6. Aluminátoldatok²⁷Al-NMR-spektrumainak értelmezése

6.1 Irodalmi áttekintés

Információgazdagsága és szelektivitása miatt a ²⁷Al-NMR-spektroszkópiát széles körben alkalmazzák az alumínium oldatkémiai viselkedésének tanulmányozására [83Lá,89Ak1]. A szakirodalom szerint az ipar számára fontos koncentrációtartományban (1 M \leq [NaOH]_T \leq 5 M és 1 M \leq [Al(III)]_T \leq 3 M) található oldatok ²⁷Al-NMR-spektrumán csak egy sáv jelenik meg [60O'R,69Ha,70Mo,84Ak,88Ak1,89Ak1]. Ez a lúg- és az alumínium-koncentrációra viszonylag érzéketlen csúcs az Al(H₂O)₆³⁻ $\delta_{Al} = 0$ ppm-es jeléhez képest 80 ppm körüli, a tetraéderes koordinációjú Al-ra jellemző [60O'R,69Ha] kémiai eltolódásnál jelenik meg. Ennek alapján rögtön levonhatnánk azt a következtetést, hogy a lúgos aluminátoldatokban az Al kizárólag (de legalábbis döntően) tetraéderes komplex(ek) formájában van jelen, és ezek esetleges egymásba történő átalakulása a ²⁷Al-NMR-spektrumon, amely leginkább a koordinációs szféra szerkezetének változásaira érzékeny, csak kis effektusok figyelhetők meg [70Mo,84Ak,88Ak1,89Ak1]. Moolenaar és mtsai. klasszikusnak számító munkájukban [70Mo] ezt a megfigyelést az oxo-hidas dimer aluminát részecske tetraéderes szerkezetének egyik bizonyítékaként pl. fel is használták.

A helyzet azonban ennél bonyolultabb. A ²⁷Al-NMR-spektrumok integrálása közismerten problematikus. Ezt a kvadrupólus magoknál gyakran megfigyelhető vonalkiszélesedés okozza, ami szélsőséges esetben egy adott részecske jelének teljes eltűnéséhez (az ún. *missing intensity* jelenségéhez) vezet [83Lá,84Ak,89Ak1]. Ez felveti annak a lehetőségét, hogy az aluminátoldatokban esetleg jelen lehetnek olyan részecskék is, amelyek ²⁷Al-NMR-jelének detektálása a vonalkiszélesedés miatt nem lehetséges. Ehhez a hipotézishez jelentős "muníciót" adtak Bradley és Hanna munkái [93Br,94Br], akik aluminátoldatokból gyorsfagyasztással előállított *szilárd* mintáikra igen vonalgazdag ²⁷Al-MAS-NMR-spektrumokat kaptak, és ebből aluminát*oldatokban* számos részecske szimultán jelenlétére következtettek (erről részletesen ld. 5.4.1 pont).

Említést érdemel még Akitt és Gessner korai ²⁷Al-NMR munkája [84Ak], amelynek eredményeire még az egyik legmértékadóbb egyetemi tankönyvben [88Co] illetve terület az egyik legutóbbi összefoglalásában [01Sw] is hivatkoznak. Ebben arról számolnak be, hogy egy [NaOH]_T = 22.8 M és [Al(III)]_T = 0.95 M oldatban 45 °C-on a ~70 ppm körüli "főcsúcs" mellett 0 ppm-nél egy további kis intenzitású csúcs figyelhető meg, amit kis mennyiségben jelenlévő Al(OH)₆³⁻ képződésével értelmeztek. További megerősítésül

Watling és mtsai. [98Wa2] hasonló összetételű Na-aluminát oldatok Raman-spektrumán a növekvő lúgkoncentráció hatására ~555 cm⁻¹ körül kialakuló új sávot ugyancsak az $Al(OH)_6^{3-}$ kialakulásával magyarázták.

