5. A dimer aluminát részecske képződése és szerkezete

5.1 Irodalmi előzmények

Az irodalomban az aluminátoldatok Raman-spektroszkópiája igen gazdagon dokumentált. Ismert, hogy az aluminátoldatok Raman-spektrumán $[Al(III)]_T < 0.5$ M koncentrációknál (az oldószer víz és az oldott NaOH különböző sávjai mellet) egyetlen nagy intenzitású, erősen polarizált sáv található ~ 620 cm⁻¹-nél [52Li,66Ca,70Mo,73Po1,74Er,88Ni,92Br, 95Zh,98Wa1,98Wa2,02Jo,03Sc], amely a (pszeudo)tetraéderes, monomer Al(OH)₄⁻-ion



szimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelhető.[&] Az Al(OH)₄⁻ antiszimmetrikus vegyértékrezgéseihez egy ~710-720 cm⁻¹-nél megjelenő kis intenzitású, depolarizált sáv tartozik [52Li,66Ca,70Mo,02Jo]. Egy további, ~325 cm⁻¹ körül megjelenő, antiszimmetrikus torziós rezgés is megfigyelhető a spektrumon, ami átfed a NaOH librációs rezgéseivel.

 $[Al(III)]_T > 0.5$ M oldatokban, 10 M-nál kisebb lúgkoncentrációk esetén a ~620 cm⁻¹ sáv két oldalán két új sáv jelenik meg a spektrumon, ~705 és ~535 cm⁻¹-nél [70Mo,73Po1,74Er,88Ni,95Zh,98Wa1,98Wa2,02Jo]. Mindkét sáv igen széles, aszimmetrikus [98Wa2] és polarizált [70Mo]. Deuterálás hatására a ~620 és ~705 cm⁻¹ sávok eltolódnak (600 és 730 cm⁻¹-re), míg az 535 cm⁻¹-es sáv nem mutat izotópeffektust [70Mo,92Br,98Wa1], utóbbi rezgésben tehát hidrogén nem vesz részt. [NaOH]_T > 10 M oldatokban Watling és mtsai. [98Wa2] ~555 cm⁻¹-nél figyeltek meg egy sávot, amit Al(OH)₆³⁻ képződésével értelmeztek. Ugyanakkor nagyon nagy [Al(III)]_T-knél az ~535 cm⁻¹-es sáv az alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el, ezért feltehetően az több átfedő rezgés szuperpozíciója [98Wa1,98Wa2].

[&] A 39-40. oldalakon bemutatott szerkezeti képleteket [98Ga]-ból vettem.

Az [Al(III)]_T > 0.5 M oldatokban megfigyelt két új sávot sokan és sokféleképpen értelmezték már. Moolenaar és mtsai. [70Mo] felvetették, hogy CIP képződéssel is lehet kapcsolatos, bár hozzátették, hogy véleményük szerint a kísérleti effektusok ahhoz túl nagyok. Ezt Tossell [99To] kvantummechanikai számításai alátámasztják: ezek szerint ui. CIP képződés hatására a σ_{max} -ban 3-6 cm⁻¹ változás várható. Magyarázatként felvetődött még dehidratációs termékek (pl. az AlO(OH)₂⁻ vagy az AlO₂⁻) képződése is, mindkettőt gőz- és ozmózisnyomás adatok értelmezésére vezették be [55Pe,69Gl,86Zá], de később többen is elvetették [70Mo,92Br,98Wa1,98Wa2]. A sokak által kedvelt hipotézist, mely szerint az új sávok (legalábbis részben) Al(OH)₅²⁻ ill. Al(OH)₆³⁻ képződéssel kapcsolatosak [98Wa1,98Wa2], mások eredményei [95Zh] és saját, jelen és a 6. fejezetben részletesen is bemutatandó adataink [*D22,D23,D29*] cáfolni látszanak.

A legszélesebb körben elfogadott magyarázat az új sávok eredetére a Moolenaar és mtsai. [70Mo] által javasolt oxo-hidas dimer,



amely a

$$2 \operatorname{Al}(OH)_{4}^{-} \xleftarrow{} (HO)_{3} \operatorname{Al}-O-\operatorname{Al}(OH)_{3}^{2-} + H_{2}O$$
(5.1)

egyensúlynak megfelelően képződik. A hozzárendelés a nagy koncentrációjú aluminátlúgok és a $K_2[Al_2O(OH)_6]$ kristály Raman-és IR-spektrumainak feltűnő hasonlóságán alapult, utóbbiban Johansson egykristály röntgen diffrakciós mérésekkel (HO)₃Al–O–Al(OH)₃^{2–} dimer egységeket azonosított [66Jo]. Természetesen ez a hasonlóság lehet véletlen egybeesés is (erre a fejezet későbbi részében néhány példával megpróbálok én is rávilágítani). További megfontolandó megfigyelés Gale és mtsai. nevéhez fűződik [98Ga], kvantummechanikai számításaik ugyanis azt látszanak igazolni, hogy a (OH)₃Al(OH)₂Al(OH)₃^{2–} dihidroxi-hidas dimer



az oxo-hidas dimerhez képest energetikailag kedvezményezett.

A dimer részecske stabilitási állandójának meghatározására viszonylag kevés kísérlet történt. Az úttörő munkát Wajand és mtsai. mérései jelentették [75Sz,78Sz,80Wa]. Ramanspektroszkópiai adataik alapján I = 5.8 M ionerősségen $K_D = 8.2 \pm 1.8$, IR spektroszkópiai és izopiesztikus vízaktivitás mérésekből változó ionerősségen $K_D = 0.9$. A Johnston és mtsai. [02Jo] rendkívüli körültekintéssel meghatározott és értékelt Raman-spektrumai alapján, ugyanakkor szintén változó ionerősségen illetve a_w-n kapott K_D adat (0.97 ±0.04) közelítő értéknek tekinthető. Zhou [95Zh] összesen 15 oldat Raman-spektruma alapján, [OH⁻]_T/[Al(III)]_T = 4.2-n és két ionerősségen (4.0 és 9.0 M) nyert, a szakirodalomban eddig nem publikált adataival kapcsolatban a számításhoz használt hibás aktivitási koefficiens formulát kell kritikával illetnünk. Buvári-Barcza és mtsai. [98Bu] konduktometriás és viszkozimetriás mérések alapján szintén származtattak K_D dimerizálódási állandókat ($K_D = 1.9 \pm 0.2$, t = 25 °C, I = 6 M és $K_D = 0.38 \pm 0.04$, t = 65 °C, I = 4 M).

