) állandó ionerősségen. Megjegyzendő, hogy a készülék használata igen munkaigényes volt: a berendezéssel egy titrálási pont megmérése mintegy 4-6 órát vett igénybe. A mérésekhez használt cella diagramja az alábbi:



Ha a referencia ágba $[\text{NaCl}]_T = 0.1 \text{ M}$ oldatot, a mérendő oldatot tartalmazó edénybe pedig $[\text{NaCl}]_T = X \text{ M}$ oldatot töltünk, és feltesszük, hogy $E_{j1} - E_{j2} = 0$, akkor a K és K' pont között mért ΔE potenciálkülönbség

$$\Delta E = S \cdot \log \frac{X}{0.1} \quad (4.9)$$

(E_0 az azonos kapilláris pár alkalmazása miatt zérus.) (4.9)-ből X változtatásával az elektród kalibrációját kapjuk, amelyből méréseink alapján a (4.8) cella a $0.01 \text{ M} \leq X \leq 0.6 \text{ M}$ tartományban ideális (nernsti) meredekséggel ($S = 59.2 \pm 0.2 \text{ mV}$) működik. Ezt követően a mérőágba terner rendszert, NaOH/TMAOH/TMACl keverékeket helyeztünk, és



4.7 ábra A Na/Hg potenciometriás mérések alapján pontonként számolt K_{NaOH} értékek különböző $[\text{TMAOH}]_T$ tartalmú oldatokban, az oldathoz adott $[\text{Na}^+]_T$ függvényében, 25°C -on, $I = 5 \text{ M}$ (TMACl) ionerősségen.

(4.9) segítségével kiszámítottuk a $[\text{Na}^+]$ értékeket. Az anyagmérleg egyenletek valamint annak figyelembevételével, hogy a rendszerben csak a NaOH^0 ionpár képződését vettük figyelembe, a 4.7 ábrán bemutatott adatokat kaptuk az NaOH^0 ionpár mérési pontonként számolt stabilitási állandójára. A kapott állandók az oldatban lévő $[\text{TMAOH}]_T$ -től függetlennek adódtak, viszont a $[\text{Na}^+]_T$ -vel a 4.7 ábra alapján növekszenek. Mivel az OH^- mozgékonyasága a legnagyobb az összes komponens közül, feltehető, hogy K_{NaOH}

függése a $[\text{Na}^+]_T$ -től nem diffúziós potenciál effektusokból származik. A jelenség valószínű oka az, hogy (TMA,Na)Cl biner elegyekben az a_w már viszonylag kis mérvű $\text{TMA}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ helyettesítés hatására is jelentős mértékben változik, amit (itt nem részletezett) izopiestikus mérésekkel is igazoltuk. A $K_{\text{NaOH}} [\text{Na}^+]_T \rightarrow 0$ -ra számított értéke 0.55 M^{-1} , ami nagyságrendileg jó egyezést mutat az irodalomban közölt, szintén szobahőmérsékleten de más ionerősségeken meghatározott értékekkel ($0.2\text{-}0.6 \text{ M}^{-1}$ [76Ba,79Co,84Ro1,93Ca]).

4.3.2 Az NaOH^0 ionpár stabilitási állandójának becslése H_2/Pt potenciometriás adatokból.

A 3.4.3 fejezetben bemutatott, $I = 4 \text{ M}$ M^+Cl ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$ és Cs^+) közegben nyert potenciometriás elektródkalibrálási görbék (3.11.a ábra) szintén lehetőséget nyújtottak a NaOH^0 ionpár képződési állandójának közvetlen potenciometriás meghatározására [D24]. A 3.11.a ábra alapján látható, hogy

- (i) KCl-os és CsCl-os közegben a (3.4) cella E vs. $\log([M'OH]_T)$ függvényei a vizsgált $0.004 \text{ M} \leq [M'OH]_T \leq 1.9 \text{ M}$ tartományban lineárisak, meredekségük majdnem tökéletesen nernsti (59 és 59.5 mV közötti érték);
- (ii) a KCl-os és CsCl-os közegben nyert E vs. $\log([M'OH]_T)$ függvényértékek a kísérleti hibahatáron belül ($\pm 0.5 \text{ mV}$) egybeesnek, tehát a függvények tengelymetszete is gyakorlatilag azonos;
- (iii) a NaCl-os közegben nyert E vs. $\log([M'OH]_T)$ függvény átlagban 25.5 mV-tal a pozitív potenciálok felé tolódott el a megfelelő KCl-os ill. CsCl-os függvényekhez képest;
- (iv) NaCl-os közegben az $[OH^-]_T > 0.5 \text{ M}$ tartományban a függvény (a NaClO_4 -os közegben mutatott viselkedéshez hasonló módon, ld. 3.1 és 3.10 ábrák) jól látható módon pozitív irányban eltér a linearitástól (az eltérés maximális értéke *ca.* 4 mV).