Munkánk során

- (i) meghatároztuk a teljes bejárható (így az ipari szempontból fontos oldatösszetételeket is magában foglaló) koncentrációtartományban (1 M \leq [NaOH]_T \leq 20 M és 0.05 M \leq [Al(III)]_T \leq 3 M) a lúgos aluminátoldatok ²⁷Al-NMR-spektrumait, hogy a szisztematikus vizsgálatok eredményeként megállapíthassuk, a ²⁷Al-NMR-spektrum adatai (multiplicitás, kémiai eltolódás, vonalszélesség és integrált intenzitás) miképpen függenek az aluminátoldatok összetételétől;
- (ii) méréseinket kiterjesztettük a fentiekhez hasonló összetételű, de K⁺ és Li⁺ ellenionokat tartalmazó rendszerekre, hogy megállapíthassuk a médium kationjának (vagyis az ionpár képződésnek) hatását az oldat spektrumára;
- (iii) megkíséreltük reprodukálni az irodalomban korábban közölt ²⁷Al-NMRspektrumokat és azok, valamint a saját adataink alapján megvizsgáltuk, hogy az $Al(OH)_6^{3-}$ részecske oldatban létezik-e;
- (iv) a ²⁷Al-NMR méréseinkkel párhuzamosan felvettük és elemeztük a 1 M \leq [NaOH]_T \leq 20 M és 0.5 M \leq [Al(III)]_T \leq 3 M koncentrációtartományba eső oldatok Raman-spektrumait[&], hogy az így kapott adatokat valamint az 5.2 és 5.3 fejezetekben ismertetett eredményeket egy egységes rendszer szerint értelmezhessük;
- (v) a Na-aluminát oldatok viszkozitási vonalkiszélesedésének korrigálására meghatároztuk a ²⁷Al-NMR-spektroszkópiával vizsgált oldatok sűrűségét és viszkozitását.

6.2 Aluminátoldatok vizsgálata ²⁷Al-NMR módszerrel

Multiplicitás. Az irodalmi adatokkal [70Mo,84Ak,88Ak1,89Ak1] összhangban, a tanulmányozott oldatok mindegyikének spektrumán kivétel nélkül csupán egy, többnyire igen széles sávot találtunk, a várakozásnak megfelelően 80 ppm körüli kémiai eltolódással. *A csúcsok integrált intenzitása*. A csúcsok integrálását megnehezítette a minden spektrumon (tehát még az alumíniumot nem tartalmazó üres NMR-cső spektrumán is!) ~70 ppm körül széles sáv formájában megjelenő alapvonal torzulás, ami feltehetően a mintatartó fej Al-tartalmával kapcsolatos [96Öh1]. Ezt minden spektrumból numerikusan eltávolítva, a csúcsintegrálásokat 80-120 ppm széles tartományban hajtottuk végre. A integrálási tartomány végességéből adódó pontatlanságot a László által javasolt módszerrel korrigáltuk [83Lá]. A kapott görbe alatti területeket egy pH ~ 1 és 0.2 M ≤ [AlCl₃]_T ≤ 1.0 M oldatsorozatra kapott integrálértékekkel hasonlítottuk össze. Tapasztalataink szerint az "élesebb" (legalábbis a kapott spektrumok sorában annak számító) néhány ppm szélességű

[&] A [NaOH]_T > 12 M tartományba eső aluminátoldatok vízaktivitási adatai nem álltak rendelkezésre, ezért az 5.3 pontban ismertetett módszerrel a dimer képződési állandóját ezekben az oldatokban nem tudtuk meghatározni.

csúcsok az oldat lúg- és alumíniumkoncentrációjától függetlenül, a kísérleti hibahatáron belül 100 %-ra integrálhatóak voltak (azaz a görbe alatti terület ±5 %-on belül megegyezett az [Al(III)]_T és a kalibráló egyenes meredeksége alapján számított értékkel). Ugyanez a szélesebb (akár 40 ppm félértékszélességű) csúcsok esetében már nem mondható el, a csúcsszélességgel rohamosan növekvő mértékben (szélső esetben akár 40%-kal is) az integrált intenzitások jelentősen eltértek a várt értéktől. Az integrált intenzitások a számítási algoritmus jelentéktelennek tűnő változtatásai hatására is nagymértékű fluktuációkat mutattak, és reprodukálhatóságuk is messze elmaradt attól a szinttől, ami megbízható következtetések levonását tenné lehetővé. Adataink alapján a 100%-tól eltérő integrálértékekhez a széles vonalak pontatlanul végrehajtható integrálása nagymértékben hozzájárul. Ennek alapján az általunk vizsgált oldatsorozatok ²⁷Al-NMR-spektrumainak integrált vonalintenzitásaiból nem tudtunk egyértelműen olyan részecske jelenlétére következtetni, amely a ²⁷Al-NMR-spektroszkópiában gyakran megfigyelhető *missing intensity* jelenségét okozná.

A vonalszélesség. A spektrumok vonalszélességét szintén meghatároztuk és a viszkozitás



6.1 ábra Na-aluminát oldatok viszkozitással korrigált ²⁷Al-NMR vonalszélességei az [NaOH]_T függvényében, különböző [Al(III)]_T-k mellett. [Al(III)]_T = 0.1 M (•); 0.24 M (◊); 0.40 M (▲); 0.80 M (•); 1.2 M (*); 2.0 M (•); és 3.0 M (x).

