7. Egyéb fémionok hidroxokomplexei

Kutatásainkat az Al(III)-on kívül kiterjesztettük olyan fémionokra is, amelyek lúgos közegben számottevő oldhatóságot mutatnak és/vagy amelyek viselkedéséből az Al(III)ion kémiájára vonatkozó következtetések vonhatók le. Ennek során részletesen tanulmányoztuk

- (i) a Tl(I)-ion lúgos hidrolízisét, amit spektrofotometriás [OH⁻] mérésre alkalmaztunk (ld. 3.2.2 fejezet);
- (ii) az Pb(II)-ion hidrolízisét, amivel a tömény lúgos oldatokban is végrehajtható titrálások egyidejű potenciometriás és spektrofotometriás követésére alkalmas pH-spektrofotometriás titráló cellát kívántuk "bemérni" (ld. 8.3 fejezet) és
- (iii) oldatkémiai hasonlóságokat, illetve különbözőségeket keresve, kutatásainkat kiterjesztettük lúgos Ga(III)- és Fe(III)-tartalmú rendszerekre is.

7.1 A Tl(I) ion hidroxokomplexei

Irodalmi adatok alapján ismert, hogy a Tl(I)-ion erősen lúgos közegben kis stabilitású hidroxokomplex(ek)et képez [71Le, 76Ba, 94Tó] és a komplexképződés az UV-spektrum jellegzetes megváltozását okozza [53Be, 62Li, 70Ku]. A Tl(I) – OH⁻-rendszer hidrolitikus egyensúlyait különböző ionerősségeken, NaClO₄ háttérelektrolit jelenlétében tanulmányoztuk, UV- és ²⁰⁵Tl-NMR-spektrofotometriás módszerekkel [*D4*].



7.1 ábra A Tl(OH)_q^{(1-q)+} (q = 0, 1 és 2) hidroxokomplexek számított abszorpciós spektrumai (a) és eloszlási diagramjai [Tl(I)]_T = 40 mM esetén (b), I = 8 M Na(ClO₄), t = 25.0 °C.

Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a Tl(I)/OH⁻ rendszerekben mind az UVmind a ²⁰⁵Tl-NMR spektroszkópiai mérések (3.3 és 3.4.b ábrák) kielégítően leírhatóak, ha az oldatokban a Tl⁺-ion mellett csak a TlOH⁰ részecske képződését tételezzük fel. A TlOH⁰ komplex képződési állandója I \geq 4 M tartományban az ionerősségtől gyakorlatilag függetlenül állandó, $\beta_1 = 0.70 \pm 0.15 \text{ M}^{-1}$. Ennek megfelelően a Tl⁺ átalakulása TlOH⁰-vá a 0.2 M \leq [OH⁻] \leq 2.0 M között játszódik le, így ebben a tartományban alkalmazható megbízhatóan a hidroxidion koncentrációjának spektroszkópiai mérésére.

7.1 táblázat A TIOH⁰ és a Tl(OH)₂⁻ komplexek képződési állandói, számított UV- és ²⁰⁵Tl-NMR spektroszkópiai paraméterei, valamint az egyes paraméterek standard deviációi (SD) és az illesztés hibája (σ_{abs}) különböző Na(ClO₄) ionerősségeken és 25 °C-on.

Ion- erősség	TIOH ⁰ _(aq)			TI(O)	Tl(OH)2 ⁻ (aq)	
(M)	$egin{aligned} & eta_1 \pm \mathrm{SD} \ & (\mathrm{M}^{-1})^a \end{aligned}$	λ _{max} (nm)	$\epsilon_{\max} \pm \mathrm{SD}^d$	λ_{max} (nm)	$\epsilon_{\max} \pm SD^d$	
2.0^{b}	0.93±0.10	241.2	2.70±0.20	252	6±2	0.48
4.0^{b}	0.76 ± 0.08	241.0	2.86±0.12	251	5±1	1.46
6.0^{b}	0.72 ± 0.08	241.0	2.82±0.10	250	4.2±0.8	3.68
8.0^{b}	0.71±0.04	241.2	2.84±0.04	251	4.5±0.2	3.88
8.0 ^c	0.67±0.10	-	1300±140 ^e	-	2460±400 ^e	-

^{*a*} $β_1$ és a színes részecskék spektrumainak optimalizálása során a $β_2$ -t állandó értéken tartottuk (log $β_2 = -1,2$)