A KCl-os és CsCl-os közegben tapasztalt elektródválasz alapján a rendszerek potenciometriás viselkedése egyszerű nernsti formalizmussal leírható, azaz az adott kísérleti körülmények között sem a KOH^0 , sem a CsOH^0 ionpár figyelembevétele nem szükséges, mert vagy egyáltalán nem képződnek, vagy a képződésükkel járó potenciometriás effektusokat más hatások (pl. a $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$ csere hatására bekövetkező $\gamma_{\pm}$ változás) éppen kompenzálják.

Összevetve a kalibrációs függvények tengelymetszeteit, a köztük fennálló különbség egyik oka a közegek víziószorzatai közötti különbség lehet. Amint ezt már korábban bemutattuk (4.1.2 fejezet), a KCl-os ill. CsCl-os közegre kapott pK_w értékek (pl. 14.411 ill. 14.403 I = 4 M-on) a kísérleti hibahatáron belül megegyeznek, ugyanezen az ionerősségen azonban a NaCl-os közegben kapott 14.290-es érték ennél $\Delta pK_w \sim 0.12 \text{ log}$ egységgel kisebb. Ez önmagában véve mintegy 7 mV-os különbséget okozna a tengelymetszetekben. A fennmaradó mintegy 18.5 mV-os különbségért (valamint a NaCl-os közegben megfigyelt linearitástól való eltérésért, ld. alább) feltehetően a NaOH^0 ionpár képződése a felelős. Ezt elfogadva, a NaOH^0 ionpár koncentrációkkal kifejezett stabilitási állandójára $K_{\text{NaOH}} = 0.26 \text{ M}^{-1}$ adódik.

Az eddig figyelembe vett két hatás a NaCl-os közegre kapott, a nernsti linearitástól eltérő viselkedést nem magyarázza. Ezt a $\gamma_{\pm}$ -nak az ionpár képződés hatására bekövetkező csökkenésével írtuk le (ez a töltés nélküli NaOH^0 részecske képződésekor szükségszerű). A $\gamma_{\pm}$ vs. c függvények NaOH/NaCl keverékekre vonatkozó közelítő formuláit a Harned és mtsai. [28Ha,50Ha] kísérleti adatain alapuló adatok figyelembevételével, az [50Ha]-ban összegyűjtött hét különböző empirikus formula felhasználásával számítottuk ki. Figyelembe véve, hogy

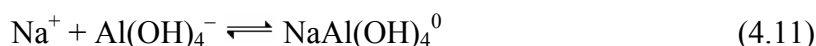
$$K_{\text{NaOH}} = K_{\text{NaOH}}^a \cdot \gamma_{\pm} \quad (4.10)$$

ahol K_{NaOH}^a a NaOH^0 ionpár aktivitásokkal kifejezett stabilitási állandója, amelyre mérési adataink illesztése alapján 0.78 ± 0.08 -as értéket kaptunk. Mivel az általunk alkalmazott

körülmények között $\gamma_{\pm} < 1$ [28Ha,50Ha], az egyezés a korábbi, koncentrációkkal kifejezett stabilitási állandókkal kielégítőnek tekinthető.

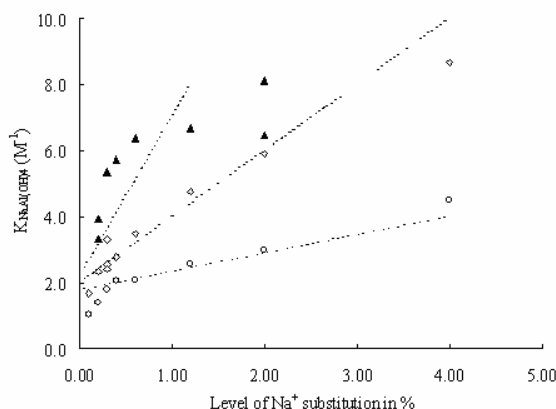
4.4 A $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpár képződése