[NaOH]_T > 10 M oldatokban viszont ismét maximumon halad át. Azokban a



6.2 ábra Na-aluminát oldatok ²⁷Al-NMR kémiai eltolódása az [NaOH]_T függvényében különböző [Al(III)]_T-k mellett. [Al(III)]_T = 0.005 M (+); 0.050 M (o); 0.1 M (•); 0.24 M (◊); 0.40 M (▲); 0.80 M (■); 1.2 M (*); 2.0 M (•); és 3.0 M (x).

vonalszélesedés növekedés okozta korrigálására megmértük oldatok az sűrűségét és viszkozitását is (részletesen ld. 6.4 fejezet). $[Al(III)]_T \leq 0.24$ M oldatokban viszonylag éles vonalakat kaptunk, а viszkozitással osztott vonalszélesség 10 Hz/cP (6.1 ábra), amely növekvő [NaOH]_T-vel előbb egy а minimumon majd egy maximumon halad át. Az $[Al(III)]_T > 0.24$ M oldatokban már csak a maximum figyelhető meg. Adott [NaOH]_T mellett a növekvő [Al(III)]_T-vel a korrigált vonalszélesség $[NaOH]_T < 10$ M oldatokban monoton módon növekszik,

tartományokban, ahol a vonalszélesség monoton módon változik, legalább két eltérő élettartamú Al-tartalmú részecske szimultán jelenléte tételezhető fel. A maximumok illetve minimumok további részecskék megjelenésére utalnak. Tekintettel arra, hogy mérési adataink szerint a vizsgált oldatok viszkozitásai akár egy-egy oldatsorozaton belül több nagyságrendet is változhatnak, feltehető, hogy a nagy viszkozitású oldatokban а lineáris viszkozitási

korrekció már nem alkalmazható, ez jelentős bizonytalansággal terheli a mérési adatok értelmezését.

A kémiai eltolódás. A spektrumokon megfigyelhető egyetlen csúcs δ_{Al} értékeinek változásait az [NaOH]_T-vel és [Al(III)]_T-vel a 6.2 ábrán mutatjuk be. Az ábra alapján [NaOH]_T < 5 M oldatokban a δ_{Al} az [Al(III)]_T-től függetlenül állandó érték (80.3 ± 0.2 ppm). Feltehető, hogy az ebben a koncentrációtartományban megfigyelt δ_{Al} a tetraéderesen koordinált Al-t tartalmazó komplex(ek)hez tartozik, ami az 5.5 ábra alapján predomináns Al(OH)₄⁻ mellett lehet még az oxo-hidas (OH)₃Al–O–Al(OH)₃²⁻ dimer [70Mo] illetve ezek Na⁺-mal képzett ionpárjai is. (Nem lehet viszont a Gale és mtsai. [98Ga] által javasolt dihidroxi hidas dimer, amelyben az Al koordinációs száma 5, így kémiai eltolódása egészen biztosan kisebb kémiai eltolódásoknál, 50 ppm körül lenne megtalálható [89Ak1].) Az [NaOH]_T > 5 M tartományban a δ_{Al} értékek szisztematikus változása figyelhető meg. 0.005 M ≤ [Al(III)]_T ≤ 0.1 M tartományban (az alumíniumkoncentrációtól függetlenül) a kémiai eltolódás a [NaOH]_T növekedésével a kisebb kémiai eltolódások irányába mozdul el (szélső esetben ~72 ppm-ig). Ugyanakkor δ_{Al} az [Al(III)]_T ≥ 1.20 M oldatokban a teljes vizsgált lúgkoncentráció tartományban alig változott.



6.3 ábra Li-, Na- és K-aluminát oldatok δ_{Al} kémiai eltolódása a lúgkoncentráció függvényében, $[Al(III)]_T = 0.005$ M.

Annak megállapítására, hogy vajon a 0.005 $M \leq [Al(III)]_T \leq 0.1 M$ tartományban megfigyelt kémiai eltolódás változás az OH⁻ ionnal való kölcsönhatás eredménye (tehát a 80 ppm-nél kisebb δ_{Al} -nél várható $Al(OH)_5^{2-}$ vagy $Al(OH)_6^{3-}$ komplexek képződésével kapcsolatos) vagy а háttérkationnal való kölcsönhatás (CIP képződés) eredménye, méréseinket kiterjesztettük LiOH és KOH tartalmú oldatokra is. Az alumínium LiOH-ban mutatott kis oldhatósága miatt az

oldatsorozatokban a $[Al(III)]_T = 0.005$ M volt. Amint ez a 6.3 ábra alapján látható, a δ_{Al} függése a lúgkoncentrációtól jelentős mértékben függ a háttérkationtól, és a változás mértéke a $K^+ < Na^+ < Li^+$ irányban jelentős mértékben növekszik.