^b UV-spektrofotometriából, a SPECFIT programmal [90Ma] értékelve

^{c 205}Tl-NMR spektrometriából, a PSEQUAD programmal [85Zé] kiértékelve

^d Moláris abszorbancia 10³ M⁻¹·cm⁻¹ egységben megadva

^{*e*} A TlOH⁰ és Tl(OH)₂⁻ részecskék számított határ eltolódása

A TIOH⁰ mellett a Kul'ba és mtsai. által korábban már javasolt [70Ku], de részletesen nem jellemzett Tl(OH)₂⁻ részecske bevezetésével a modellbe, a számított és a mért adatok közötti eltérést jellemző hibanégyzetösszeg a negyedére csökken és a számított paraméterek SD értékei is szignifikánsan javultak. Emellett mind a kapott egyensúlyi állandók, mind a számított spektrális adatok (7.1 táblázat) a várakozásnak megfelelőek (pl. az OH⁻-ion bekötése a Tl(I) ionhoz Tl⁺ \rightarrow TlOH⁰ \rightarrow Tl(OH)₂⁻ részecske képződésének

valószínűsítése, mind a kapott spektrális adatok (pl. az OH⁻bekötés által okozott rendkívüli nagy kémiai eltolódás változás) arra mutatnak, hogy a képződő Tl(I)hidroxokomplexek belső szférás szerkezetűek (CIP), nem pedig (amint azt korábbi Raman [53Ge] és NMR [59Fr] spektroszkópiai munkákban javasolták) oldószer szeparált ionpárok (SSIP) [*D4*].

7.2 A Pb(II) hidroxokomplexei

Az ólom természetben előforduló leggyakoribb oxidációs formája az erősen toxikus sajátságú Pb(II) [78Gr,95Te]. A Pb(II) hidrolitikus egyensúlyainak pontos, mennyiségi ismerete mind környezeti vizek és élő szervezetek semlegeshez közeli pH-ján [83So,97Ch], mind az ipari szempontból fontos erősen lúgos oldatokban [79Fr,96Je] nagy jelentőségű. Az Pb(II)/OH⁻ rendszeren elvégzett nagyszámú alapkutatási munka ellenére a Pb(II)-ion hidrolitikus egyensúlyaira vonatkozó adatok ellentmondásosak. Baes és Mesmer a szakterület talán legmegbízhatóbb összeállításának tekinthető munkájukban [76Ba] a $[Pb(II)]_T \le 10^{-5}$ M tartományban az egymagvú $Pb(OH)_q^{(2-q)}$ (q ≤ 3) komplex mellett a $Pb_3(OH)_4^{2+}$ részecske képződését javasolják, míg a $[Pb(II)]_T > 10^{-5}$ M koncentrációknál több bizonytalan összetételű és stabilitási állandójú többmagvú komplex jelenlétét valószínűsítik. Az irodalomban a legtöbb ellentmondás az erősen lúgos oldatokban képződő Pb(II)-hidroxokomplex összetételével kapcsolatos. Potenciometriás [60Ca], polarográfiás [54Vl,58Ak,84Ka] és oldhatósági [39Ga,70Me] adatok alapján a legnagyobb OH-tartalmú hidrolízistermék a Pb(OH)₃, ugyanakkor ultracentrifugás [59Jo] és fényszórási [73Po2] mérések a Pb(OH)42- részecske képződését mutatták. Utóbbi megfigyelést alátámasztani látszanak Ferri és mtsai. [89Fe] Pb-amalgámelektródos potenciometriás mérési eredményei, amelyek szerint az $[OH^-]_T \le 4.2$ M tartományban a hidrolízis során az összes $Pb(OH)_q^{(2-q)+}$ ($q \le 6$ és $q \ne 5$) egymagvú részecske képződése lejátszódik.

Munkánk során elsősorban kombinált pH-potenciometriás-UV-spektrofotometriás méréseket végeztünk [Pb(II)]_T $\leq 10 \ \mu$ M koncentrációjú, állandó ionerősségű (I = 1.0 M ill. 5.0 M (NaClO₄)) oldatokban, egy 10.76 cm optikai úthosszú kvarc ablakkal ellátott cella felhasználásával. A spektrofotometriás méréseket polarográfiás valamint ²⁰⁷Pb-NMR- és Raman-spektroszkópiai mérésekkel egészítettük ki [*D19*].

Kombinált pH-potenciometriás-UV-spektrofotometriás mérések. A 2.0 \leq pH \leq 14.8 tartományban felvett UV-spektrumsorozaton négy (219, 223, 231 és 234 nm hullámhossznál megjelenő) izobesztikus pont különböztethető meg. A $\lambda > 300$ nm tartományban a háttérkorrekciót követően A < 0.05 értékeket mértünk (ez 1 cm-es optikai úthosszú cellában A < 0.005-nek felel meg), ami arra utal, hogy adott kísérleti paraméterek mellett a vizsgált oldatok teljesen csapadékmentesnek tekinthetőek. A pH \leq 10.4-en a 216 nm $\leq \lambda \leq 300$ nm tartományban a spektrumok és a pH-potenciometriás titrálási görbék a Pb(OH)_q^{(2-q)+} (q \leq 3) egymagvú komplexek lépcsőzetes képződésével jól leírhatóak (7.2.a ábra). Tovább növelve a pH-t, egy további egymagvú komplex, a Pb(OH)₄²⁻ képződése mutatható ki, ami az [OH]_T ≥ 0.25 M-tól már az egyedüli hidroxokomplex a rendszerben.

