

9. Összefoglalás

A jelen dolgozatban bemutatott eredmények közül legfontosabbnak az tekinthető, hogy számos kísérleti módszer kombinált alkalmazásával kimutattuk, hogy tömény lúgos alumínát oldatok kémiai speciációja Na^+ , OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és a dimer alumínát részecske (ami feltehetően $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3^{2-}$) valamint az ezek részvételével képződő ionpárok posztulálásával leírható. Ezzel a viszonylag egyszerű kémiai modellel minden általunk megfigyelt, az alumínátlúgokra vonatkozó kísérleti effektus legalább kvalitatívan, de az esetek nagyobbik hányadában kvantitatívan is értelmezhető.

Eredményeink alapján (a szakirodalomban mások által közölt eredmények döntő hányadával összhangban) tömény lúgos alumínátoldatokban az Al(III) döntően a monomer, tetraédes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ion formájában van jelen. Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ion az OH^- -ionnál kisebb mértékben hidratálódik, és a jelenlévő kation anyagi minőségétől és koncentrációjától függően különböző típusú (CIP, SSIP vagy DSSIP) ionpárokat képez. Az általunk vizsgált koncentráció- és hőmérséklettartományban más, az irodalomban javasolt monomer részecskék (a dehidratálódással képződő $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ vagy AlO_2^- , vagy az OH^- felvételével képződő pentaédes $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ vagy oktaédes $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ egységű Al(III)-hidroxokomplexek) az alkalmazott módszerek kimutatási határát meghaladó mértékű képződése biztonsággal kizárható. Emellett olyan Al(III)-komplexek, amelyek az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ből OH^- -ledobás majd az azt követő oligomerizáció révén jönnek létre, szintén nincsenek jelen az oldatokban [D29].

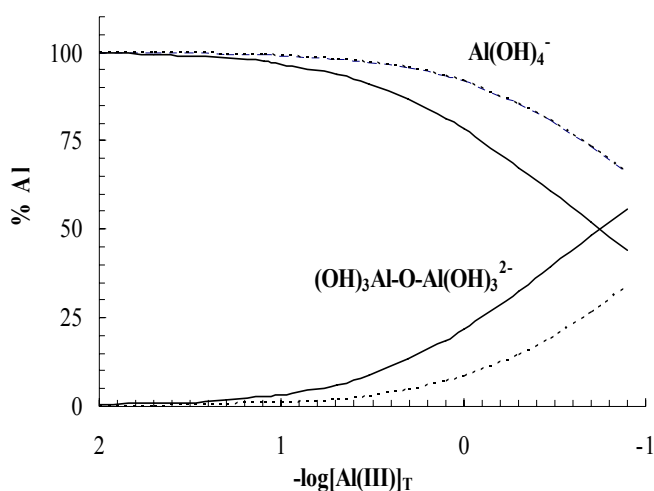
Kimutattuk, hogy a monomer $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ion (és ionpárjai) mellett számottevő, a növekvő Al(III)-koncentrációval növekvő koncentrációban csak egy további részecske képződése figyelhető meg. A részecske bizonyíthatóan az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ion dimerizálódásával képződik a hőmérsékletre és a háttérkationra érzéketlen, de a víz aktivitásától jelentős mértékben függő stabilitási állandóval. A dimer megfelelő körülmények között, a monomerhez hasonlóan bizonyítottan ionpárokat képez a közeg kationjával. A kettőnél több monomer alumínation oligo- vagy polimerizálódásából származó diszkrét részecskék képződése a rendszerekben szintén kizárható. Ugyanakkor az alumínát oldatok viszkozitásiában megfigyelt anomáliák alapján feltehető nagy kiterjedésű (diffúz) H-hidakkal vagy elektrosztatikus kölcsönhatásokkal összetartott asszociátumok képződése.