Az irodalmi adatok áttekintése alapján Raman-spektroszkópiai méréseink céljai a következők voltak:

- 1. Az irodalomban eddig közölt adatok értelmezését nagymértékben befolyásolta a spektrumok gyenge minősége, rossz reprodukálhatósága illetve a módszer "érzéketlensége" (ami különösen a Raman-spektroszkópia hőskorában elvégzett munkákban jelentett komoly problémát). Ezért olyan kísérleti protokollt kívántunk kidolgozni, amellyel megfelelő minőségű, reprodukálható, az alapvonal korrekcióval el nem torzított, nem csak kvalitatív-, hanem kvantitatív információk levonására is alkalmas spektrumokat tudunk felvenni;
- 2. Az eddig mások által bemutatott eredmények viszonylag kis számú spektrum értékelésén alapultak, az adatpontok száma gyakran nem volt elégséges a spektrum viselkedésének feltárására, és gyakran egy-egy oldatsorozaton belül egyszerre több paraméter is változott. Ezért megfelelően nagyszámú adatpont figyelembevételével és a kísérleti paraméterek szisztematikus változtatásával azonosítani és ellenőrizni kívántuk azokat a tényezőket, amelyek befolyásolják (és azokat is, amelyek nem) a Raman-spektrumokat;
- A Moolenaar-féle dimer hipotézis megítélésünk szerint több ponton is támadható, ezért további bizonyítékokat kívántunk keresni annak alátámasztására illetve cáfolására;
- 4. Az irodalomban közölt adatok túlnyomó többsége Na⁺-tartalmú és szobahőmérsékletű oldatokra vonatkozott. Ezért méréseinket ki kívántuk terjeszteni a Na⁺ mellett más háttérkationokra (K⁺-ra és Cs⁺-ra) valamint szobahőmérsékletnél nagyobb (ipari szempontból fontos) hőmérsékletekre is;
- 5. Mivel azok a stabilitási állandó adatok, amelyek alapján az aluminátoldatok koncentráció eloszlási diagramjai előállíthatóak, megfelelő minőségben nem álltak rendelkezésre, eljárást kívántunk kifejleszteni az Al(OH)₄⁻-ből képződő részecske (vagy részecskék) stabilitási állandója (állandói) értékének pontos meghatározására.

5.2 Aluminátoldatok Raman-sávjainak eredete

5.1 A Raman-spektrumok függése a lúgkoncentrációtól. Állandó $[Al(III)]_T$ (= 3.0 M)



5.1 ábra Aluminátlúgok Raman-spektrumai állandó $[Al(III)]_T$ (3.0 M) és változó $[NaOH]_T$ (6.1 – 10.4 M) oldatokban

mellett növelve a [NaOH]_T-t (5.1 ábra), cm⁻¹ körüli Raman-sáv 620 а intenzitása csökken, a 705 és 535 cm⁻¹ körülieké pedig növekszik (megjegyezzük, hogy Moolenaar és mtsai. [70Mo] hasonló megfigyeléseket tettek), és 580 és 690 cm⁻¹-nél jól definiált izobesztikus pontok is felfedezhetőek spektrumon. а А spektrum görbe alatti területe a 400 - cm^{-1} 900 tartományban а lúgkoncentrációtól független, а kísérleti hibahatárokon belül állandó,

amiből adódik, hogy a két új sávhoz tartozó részecske a monomer aluminát-ion rovására képződik. Mivel egy ilyen oldatsorozaton belül egyidejűleg több paraméter is változik (esetünkben az $[Na^+]_T$, $[OH^-]_T$ és az a_w), ebből még nem dönthető el, hogy az új sávok kialakulása mely paraméter(ek) változtatásával kapcsolatos.

5.2 A Raman-spektrumok függése az $[OH]_T$ -től. Egy adott oldatsorozaton belül az ionerősséget (I = 8.0 M Na(ClO₄) ill. 7.0 M Cs(Cl)), a $[Na^+]_T$ -t (8.0 M) ill. $[Cs^+]_T$ -t (7.0 M) és az $[Al(III))]_T$ -t (3.0 M) állandó értéken tartva és az $[NaOH]_T$ -t $[CsOH]_T$ -t változtatva (4.0 M-ról 8.0 ill. 7.0 M-ra), a spektrumok nem változnak (Id. 3.8 ábra). Ennek alapján a két új sáv csak olyan részecskének tudható be, amely nem hidroxidion felvétellel (pl. $Al(OH)_5^{2-}$ vagy $Al(OH)_6^{3-}$) vagy leadással (pl. $Al_6(OH)_{22}^{4-}$) képződik. A két új Raman-sávért felelős részecske tehát $[OH^-]$ -tól független egyensúlyban jön létre [D11].

5.3 A Raman-spektrumok függése a háttérkationtól. A háttérkation hatását a Raman-spektrumokra $[Al(III)]_T = 3.0, 4.0$ és 5.0 M (± 3%) oldatok összehasonlításával, $[M'OH]_T = 8.0$ M (± 3%) mellett ($M'^+ = Na^+$, K^+ és Cs^+) vizsgáltuk. A spektrumok jellegükben és alakjukban függetlenek a háttérkationtól. A monomer aluminát-ion sávjának σ_{max} értéke adott $[M'OH]_T$ -nél a kísérleti hibahatárokon belül független az M'-től, félértékszélessége kismértékben $Na^+ > K^+ > Cs^+$ irányban csökken (5.1 táblázat). Adott $[Al(III)]_T$ -nél a görbe alatti terület $Na^+ < K^+ < Cs^+$ irányban nő, míg a két új sáv részesedése a teljes görbe alatti területből a $Na^+ > K^+ > Cs^+$ irányban csökken. Összességében a Raman-spektrumok változása az M'-vel kismértékű, a kimutathatóság határán található.

M′ ⁺	[Al(III)] _T (M)	Sávszélesség ^a (cm ⁻¹)			Integrált intenzitás ^b				R ^d (%)
		\sim 535 cm ⁻¹	$\sim 620 \text{cm}^{-1}$	$\sim 705 \text{cm}^{-1}$	~535cm ⁻¹	$\sim 620 \text{cm}^{-1}$	$\sim 705 \text{cm}^{-1}$	ΣI^{c}	
Cs ⁺	3.0	57.1	26.1	73	0.21	1.09	0.14	1.44	24
Cs^+	4.0	59.1	26.1	70	0.34	1.35	0.19	1.88	28
\mathbf{Cs}^+	5.0	59.5	26.2	67	0.38	1.31	0.19	1.88	30
\mathbf{K}^{+}	3.0	60.8	26.4	77	0.22	0.84	0.12	1.18	29
\mathbf{K}^{+}	4.0	62.1	26.7	70	0.36	1.01	0.16	1.53	34
\mathbf{K}^{+}	5.0	62.7	26.5	70	0.52	1.16	0.24	1.92	40
Na^+	3.0	64.7	27.3	84	0.25	0.79	0.13	1.17	32
Na^+	4.0	64.8	27.6	76	0.42	1.00	0.22	1.64	39
Na^+	$4.0^{\rm e}$	65.2	27.6	77	0.41	0.93	0.17	1.51	38
Na ⁺	5.0	64.5	27.6	73	0.50	1.13	0.23	1.83	38

5.1 táblázat. Na-, K- és Cs-aluminát oldatok Raman-spektrumainak adatai számítógépes felbontás után, $[M'OH]_T = 8.0 \text{ M} (\pm 3\%)$ mellett, szobahőmérsékleten.

^a A Raman-sáv félértékszélessége

^b A csúcs integrálja a 400-900 cm⁻¹ tartományban

^c A teljes spektrum integrálja a 400-900 cm⁻¹ tartományban

 d A két új sáv százalékos részesedése a teljes görbe alatti területből a 400-900 $\rm cm^{-1}$ tartományban

^e Teljes megismétlés

Méréseink során összehasonlítottuk a Na-aluminát oldatok Raman-spektrumait az azonos összetételű TMA-aluminát oldatok megfelelő spektrumaival is, bár ezeket a kísérleteket a



5.2 ábra Na- és TMA-aluminát oldatok Ramanspektrumai, $[M'OH]_T = 4.32$ M, $[Al(III)]_T = 2.33$ M. Háttér: $[M'OH]_T = 4.32$ M oldat. A TMA-aluminát oldat spektrumán ~760 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs a háttérkivonás pontatlanságából adódott.