Tovább növelve az $[OH^-]_T$ -t, az UV-spektrumok nem változtak, $q \ge 5$ hidroxokomplexek képződése tehát nem mutatható ki. A kapott stabilitási állandók a szakirodalomban közölt adatokkal nagyságrendi egyezésben vannak, a potenciometriásan kapott értékeknél valamelyest nagyobbak. Az egyes Pb(OH)_q^{(2-q)+} komplexek számított individuális spektrumai [90Ma] a növekvő q-val a növekvő hullámhosszak felé tolódnak el (λ_{max} rendre ~210 (váll), 210, 227, 239 és 241 nm), a maximumban mért moláris abszorbanciák pedig egy nagyságrenden belül változnak (ε_{max} rendre 11.8^{·10³}, 6.0^{·10³}, 2.8^{·10³}, 2.5^{·10³} és 3.6^{·10³} $M^{-1}cm^{-1}$). A szakirodalomban közölt adatok alapján [76Ba] [Pb(II)]_T = 10 μM koncentrációnál a Pb₃(OH)₄²⁺ komplexnek már jelentős mértékben kellene képződnie (ld. 7.2.b ábra). A mi mérési adataink leírásához azonban semmilyen többmagú komplex feltételezésére nem volt szükség, emellett a számított spektrumok a 5 μ M \leq [Pb(II)]_T \leq 10 µM tartományban függetlenek voltak az Pb(II)-koncentrációtól, ami (noha technikai okok miatt ezek a mérések nem túl széles koncentrációtartományt ölelnek fel), szintén arra utal, hogy többmagvú komplexek ebben a koncentráció tartományban nem képződnek. A spektrumok több héten át időfüggetlennek bizonyultak, és Pb(II)-karbonátó komplexek [76Bi,05Cu] esetleges képződését kísérleti úton (Na₂CO₃ nagy feleslegének a Pb(II)tartalmú oldathoz adásával pH = 10-en, ami a spektrumokban mérhető változást nem okozott) szintén kizártuk.



7.2 ábra A $Pb(OH)_q^{(2-q)+}$ (q = 0 – 4) hidroxokomplexek részecskeeloszlási diagramja I = 1 M (NaClO₄) ionerősségen és 25.0 °C-on, a pH függvényében, $[Pb(II)]_T = 10 \ \mu M$, (a) jelen dolgozatban bemutatott mérések és (b) a Baes és Mesmer [76Ba] összefoglalójában közölt adatok alapján.

Polarográfia. A rendszer további jellemzésére polarográfiás (DPP) méréseket hajtottunk végre, a spektrofotmetriás méréseknél alkalmazott mM alatti Pb(II)-koncentrációk alkalmazásával. Sajnos, a vizsgált rendszereknek a pH = 6 - 8 körül mutatott elégtelen pufferkapacitása valamint a DPP nagy [OH⁻]_T-knél mutatott szabálytalan működése miatt (amire már több korai munkában is felhívták a figyelmet [41Li,54Vl]) ezzel a módszerrel csak a Pb(OH)₂⁰ és a Pb(OH)₃⁻ részecskék stabilitási állandóit tudtuk meghatározni.

²⁰⁷*Pb-NMR-spektroszkópia.* A továbbiakban ²⁰⁷*Pb-NMR spektrumokat vettünk fel* [Pb(II)]_T = 0.1 M oldatokban, a 0.2 M \leq [OH⁻] \leq 5.0 M tartományban. A δ_{Pb} közismerten [83Ha,83La] rendkívül érzékeny az Pb(II) speciációjának változásaira, pl. egy [Pb(II]_T = 10 mM koncentrációjú oldat pH-ját ~2-ről ~14-re emelve, a δ_{Pb} több mint 4000 ppm-et változik. Emellett a δ_{Pb} a közeg (pl. ionerősség beállítására használt só koncentrációjának)

változásait is "érzi", pl. az ionerősség 0.3 M-ról 5 M-ra való megnövelése adott pH és $[Pb(II)]_T$ mellett a δ_{Pb} -ben kb. 60 ppm változást eredményez. Ez nyilván megnehezítette a kapott ²⁰⁷Pb-NMR spektrumok egyértelmű értékelését. A vizsgált oldatok NMR-spektrumán egy állandó intenzitású és félértékszélességű jelet detektáltunk. A δ_{Pb} [OH⁻]-függése a vizsgált [OH⁻]-tartományban két komplex szimultán képződésével értelmezhető lenne, de az oldatsorozat két szélső tagjának δ_{Pb} -i közötti viszonylag kicsiny különbség (kb. 22 ppm) alapján az effektus inkább a "közeg megváltozásából" adódhatott. A 0.2 M \leq [OH⁻] \leq 5.0 M tartományban tehát további Pb(OH)_q^{(2-q)+}, q > 4 hidroxokomplexek képződését ²⁰⁷Pb-NMR-spektrumok nem támasztották alá.