A $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpár képződésére vonatkozóan, ha lehet, még a NaOH^0 -énál is kevesebb adat áll rendelkezésre. Beliustin és mtsai. [92Be] egy olyan lúgálló Na-ISE-t fejlesztettek ki, amellyel a $t > 75^\circ\text{C}$ tartományban erősen lúgos közegben is lehetséges a $[\text{Na}^+]$ mérése. Ezzel az elektróddal a Schott, Castet és Pokrovski neveivel fémjelzett Toulouse-i iskolában számos egyszerű szerves anion, többek között az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [96Di] és az OH^- [93Ca] nátrium megkötésének közvetlen, kísérleti jellemzését is végrehajtották. A



egyensúlyra vonatkozó $K_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}$ képződési állandók nagy szórása (± 0.5 log egység, ld. 4. ábra [96Di]-ben) és a szobahőmérsékletre vonatkozó irodalmi adatok teljes hiánya miatt a 4.3 fejezetben bemutatott Na/Hg elektróddal mi is megkíséreltük meghatározni a $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpár stabilitási állandóját [D5,D29]. (Mivel a H_2/Pt elektród erre az egyensúlyra vonatkozóan csak közvetett információval szolgál, a 3.4.3-ban bemutatott eredményekből $K_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}$ értékére vonatkozó becslések nem tehetők [D24].) Az ionpárok szerkezetének jellemzésére DRS [D10] méréseket is végeztünk. A $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ CIP-k képződésének hatása az oldatok röntgendiffrakciós felvételein valamint Raman- és ^{27}Al -NMR spektrumában is megjelenik, ennek részletes leírásával és következményeinek tárgyalásával azonban az 5. és 6. fejezetben foglalkozom majd.

4.4.1 Az $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpár stabilitási állandójának meghatározása áramló Na/Hg elektróddal.



4.8 ábra A $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpár stabilitási állandója az $[\text{Na}^+]_T$ függvényében, $[\text{OH}^-]_T / [\text{Al(III)}]_T = 5.00$ és $[\text{Al(III)}]_T = 0.10$ (▲), 0.20 (◇), és 0.40 M (○).

elhanyagolható legyen. A $K_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}$ -t kísérleti pontonként számítottuk ki, a megfelelő mérlegegyenletek figyelembevételével, és annak feltételezésével, hogy a bázis részecskéken kívül a rendszerekben csak kétfajta ionpár, a NaOH^0 és $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ van jelen. A számításokhoz a NaOH^0 képződését az azonos $[\text{Na}^+]_T$ -nél az Al(III) -mentes rendszerekre kapott K_{NaOH} stabilitási állandóval vettük figyelembe.

A 4.8 ábra alapján a kapott stabilitási állandók, hasonlóan a K_{NaOH} -hoz, a növekvő $[\text{Na}^+]_{\text{T}}$ -vel növekszenek, ugyanakkor a növekvő $[\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ -vel csökkennek. Az NaOH^0 ionpár képződésének leírásakor használt eljárást megismételve, kiszámítottuk a $K_{\text{NaAl(OH)}_4}$ $[\text{Na}^+]_{\text{T}} \rightarrow 0$ M-ra extrapolált értékét, ami $2.0 \pm 0.2 \text{ M}^{-1}$. Ez az adat elfogadható egyezést mutat a [96Di]-ben megadott $t \geq 75$ °C-on mért adatokból 25 °C-ra extrapolált értékkel ($\sim 1 \text{ M}^{-1}$), jóllehet, a közvetlen összehasonlítás az eltérő körülmények miatt kétséges ([96Di]-ben a méréseket változó ionerősségen hajtották végre). Eredményeink ugyanakkor megerősítik, hogy a nagyobb hőmérsékleteken már korábban tett megállapítás, mely szerint a NaAl(OH)_4^0 ionpár stabilitási állandója jelentősen meghaladja a NaOH^0 -ét, szobahőmérsékleten is érvényes. Ennek alapján aluminátlúgokban, az ipari körülmények között is alkalmazott koncentrációk mellett a monomer Al(OH)_4^- -ion döntően NaAl(OH)_4^0 ionpár formájában van jelen.