TMAOH viszonylag kis oldhatósága (kb. 4.3 M szobahőmérsékleten), az ennek megfelelő viszonylag korlátozott $[Al(III)]_T$ (≤ 2.3 M), valamint a TMA⁺-ion nagyszámú intenzív Raman-sávjai megnehezítették. Az 5.2 ábra tanúsága szerint azonos lúgés alumíniumkoncentráció mellett az oldatok Raman-spektrumai а háttérkationtól függetlenül megegyeznek, mindkét oldatban jól láthatóak a monomer sávja mellett az új Raman-sávok is. Az új sávokért felelős részecske tehát TMA-aluminátokban is képződik. A Na⁺ \rightarrow TMA⁺ csere kicsiny, bár mérhető változást okoz ugyan a σ_{max} ban (619.9 cm⁻¹ \rightarrow 616.8 cm⁻¹) és a félértékszélességben (26.7 cm⁻¹ \rightarrow 24.1 cm⁻¹), ez azonban feltehetően a Na⁺-tartalmú oldatokban lejátszódó kismértékű CIP képződéssel kapcsolatos (ld. még 6. fejezet). Ugyanakkor a két új Raman-sáv kialakulása nagy valószínűséggel nem az M'Al(OH)₄⁰ ionpár képződésének tudható be.

5.4 A Raman-spektrumok hőmérsékletfüggése. A spektrumok hőmérsékletfüggését a 25 °C $\leq t \leq 100$ °C tartományban vizsgáltuk meg, NaOH-ra 11.77 *m* és Al(III)-ra 7.407 *m* molalitású aluminátlúg oldattal. A spektrumok a növekvő hőmérséklettel (a [70Mo]-ban leírtakkal összhangban) csak kismértékű változást mutatnak. Figyelemreméltó, hogy a 620 cm⁻¹ körüli monomer sáv részesedése a teljes integrált intenzitásból a független hőmérséklettől, az új sávokért felelős részecske tehát hőmérséklettől független egyensúlyban képződik. Mivel az ebben az oldatban szóba jöhető ionpárok (NaOH⁰ és NaAl(OH)⁰) egyensúlyi állandója irodalmi adatok alapján erősen hőmérsékletfüggő [96Di], mégpedig a hőmérséklettel jelentős mértékben növekszik, a fenti megfigyelés is azt erősíti meg, hogy az új sávok nem CIP képződéssel kapcsolatosak.

5.5 *A Raman-spektrumok függése a vízaktivitástól*. Az eddigiek alapján az új Raman-sávok függetlenek a hidroxidion koncentrációtól és a hőmérséklettől, valamint az oldatban jelenlévő háttérkationtól, viszont függenek az Al(III)-koncentrációtól. A felsoroltakon



5.3 ábra Egy $a_w = 0.60$ (áll.) Na-aluminát oldatsorozat Raman-spektruma, [NaOH]_T = 7.30-7.78 M, [Al(III)]_T = 0.505 - 4.702 M, alulról felfelé haladva, kb. 0.5 M-os inkrementumokkal.

kívül az egyetlen, eddig nem ellenőrzött tényező a víz koncentrációja ill. aktivitása, a_w. Belátható, hogy olyan oldatsorozat, amelyben minden paraméter állandó és egyedül a víz aktivitása változik, nem készíthető. Ezért az a_w hatásának tanulmányozására olyan oldatsorozatokat készítettünk, amelyben egy sorozaton belül az a_w állandó ($0.4 \le a_w \le 0.8$)[&] volt és csak az [Al(III)]_T változott. Adott a_w-jű oldatsorozat tagjait egy-egy olyan M'OH és M'-aluminát törzsoldat elegyítésével

állítottuk elő, amelyekben külön-külön az a_w megegyezett. A törzsoldatok a_w értékeit a laboratóriumunkban kifejlesztett izopiesztikus berendezéssel határoztuk meg [97He,08Huu]. A Raman-spektroszkópiai kísérletsorozat megtervezésekor feltételeztük, hogy az elegyítés ideális, vagyis a két azonos a_w-jű törzsoldatból nyert keverékben a víz aktivitása megegyezik az összetevő törzsoldatok vízaktivitásával. (Megjegyzendő, hogy az aluminátoldatokban az OH⁻ \rightarrow Al(OH)₄⁻ csere az a_w-ben csak kismértékű változást okoz

[&] Ez megfelel a 4.4 M \leq [NaOH]_T \leq 10.2 M tartománynak; ennél kisebb lúgkoncentrációknál ilyen típusú méréseket az alumínium rohamosan csökkenő oldhatósága miatt nem tudtunk végrehajtani. Az [NaOH]_T > 10 M tartományra vonatkozó adatokat a 6. fejezetben fogom bemutatni.

[08Hu]; így az állandó a_w -jű oldatsorozatok jó közelítéssel (± 5%) állandó ionerősségű oldatsorozatoknak is tekinthetőek, ld. pl. 5.3 ábra.)



5.4 ábra Na-aluminát oldatok Raman-sávjainak integrált intenzitása az $[Al(III)]_T$ függvényében, $a_w = 0.6$. o: a teljes görbe alatti terület a 400 – 900 cm⁻¹ tartományban; •: ~ 620 cm⁻¹ sáv; \blacktriangle : ~ 540 cm⁻¹ sáv; \bigstar : ~ 705 cm⁻¹ sáv

Ábrázolva a spektrumok 400 cm⁻¹ $\leq \sigma \leq 900$ cm⁻¹ tartományban kapott teljes görbe alatti területét az [Al(III)]_T függvényében, minden a_w-nél és M'-nél egyenest kaptunk (5.4 ábra), ami azt mutatja, hogy az egyes kémiailag különböző részecskék moláris szórási együtthatói jó közelítéssel kapott megegyeznek. А egyenesek meredeksége adott a_w-nél $Cs^+ < K^+ < Na^+$ irányban, míg adott M'-nél a növekvő awvel nő. A kapott spektrumokat három egyedi sávra felbontva, az egyes sávok integrált intenzitásai az [Al(III)]_T-vel

nemlineáris módon változnak: a monomer sáv relatív hozzájárulása a teljes görbe alatti területhez csökken, míg az új sávoké növekszik. A görbék alaposabb elemzéséből az is kiderült, hogy a két új sáv területaránya nem állandó, hanem szisztematikusan csökken a növekvő [Al(III)]_T-vel. A jelenség alapján a két sáv nem tartozhatna ugyanahhoz a részecskéhez. Ennek alapján pl. Watling és mtsai. [98Wa1,98Wa2] több részecske szimultán képződését is feltételezték. Mi alternatív és egyszerűbb magyarázatot találtunk a jelenségre. A \sim 705 cm⁻¹ körüli igen széles sáv minden bizonnyal magában foglal két kis intenzitású, (tehát csak nagyobb [Al(III)]_T-nél jelentős) az Al(OH)₄-hez tartozó sávot. monomer ~725 cm⁻¹-nél lévő antiszimmetrikus Ezek а vegyértékrezgése [70Mo,02Jo,03Sc], valamint a ~325 cm⁻¹-nél lévő antiszimmetrikus torziós rezgésének [70Mo] ~650 cm⁻¹ körüli (az irodalom alapján várhatóan Raman-aktív [97Na]) első felharmonikusa is. A teljes rendelkezésre álló adatbázis elemzése alapján a két kis intenzitású monomer sáv összes hozzájárulása az integrált intenzitáshoz a ~620 cm⁻¹ körüli monomer sáv területének kb. 8 ± 2 %-a. Ha ezt elfogadjuk, akkor a spektrumsorozatok már két egymástól eltérő spektrális tulajdonsággal rendelkező ("színes") részecskével kielégítően leírhatók kell, hogy legyenek. Ez egyezik a Schoonover és mtsai. [03Sc] és Peintler [08Pe] a Na-aluminát oldatok Raman-spektrumainak faktoranalíziséből nyert következtetéseivel [D23,D29].