Raman-spektroszkópia. A PbO-dal (masszikottal) telített, 0.1 M \leq [NaOH]_T \leq 7 M oldatok Raman-spektrumain két jól definiált sáv található 419 cm⁻¹-nél és 1064 cm⁻¹-nél (utóbbi bizonyíthatóan nem az oldat CO₃^{2–} szennyeződésétől származik). Az oldatok [Pb(II)]_T koncentrációja (amit ICP-AES módszerrel határoztunk meg) egyenesen arányos a sávok integrált intenzitásával. A sávok σ_{max} értékei és félértékszélességei függetlenek mind a [NaOH]_T-től, mind a [Pb(II)]_T-től, ami a ²⁰⁷Pb-NMR-mérések eredményeivel összhangban az adott koncentrációk tartományában, csak egyféle egymagvú Pb(II)-hidroxokomplex (ami az UV-spektrofotmetriás mérések alapján Pb(OH)₄^{2–}) jelenlétét erősíti meg.

A Raman-spektrumok alapján megkíséreltük a sávok rezgési módokhoz való hozzárendeléseit. Mivel mindkét sáv erősen polarizált, ezért teljesen szimmetrikus rezgéshez rendelhető [95Sc]. Az 1064 cm⁻¹ sávhoz tartozó rezgési átmenet energiája jóval nagyobb, mint amit a Pb–O vegyértékrezgéstől (ami a Pb₄(OH)₄⁴⁺ egységet tartalmazó szilárd komplexben $\sigma_{max} = 404$ cm⁻¹ [67Ma]) várni lehetne. Ezért felvetődhet, hogy a Raman-sávok nem a Pb(OH)₄²⁻, hanem a dehidratált, C_{2v} szimmetriájú (2A₁ + B₂) IR- és Raman-aktív rezgési módokkal rendelkező [73Bi,89Fa]) PbO₂²⁻ anionhoz tartozik, a 419 cm⁻¹-es sáv pedig a PbO₂²⁻ komplex deformációs rezgéséhez rendelhető. Ennek valamelyest ellentmond, hogy a PbO₂²⁻ antiszimmetrikus vegyértékrezgésének (aminek az 1064 cm⁻¹ sáv nagyobb hullámszámú oldalán kellene megjelennie) nincs jele a Raman-spektrumon.

A pH-potenciometriás-UV-spektrofotometriás eredményeink alapján a Pb(II)/OH⁻ rendszer a $[Pb(II)]_T \le 10 \ \mu M$ és a $[NaOH]_T \le 5 \ M$ tartományban $Pb(OH)_q^{(2-q)+}$ (q = 0 - 4) egymagvú komplexek lépcsőzetes képződésével jól leírható. Négynél több OH-t tartalmazó (Pb(OH)₅³⁻ vagy Pb(OH)₆⁴⁻) képződését hidroxokomplexek sem az UVspektrofotometriás, sem a felhasznált egyéb (félkvantitatív) módszerek nem támasztották alá. Az irodalomban széles körben elfogadott Pb₃(OH)₄²⁺ részecskét (jóllehet, a Baes és Mesmer által megadott [76Ba] stabilitási állandók alapján a mi rendszereinkben képződnie kellene) oldatainkban nem tudtuk azonosítani. Feltehető, hogy a korábbi, Pb/amalgám elektródos mérések alapján kapott stabilitási állandókkal túlbecsülték a polimer-, és alulbecsülték a monomer részecskék képződési fokát. Utóbbiak általunk meghatározott értékeinek felhasználásával és a Pb $(OH)_4^{2-}$ részecske képződésének figyelembevételével a polimer részecskék [Pb(II)]_T $\leq 10 \mu$ M oldatokban, tetszőleges pH-n elhanyagolható mértékben képződnek [D19].

7.3 A Ga(III) erősen lúgos közegben képződő hidroxokomplexeiről

Az Al(III) és a Ga(III) hidrolitikus viselkedése pH < 13 kémhatású vizes oldatokban számos hasonlóságot mutat [76Ba,89Ak1,90Br1,02Po]. Savas tartományból indulva, mindkét fémionból $M'(OH)_q^{(3-q)+}$ (q = 0 – 3) összetételű egymagvú komplexek [73Bi,89Ak2,97Di,97Be] majd a Keggin-szerkezetű "tridekamer" [88Ak2,89Ak1,90Br1, 90Br2,96Öh,97Pa,02Po] képződik. Semleges körüli pH-n mindkét fémion trihidroxid vagy oxi-hidroxid csapadékot képez, ami már enyhén bázisos oldatokban is az $M'(OH)_4^-$ komplex képződése közben feloldódik [68Ch,70Ya,97Be,97Di,02Po].