A 6.2 és 6.3 ábrán bemutatott adatok alapján a növekvő lúgkoncentrációval bekövetkező δ_{Al} változásokat nagy valószínűséggel CIP képződés eredményezi [*D22*]. Ez a magyarázat összhangban van a δ_{Al} K⁺ < Na⁺ < Li⁺ irányban mutatott növekedésével, de a δ_{Al} Naaluminátoldatokban megfigyelhető függését is jól értelmezi, hiszen azokban az oldatokban figyelhető meg változás a δ_{Al} -ben, amelyekben a [NaOH]_T >> [Al(III)]_T teljesül, azaz amelyekben a CIP-k képződése kedvezményezett. Al(OH)₅²⁻ vagy Al(OH)₆³⁻ komplexek képződése esetében a δ_{Al} -nek mind a háttérkationtól, mind az [Al(III)]_T-től függetlennek kellene lennie illetve legfeljebb kis mértékben volna szabad függenie.

6.3 Aluminátoldatok ²⁷Al-NMR- és Raman-spektrumainak összehasonlítása

A 4.2.3 fejezetben bemutatott eredmények alapján várható, hogy (a SO_4^{2-} és CO_3^{2-} -ionok esetében tapasztalt viselkedéshez hasonlóan) mind az $Al(OH)_4^-$, mind a dimer aluminát-ion Raman-spektrumán a σ_{max} -ban kicsiny de jól mérhető, és a [NaOH]_T koncentrációval növekvő mértékű eltolódásnak kell jelentkeznie, feltéve, hogy a rendszerben CIP képződés játszódik le. Az [Al(III)]_T = 0.24 – 0.8 M (egy-egy sorozaton belül állandó) oldatok



6.4 ábra Na-aluminát oldatok ~620 cm⁻¹ körüli Raman-sávja σ_{max} értékének és ugyanezekben az oldatokban δ_{Al} kémiai eltolódásnak a változása a [NaOH]_T-val, [Al(III)]_T = 0.24 M.

Raman-spektrumán a 2 M \leq [NaOH]_T \leq 10 M tartományban csak a monomer jól ismert ~620 cm⁻¹ körüli sávja figyelhető meg, a kísérleti hibahatáron belül állandó σ_{max} -szal, intenzitással és sávszélességgel. Ugyanakkor a $[NaOH]_T > 10$ M oldatokban ugyanez a sáv fokozatosan a nagyobb hullámszámok felé tolódik el (~625 cm⁻¹-re [NaOH]_T = 20 Mnál), és ezzel egy időben az intenzitása is csökken. Ezzel párhuzamosan két (és nem egy [98Wa1]) új sáv fejlődik ki a spektrumon \sim 710-720 és 540-555 cm⁻¹ hullámszámnál. (Emlékeztetőül: a dimer aluminát részecske Raman-sávjai [NaOH]_T <10 Μ koncentrációjú oldatokban ~540 és ~705

cm⁻¹-nél találhatóak). Amint ez a 6.4 ábra alapján is látható, a σ_{max} 620-ról 625 cm⁻¹-re történő eltolódása és a δ_{Al} növekvő [NaOH]_T-vel megfigyelhető eltolódása párhuzamosan játszódik le. A Raman-spektrumon megfigyelhető eltolódás mértéke (~ 5 cm⁻¹) összemérhető a kvantummechanikai számításokból kapott (σ_{max} (Al(OH)₄⁻) – σ_{max} (NaAl(OH)₄⁰ CIP) = 3 – 6 cm⁻¹ [99To]) értékkel. Emellett összemérhető a SO₄²⁻ és CO₃²⁻ ionok CIP képződése során megfigyelt sáveltolódási értékekkel is. E párhuzam alapján valószínűsíthető, hogy két spektroszkópiai változás (a Raman-sávmaximum eltolódásának és a δ_{Al} csökkenésének) eredete ugyanaz, mégpedig a NaAl(OH)₄⁰ CIP képződése. Ugyanakkor sem az Al(OH)₅²⁻ sem az Al(OH)₆³⁻ komplexek feltételezése nem szükséges egyik itt bemutatott spektrális effektus értelmezéséhez sem.

A Watling és mtsai. által megfigyelt [98Wa2], az $Al(OH)_6^{3-}$ oldatrészecske képződésével értelmezett ~555 cm⁻¹ körül megjelenő Raman-sáv természetének megvizsgálásához egy [NaOH]_T = 18.0 M (áll.), [Al(III)]_T = 0.1 – 0.8 M oldatsorozat Raman-spektrumát vettük fel (6.5.b ábra).