5.3 A dimerizálódási állandó meghatározása

Az $a_w = áll.$ oldatsorozatokra kapott spektrumok alapján megkíséreltük meghatározni a két új Raman-sávért felelős részecske összetételét és képződési állandóját. Az eddig felsoroltakon kívül egy további feltételezést tettünk, nevezetesen, hogy a monomer ~620 cm⁻¹-es sávjának integrált intenzitása adott a_w -jű oldatsorozat összes tagjának spektrumára egyenesen arányos a monomer aluminát koncentrációjával, [Al(OH)₄⁻]-val. Mivel a monomer ~620 cm⁻¹-es sávjának *S* moláris szórási együtthatója nem ismert, azt iteratív úton határoztuk meg. Kezdeti értékét az adott sorozaton belüli legalacsonyabb [Al(III)]_T oldat spektrumából, [Al(III)]_T = [Al(OH)₄⁻] feltevéssel kaptuk meg, amiből a nagyobb Al(III)-tartalmú oldatok [Al(OH)₄⁻]-i kiszámolhatóak. A kiválasztott modell (ld. alább) alapján meghatároztuk a modellben szereplő részecske képződési állandóját, majd azzal újra számoltuk az első pontban [Al(OH)₄⁻]-t, ebből *S*-t, és elölről kezdtük az iterációt. A konvergencia kritériumának a Δ [Al(OH)₄⁻]/[Al(III)]_T \leq 0.002 feltételt tekintettük, ahol Δ [Al(OH)₄⁻] a két egymást követő iterációban az [Al(OH)₄⁻] számított értékében bekövetkező változás.

A két új Raman-sávért felelős kémiai egyensúly, a fentebb elmondottak szerint, természetét tekintve csak dehidratáció és/vagy polimerizáció lehet, ezért általános formában a következőképpen írható fel:

$$n \operatorname{Al}(OH)_4^- \rightleftharpoons (\operatorname{Al}(OH)_4)_n^{n-} + m \operatorname{H}_2O$$
 (5.1)

amelyre a megfelelő Kn stabilitási állandó

$$K_{n} = \frac{\left[(Al(OH)_{4})_{n}^{n-} \right] H_{2}O \right]^{m}}{\left[Al(OH)_{4}^{-} \right]^{n}}$$
(5.2)

Az (5.1) egyensúlyban n = m = 1 esetben belsőszférás dehidratáció $(AlO(OH)_2^- vagy AlO_2^- képződés [55Pe,69Gl,86Zá]) játszódna le. n = 2 dimer részecske képződését jelenti, amely m = 0 esetben a <math>(OH)_3Al(OH)_2Al(OH)_3^{2-}$ képletű μ -dihidroxi-hidas dimernek [98Ga], míg m = 1 esetben a Moolenaar és Johansson által javasolt $(HO)_3Al-O-Al(OH)_3^{2-}$ oxo-hidas dimernek [66Jo,70Mo] felelne meg. Az n > 2 eset magasabb tagszámú oligovagy polimer hidroxokomplexek képződését posztulálja [98Wa1,98Wa2]. A modellek szisztematikus vizsgálata során megállapítottuk, hogy az általunk kapott Ramanszínképsorozatok sem az n = 1, sem az n ≥ 3 esetekkel nem írhatóak le kielégítő pontossággal. Ugyanakkor valamennyi vizsgált a_w-re és M'-re n = 2 esetben kitűnő leírást kaptunk. Ez azt jelenti, hogy *tisztán sztöchiometriai megfontolások alapján* a monomer



5.5 ábra A monomer $Al(OH)_4^-$ részesedése a teljes Al(III)-koncentrációból, különböző a_w -k esetében (a görbék mellett jelölve), a monomer ~620 cm⁻¹-es Raman-sávjának integrált intenzitása alapján.

részecske mellett aluminát egyetlen komplex, mégpedig a dimer aluminát képződésének komplex feltételezése elégséges spektrumok а koncentrációfüggésének leírásához. Az ezzel а megfontolással kapott K' dimerizálódási állandó

$$K' = \frac{\left[(Al(OH)_4)_2^{2^-} \right]}{\left[Al(OH)_4^{-} \right]^2}$$
(5.3)

értékeit az 5.2 táblázatban tüntettük fel. A táblázat adatai alapján K' a csökkenő a_w -vel növekszik, a háttérkationnal pedig Na⁺

 $> K^+ > Cs^+$ sorrendben csökken, utóbbi az egyes közegek eltérő ionpárképző képességével valamint az aktivitási koefficiensek közötti kölönbségekkel magyarázható. A Ramanspektrumok hőmérséklet függetlensége alapján a szobahőmérsékleten meghatározott K' adatok kiterjeszthetőek 25 °C $\leq t \leq 100$ °C tartományra és lehetővé teszik a részecskeeloszlási függvények illetve az [Al(OH)₄] Al(III)-koncentrációfüggésének (ld. pontos kiszámítását iparilag fontos koncentrációpl. 5.5 ábra) az és hőmérséklettartományban.

5.2 táblázat A dimer aluminát részecske (5.3) egyenlettel definiált K' dimerizációs állandója és SD értékei a vízaktivitás függvényében Na^+ , K^+ és Cs^+ tartalmú rendszerekben, 25 °C-on.

$\mathbf{M'}^+$	$a_{ m w}$	I (M)	K' (M ⁻¹)	SD
Na^+	0.80	4.4-4.7	0.049	0.004
Na^+	0.80^{a}	4.4-4.7	0.044	0.004
Na^+	0.70	5.9-6.3	0.059	0.002
Na ⁺	0.70^{a}	5.9-6.3	0.058	0.002
Na^+	0.60	7.3-7.8	0.094	0.002
Na^+	0.56^{b}	8.1-8.4	0.109	0.003
Na^+	0.50	8.7-9.1	0.144	0.002
Na^+	0.50^{a}	8.7-9.1	0.141	0.005
K^+	0.50	7.7-7.9	0.087	0.002
K^+	0.50^{a}	7.7-7.9	0.090	0.002
Cs^+	0.50	6.9-7.1	0.066	0.003
Na^+	0.40	10.2-10.5	0.178	0.002

^a "Teljes megismétlés"

^b Független mérés egy Bruker RFS100 Raman-berendezéssel, a többi spektrumot egy Nicolet Magna 850 spektrométeren vettük fel

5.4 A dimer aluminát részecske szerkezete

Az aluminátoldatokban képződő részecskék illetve az oldatokból kiváló szilárd termékek (szilárd aluminát sók) szerkezetét több független szerkezetvizsgáló módszerrel is tanulmányoztuk. E méréseink célja az volt, hogy információkat szerezzünk a képződő dimer részecske szerkezetét illetően, hogy közvetlen szerkezeti információkat nyerjünk az oldatbeli részecskék koordinációs számára és kötéshosszaira (azaz az Al(III) lokális szerkezetére) vonatkozóan, valamint hogy összefüggéseket keressünk az oldatban előforduló és az oldatból kiváló szilárd állapotú komplexek szerkezete között.