4.4.2 NaOH^0 , NaAl(OH)_4^0 és NaB(OH)_4^0 ionpárok szerkezetének tanulmányozása DRS-sel. Dielektromos relaxációs spektroszkópiával (DRS) az anyag és a $0.1 \text{ GHz} \leq \nu \leq 20 \text{ GHz}$ frekvenciájú elektromágneses sugárzás közötti kölcsönhatások tanulmányozhatók. Az ebbe a tartományba eső energia átmenetek a mintában található dipólusmomentumok közötti kölcsönhatásokkal illetve maguknak a dipólusoknak mozgásaival (pl. forgásaival) kapcsolatosak. Tekintsünk egy κ specifikus vezetőképességű elektrolitoldatot, amelynek relatív dielektromos permittivitása $\varepsilon'(\nu)$, az ún. teljes vesztesége pedig $\eta''(\nu)$, amely a dielektromos veszteséggel, $\varepsilon''(\nu)$ -vel az alábbi kapcsolatban áll:

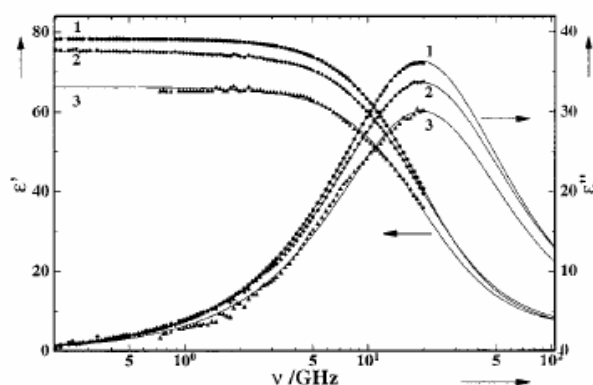
$$\eta''(\nu) = \varepsilon''(\nu) + \kappa / (2\pi\nu\varepsilon_0) \quad (4.12)$$

ahol ε_0 a vákuum dielektromos állandója. Az ezekből előállítható

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu) \quad (4.13)$$

komplex permittivitás közvetlen függvénykapcsolatban áll a mintában található dipólusmomentumok összegével [78Bö,89Sc], ezért a DRS spektrum alapján a dipól-dipól és ion-dipól kölcsönhatások eredményeként létrejövő kooperatív mozgások szerkezeti és dinamikai vonatkozásai tanulmányozhatók [94Bu1,98Ba]. Mivel a DRS-spektrum érzékeny az oldatban jelenlévő dipólusmomentumok nagyságára, a módszer (elvben legalábbis) alkalmazható az oldatokban jelenlévő ionpárok természetének és egyensúlyainak feltárására is [94Bu2]. Emellett a dielektromos veszteségből és a dielektromos permittivitásból az ionok hidratációjára vonatkozóan is értékes adatok nyerhetők.

Munkánk során aluminátlúg oldatokban képződő ionpárok szerkezetét és dinamikáját tanulmányoztunk DRS-sel, összehasonlításként Al(III) -mentes NaOH és lúgos borát-oldatok DRS spektrumait is felvettük és elemeztük. Az alkalmazott koncentrációtartományokban ($0 \text{ M} \leq [\text{NaOH}]_{\text{T}} \leq 2 \text{ M}$ kétkomponensű- és $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 1.0 \text{ M}$, $0.1 \text{ M} \leq [\text{Al(III)}]_{\text{T}}$ vagy $[\text{B(III)}]_{\text{T}} \leq 0.6 \text{ M}$ a háromkomponensű oldatokban) minden oldatban egy relaxációs folyamatot figyeltünk meg, amely amplitúdója és τ relaxációs ideje alapján az oldószer víz dipólusmolekuláihoz rendelhető [D10].



4.9 ábra NaOH oldatok dielektromos permittivitás, $\varepsilon'(\nu)$, és dielektromos veszteség $\varepsilon''(\nu)$, függvényei. A pontok kísérletileg mért értékek, a kihúzott vonalak a Cole-Cole egyenlettel illesztett, számított értékek. 1 : tiszta víz; 2: 0.02027 M; 3: 0.8171 M.

Tiszta NaOH-oldatok spektrumát (4.9 ábra) egy egyszerű Cole-Cole relaxációs folyamattal [78Bö,89Sc] le tudtuk írni és relaxációs idejét a $[\text{NaOH}]_T$ -től függetlenül $\tau_I = 8.16 \pm 0.08$ ps-nak találtuk. A NaOH-oldatok permittivitása (ami arányos a τ_I relaxációs idővel jellemezhető vízmolekulák számával) a növekvő koncentrációval csökken. Ennek alapján kiszámítható a vízben oldott NaOH Z_{IB} effektív solvációs száma, vagyis az egy NaOH molekulára jutó, az oldószer relaxációs folyamatában részt venni képtelen ($IB =$