Az $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ ionpárok létezése és predominanciája tömény lúgos alumínátoldatokban bizonyítottan tekinthető, de típusának (CIP, SSIP vagy DSSIP) minden kétséget kizáró

megállapítása gyakran nem lehetséges. Bizonyítottnak tekinthető továbbá az aluminátlúg oldatokban a $(\text{NaAl}(\text{OH})_4)^0$ -nél kisebb stabilitású NaOH^0 ionpárok képződése is. A dimer aluminát részecske és a Na^+ -ion részvételével SSIP típusú ionpárok képződése valószínűsíthető az ipari szempontból fontos NaOH és $\text{Al}(\text{III})$ -koncentrációtartományban, míg az extrém nagy lúgkoncentrációnál ($> 10 \text{ M}$), mind a monomer, mind a dimer CIP képződést eredményező egyensúlyi reakciókban vesz részt.

9.1 A dimer aluminát részecske képződése

Szisztematikus Raman-spektroszkópai mérésekkel bizonyítottuk, hogy a $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{T}} > 0.5 \text{ M}$ koncentrációjú, erősen lúgos oldatokban megfigyelhető két új Raman-sáv (i) az oldatban jelenlévő $\text{Al}(\text{III})$ -hidroxokomplexekkel kapcsolatos; (ii) $[\text{OH}^-]$ -független folyamatban képződő részecskétől származik; (iii) intenzitása független az oldat kationjának anyagi minőségétől és az oldat hőmérsékletétől, tehát valószínűsíthetően nem CIP képződéssel kapcsolatos; (iv) intenzitása az $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{T}}$ növelésével nagyobb ütemben növekszik, mint a monomer $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -hez tartozó Raman-sáv. A mérésekből megállapítottuk, hogy az új



9.1 ábra A monomer és dimer aluminát részecskékre vonatkozó részecskeeloszlási diagramok aluminátlúgokban, különböző vízáktivitások mellett. Szaggatott vonal: $a_w = 0.8$ ($I = 4.4 - 4.7 \text{ M}$); kihúzott vonal: $a_w = 0.4$ ($I = 10.2 - 10.5 \text{ M}$). A számítások során az ionpárképződést nem vettük figyelembe.

megfontolások alapján bizonyítottuk, hogy a részecske dimer, és meghatároztuk a részecske képződési állandóját a vízáktivitás (ionerősség) függvényében és különböző alkálifém kationok jelenlétében.

9.2 A dimer aluminát részecske szerkezete

NaOH -t és $\text{Al}(\text{III})$ -t nagy koncentrációban tartalmazó vizes oldatokból egy sor szilárd nátrium-hidrox-aluminát komplex sót állítottunk elő, amelyekben az $\text{Al}(\text{III})$ koordinációs geometriáját ^{27}Al -MAS-NMR-módszerrel állapítottuk meg. Mind tetraéderez, mind oktaéderez geometriájú $\text{Al}(\text{III})$ -komplexeket sikerült azonosítanunk. A minták Raman- és IR-spektrumain azonosítottuk a tetraéderez és oktaéderez $\text{Al}(\text{III})$ környezetekre jellemző

sávokért felelős részecske kialakulásában az aluminátionok mellett legfeljebb az oldószer víz vehet még részt.

Állandó vízáktivítású oldatsorozatok Raman-vizsgálata révén, az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ion nagy pontossággal mérhető szimmetrikus vegyértékrezgési sávjának intenzitásváltozását követve, megállapítottuk az $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{T}}$ vs. $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ függvényeket, amelyeket az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ mellett egyetlen további részecske feltételezésével le tudtuk írni.

Tisztán egyensúlykémiailag

rezgési sávokat. A szilárd minták és az előállításukra használt alumínátoldatok Raman- és IR-spektrumainak összevetése alapján megállapítottuk, hogy a szilárd- és folyadékfaázisban megfigyelt sávpozíciók között nincs egyértelmű megfeleltethetőség. Ennek alapján a Moolenaar által a dimerre javasolt, az oldatok és a szilárd kristályok rezgési spektrumainak hasonlóságán alapuló oxo-hidas szerkezet kétséget kizáró bizonyításához további információk szükségesek.