A Ga(III) és Al(III) erősen lúgos (pH > 13) közegben képződő hidroxokomplexei szerkezetének és egyensúlyainak összehasonlítására korlátozott számú adat áll rendelkezésre. A szakirodalom abban egységes, hogy (a megfelelő Al-tartalmú oldatokhoz hasonlóan) lúgos gallát-oldatokban is a Ga(OH)₄⁻ komplex a gallium uralkodó formája, de az esetleg jelenlévő egyéb hidroxokomplexek szerkezetéről és összetételéről keveset tudunk. Több, a Moolenaar és mtsai. által javasolt aluminát dimerrel [70Mo] analóg szerkezetű (OH)₃Ga–O–Ga(OH)₃²⁻ szerkezeti egységeket tartalmazó szilárd sót előállítottak már [79Iv,81Iv1,81Iv2], az azonban kérdéses, hogy a (OH)₃Ga–O–Ga(OH)₃^{2–} részecske oldatban is létezik-e, illetve kimutatható-e? A lúgos gallát oldatok IRspektrumán azonosított a Ga-O-Ga szerkezetre jellemző rezgési sávok [75Ro], a dialízis kísérletekkel a Ga-ot tartalmazó hidroxokomplex átlagos molekulatömegére kapott 270 Da körüli értéke [34Br] valamint a vezetőképességi mérések adatai [66Sh1,67Lj] közvetetten a dimer gallát oldatbeli jelenlétére utaltak. Ga(OH)₆³⁻ szerkezeti egységeket tartalmazó szilárd Ga(III)-hidroxokomplex sókat szintén sikerült már előállítani [74Iv,81Iv3,82Iv,96Lo,97Lo], és oldhatósági [66Sh2] valamint vezetőképességi [67Lj] mérésekből a Ga(OH)₆³⁻ komplex képződését is valószínűsítették [73Ba].

Munkánk során Raman- és ⁷¹Ga-NMR valamint oldatröntgen diffrakciós módszerekkel tanulmányoztunk 0.23 M \leq [Ga(III)]_T \leq 2.32 M és 1.0 M \leq [NaOH]_T \leq 15.0 M koncentrációtartományokba eső oldatokat, hogy azonosítsuk a Ga(OH)₄⁻ részecske mellett képződő egyéb Ga(III)-tartalmú hidroxokomplexek szerkezetét és összetételét [*D27,D29*].

 ^{71}Ga -NMR. A mérések során olyan oldatsorozatokat tanulmányoztunk, amelyekben állandó $[Ga(III)]_{T}$ (0.24 M) mellett növeltük a $[NaOH]_{T}$ -t (1.0 M-ról 15.0 M-ra), vagy állandó $[NaOH]_{T}$ (4.4 M) mellett növeltük a $[Ga(III)]_{T}$ -t (0.24 M-ról 2.10 M-ra). Mindegyik oldat NMR-spektrumán egy csúcsot figyeltünk meg a $Ga(H_2O)_6^{3-} \delta_{Ga} = 0$ ppm-es jeléhez képest 225.0 ± 1.5 ppm-nél. (Az irodalom szerint [02Po] a $Ga(OH)_4^-$ NMR jele 222 ppm-nél található.) Ennek megfelelően az alkalmazott koncentrációtartományban 4-nél több OH--t tartalmazó hidroxokomplexek képződése nem valószínű, ugyanakkor az oxo-hidas dimer részecske jelenléte biztonsággal nem zárható ki, hiszen abban és a monomer $Ga(OH)_4^-$ -ben a fémion kémiai környezete hasonló, tehát egymásba történő átalakulásuk nem feltétlenül jár lényeges változással a δ_{Ga} -ban. A csúcsok integrált intenzitásai a $[NaOH]_T =$ áll. sorozatban a $[Ga(III)]_T$ alapján várható érték, $[Ga(III)]_T =$ áll. sorozatban a növekvő $[NaOH]_T$ -vel egyre jobban eltér a 100%-tól, ami valószínűleg a legnagyobb NaOH-koncentrációknál kapott széles vonalak pontatlan integrálhatóságával kapcsolatos. A ⁷¹Ga-NMR-jelek kiszélesedése feltehetően az oldatok viszkozitásának megnövekedésével

kapcsolatosak, ugyanis a [NaOH]_T = áll. sorozat tagjaira a viszkozitással osztott vonalszélesség értékek a mérési hibahatáron belül állandónak ($110 \pm 10 \text{ Hz/cP}$) adódtak. Raman-spektroszkópia. A ⁷¹Ga-NMR mérésekhez használt oldatok Raman spektrumain egy jól definiált sáv figyelhető meg $\sim 605 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál, ez feltehetően a monomer vegyértékrezgéséhez rendelhető. szimmetrikus А $Ga(OH)_4$ -ion csúcs enyhén aszimmetrikus, feltehetően két nem szétválasztható komponens szuperpozíciója. [NaOH]_T = áll. sorozaton belül a csúcs integrált intenzitása egyenesen arányos a [Ga(III)]_T-vel és a csúcs σ_{max} értéke a növekvő Ga(III)-koncentrációval kis (max. 4 cm⁻¹) mértékben fokozatosan a nagyobb hullámszámok felé tolódik el. Hasonló mértékű és irányú eltolódás figyelhető meg σ_{max} -ban a [Ga(III)]_T = áll. sorozatra is. Mindkét effektus, az analóg Al(III)-tartalmú rendszereknél tapasztaltakhoz hasonlóan (6.3 fejezet), feltehetően CIP képződéssel kapcsolatos (bár meg kell jegyeznünk, hogy a CIP képződés eredményeként a δ_{Ga} –ban is várható volna szisztematikus változás) [D27].