5.4.1 Szilárd nátrium-(hidroxi)-aluminátok szerkezete. Munkánk során a szakirodalomban közölt eljárások alapján [62Ku,71Iv,74Ch,74Ni,75El,77Sa,81Mü,83We,85Ra,86Mü,87Ge, 93Br,94Br,95We,96We,96Za,97We] előállítottunk egy sorozat olyan szilárd Na-aluminát sót, amelyekben vagy négyes, vagy hatos koordinációs számú alumínium fordul elő. A

kapott szilárd mintákat ²⁷Al-MAS-NMR-, IR- és Raman-spektroszkópiai valamint porröntgen diffraktometriás módszerrel tanulmányoztuk [*D12*].

A minták előállítása során azt használtuk ki, hogy szobahőmérsékleten, nagy (> 16 M) NaOH-koncentrációknál az Al(III) egyensúlyi oldhatósága viszonylag kicsiny (néhány tized M). Az oldatokból ilyen körülmények között nem Al(OH)₃, hanem xNaOH'yAl(OH)₃'zH₂O típusú, vízben oldható, gyakran jól fejlett kristályokból álló szilárd termék válik ki, amelyben x, y és z, valamint az Al(III) körüli koordinációs geometria függ az előállítás körülményeitől. Az előállításhoz használt [NaOH]_T > 16 M, és alumíniumra túltelített *oldatok*ban (i) az ²⁷Al-NMR spektrumaik alapján csak tetraéderesen koordinált Al(III)-atomok figyelhetők meg és (ii) Raman-spektrumuk alapján a tetraéderes Al(OH)₄⁻ monomer és az (Al(OH)₄)₂²⁻ dimer egyensúlyi keverékei.

Az előállítások során a szilárd mintákat kristályosítással (és néhány esetben az ezt követő hő- ill. szerves oldószeres kezeléssel) vagy az anyalúg fagyasztva szárításával állítottuk elő.



5.6 ábra Szilárd nátrium-(hidroxi)-aluminátok ²⁷Al-MAS-NMR- (a), IR- (b) és Raman-(c) spektrumai.

A minták ²⁷Al-MAS-NMR spektrumai alapján azonosítottuk az Al(III) koordinációs geometriáját. $[NaOH]_T > 16$ M oldatokból kis Al(III)-koncentrációknál döntően oktaéderes, nagy Al(III)-koncentrációknál inkább tetraéderes geometriájú komplexek kiválása figyelhető meg. A ²⁷Al-MAS-NMR spektrumok alapján (5.6.a ábra) az I, II, III, és VIII mintákban csak oktaéderes, az V mintában csak tetraéderes, míg a IV, VI és VII Al(III)-környezetek mintákban mind okta-, mind tetraéderes előfordulnak. Aluminátoldatok IR spektrumán az Al(III)-tartalmú részecskékre jellemző sávok ~900, ~700, ~640 és ~540 cm⁻¹-nél, Raman-spektrumán ~705, ~620 és ~540 cm⁻¹-nél jelennek meg [70Mo,98Ga,98Wa1,98Wa2]. A ~700 cm⁻¹ (IR) és ~620 cm⁻¹ (Raman) sávok a monomer, tetraéderes aluminátion aszimmetrikus ill. szimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartoznak. A tetraéderes Al(III)-ionokat tartalmazó szilárd aluminátok Raman- és IRspektrumain e kettő közül egyik sáv sem figyelhető meg (5.6.b és c ábrák).

Az IR spektrumokon (5.6.b ábra) ~900, ~640 és ~540 cm⁻¹-nél mind a tetraéderes-, mind az oktaéderes Al(III)-t tartalmazó mintáknak jelentkezik rezgési átmenete. Ez a megfigyelés és a ~700 cm⁻¹ IR-sáv hiánya arra mutat, hogy a szilárd minták IR-spektrumán jelentkező sávok nem alkalmasak az oldatban jelenlévő alumínium komplexek szerkezetének (koordinációs geometriájának) azonosítására.

A Raman-spektrumok (5.6.c ábra) vonatkozásában a helyzet hasonló: az aluminátoldatok és az itt bemutatott szilárd aluminátok spektrumai között alig található hasonlóság. A ~700 cm⁻¹ körüli oldatbeli sávnak esetleg megfelelhet a 640-660 cm⁻¹ körül a szilárd nátriumaluminátok spektrumán megfigyelhető sáv, ugyanakkor az oldatokban jelenlévő ~540 cm⁻¹ körüli sáv a szilárd minták spektrumairól teljesen hiányzik. A tetra- és oktaéderes geometriájú szilárd minták ~440 ill. ~500 cm⁻¹ körüli, nagyon jól kivehető sávjainak viszont az aluminátoldatokra kapott spektrumokon nincs megfelelője.

Méréseink tanulsága szerint az oldat- és szilárdfázisban felvett rezgési spektrumok a spektrumokért felelő részecskék között fennálló nyilvánvaló és bizonyított szerkezeti hasonlóságok ellenére jelentős mértékben eltérnek. Ebből adódóan szilárd minták rezgési spektrumaiból oldatbeli részecskék szerkezetére nem lehet biztonsággal közvetlen következtetéseket levonni. Ugyanakkor, ha a kétfajta közegben felvett spektrumok hasonlóak is, a hasonlóság könnyen lehet véletlen egybeesés eredménye. A szilárd minták és oldatok spektrumai közötti különbözőségek sokkal inkább általánosak, mint a hasonlóság, ez az oldatbeli és szilárd fázisú mátrixok közti eltérések miatt indokolt is. Ennek alapján a Moolenaar-féle oxo-hidas dimer szerkezet [70Mo], amelyet Johansson egykristály röntgendiffraktometriás mérései [66Jo], valamint az aluminátoldatok és a $K_2[Al_2O(OH)_6]$ kristályok rezgési spektrumainak hasonlóságára alapozott, megkérdőjelezhető, de legalábbis a szerkezet ezekből a mérésekből egyértelműen nem azonosítható.

Az itt bemutatott eredmények további érdekes következtetéseket engednek meg a tetraéderes geometriából oktaéderes geometriába történő ($T_d \rightarrow O_h$) transzformáció kinetikájára vonatkozóan. NMR méréseink tanulsága alapján a gyorsfagyasztással előállított mintákban kizárólag oktaéderes Al(III)-környezetek fordulnak elő, míg az anyalúgokban (gyorsfagyasztás előtt) csak tetraéderes részecskék figyelhetők meg. A $T_d \rightarrow O_h$ átalakulás tehát a gyorsfagyasztás néhány másodperces időtartama alatt kvantitatívan lejátszódik. Ez azt jelenti, hogy az aluminátoldatokból gyorsfagyasztással, majd az azt követő fagyasztva szárítással előállított szilárd minták nem tekinthetőek az előállításhoz használt oldatokban jelenlévő komplexekről készített "pillanatfelvételnek" [93Br,94Br], azok az oldatbeli részecskék szerkezetéről illetve koncentráció eloszlásáról megbízható információval nem szolgálnak.