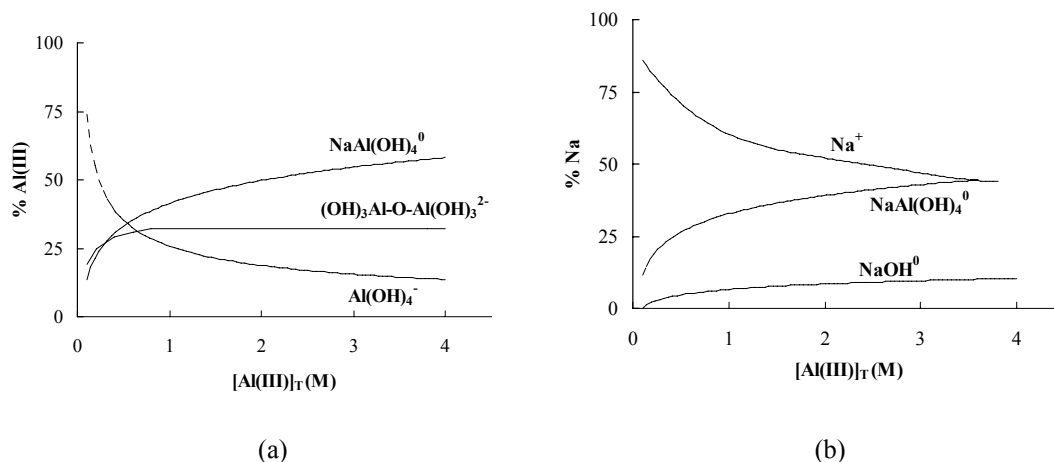
A dimer szerkezetének megállapítására végzett oldatröntgen diffrakciós mérésekből megállapítottuk, hogy az Al(III) átlagos koordinációs száma, N_{Al-O} mind a dimerben szegény, mind a dimerben gazdag oldatokban 4 körüli érték, és az Al–O kötéstávolság a növekvő $[Al(III)]_T$ -vel kismértékben csökken. Mivel az oxo-hidas dimer alumínát egységeket tartalmazó komplex sók egykristály röntgenszerkezeti adatai alapján az átlagos Al–O kötéstávolság a dimerben kisebb mint a monomerben, az Al–O kötéstávolság csökkenése az oxo-hidas dimer képződését támasztja alá. EXAFS mérések alapján megállapítottuk, hogy az Al(III) körüli koordinációs geometria a szilárd állapotú, tetraédes geometriájú $NaAl(OH)_4$ komplex sóban és egy alumínát dimerben gazdag oldatban gyakorlatilag megegyezik. Ez összhangban van az oldatröntgen diffraktometriás mérésekből kapott eredményeinkkel.

A fent felsorolt megfigyelések a Moolenaar és mtsai. [70Mo] által felvetett oxo-hidas dimer, $(OH)_3Al-O-Al(OH)_3^{2-}$ szerkezetének megfelelő oldatspecíes képződését támasztja alá, ugyanakkor cáfolja a Gale és mtsai. által javasolt [98Ga], energetikailag kedvezőbb $(OH)_3Al(OH)_2Al(OH)_3^{2-}$ szerkezetet.

9.3 Ionpárok képződési egyensúlyai és dinamikája alumínátoldatokban

Kimutattuk, hogy a Na^+ -ionok a vártnál jóval nagyobb stabilitású ionpárokat képeznek az OH^- - és az $Al(OH)_4^-$ -ionokkal, és megállapítottuk, hogy a $NaAl(OH)_4^0$ ionpár stabilitási állandója mintegy ötszöröse a $NaOH^0$ -énak.