Szembetűnő a "kisebb" és "nagyobb" NaOH-koncentrációknál kapott spektrumsorozatok hasonlósága. A [NaOH]_T = 18.0 M oldatsorozatra kapott spektrumok 400 – 800 cm⁻¹ tartományra számított teljes görbe alatti területe (az 5.4 ábrán bemutatott, [NaOH]_T = 7.30 – 7.78 M-os, állandó vízaktivitású oldatsorozatra kapott viselkedéssel teljes mértékben



6.5 ábra (a) egy $a_w = 0.60$ (áll.) Na-aluminátoldatsorozat Raman-spektrumai, $[NaOH]_T = 7.30-7.78$ M, $[Al(III)]_T = 0.505 - 4.702$ M, alulról felfelé haladva, kb. 0.5 M-os inkrementumokkal és (b) egy I = 18.0 M (áll.) Na-aluminátoldatsorozat Raman-spektrumai, $[NaOH]_T = 18.0$ M, $[Al(III)]_T = 0.10 - 0.80$ M, alulról felfelé haladva, kb. 0.10 M-os inkrementumokkal. Az ábrákon a bekeretezett szövegdobozokban a nyíllal jelzett csúcs σ_{max} értékét tüntettem fel. A 6.5.b ábra jobb felső sarkában spektrumsorozat sávjainak integrált intenzitását tüntettem fel az $[Al(III)]_T$ függvényében, felülről lefelé haladva a teljes görbe alatti terület a 400 – 900 cm⁻¹ tartományban; ~ 625 cm⁻¹-es sáv; az ~ 555 cm⁻¹-es sáv és végül a ~ 715 cm⁻¹-es sáv.

megegyező módon) lineárisan változott az $[Al(III)]_T$ -vel. A ~625 cm⁻¹ körüli monomer sáv relatív hozzájárulása a teljes görbe alatti területhez az $[Al(III)]_T$ növekedésével csökken, míg az~555 cm⁻¹ ~715 cm⁻¹ körüli sávoké növekszik. Az integrált intenzitások $[Al(III)]_T$ függésének jellege tehát "kisebb" és "nagyobb" NaOH-koncentrációknál megegyezik. Ennek alapján a "nagyobb" NaOH-koncentrációknál megfigyelhető ~715 és ~555 cm⁻¹ körüli sávok ugyanahhoz a részecskéhez, mégpedig a dimer aluminát részecskéhez tartoznak, mint a "kisebb" NaOH-koncentrációknál észlelt ~705 és ~535 cm⁻¹ körüli csúcsok. A dimer Raman-sávjainak $[NaOH]_T > 10$ M tartományban megfigyelhető eltolódása a nagyobb hullámszámok felé (a monomer sávjának ugyanebben a tartományban jelentkező, hasonló mértékű eltolódása alapján) a Na⁺-ion és a dimer aluminát részecske közötti CIP képződéssel értelmezhető.

A fentiek alapján a Na-aluminát oldatok ²⁷Al-NMR- és Raman-spektrumainak koncentrációfüggései jól értelmezhetőek az Al(OH)₄⁻-ion és a dimer aluminát részecske, valamint ezek nagy NaOH-koncentrációknál ([NaOH]_T > 10 M) már kimutatható mértékben képződő CIP-jaik segítségével. Négynél nagyobb koordinációs számú Alhidroxokomplexek (Al(OH)₅²– ill. Al(OH)₆^{3–}) feltételezése a megfigyelt kísérleti effektusok értelmezéséhez nem szükséges, és feltehető, hogy amennyiben ilyen részecskék egyáltalán képződnek az általunk vizsgált oldatokban, azok koncentrációja a két spektroszkópiai módszer kimutatási határa alatti (azaz legfeljebb mM nagyságrendű). A fenti megfigyelés már csak azért is érdekes, mert Al(OH)₆^{3–} egységeket tartalmazó szilárd kristályos anyagokat sikerült szintetizálni és szerkezetüket egykristály röntgen mérésekkel azonosítani [95We,96We,96Za,97We]. Meg kell említeni továbbá, hogy Hefter és mtsai. [00He] és Bodor és mtsai. [00Bo] nagyszámú oldaton végrehajtott ¹⁹F-NMR méréseiket

²⁷Al-NMR-spektrumok

szintén sikeresen értelmezték az AlF_6^{3-} részecske képződésének feltételezése nélkül, ez (figyelembe véve a Grimm-féle hidrideltolódási szabály alapján a F⁻ és OH⁻ ionok hasonlóságát) megerősíti az $Al(OH)_6^{3-}$ oldatrészecske "nem-létezésére" vonatkozó következtetésünket [*D22,D29*].