5.4.2 Aluminátoldatok oldatröntgen diffrakciós vizsgálata. A Na-aluminát oldatokban képződő részecskék szerkezetének megismerésére oldatröntgen diffrakciós méréseket végeztünk. A mérések során szisztematikusan változtattuk az oldatokban az $[Al(III)]_T$ és $[NaOH]_T$ koncentrációkat, és összehasonlításul a tiszta oldószer valamint az Al(III)-mentes NaOH oldatröntgen diffraktogramjait is felvettük és elemeztük [D7, D27, D29].

Az Al(III)-mentes rendszerekre vonatkozó kísérleti g(r) párkorrelációs függvényeket (amelyek megadják az oldatban egy adott referencia ponttól számítva az elektronsűrűségnek az átlagtól való eltérését) az 5.7 ábrán mutatom be. Az oldószer g(r)függvényén 2.84 Å-nél megjelenő 4.0 ± 0.5-ös koordinációs számmal jellemezhető csúcs az elsődleges H-hidas víz-víz távolsághoz tartozik, az irodalomban közölt adatokkal jó egyezésben [71Na]. A 4 – 5 Å körüli második csúcs a tetraéder élein mérhető távolságnak felel meg.

Az oldószerhez képest az Al(III)-mentes NaOH-oldatokban az első g(r) csúcs kiszélesedett és maximuma 2.7 Å körülre csökkent a tiszta vízben mért 2.84 Å értékhez képest, ami a



5.7 ábra NaOH oldatok g(r) függvényei, a kihúzott vonallal jelölt görbe a tiszta oldószerre vonatkozik, az oldatok [NaOH]_T értékei A-tól E-ig rendre 2.481, 4.735, 8,788, 15.47 és 19.14 M.

 $Na^+ - H_2O$ (vagy $Na^+ - OH^-$) 2.4 Å körüli [80Pá,90Oh]) illetve az $OH^- - H_2O$ 2.3 – 2.8 Å köröli első szomszéd távolságok megjelenésével kapcsolatos.

A g(r) függvényeken a Na – O hozzájárulások a növekvő [NaOH]_T-vel növekszenek, míg az O – O hozzájárulások csökkennek. A 3.2 – 3.8 Å körüli csúcs megjelenése a víz hosszú távú rendezettségének megszűnésére és rövidebb távú, kompaktabb szerkezetek kialakulására utal. A Na⁺ ion számított koordinációs száma a növekvő koncent-

rációval csökken (a sorozaton belül 5.3 ról 4.3-ra), ami jóval kisebb mértékű, mint amire egyszerű sztöchiometriai megfontolásokból számítani lehetne (pl. az E oldatban 1 Na⁺- ionra két vízmolekula és egy OH⁻ ion jut). Ez csak úgy értelmezhető, ha feltesszük, hogy ezekben az oldatokban egyrészt CIP-k képződnek, másrészt a Na⁺-ionok jelentős mértékben "megosztoznak" a vízmolekulákon.

Az OH⁻-ion hidratációs száma szintén csökken a növekvő lúgkoncentrációval (a sorozaton belül 4.3 ról 3.25-re), ami szintén összefügg a töményebb oldatokban lejátszódó ionpárképződéssel, utóbbi jelenséget Carr-Parrinello molekuladinamikai szimulációkkal is megerősítették [*D27*]. További fontos következtetés, hogy a növekvő lúgkoncentrációval a vízmolekulák közötti hidrogénhidas kölcsönhatások helyét $H_2O - OH^-$ kölcsönhatások veszik át, ami egy kompaktabb, rövidebb távon rendezett szerkezet kialakulásához vezet.

Az aluminátoldatok g(r) függvényeiről (5.8 ábra) a következők olvashatók le: (i) az Al(III)-tartalmú oldatokban megjelenő 1.7-1.8 Å körüli csúcs az elsődleges Al–O távolságnak felel meg; (ii) a 2.84 Å csúcs bal oldalán a növekvő [Al(III)]_T-vel a Na⁺ – O hozzájárulás növekedni látszik, valójában azonban ez az elsődleges H₂O – H₂O távolság relatív hozzájárulása csökkenésének a következménye; (iii) a növekvő [Al(III)]_T-vel 3.3 – 4.3 Å körül kialakuló csúcs (ami a tiszta vízben meglévő 4 – 5 Å körüli csúcs helyébe lép) a nagy koncentrációknál megjelenő rövid távú rendezettség fokozatos kialakulására utal; (iv) A növekvő [Al(III)]_T-vel az Al – O távolság 1.80 Å-ről 1.74 Å-re csökken (ez szignifikánsnak tekinthető, ha figyelembe vesszük, hogy különálló csúcsok ±0.02 Å



5.8 ábra Na-aluminát oldatok g(r) függvényei, az alsó görbe az oldószerre vonatkozik, az n*XY*-nal jelölt oldatokra vonatkozóan *X* a [NaOH]_T, *Y* az [Al(III)]_T közelítő értékét jelenti M-ban, n8-cal pedig a mintegy 8 M koncentrációjú NaOH oldatot jelöltük.

pontossággal határozhatók meg a módszerrel); (v) az egymástól jól elkülönülő csúcsok integrálása alapján az Al(III) koordinációs száma 4.0 \pm 0.5; (vi) a Na⁺ – O távolság a sorozaton belül nem változik; (vii) az O – O távolság NaOH hozzáadás hatására csökken (2.85 Å-rol 2.65 Å-re), de a növekvő $[Al(III)]_{T}$ vel növekszik; (viii) a Na⁺-ion koordinációs száma 5.4 tiszta NaOH-ban, és a növekvő minimumon halad [Al(III)]_T-vel át. а legnagyobb alumínium koncentrációnál 5.2-t ér el; (ix) az O – O hozzájárulás alapján a legnagyobb koncentrációnál 9 db O - O távolság feltételezésére volna szükség, ami nyilvánvaló geometriai megfontolások alapján sem lehetséges.

A felsorolt megfigyelések alapján levonható szerkezeti következtetések az alábbiak.

 Irodalmi adatok alapján az O-koordinált Al(III)-komplexekben az Al – O távolság elsősorban az Al(III) koordinációs geometriájától függ, és csak kis mértékben "érzékeny" az O-tartalmú koordinálódó csoport természetére (pl. H₂O vagy OH⁻ vagy O²⁻).

Oktaéderes Al(III)-komplexekben az Al – O távolság 1.87 – 1.93 Å (mind oldatban, pl. $Al(H_2O)_6^{3-}$ [77Ca,79Bo], mind szilárd komplexekben, pl. $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](XO_4)_2 \cdot 2H_2O$, (X = S, Se) [62Jo], vagy Na₅[Al(OH)₆](OH)₂ [97We]). Tetraéderes szilárd komplexekben (pl. Na₂[Al(OH)₄]Cl [84Ba] vagy Na₅AlO₄ [94We]) ez a távolság kb. 0.15 Å-mel rövidebb. A méréseinkből kapott 1.75-1.80 Å Al – O távolság alapján (valamint a kisebb pontossággal meghatározható 4.0 ± 0.5 koordinációs számnak megfelelően) rendszereinkben az Al(III) (legalábbis döntő mértékben) tetraéderes geometriájú.



5.9 ábra Az átlagos Al – O távolság változása az aluminátoldatok $[Al(III)]_T$ koncentrációjával, $[NaOH]_T = 8$ M mellett, és a meghatározás hibája.