Szisztematikus vizsgálatokat végeztünk a Na^+ - és az OH^- - valamint az $Al(OH)_4^-$ -ionok közötti ionpárok képződési állandójának meghatározására. Megállapítottuk, hogy a direkt potenciometriás mérésekből számítható K_{NaOH^0} ionpár képződési állandó értéke független az oldat $[OH^-]_T$ koncentrációjától, viszont szisztematikusán növekszik $[Na^+]_T$ -vel, amit a $TMA^+ \rightarrow Na^+$ csere hatására a rendszerben bekövetkező aktivitási koefficiens változással értelmeztünk. A mérésekből számított $K_{NaAl(OH)_4}$ ionpár képződési állandó értéke szintén közel lineárisan növekszik a $[Na^+]_T$ -vel, és a növekedés meredeksége $[Al(III)]_T$ -vel is szisztematikusán változik. Mind a $K_{NaAl(OH)_4}$, mind a K_{NaOH} ionpár képződési állandót $[Na^+]_T \rightarrow 0$ értékre történő extrapolálással határoztuk meg, előbbire a különböző $[Al(III)]_T$ -knél kapott lineáris függvények $[Na^+]_T \rightarrow 0$ -ra extrapolált értéke megegyezik.



9.2 ábra Az alumíniumra (a) és nátrium (b) részecskeeloszlási diagramjai az $[Al(III)]_T$ függvényében, $t = 25$ °C-on, állandó $[Al(III)]_T/[NaOH]_T$ aránynál (0.32), az $I = 5$ M TMACl közegben kapott képződési állandókkal számolva. A számítások során a $Na(OH)_3Al-O-Al(OH)_3^-$ ionpár képződését nem vettük figyelembe.

DRS-módszerrel megállapítottuk, hogy „híg” (≤ 1 M) NaOH ill. NaOH/ $Al(OH)_3$ és NaOH/ $B(OH)_3$ oldatokban, amelyekben mind saját potenciometriás mérések, mind független irodalmi adatok alapján számottevő mennyiségben fordulnak elő különböző ionpárok, az ionpárok DRS-jele nem detektálható. A megfigyelés úgy értelmezhető, ha feltesszük, hogy az ionpárok oldószerrel való protoncsere sebessége annyira nagy, hogy az ionpár még azelőtt elbomlik, mielőtt a dipólus relaxációja elkezdődhetne.

$[Al(III)]_T > 1$ M koncentrációjú oldatok DRS-spektrumán víz jele mellett, azzal átfedésben, 60-200 ps körüli relaxációs idővel rendelkező, az oldott anyaghoz tartozó relaxációs folyamatot azonosítottunk. A folyamat amplitúdójának koncentrációprofilja alapján az feltehetően a dimer részecske oldószerseparált Na^+ -ionpárjához tartozik. A DRS mérésekből nyert effektív hidratációs számok alapján megállapítottuk, hogy az $Al(OH)_4^-$ -ion az OH^- -ionnál kisebb mértékben hidratálódik.

9.4 Az alumínátoldatokban megfigyelt anomáliás $[OH^-]$ változások értelmezése

Potenciometriás titrálásokkal megállapítottuk, hogy nagy koncentrációjú alumínátoldatokban a hidroxidionok aktivitása a termodinamika szabályainak látszólag ellentmondó „anomáliás” értékeket vesz fel: a mért $[OH^-]$ a csak $Al(OH)_4^-$ képződés feltételezésével számíthatónál nagyobb, és az így számított valamint a kísérletileg mért értékek közötti különbség a növekvő $[Al(III)]_T$ -vel növekszik.