6.4 Aluminátoldatok sűrűségének és viszkozitásának meghatározása

Az aluminátlúg oldatok sűrűség- és viszkozitás adataira (első közelítésben) azért volt szükségünk, hogy birtokukban a ²⁷Al-NMR jelekben megfigyelhető viszkozitási vonalkiszélesedés Debye-féle lineáris korrekcióját végre tudjuk hajtani.[&] A sűrűségeket nagy pontosságú rezgőcsöves sűrűségmérő berendezéssel, a viszkozitásokat Ubbelohdeféle kapilláris viszkoziméterrel határoztuk meg. Mivel mindkét berendezésben az oldatok közvetlen érintkezésbe kerültek üvegből készült alkatrészekkel, külön komoly figyelmet kellett szentelnünk a berendezések esetleges "lassú feloldódására". A kapilláris viszkozimétert naponta újrakalibráltuk, és azt tapasztaltuk, hogy az egyik ilyen berendezés gyakorlatilag folyamatos használata mellett mintegy 200 nap leforgása alatt a víz 87.95 ± 0.02 s körüli átfolyási ideje fokozatosan 87.75 ± 0.02 körüli értékre csökkent (ez nyilván a kapilláris átmérője növekedésének tudható be). Ugyanebben az időszakban a hasonló terhelésnek kitett rezgőcsöves sűrűségmérő berendezésünk kalibrációs paraméterei gyakorlatilag nem változtak (megjegyzendő, hogy a mérések során utóbbi berendezés a viszkoziméternél jóval rövidebb ideig érintkezett a korrozív lúgos oldatokkal). A tömény



6.6 ábra A vizsgált alkáli-hidroxid oldatok sűrűsége az oldatok moláris koncentrációjának függvényében, 25.00 ± 0.01 °C-on.

lúgoldatok üveggel szembeni "korrozív" viselkedése tehát korántsem annyira drámai, mint amilyennek azt a közhiedelem tartja. Erre mutat még az alábbi tapasztalatunk is: a tömény lúg- valamint a belőlük készített aluminátoldatokat edényekben tároltuk, keményüveg és egyetlen olyan tárolóedényünk sem volt, amely а közel éves használat 8 eredményeként szemmel láthatóan megmaródott volna. Emellett az oldataink Si-tartalmát rendszeresen ellenőriztük, és rendre a kimutatási határ alatti értékeket kaptunk. Feltehető, hogy az üvegeszközök szobahőmérsékleten bekövetkező számottevő sebességű feloldásához elegendően nemcsak nagy

[&] Az aluminátoldatok viszkozitásának és sűrűségének tanulmányozása 1997-ben "önálló életre kelt", ez volt ui. a "nyitánya" a *Physico-Chemical Properties of Bayer Liquors* című, napjainkban is tartó projektnek. Ennek eredményeként születtek meg az aluminátlúgok sűrűségét, hőkapacitását, ozmotikus koefficiensét, entalpiáját valamint az Al(OH)₃ oldhatóságát leíró modellek [02Ma1, 02Ma2, 05Ko1, 05Ko2, 05Tr2, 06Ko, 07Hn,08Sc,08Ko1,08Ko2,08Ko3,08Ko4].

lúgkoncentrációra, hanem megfelelő mennyiségű "szabad" vízre is szükség van, utóbbi kritérium pedig az általunk vizsgált oldatok nagy részére nem teljesül.

6.4.1 M'OH ($M'^{\dagger} = Na^{\dagger}, K^{\dagger}, Li^{\dagger}, Cs^{\dagger}, TMA^{\dagger}$) oldatok viszkozitása és sűrűsége. Munkánk során először Al(III)-mentes lúgoldatok sűrűségét és viszkozitását határoztuk meg. Méréseink célja elsősorban az volt, hogy megfelelő reprodukálhatóságot és pontosságot $(\Delta \eta/\eta = 0.001, \Delta \rho = 5.10^{-6} \text{ g cm}^{-3})$ biztosító, szobahőmérsékleten alkalmazható kísérleti



6.7 ábra A vizsgált alkali-hidroxid oldatok viszkozitása az oldatok moláris koncentrációjának függvényében, 25.000 ± 0.005 °C-on.

protokollt dolgozzunk ki. Emellett az adatok áttekintése irodalmi után szükségesnek tűnt azok pontosítása valamint mérések kiterjesztése а olyan koncentrációkra, amelyek a timföldgyártás szempontjából is fontosak. Utóbbira azért volt szükség, mert tömény oldatokra vonatkozóan (a megfelelő másodlagos, "simított" adatok viszonylag nagy száma ellenére [86Sö,89Lo,96Za]) csak kevés és szórást meglehetősen nagy mutató elsődleges adat állt rendelkezésre akár a [39Åk,72Kr,84He,84Ro1,86He sűrűségek 90Co], akár а viszkozitások [48Kr, 59K1,67Ba1,69Ba] vonatkozásában. Méréseinket a $[NaOH]_T \le 19.1 \text{ M}, [KOH]_T$ \leq 14.1 M, [LiOH]_T \leq 4.8 M, [CsOH]_T \leq 14.8 M és $[TMAOH]_T \le 4.2$ M tartományban, 25.00°C hőmérsékleten végeztük el.