2. A megfelelő szilárd minták röntgenszerkezeti adatai alapján a híd Al – O(Al) távolság mindig 0.03-0.05 Å-mel rövidebb, mint a terminális Al – O(H) távolság (pl. a K₂[Al₂O(OH)₆]-ban r(Al - O(Al)) = 1.73 Å és r(Al - O(H)) = 1.73 - 1.76Å [66Jo], vagy az Na₂[Al₂O₃(OH)₂]^{-1.5H₂Oban r(Al - O(Al)) = 1.73 - 1.76 Å és r(Al - O(H)) = 1.79 Å [95We]). Oldatröntgen diffrakciós mérésekből csak az átlagos Al – O távolság határozható meg, a híd- és terminális} távolságok megkülönböztetése meghaladja a módszer teljesítőképességét. Az 5.9 ábra alapján adott lúgkoncentrációnál a növekvő $[Al(III)]_T$ -vel az (átlagos) Al – O távolság kicsiny de jelentős mértékben csökken. Tekintve, hogy a dimer aluminát részecske koncentrációja a növekvő $[Al(III)]_T$ -vel nő, a fent megfigyelt csökkenő Al – O távolság arra utal, hogy a dimer részecske olyan szerkezettel írható le, amelyben híd Al – O távolságok szerepelnek. Megfigyelésünk tehát a Moolenaar és mtsai. [70Mo] által javasolt oxo-hidas dimer képződését (közvetve ugyan, de) alátámasztja. Ugyanakkor a Gale és mtsai. [98Ga] által javasolt dihidroxi-hidas dimer szerkezetben az Al(III) koordinációs száma 5, vagyis ha ez a részecske képződne, akkor a kísérletileg kapott átlagos Al – O távolságnak a növekvő Al-koncentrációval éppen növekednie kellene.

3. A Na⁺-ionok oldatröntgen diffraktometriás adatokból kapott 5 – 5.5 közötti koordinációs száma és az r(Na - O) = 2.40 Å körüli távolság jó egyezésben van független irodalmi adatokkal [We94,We95]. A legkisebb NaOH- és Al(III)-koncentrációnál az oldatban (*n21*, [NaOH]_T = 2.71 M és [Al(III)]_T = 1.11 M) jelenlévő összes részecske jól leírható ionpárok feltételezése nélkül, azaz izolált Al(OH)₄⁻- és hidratált Na⁺-ionokkal valamint hidratációban részt nem vevő (*bulk*) vízzel. Ugyanakkor a legnagyobb koncentrációjú tanulmányozott oldatban (*n86*, [NaOH]_T = 8.62 M és [Al(III)]_T = 6.36 M) a kapott párkölcsönhatási hozzájárulások már csak CIP vagy SSIP képződésének feltételezésével írhatóak le. Ez a szabad víz koncentrációjának jelentős csökkenése valamint egyszerű geometriai megfontolások alapján a várakozásnak megfelelő.

5.4.3 Nagy koncentrációjú aluminátoldatok DRS vizsgálata. A (4.12) képlet alapján egy elektrolitoldat $\eta''(v)$ teljes vesztesége az $\varepsilon''(v)$ dielektromos veszteség és a κ fajlagos (specifikus) vezetőképességgel egyenesen arányos tag (vezetőképességi hozzájárulás) összegéből áll. Ha a vezetőképességi hozzájáruláshoz képest a dielektromos veszteség nem eléggé nagy, az oldat DRS-spektruma nem határozható meg. Emiatt pl. a 4.4.2 fejezetben bemutatott DRS méréseinket olyan oldatokra voltunk kénytelenek korlátozni, amelyekben a teljes veszteséget alkotó két tag egymással összemérhető, azaz [NaOH]_T \leq 2 M. Szerencsére a NaOH-oldatok viszkozitása a koncentrációval [*D16*] valamint Al(III) hozzáadás hatására [*D18,D21*] rohamosan növekszik, így 8 M körüli lúgkoncentrációknál az oldatokban mérhető vezetőképességi hozzájárulás oly mértékben lecsökken, hogy mellette az $\varepsilon''(v)$ dielektromos veszteség kielégítő pontossággal meghatározható. Ily módon lehetőségünk nyílott olyan oldatok DRS tanulmányozására, amelyekben a dimer részecske már számottevő koncentrációban előfordul [*D20*].

Méréseink során két oldatsorozatot tanulmányoztunk (5.10 ábra). Az első sorozat minden tagjára teljesült a $[NaOH]_T = 8.33 \text{ M} (\pm 0.05 \text{ M})$ feltétel, és az alumínium koncentráció a 2.00 M $\leq [Al(III)]_T \leq 6.25 \text{ M}$ tartományban változott (az oldatsorozaton belül tehát I = áll.). A másodikban hasonló alumínium koncentrációk mellett az $[Al(III)]_T / [Na^+]_T = 0.750$ (± 0.005) feltétel érvényesült. A spektrumokat a 0.5 – 20 GHz tartományban határoztuk meg.

Az állandó $[Al(III)]_T/[Na^+]_T$ oldatsorozaton belül a növekvő $[Al(III)]_T$ -vel az oldatok permittivitása jelentős mértékben csökken míg az állandó ionerősségű sorozaton belül nő, és mindkét sorozatban a csúcsok kiszélesednek és maximumuk jelentős mértékben az ala-



5.10 ábra Na-aluminát oldatok $\varepsilon''(v)$ dielektromos veszteségi függvényei (a) állandó ionerősségű ([NaOH]_T = 8.33 M, [Al(III)]_T az 1. \rightarrow 5. irányban csökken) és (b) állandó [Al(III)]_T/[Na⁺]_T = 0.750 ([Al(III)]_T az 1. \rightarrow 5. irányban nő) oldatokban. Az pontok a kísérletileg mért, a kihúzott vonalak két relaxációs folyamat figyelembevételével számított értékek.

csonyabb frekvenciák felé tolódnak el. Az összes tanulmányozott oldat DRS spektruma két relaxációs folyamat szuperpozíciójaként írható le: a spektrum kisebb frekvenciájú tartományában egy Debye-féle relaxáció, ami az oldott anyag jelenlétéből adódik, míg nagyobb frekvenciáknál egy Cole-Cole eloszlást mutató relaxációs folyamat figyelhető meg (5.11 ábra).

A nagyobb frekvenciájú (Cole-Cole) folyamat nyilvánvalóan az oldószer víz relaxációs folyamata, amelynek τ_2 relaxációs ideje a növekvő alumínium koncentrációval növekszik, ez legnagyobb részben az oldatok viszkozitás növekedésének tudható be. A folyamat amplitúdója (ami a relaxáló részecskék koncentrációjával arányos mennyiség) az elektrolit koncentrációval csökken, viszont az OH⁻-ionok Al(OH)₄⁻-re történő cseréjének hatására növekszik, ami (a 4.4.2 fejezetben bemutatott viselkedéssel összhangban) arra utal, hogy



5.11 ábra Egy Na-aluminát oldat $\varepsilon'(v)$ dielektromos diszperzió és $\varepsilon''(v)$ dielektromos veszteség függvénye (DRS spektruma) [Al(III)]_T = 6.25 M és [NaOH]_T = 8.29 M. A kísérleti értékeket kihúzott vonallal jelöltük, a világosabb színnel árnyékolt terület a nagyobb frekvenciájú (Cole-Cole típusú), a sötét színnel árnyékolt terület a kisebb frekvenciájú (Debye típusú) relaxációs folyamat hozzájárulása $\varepsilon''(v)$ –hez..