A megfigyelést független spektroszkópai módszerrel kívántuk megerősíteni. Először megállapítottuk, hogy – az irodalomban közölt megfigyeléseknek ellentmondóan – nagy tisztaságú komponensekből előállított alumínátoldatoknak nincs saját UV-Vis elnyelése, tehát speciációjuk közvetlen UV-spektrofotometriás módszerrel nem tanulmányozható. Alumínátlúgokban Tl(I)-t alkalmazva spektrofotometriás indikátorként, az anomáliás $[OH^-]$ változást mind UV- mind ^{205}Tl -NMR-spektroszkópai módszerekkel sikerült megfigyelnünk. A potenciometriás és az UV-Vis illetve ^{205}Tl -NMR spektroszkópai mérésorozatokot külön-külön kiértékelve, és feltéve, hogy az anomáliás $[OH^-]$ -t az

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ről „ledobott” OH^- -ionok okozzák, mindhárom módszerből egy $\text{Al}_6(\text{OH})_{22}^{4-}$ összetételű „hexamer” részecske képződése volt posztulálható. Ugyanakkor Raman- és ^{27}Al -NMR-spektroszkópiai kísérletekből megállapítottuk, hogy a „hexamer” részecskét számottevő koncentrációban tartalmazó oldat $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ koncentrációjának növelése hatására az oldatok Raman- és ^{27}Al -NMR-spektrumai semmiféle értékelhető változást nem mutatnak, aminek alapján mind a „hexamer” képződésének hipotézisét, mind pedig olyan részecskék képződésének feltételezését, amelyek az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ből OH^- -ionok ledobásával képződnek, elvetettük.

További potenciometriás mérések alapján megállapítottuk, hogy az anomáliás $[\text{OH}^-]$ változás mértéke független a háttér elektrolit kationjától, a $25\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 60\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban független a hőmérséklettől, és sokkal jelentősebb mértékű $\text{Al}(\text{III})$ -tartalmú oldatokban, mint (a Na^+ -mal az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -nél nagyobb stabilitású ionpárt képző, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -et tartalmazó) analóg összetételű $\text{B}(\text{III})$ -oldatokban. Ennek alapján kizárható, hogy az anomáliás $[\text{OH}^-]$ változásért a $\text{NaOH}^0 + \text{Al}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{NaAl}(\text{OH})_4^0 + \text{OH}^-$ (nagy $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{T}}$ -jú oldatokban a jobboldal irányába eltolódó) egyensúly a felelős.

Megállapítottuk, hogy a dimer részecske képződése során létrejövő ionerősség növekedéséből adódó közepes aktivitási koefficiens növekedéssel a hidroxidion aktivitás anomáliás változása kvantitatívan leírható. A számítások alapján a dimerizálódási állandóra egy alsó határt is megadtunk, ami összhangban van Raman-spektroszkópiai mérésekből származtatható értékekkel. Ugyanezekből a mérésekből a NaOH_0 ionpár képződési állandóját is meghatároztuk, ami jó egyezést mutat a 9.3 pontban említett értékkel.

Ezek alapján megállapítottuk, hogy tömény lúgos aluminátoldatokban a megfigyelt hidroxidion aktivitás változások leírására elégséges $\text{Al}^{3+}:\text{OH}^- = 1:4$ sztöchiometriájú részecskék feltételezése. Méréseinkből az is levezethető, hogy az $\text{Al}^{3+}:\text{OH}^- = 1:4$ -től eltérő sztöchiometriájú részecskék a teljes vizsgálható koncentrációtartományban legfőljebb a felhasznált kísérleti módszerek kimutatási határa alatti mennyiségben képződhetnek.

9.5 Kontakt ionpárok képződése során tapasztalt kísérleti effektusok és értelmezésük

A kontakt ionpár képződés hatására bekövetkező Raman-spektroszkópiai változásokat a CO_3^{2-} - és SO_4^{2-} -ionok, mint modell rendszerek segítségével tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy nagy mennyiségű $\text{M}'\text{X}$ ($\text{M}'^+ = \text{Na}^+$, K^+ és Cs^+ ; $\text{X}^- = \text{OH}^-$ és Cl^-) háttér elektrolit hozzáadására az CO_3^{2-} - és SO_4^{2-} -ionok szimmetrikus vegyértékregzéseinek σ_{max} értékei szisztematikusan eltolódnak, a sáv pedig kiszélesedik. Az eltolódás lehet pozitív és negatív irányú is, és mértéke mindössze néhány cm^{-1} . A fenti eltolódások feltehetően CIP képződéssel kapcsolatosak. Meglepő, hogy a sáv pozíciója mindkét anionra a legnagyobb mértékben a Cs^+ -ion tartalmú oldatokban változik. Ez arra utal, hogy elegendően nagy koncentrációjú oldataiban még a közismerten rossz ionpár képző sajátságú Cs^+ -ion is mérhető mennyiségben CIP-t képez.

Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ion szimmetrikus vegyértékregzésének Raman-sávja $[\text{NaOH}]_{\text{T}} > 10\text{ M}$ oldatokban a növekvő lúgkoncentrációval szisztematikusan, maximálisan $\sim 5\text{ cm}^{-1}$ -gyel eltolódik a nagyobb hullámszámok felé. A dimer aluminát részecske Raman-sávjaiban

ezzel párhuzamosan hasonló mértékű és irányú eltolódások figyelhetők meg. Ennek alapján feltehető, hogy (a szakirodalomban javasolt értelmezéssel ellentétben) az extrém nagy lúgkoncentrációjú aluminátoldatokban megfigyelt Raman-sávok nem az Al(OH)_6^{3-} hanem a korábban már részletesen jellemzett dimer aluminát komplex CIP-jéhez tartoznak. $[\text{Al(III)}]_{\text{T}} \leq 0.1 \text{ M}$ koncentrációjú nátrium-aluminátoldatokban, növekvő $[\text{NaOH}]_{\text{T}}$ -vel a $\sim 80 \text{ ppm}$ körüli, tetraéderes Al(III)-ra jellemző ^{27}Al -NMR-jel az oktaéderes Al(III)-ra jellemző kémiai eltolódások felé mozdul el. A kémiai eltolódás változása szisztematikus, maximális mértéke $\sim 10 \text{ ppm}$, de az $[\text{Al(III)}]_{\text{T}} \geq 1 \text{ M}$ oldatokban nem figyelhető meg. A kémiai eltolódás változása $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ sorrendben változik a kationnal. Mivel az oldatok ^{27}Al -NMR-spektrumán megfigyelhető *upfield shift* és az NaAl(OH)_4^0 kontakt ionpár képződés hatására bekövetkező eltolódás a σ_{max} -ban párhuzamosan változnak, a megfigyelt ^{27}Al -NMR kémiai eltolódás változás nem az Al(OH)_5^{2-} vagy az Al(OH)_6^{3-} oldatspécieszek, hanem CIP-k képződésével kapcsolatos.

Ennek alapján a számos mértékadó irodalmi forrásban is létező részecskeként feltételezett Al(OH)_5^{2-} vagy Al(OH)_6^{3-} oldatspécieszek létezésének feltételezése nem szükséges a kapott kísérleti effektusok leírásához, feltehetően azok még a legnagyobb koncentrációjú NaOH-oldatokban sem képződnek kimutatható mértékben.

9.6 Tl(I)-, Pb(II)-, Ga(III)- és Fe(III)-tartalmú oldatokban képződő hidroxokomplexek

A Tl(I)-ion hidrolízisét azért jellemeztük részletesen, hogy $[\text{OH}^-]$ érzékeny indikátorként alkalmazhassuk aluminátoldatok vizsgálatában. UV-Vis és ^{205}Tl -NMR mérések alapján megállapítottuk, hogy TlOH^0 részecske képződése a $0.1 \text{ M} < [\text{NaOH}]_{\text{T}} < 1 \text{ M}$ tartományban játszódik le, így alkalmas az ebbe a tartományba eső lúgkoncentrációknál az $[\text{OH}^-]$ kielégítő pontosságú mérésére. Méréseinkből megállapítottuk a képződési állandók függését az ionerősségtől, meghatároztuk az egyes részecskék egyedi abszorpciós spektrumait és kémiai eltolódásait, és kimutattuk, hogy $> 2 \text{ M}$ lúgkoncentrációknál számolni kell a Tl(OH)_2^- komplex jelentős mértékű ($> [\text{Tl(I)}]_{\text{T}}/10$) képződésével is.