7.3 ábra Lúgos Na-gallát oldatok (n21, n51, n52) és a megfelelő Ga-mentes lúgoldatok (n2 és n5) g(r) függvényei, az nXY-nal jelölésben X a [NaOH]_T, Y az [Ga(III)]_T közelítő értékét jelenti M-ban.

Oldatröntgen diffrakciós mérések. А mérések során szisztematikusan változtattuk az oldatokban az $[Ga(III)]_T$ és $[NaOH]_T$ koncentrációkat, és összehasonlításul az azonos koncentrációjú, de Ga(III)-mentes NaOH oldatok oldatröntgen méréseit is elvégeztük és elemeztük (7.3 ábra). (A tiszta oldószer szórási képével kapcsolatosan ld. 5.4.2.)

А kísérletileg meghatározott g(r)függvények párkorrelációs alapján а következő megállapítások tehetőek.

(i) az Ga(III)-tartalmú oldatokban megjelenő 1.85 Å körüli csúcs az elsődleges Ga-O távolságnak felel meg;

(ii) a 2.84 Å-nél megjelenő csúcs bal oldalán (hasonlóan az analóg Al(III)-tartalmú oldatokhoz) a növekvő [Ga(III)]_T-vel a Na⁺ – O hozzájárulás az elsődleges H₂O – H₂O távolság relatív hozzájárulásának csökkenése miatt növekedni látszik;

(iii) a növekvő [Ga(III)]_T-vel 3.9 Å körül kialakuló csúcs (ami a tiszta vízben 4 – 5 Å körül megjelenő, Ga-mentes lúgoldatokban 4.2 – 4.5 Å körül megfigyelhető csúcs helyébe lép) a nagy koncentrációknál megjelenő rövid távú rendezettség fokozatos kialakulására utal (ugyanez a csúcs az analóg összetételű aluminátoldatokban a 3.3 – 4.3 Å tartományban alakult ki);

(iv) az egymástól jól elkülönülő csúcsok integrálása alapján a vizsgált oldatokban Ga(III) koordinációs száma a [Ga(III)]_T-től és [NaOH]_T-től függetlenül 4.0 ± 0.1 .

Az irodalomban fellelhető adatok alapján az O-koordinált Ga(III)-komplexekben az Ga -O távolság nagymértékben függ a Ga(III) koordinációs számától. Oktaéderes Ga(III)-

komplexekben a Ga – O távolság az analóg Al-vegyületekben mért értéknél a két fémion ionrádiusza közötti kb. 0.08 Å különbségnek megfelelően 1.95 ± 0.03 Å (pl. vizes oldatban a Ga(H₂O)₆³⁻-ban 1.95 – 1.96 Å [98Li,00Mi,02Po], a szilárd α-GaO(OH)-ban 1.98 Å [02Po], a Na₁₀[Ga(OH)₆]₂(OH)₄ szilárd komplex sóban 1.95 Å [96Lo,97Lo]). Enyhén lúgos kémhatású (pH \leq 10.9) híg (c_R (Ga) \leq 0.005 m) oldatokon végzett EXAFS mérések alapján a Ga(OH)₄-ben az elsődleges Ga – O távolság 1.83 Å [02Po] Ugyanezt az adatot töményebb ($c_R(Ga) = 0.5 m$) Na-gallát oldatokra ugyancsak EXAFS mérésekből 1.80 Ånek találták [90Do]. Szilárd állapotban a tetraéderesen koordinált Ga-vegyületekben Ga -O távolság szintén 1.82 ± 0.04 Å körüli (pl. alkáli-galloszilikátokban 1.83 Å [88Hi], Gatartalmú zeolitokban 1.78 – 1.85 Å [95Be,00Fr], β-Ga₂O₃-ban 1.83-1.86 Å [96Ah]). A méréseinkből kapott 1.85 \pm 0.01 Å körüli Ga – O elsődleges távolság alapján valamint a 4.0 ± 0.1 koordinációs számnak megfelelően rendszereinkben az Gal(III) tetraéderes geometriájú. Ez összhangban van a ⁷¹Ga-NMR- és Raman-spektroszkópiai mérésekből kapott eredményekkel, és arra enged következtetni, hogy lúgos gallát-oldatokban még a legnagyobb lúgkoncentrációknál sem képződnek négynél több OH-t tartalmazó Gahidroxokomplexek. A (OH)₃Ga–O–Ga(OH)₃^{2–} dimerben a Ga – O – Ga távolság 3.5 - 3.7Å körül volna várható, a párkorrelációs függvényen ebben a tartományban nem jelenik meg csúcs. Ennek alapján a hasonló összetételű aluminátoldatokban megfigyelt dimer részecske jelenléte gallát-oldatokban nem mutatható ki. Az általunk alkalmazottnál enyhébben lúgos oldatokban már számos módszerrel kimutatott monomer Ga(OH)₄-ionon kívül egyedül annak NaGa(OH)40 CIP-k képződését figyeltük meg legnagyobb NaOHkoncentrációknál, erre utal a Raman-sáv maximumában megfigyelt kismértékű eltolódás valamint a párkorrelációs függvényeken 3.9 - 4.0 Å körüli, feltehetően a Na - Ga