az OH-nál kisebb az $Al(OH)_4^{-}$ mértékben hidratálódik. Az amplitúdókból meghatároztuk az oldott részecskék Z_{IB} effektív (ld. szolvatációs számát 4.4.2 fejezet). Mind az állandó mind ionerősségű, az állandó $[Al(III)]_T/[Na^+]_T$ oldatsorozaton belül növekvő [Al(III)]_T-vel a Z_{IR} jelentősen csökken. Az állandó ionerősségű sorozat Z_{IB} értékeit $[Al(III)]_T = 0$ M-ra extrapolálva, Z_{IB} \approx 5 adódik, ez összhangban van azzal a korábbi megfigyelésünkkel, amely szerint NaOH-oldatokban az effektív hidratációs szám növekvő а

lúgkoncentrációval csökken. Az állandó $[Al(III)]_T/[Na^+]_T Z_{IB}$ értékeit $[Al(III)]_T = 0$ M-ra extrapolálva, $Z_{IB} \approx 11$ érték adódott, ez alig tér el a hígabb NaOH oldatokra kapott $Z_{IB}(\text{NaOH}) = 10.0 \pm 0.5$ adattól. Mindkét oldatsorozatban a legnagyobb koncentrációknál $Z_{IB} \approx 1$ -re csökken, ez jóval kisebb, mint amit az oldatokban jelenlévő, jól hidratálódó Na⁺ és OH⁻ koncentrációja alapján várni lehetne. A relaxációra nem képes vízmolekulák kis száma arra utal, hogy ezekben az oldatokban feltehetően a hidrátburkok egymással átfedésbe kerülnek és SSIP-k alakulnak ki. A DRS-spektrumon megfigyelhető kisebb frekvenciájú (Debye) folyamat relaxációs ideje $\tau_1 = 60 - 200$ ps, és az oldott anyag jelenlétével kapcsolatos. A relaxációs idő viszkozitásfüggése alapján, a Stokes-Einstein-Debye-egyenlet felhasználásával [81Do,98Ba] bizonyítható, hogy a folyamatért felelős részecske effektív forgási sugara, r_{eff} = 82 pm. Ez csak "nagyon kicsiny" részecskékre vagy olyan, "nagyobb" ionokra lehet érvényes, amelyek gömb- vagy hengerszimmetrikusak. Ilyen "nagyon kicsiny" részecske az oldatban egyedül az OH- lehetne, ami a 4.4.2-ben leírtaknak megfelelően nem jöhet szóba. A "nagyobb" és gömbszimmetrikus Al(OH)4szintén kizárható, annál is inkább, hiszen dipólusmomentuma elhanyagolható. A dimer aluminát részecske hengerszimmetrikus, de Gale és mtsai [98Ga] kvantummechanikai számításai alapján dipólusmomentuma (~ 1.5 D) jóval kisebb, mint a várt ~ 10 D körüli érték, ami szükséges lenne a mért amplitúdók értelmezéséhez. Azok a részecskék, amelyek eléggé nagy dipólusmomentummal rendelkeznek és értelmezhetik a megfigyelt relaxációs folyamatot, csak a Na⁺-aluminát ionpárok lehetnek. A legegyszerűbb ilyen ionpár, a NaAl(OH)4⁰, a 4.4.2-ben leírt túl rövid élettartama miatt szintén kizárható. Az aluminát dimer Na⁺-ionpárja a következő lehetőség. Kimutatható, hogy ha olyan [Na(Al(OH)₄)₂]⁻ ionpár képződését tételezzük fel, ami az Al - Al tengely mentén forog, akkor dipólusmomentumára ~32 D adódik. A Cavell egyenlet alapján [71Ca] a DRS-spektrumok amplitúdóiból a kémiai evidenciának megfelelő (maximum 0.35 M) koncentrációk



5.13 ábra Az tanulmányozott Al-tartalmú minták EXAFS spektrumai, a minták pontos leírását ld. a szövegben (5.4.4 fejezet)

fenti számíthatók а ionpár egyensúlyi koncentrációjára a tanulmányozott rendszerekben. Jóllehet, bonyolultabb részecskékkel (pl. nagyobb tagszámú oligomerekkel képzett ionpárokkal vagy valamiféle a "zsúfolt" oldatok töltéssel bíró és az oldószer molekulák között részecskéi kooperatív kölcsönhatással) a jelen kísérleti eredmények szintén leírhatóak lennének, jelenlegi ismereteink szerint a leginkább elfogadható értelmezésnek $[Na(Al(OH)_4)_2]^{-}$ a ionpár képződése tűnik.

5.4.4 Az EXAFS spektroszkópia alkalmazása az Al lokális környezetének meghatározására. Alumínium tartalmú minták EXAFS .tanulmányozása során az alumínium K-héjának megfelelő energianívó ($E_K(Al) = 1599$ eV) gerjesztéséhez szükséges monokromatikus sugárzás előállítása egy sor technikai nehézségbe ütközik. A kvarc monokromátort a nagy intenzitású szinkrotron sugárzás tönkreteszi, az intenzitás csökkentése viszont a mérési



5.13 ábra Na-aluminát oldatok Ramanspektrumai, $[NaOH]_T \sim 16 \text{ M} (áll.), [Al(III)]_T = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10 és 12 M, alulról felfelé haladva.$

az intenzitás csökkentése viszont a mérési tartomány leszűkítését eredményezi, emiatt a kapott spektrumok csupán kvalitatív következtetésekre alkalmasak [*D2*].

A 10 különböző Al-tartalmú minta EXAFSspektruma alapján (5.13 ábra) azok alakja elsősorban az Al koordinációs számától függ. Az Al(III) az első hat minta mindegyikében hatos koordinációs számú, ezek spektrumai is igen hasonlóak, és jelentősen eltérnek az utolsó négy minta Jelen spektrumától. dolgozat tárgya szempontjából Na-aluminát minta (ez a VI. minta az 5.4.1 fejezetben, az 5.12 ábrán Sodium Aluminate (wet)-tel jelölve) a legérdekesebb, amelyben a ²⁷Al-MAS-

NMR-spektrum alapján az Al döntően négyes koordinációs számú. A fenti szilárd Naaluminát előállításához használt, [NaOH]_T \approx 16 M, [Al(III)]_T \approx 12 M koncentrációjú "törzsoldat" EXAFS-spektrumát szintén meghatároztuk (jelölése az 5.12 ábrán *Aluminate Sample (viscous)*). Felvettük egy olyan oldatsorozat Raman-spektrumait is, amelyben (közel) állandó [NaOH]_T mellett (~16 M) az [Al(III)]_T-t 12 M koncentrációig növeltük (5.13 ábra) [98Wa1,98Wa2]. A [NaOH]_T \approx 16 M és [Al(III)]_T \approx 12 M koncentrációjú mintában a [Al(OH)₄⁻] << [(Al(OH)₄)₂²⁻]. Ugyanakkor a minta EXAFS-spektruma lényegében megegyezik az ismert koordinációs geometriájú, tetraéderes Na-aluminát spektrumával. Ennek alapján az EXAFS-spektrumok azt látszanak igazolni, hogy a monomer és a dimer aluminát ionokban az Al koordinációs geometriája megegyezik. Ez ismételten megerősíteni látszik a Moolenaar-féle oxo-hidas dimer képződésére vonatkozó hipotézist [70Mo].

56