$[\text{Pb(II)}]_{\text{T}} \leq 10 \mu\text{M}$ koncentráció mellett, kombinált pH-metriás-UV-spektrofotometriás mérések alapján megállapítottuk, hogy az adott körülmények között az Pb(II)-ion hidrolízise során csak egymagvú, $\text{Pb(OH)}_q^{(2-q)+}$ ($q = 1 - 4$) hidroxokomplexek képződnek. A mértékadó szakirodalmi források [76Ba] alapján várt $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2-}$ részecske képződését a rendszerben nem tudtuk kimutatni, és megállapítottuk, hogy a legnagyobb OH^- -tartalmú Pb(II)-hidroxokomplex a Pb(OH)_4^{2-} (és nem Pb(OH)_3^-). Eredményeink alapján a Pb(OH)_5^{3-} és a Pb(OH)_6^{4-} komplexek képződése még a legnagyobb elérhető lúgkoncentrációknál sem figyelhető meg.

Raman- és ^{71}Ga -NMR-spektrumaik valamint röntgendiffrakciós felvételeik alapján tömény lúgos gallát-oldatokban egyetlen Ga(III)-tartalmú részecske, a tetraéderes Ga(OH)_4^- mutatható ki. Az irodalomban közölt oligomer- illetve Ga(OH)_6^{3-} részecskék jelenlétére utaló spektroszkópiai viselkedést nem tapasztaltunk, de mind a Raman-spektrumok σ_{max} -ában megfigyelt eltolódások, mind a röntgendiffrakciós mérésekből kapott párkorrelációs függvények alapján az oldatokban CIP és SSIP képződésre következtethetünk.

Eljárást dolgoztunk ki olyan tömény, Fe(III)-ra több ezerszeres relatív túltelítettségű, hosszú időn át stabilis tömény NaOH-oldatok előállítására, amelyekben a fémion teljes koncentrációja ~ 10 mM. Spektrofotometriás mérések alapján megállapítottuk, hogy a $[\text{NaOH}]_{\text{T}} > 1$ M tartományban a Fe(III) UV-spektrumán a lúgkoncentráció növelésének hatására nem következik be olyan változás, amelyből Fe(III)-iononként 4-nél több OH^- -t tartalmazó komplex képződésére lehetne következtetni. Az oldatokból egy másik által eddig nem jellemzett szilárd Fe(III)-hidroxo komplexet állítottunk elő, amelyben Mössbauer spektrum rendkívül alacsony kvadrupólus felhasadásból adódóan a fémion koordinációs szférájának szerkezete magas szimmetriájú és feltehető, hogy vagy tetraédes $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ vagy oktaédes $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ szerkezeti egységekből épül fel. EXAFS és XANES spektroszkópiai mérésekből megállapítottuk, hogy oldatfázisban még a legnagyobb lúgkoncentrációknál is csak $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ részecskék képződnek, míg az ezekből az oldatokból kiváló szilárd hidroxo-komplex sók $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ szerkezeti egységekből épülnek fel.

9.7 A mérésekhez használt háttér elektrolitok jellemzése pK_w meghatározások révén

A TMACl, mint potenciális háttérelktrolit jellemzésére pH-potenciometriás titrálásokkal meghatároztuk a víziionszorzat értékeket a $0.1 \text{ M} \leq [\text{TMACl}]_{\text{T}} \leq 5.5$ koncentrációjú vizes oldatokban. Megállapítottuk, hogy megbízható víziionszorzat értékek H_2/Pt elektróddal nem, pH-érzékeny üvegelektroddal pedig csak tisztított TMACl felhasználásával nyerhetők.