A kísérletileg kapott sűrűség adatokat (amelyekre az oldatok dinamikus viszkozitásának kiszámításához is szükség volt) a 6.6 ábrán mutatjuk be. Az ábra tanulsága szerint az oldatok sűrűsége azonos moláris koncentrációnál a $TMA^+ < Li^+ < Na^+ < Cs^+$ sorrendben növekszik. Külön figyelemre méltó a TMAOH-oldat viselkedése, amelynek sűrűsége (a többi tanulmányozott oldattal ellentétben) pozitív irányban tér el a linearitástól. A kapott ρ sűrűség adatok koncentráció függését a Masson-egyenlettel írtuk le [86Sö], amely szerint

$$\rho = \rho_0 + \alpha [M'OH]_T + \beta [M'OH]_T^{3/2}$$
(6.1)

ahol ρ_0 az oldószer sűrűsége, és

$$\alpha = 10^{-3} \left(M - V_{\Phi}^{0} \rho_{0} \right)$$
(6.2)

ahol M_R az oldott anyag móltömege, V_{ϕ}^{0} az oldott anyag standard parciális moláris térfogata (végtelen híg oldatban), valamint

$$\beta = -k_e \rho_0 \tag{6.3}$$

ahol k_e empirikus állandó. A fenti egyenletekkel az összes tanulmányozott elektrolitra és a teljes vizsgált koncentráció tartományban legrosszabb esetben is 0.1 %-os eltéréssel le tudtuk írni a kapott kísérleti sűrűségadatokat [*D16*].

A tanulmányozott oldatok viszkozitásai (6.7 ábra) a $[M'OH]_T < 4 M$ tartományban a TMA⁺ > Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Cs⁺ sorrendben, a sűrűségek összehasonlításánál kapott sorrenddel ellentétes értelemben csökkennek. Említést érdemel, hogy a > 4 M tartományban a fenti sorrend már a CsOH oldatokra nem érvényes, ugyanis ebben a tartományban a CsOH-oldatok viszkozitása a rendkívüli mértékben megnő a többi oldatokéihoz képest.

A kísérletileg kapott viszkozitás adatokat a Jones-Dole egyenlet Zhang és mtsai. [97Zh] által módosított formájával próbáltuk leírni, akik szerint egy 7/2 rendű tag bevezetésével szobahőmérsékleten több biner erős elektrolit oldat (NaCl, KCl és CaCl₂) szobahőmérsékleten az oldhatóság határáig kitűnően leírható a

$$\eta = \eta_0 + A[M'OH]_T^{1/2} + B[M'OH]_T + C[M'OH]_T^2 + D[M'OH]_T^{7/2}$$
(6.4)

formula segítségével, ahol η és η_0 az oldat és az oldószer viszkozitásai, A, B, C és D pedig empirikus állandók. A (6.4) formulával az egyes pontsorokra kapott átlagos elétérés a mért és a számított viszkozitások között elfogadhatatlanul nagynak (> 5 %) adódott. Ugyanakkor egy egyszerű ötödfokú polinommal, azaz

$$\eta = \eta_0 + A[M'OH]_T + B[M'OH]_T^2 + C[M'OH]_T^3 + D[M'OH]_T^4 + E[M'OH]_T^5$$
(6.5)

már (a már említett, anomális viselkedést mutató CsOH-tartalmú rendszerek kivételével) átlagosan 0.6 %-nál kisebb átlagos eltéréssel le tudtuk írni a kísérletileg kapott adatpontokat [D16].

6.4.2 Na-aluminát oldatok viszkozitása és sűrűsége. Na-aluminát oldatok sűrűségére és viszkozitására vonatkozóan korlátozott számú és jobbára pontatlan adat áll rendelkezésre. A Na-aluminát oldatok sűrűségeit elsősorban ipari célokból, és az annak megfelelő pontosságigénnyel határozták meg. Szobahőmérsékleten csak kis számú, viszonylag szűk koncentrációtartományt felölelő ($c_R(Na^+) \le 2.31 \text{ mol } kg^{-1}$ és $c_R(Al(III)) \le 1.17 \text{ mol } kg^{-1}$) adat állt rendelkezésre [88Ho,88Sa]. Ugyanezen oldatok irodalomban hozzáférhető



6.8 ábra Na-aluminát oldatok sűrűsége különböző I = áll. ionerősségeken az $Al(OH)_4^-$ mol%-ban kifejezett koncentrációjának függvényében, $25.00 \pm 0.01^{\circ}$ C-on.

viszkozitás értékei még foghíjasabbak [63Ik,65Lu], szobahőmérsékletű adatokat pedig csupán egy, kis számú mérési pontot magába foglaló közleményben találtunk [67Ba2]. Méréseink során az 1 M ≤ $[NaOH]_T \le 10 \text{ M} \text{ és a } 0 \le [Al(III)]_T / [Na^+]_T$ 0.6 koncentráció tartományban \leq határoztunk meg sűrűség és viszkozitás adatokat. A mérések kivitelezéséhez moláris ill. molális skálán állandó ionerősségű (I = áll. ill. I(m) =áll.) oldatsorozatokat készítettünk a 2 M \leq I \leq 6 M ill. az 1 *m* \leq