kölcsönhatáshoz tartozó csúcs.

7.4 A Fe(III)-ion erősen lúgos közegben képződő hidroxokomplexeiről

Az Al(III)-hoz és Ga(III)-hoz számos tekintetben hasonló hasonló Fe(III) erősen lúgos oldatokban képződő hidroxokomplexeinek vizsgálatát jelentős mértékben nehezíti a Fe(III) pH > 5 oldatokban mutatott közismerten csekély egyensúlyi oldhatósága. Emiatt kutatásaink során elsősorban annak a kérdésnek a megválaszolására összpontosítottuk,



7.4 ábra Fe(III)-mal telített NaOH-oldatok UVspektrumai, $0.1 \text{ M} \leq [\text{NaOH}]_T \leq 20 \text{ M}$, a spektrumokat a legnagyobb Fe(III)-koncentrációjú oldat spektrumára normáltuk.

hogy vajon az [OH⁻]_T növelésével elérhető-e az Fe(OH)5²⁻ vagy az $Fe(OH)_6^{3-}$ oldatspécieszek képződése. Baes és Mesmer alapműve alapján [76Ba] a pH ≥ 13 tartományban az jelenlévő vízoldható egyetlen hidrolízis termék az Fe(OH)₄-. Ezzel szemben a szervetlen kémia egyik legnépszerűbb összefoglaló művében Cotton és Wilkinson [88Co] elegendően nagy lúgkoncentrációknál

megengedi az Fe(OH)₆³⁻ részecske kismértékű képződését. Jóllehet, a szakirodalomban sokkal inkább elfogadott a "tetraéderes modell", Perera és mtsai. egy nemrégiben megjelent munkájukban [03Pe] UV-spektrofotometriás méréseken alapuló kísérleti bizonyítékokat mutattak be az Fe(OH)₄⁻ mellett az Fe(OH)₅²⁻ és az Fe(OH)₆³⁻ lépcsőzetes képződésére, úgy, hogy az általuk javasolt modell szerint pH \geq 13 oldatokban kizárólag Fe(OH)₆³⁻ van jelen. Mások [65Br,87Wi] egy sorozat, tömény lúgos oldatokból előállított, szilárd Fe(III)-hidroxokomplex sóban Fe(OH)₆³⁻, Fe(OH)₇⁴⁻ és Fe(OH)₈⁵⁻ szerkezeti egységeket is feltételeztek, ami arra utal, hogy megfelelő körülmények között kialakulhatnak vizes oldatban is négynél több OH⁻-t tartalmazó Fe(III)-hidroxokomplexek. Munkánk során tömény lúgoldatokban képződő és az oldatokból kiváló szilárd állapotú Fe(III) komplexek szerkezetét vizsgáltuk [*D28*]. UV-spektrofotometriás mérésekkel megállapítottuk (7.4 ábra), hogy pH \geq 13 oldatokban a lúgkoncentráció növelése hatására speciációs változás nem következik be, ilyen körülmények között tehát csak egyféle Fe(III)-mikrokörnyezet létezik az oldatokban. Kísérleteink során eljárást dolgoztunk ki



7.5 ábra Két eltérő színű (D: fehér és E: halványzöld), azonos körülmények között preparált szilárd Fe(III)-hidroxo-komplex só Mössbauer spektrumai szobahőmérsékleten (T = R) illetve cseppfolyós N_2 hőmérsékletén (T = N). A legalsó spektrum egy frissen leválasztott Fe(OH)₃ csapadék szobahőmérsékletű spektruma.

hosszú időn (napokon, akár heteken) át stabil, Fe(III)-ra kb. ezerszeresen túltelített, NaOH-ra mintegy 20 M koncentrációjú oldatok előállítására. Az oldatokból kiváló fehértől halványzöldig változó színű csapadékokat részletesen tanulmányoztuk. А komplexek előállítását különböző körülmények között megvizsgáltuk (lúgkoncentráció, ellenion minősége) és megállapítottuk, hogy azok kizárólag NaOH-oldatokból válnak ki és csak [NaOH]_T \geq 18.5 mol/dm⁻³ koncentrációknál képződnek. A szilárd minták elemanalízise alapján megállapítottuk, hogy a minták színe a komplexszel együtt

leváló NaOH szennyeződés mennyiségével hozható összefüggésbe, a vas mikrokörnyezetét nem befolyásolja (7.5 ábra).

