

**Elektrolitok tömény vizes oldataiban képződő hidroxokomplexek és ionpárok egyensúlyai és szerkezete, különös tekintettel az alumínátokra**

MTA Doktori Értekezés

Sipos Pál

SZTE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék  
Szeged, 2008.

*„...mert kell egy csapat...”  
(Minarik Ede, mosodás)*

*„Minden út visz valahová.  
Lehet, hogy jó felé, lehet hogy nem.  
De mindenkinek el kell indulni valamerre.”  
(Adamis Anna: Csavargók angyala)*

*Ezt az írást Családomnak ajánlom.*

## A szövegben leggyakrabban előforduló rövidítések listája

$a_w$	a víz aktivitása
[A]	az A komponens moláris egyensúlyi koncentrációja az oldatban
[A] <sub>T</sub>	az A komponens moláris analitikai (teljes) koncentrációja az oldatban
Ag/AgCl	ezüst/ezüst-klorid (viszonyítási) elektród
$c_R(A)$	az A komponens molális (Raoult) koncentrációja
CIP	kontakt ionpár
$\delta_{M'}$	az M' elem NMR kémiai eltolódása
DRS	dielektromos relaxációs spektroszkópia
DPP	differenciális impulzuspolarográfia
DSSIP	kétszeresen oldószer-szeparált ionpár
$E_{ji}$	diffúziós potenciál az <i>i</i> -edik oldatcsatlakozásnál
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure, röntgensugár abszorpció-spektroszkópia
$\gamma_{\pm}$	közepes aktivitási koefficiens
GE	pH-érzékeny üvegelektrod
H <sub>2</sub> /Pt	platinázott platina hidrogénelektrod
I	az oldat moláris ionerőssége
I( <i>m</i> )	az oldat molális ionerőssége
I = 8 M A(B)	az oldat moláris ionerőssége 8 M, amelyet az AB sóval állítottuk be, úgy, hogy [A] <sub>T</sub> = 8 M és [B] <sub>T</sub> az oldatban levő egyéb anionok koncentrációját 8 M-ra egészíti ki.
M	moláris koncentráció mértékegysége (mol dm <sup>-3</sup> )
<i>m</i>	molális koncentráció mértékegysége (mol kg <sup>-1</sup> )
M <sup><i>n</i>+</sup>	<i>n</i> pozitív töltésű fémion (a ' jel a koncentráció mértékegységétől való megkülönböztetésre szolgál)
Na/Hg	áramló nátrium-amalgám elektród
NaISE	nátriumion szelektív elektród
SD	standard deviáció
SIT	specific interaction theory, ionok közötti specifikus kölcsönhatás elmélete
$\sigma_{\max}$	Raman/IR sáv maximumának hullámszáma
SSIP	oldószer szeparált ionpár
TMA <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , tetrametil-ammónium-ion

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	1
2. Az alkalmazott módszerek és a tanulmányozott rendszerek	4
3. Az alumínát oldatokban megfigyelt anomáliás $[\text{OH}^-]$ változások értelmezése	6
3.1 Potenciometriás titrálások alumínát oldatokkal $\text{NaClO}_4$ -os közegben	6
3.2 $[\text{OH}^-]$ mérés spektroszkópiai módszerekkel	8
3.3 A feltételezett „hexamer” képződésének közvetlen spektroszkópiai vizsgálata	14
3.4 Az ionpár képződés hatása az $[\text{OH}^-]$ -függő egyensúlyokra	16
3.5 A $\gamma_{\pm}$ változások hatása a potenciometriásan mért $[\text{OH}^-]$ -ra	20
4. Ionpár képződési egyensúlyok alumínát oldatokban	22
4.1 A felhasznált háttérektrólitok jellemzése $pK_w$ meghatározás segítségével	23
4.2 Kétértékű anionok egyensúlyai a felhasznált háttérektrólitokban	28
4.3 Az $\text{NaOH}^0$ ionpár képződése	32
4.4 A $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpár képződése	36
5. A dimer alumínát részecske képződése és szerkezete	40
5.1 Irodalmi előzmények	40
5.2 Alumínátoldatok Raman-sávjainak eredete	43
5.3 A dimerizálódási állandó meghatározása	46
5.4 A dimer alumínát részecske szerkezete	48
6. Alumínát oldatok $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektrumainak értelmezése	57
6.1 Irodalmi áttekintés	57
6.2 Alumínát oldatok vizsgálata $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroszkópiával	57
6.3 Alumínát oldatok $^{27}\text{Al}$ -NMR- és Raman-spektrumainak összehasonlítása	61
6.4 Alumínát oldatok sűrűségének és viszkozitásának meghatározása	63
7. További néhány fémion hidroxokomplexei	68
7.1 A $\text{Tl}(\text{I})$ ion hidroxokomplexei	68
7.2 Az $\text{Pb}(\text{II})$ ion hidroxokomplexei	70
7.3 A $\text{Ga}(\text{III})$ ion erősen lúgos közegben képződő hidroxokomplexeiről	73
7.4 A $\text{Fe}(\text{III})$ ion erősen lúgos közegben képződő hidroxokomplexeiről	75
8. Az eredmények néhány gyakorlati alkalmazása	78
8.1 Alkálifém-hidroxidok kvantitatív karbonátmentesítése	78
8.2 Eljárás pontosan ismert összetételű alumínátlúgok előállítására	81
8.3 Potenciometriás-spektrofotometriás cella erősen lúgos oldatok tanulmányozására	82
8.4 Eljárás tömény elektrolitoldatok viszkozitásának becslésére	83
9. Összefoglalás	87
10. Az értekezés alapját képező közlemények	96
11. Felhasznált irodalom	99
Köszönetnyilvánítás	110