 $I(m) \le 6 m$ tartományban. Az adatgyűjtésen illetve adatpontosításon túl méréseinknek az megállapítsuk, volt а célja, hogy а három komponensű (terner) oldatok (NaOH/"NaAl(OH)4"/H2O) sűrűsége és viszkozitása hogyan írható le az őket alkotó kétkomponensű oldatok (azaz a NaOH/H2O és a hipotetikus "NaAl(OH)4"/H2O biner rendszerek) sűrűségei illetve viszkozitásai ismeretében (ld. még 8.4 fejezet). Az oldatok sűrűségének tanulmányozása során még azt is megvizsgáltuk, hogy a terner rendszerekre kapott mérési adatsorok lefutása és az ebből leszármaztatott matematikai modellek prediktív képessége függ-e az egyes mérési sorozatok során állandó értéken tartott ionerősség mértékegységétől (molalitás vagy molaritás).

A kapott sűrűségadatok feldolgozása során ábrázoltuk az adott ionerősségen mért sűrűséget az oldat mol%-ban megadott "NaAl(OH)₄" koncentrációjának függvényében, és mind a moláris (6.8 ábra) mind a molális skálán állandó ionerősségű oldatokra egyeneseket kaptunk. Ennek megfelelően a terner oldatok elegyítése ideális, sűrűségei a megfelelő biner oldatok sűrűségeiből a Young-szabálynak [54Yo] megfelelően számíthatóak, azaz

$$\rho(I) = \frac{I_{NaOH}}{I} \rho_{NaOH}(I) + \frac{I_{NaAl(OH)_4}}{I} \rho_{NaAl(OH)_4}(I)$$
(6.6)

ami szerint adott I ionerősségen a terner rendszer $\rho(I)$ sűrűsége az ugyanezen I ionerősségű biner rendszerek $\rho_{NaOH}(I)$ és $\rho_{NaAl(OH)4}(I)$ sűrűségeinek és ez egyes komponensek



6.9 ábra Na-aluminát oldatok viszkozitása különböző I(m) =áll. ionerősségeken az $Al(OH)_4^-$ mol%-ban kifejezett koncentrációjának függvényében, 25.000 ± 0.005 °C-on.

móltörtjeinek szorzatából kiszámítható. Eredményeink alapján az állandó oldatsorozatok molalitású sűrűségei szintén követik a Young-szabályt. Mivel tiszta "NaAl(OH)4" oldat nyilvánvalóan nem állítható elő, annak csak hipotetikus sűrűsége számítható ki, amit a 6.8 ábrán 100mol% $Al(OH)_4^$ tartalomra extrapolálva kaphatunk meg. Ennek ismeretében már tetszőleges összetételű NaOH/"NaAl(OH)₄"/H₂O terner rendszer sűrűsége kiszámítható [D18,D21].

A terner rendszerek viszkozitásai az egyszerű erős elektrolitok keverékeinek viselkedéséhez hasonlóan (ld. még 8.4 fejezet) mindig kisebbek a biner rendszerek viszkozitásaiból a Youngszabály szerint számítható értékeknél (6.9 ábra), és az eltérés az I(*m*)-mel nő. Az I(*m*)

= áll. oldatsorozatok kísérleti pontjaira másodfokú egyenletet illesztve, 100 mol% $Al(OH)_4$ -tartalomra extrapolálva a tiszta, hipotetikus "Na $Al(OH)_4$ " oldatok viszkozitása kiszámítható. A kapott η vs. I(m) függvény (6.10 ábra) lefutása az egyszerű elektrolitok



6.10 ábra NaOH és a hipotetikus "NaAl(OH)₄" oldatok viszkozitása 25.00 ± 0.005 °C-on.

esetében görbékhez hasonló kapott [89Lo,95Je], de értékei szokatlanul nagyok: a megfelelő NaOH-oldaténak többszöröse. Mivel а Na-aluminát oldatokban jelentős viszkozitás növekedést okozó polimer részecskéket dolgozatban sem а bemutatott módszerekkel nem sikerült azonosítanunk, sem irodalmi adatok nem állnak rendelkezésre ezek létezésének minden kétséget kizáró igazolására, a megfigyelt szokatlanul nagy viszkozitásokért

feltehetően azok kiterjedt, H-hidakkal és/vagy elektrosztatikus kölcsönhatásokkal összetartott laza asszociátumok felelősek [*D29*]. Megjegyzendő, hogy ezek lehetséges képződését az aluminátoldatok transzportfolyamatainak értelmezésére a szakirodalomban korábban már több szerző is felvetette [86Zá,98Bu].