A szilárd komplex szerkezetének tanulmányozására porröntgen diffrakciót (XRD), Mössbauer-, IR-, Raman- és EXAFS/XANES-spektroszkópiát alkalmaztunk. A röntgendiffraktogrammok, valamint IR-spektroszkópiai mérések alapján bizonyítottuk, hogy a kivált csapadék egy új, önálló fázis és nem az anyalúg alkotóelemeinek fizikai keveréke. A komplex só Mössbauer-spektrumainak izomer eltolódásai alapján a minta kizárólag Fe(III)-t tartalmaz, a szokatlanul kis kvadrupólus felhasadás pedig szimmetrikus töltéseloszlású (vagy tetraéderes vagy oktaéderes) mikrokörnyezetben lévő Fe(III)- centrumok jelenlétére utal. A szilárd komplex Raman spektruma jól definiált, távoli IR-spektruma viszont információszegény, ezért a rezgési spektrumok alapján a Fe(III) körüli koordinációs geometria megállapítása nem volt lehetséges.



7.6 ábra A vizsgált rendszerek XANESspektrumai: alsó spektrum: szilárd Fe(III)hidroxo komplex só; középső spektrum: $[NaOH]_T = 20$ M oldat, túltelítve Fe(III)ionokkal ($[Fe(III)]_T = 10$ mM); felső spektrum: túltelített oldat spektruma gyorsfagyasztás után.

A Fe(III) lokális szerkezetének megállapítására felvettük a szilárd komplex só, az anyalúg és a gyorsfagyasztott anyalúg XANES/EXAFS spektrumát.

A XANES spektrumok összehasonlítása alapján (7.6 ábra) a Fe(III) ionok szerkezete az anyalúgban (oldat állapotban) és a belőle kiváló szilárd sóban eltérő. Ugyanakkor a XANES spektrumokból kimutatható [*D28*], hogy a Fe(III) oldatbeli lokális szerkezete gyorsfagyasztás hatására nem változik meg.

Az EXAFS spektrumok alapján megállapítottuk, hogy a szilárd komplexsóban a Fe–O kötéstávolság 2.038 \pm 0.002 Å és a koordinációs szám 6 ([85Ap] alapján az ekre 2.05 Å Fe–O kötéshossz jellemző)

oktaéderesen O–koordinált Fe(III)-ve-gyületekre 2.05 Å Fe–O kötéshossz jellemző).

A gyorsfagyasztott anyalúg EXAFS spektrumának értékeléséből a mintában (és így feltehetően oldat állapotban is) a Fe–O kötéshossz 1.93 ± 0.08 Å[&] míg a koordinációs szám 4. ([85Ap] szerint a tetraéderesen O–koordinált Fe(III)-vegyületekre jellemző Fe–O kötéstávolság 1.87 Å.) A fentiek alapján a Fe(III) ionok tömény NaOH-oldatokban tetraéderes koordinációjúak, az ezekből az oldatokból kiváló szilárd komplexekben pedig oktaéderesek.

A Fe(III) ionokra ugyanaz a tendencia figyelhető meg, mint az Al(III) és Ga(III) ionok esetében (ld. 6.3 ill. 7.3 fejezetekete). Vizes alkálifém-hidroxid tartalmú oldataikban a domináns hidroxokomplex M'(OH)₄⁻ (M'(III) = Al(III), Ga(III), Fe(III)) és még a legnagyobb lúgkoncentrációknál sem képződnek az általunk használt módszerekkel kísérletileg kimutatható mennyiségben M'(OH)₅²⁻ vagy M'(OH)₆³⁻ összetételű oldatbeli hidroxokomplex részecskék. Ugyanakkor ezekből az oldatokból mind tetraéderesen, mind oktaéderesen koordinált M'(III)-ionokat tartalmazó szilárd komplexek kiválása is megfigyelhető, ami azt mutatja, hogy az oldatbeli domináns részecske geometriája és az oldatból kiváló szilárd anyagban megfigyelhető koordinációs geometria között közvetlen kapcsolat nem állapítható meg [*D28,D29*].

[&] Az EXAFS spektroszkópiára nem jellemző nagy standard deviáció a gyorsfagyasztott oldatban jelenlévő kicsiny Fe(III)-koncentrációval (~ 10 mM) ill. az ebből adódó kedvezőtlen jel/zaj viszonnyal függ össze. Ezért az 1.93 ± 0.08 Å kötéshossz önmagában véve nem is lenne elegendő a tetraéderes koordináció bizonyítására; a döntő érvet erre a XANES spektrumok *pre-edge* tartományának részletes elemzése szolgáltatta [*D28*].