irrotationally bound) vízmolekulák átlagos száma. A mért spektrumok alapján $Z_{IB}(\text{NaOH}) = 10.0 \pm 0.5$, ami részletesebb megfontolások és irodalmi adatok [99Bu1] alapján felbontható az egyes ionok hozzájárulásaira, azaz $Z_{IB}(\text{Na}^+) = 4.5 \pm 0.5$ [99Bu1] és $Z_{IB}(\text{OH}^-) = 5.5 \pm 0.5$. A hidroxidionra kapott érték jó egyezésben van más módszerekkel kapott koordinációs szám adatokkal (ami klasszikus molekuladinamikai szimulációkból 6.6 [96Ba], *ab initio* molekuladinamikai számításokból 5.8 [95Tu], hidratációs entrópiából 5.8, kompresszibilitásból 6.6, és aktivitási koefficiensből 4.0 [85Ma])

Az Al(III)- és B(III)-tartalmú oldatok spektrumán szintén egy relaxációs folyamat azonosítható, amely a NaOH-oldatokhoz hasonlóan, egy Cole-Cole folyamattal leírható, vagyis ezen oldatok esetében is csak az oldószer víz dielektromos relaxációja detektálható. Az oldatok specifikus vezetőképessége, κ , lineárisan csökken a növekvő $[\text{Al(III)}]_T$ -vel ill. $[\text{B(III)}]_T$ -vel, ebből az egyes ionok ekvivalens vezetőképességére mindkét anionra $\lambda(\text{M(OH)}_4^-) = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ adódik (az irodalmi adatokból [65Ja] azonos körülményekre levezethető érték $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Mivel a Na^+ -ra azonos körülmények között kapható ekvivalens vezetőképesség érték $\lambda(\text{Na}^+) = (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, adódik, hogy a két ion hidrodinamikai sugara közel azonos. Mivel az Al(OH)_4^- ion krisztallográfiai sugara (0.29 nm) a csupasz és a hidratált Na^+ -ion krisztallográfiai sugara közé esik (0.098 és 0.38 nm), feltehető, hogy az Al(OH)_4^- (és a B(OH)_4^-) csak igen kis mértékben hidratálódik. Ezt megerősíti az is, hogy számításaink szerint a növekvő $[\text{Al(III)}]_T$ -vel illetve $[\text{B(III)}]_T$ -vel az anionok átlagos effektív hidratációs száma jelentős mértékben csökken.

A Buchner és Barthel által javasolt számítási módszer [99Bu3] felhasználásával ionpárok hozzájárulásának mértéke a DRS spektrumhoz megbecsülhető. Pl. egy 0.2 M koncentrációjú NaOH oldatban (saját illetve irodalmi K_{NaOH} adatok felhasználásával) az alkalmazott kísérleti körülmények között CIP-k 0.16, SSIP-k 0.83, DSSIP-k 1.97 növekedést okoznának az $\varepsilon''(\nu)$ -ben DRS-spektrumon, ezek közül az utolsó kettőt mindenképpen detektálnunk kellene. Az Al(OH)_4^- és B(OH)_4^- anionok OH^- -nél nagyobb

sugara miatt az általuk képzett ionpárok, nagyobb várható dipólusmomentumuk miatt még könnyebben volnának észlelhetőek. Az ionpárok „láthatatlanságának” oka feltehetően az, hogy átlagos élettartamuk összemérhető vagy kisebb a víz relaxációs idejénél (ami 25 °C-on 8.3 ps körüli érték), tehát a képződő ionpárok elbomlanak, mielőtt detektálhatnánk jelenlétüket [01Sw,02Tu1,02Tu2,04As]. Ha az ionpárok bomlásának sebességét a Brown-diffúzió határozná meg, akkor élettartamukra 25 ps körüli érték volna várható (ebben az esetben spektrumuk a víz DRS jelének bal oldalára esne a 4.9 ábrán). Méréseink szerint azonban élettartamuk ennél jóval kisebb kell, hogy legyen, ami csak úgy képzelhető el, ha a bomlás sebességét meghatározó lépés az ennél sokkal gyorsabb protoncsere, ami ezek szerint nem csak a vizes NaOH, hanem az alumínát és lúgos borát-oldatok dinamikáját is meghatározza. Az ionpárok „láthatatlanságának” oka végső soron tehát az, hogy az oldószerrel (vízzel) közös, az oldószerrel túl gyorsan cserélődő komponenst, azaz OH⁻-iont tartalmaznak [D10,D29].