A vízben kiválóan oldható kálium-halogenid sók (KCl, KBr és KI) jellemzésére nagy pontosságú pH-potenciometriás titrálásokkal meghatároztuk a víziionszorzat, pK_w értékét $1.0 \text{ M} \leq [\text{KX}]_{\text{T}} \leq S_{\text{KX}}$ koncentrációjú vizes oldataikban. A vizsgált ionerősség tartományban a pK_w értékek a $\text{KCl} < \text{KBr} < \text{KI}$, míg megfelelő alkáli-klorid oldatokra a $\text{NaCl} < \text{KCl} \approx \text{CsCl}$ sorrendben növekszenek.

Az összegyűjtött pK_w adatokat (kiegészítve számos, az irodalomban megtalálható, $I > 3 \text{ m}$ ionerősségű oldat megfelelő adataival), a *Specific Interaction Theory* (SIT) segítségével dolgoztunk fel. Megállapítottuk, hogy a víziionszorzatok ionerősség függése (bár a SIT érvényességi területét az irodalom az $I < 3 \text{ m}$ oldatokra korlátozza) $I \leq 10 \text{ m}$ ionerősségeig érvényes, azaz az oldatok $pK_w(m) = f(I(m))$ függvényei ebben a tartományban az ionerősségtől független specifikus ion kölcsönhatási koefficiensekkel kielégítő pontossággal leírhatók. Ugyanakkor ennél nagyobb molalitású oldatok esetében a lineáris SIT viselkedéstől szisztematikusan negatív irányban térnek el a mérési pontok. Megállapítottuk továbbá, hogy a TMA^+ -ionra számítható specifikus ion kölcsönhatási koefficiens jelentősen nagyobb, mint az alkálifém-ionokra vonatkozó ismert értékek, ami a TMA^+ -ion alkálifém ionoknál jóval gyengébb ionpárképző képességét bizonyítja. Korlátozott számú $t = 50$ °C-ra vonatkozó adat elemzése nem zárja ki, hogy a fenti viselkedés a sztenderd körülményeknél magasabb (hidrometallurgiai szempontból jelentős) hőmérsékletű rendszerekre is érvényes.

9.8 A mérésekhez használt háttér elektrolitok jellemzése egyszerű egyensúlyaik tanulmányozása révén

A TMACl háttér elektrolitként való alkalmazásának tanulmányozására meghatároztuk a SO_3^{2-} -ion protonálódási állandójának közegfüggését NaCl háttér elektrolit jelenlétében ($0.1 \text{ M} \leq I \leq 5.0 \text{ M}$), valamint $I = 1 \text{ M}$ ionerősségen, KCl és TMACl jelenlétében. A protonálódási állandó közegfüggése alapján a TMACl közegre vonatkozóan $K_{\text{NaSO}_3^-} = 0.43 \text{ M}^{-1}$, Na-ISE felhasználásával 1 M TMACl ionerősségen, $K_{\text{NaSO}_3^-} = 0.41 \text{ M}^{-1}$, a kiváló egyezés alapján a TMA^+ -ion az alkalmazott kísérleti körülmények között a Na^+ -ionokéhoz képest elhanyagolható mértékben képez ionpárokat.

A CsCl mint háttér elektrolit jellemzésére a SO_4^{2-} -ion protonálódási állandójának (pK_s) ionerősség függését határoztuk meg az $1.0 \text{ M} \leq I \leq 5.0 \text{ M}$ tartományban Raman-spektroszkópiai módszerrel, mind NaCl mind CsCl közegben. A protonálódási állandó közegfüggéséből a NaSO_4^- ionpár CsCl-os közegre vonatkozó képződési állandójára a korábban mások által Na-ionszelektív elektróddal meghatározott értékekkel kiváló egyezést mutató állandókat nyertünk. Mindkét közegben meghatároztuk a SO_4^{2-} -ion pK_s -ének hőmérsékletfüggését a $25 \text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 85 \text{ }^\circ\text{C}$ tartományban, 4 M ionerősségen. Azt találtuk, hogy a pK_s -ek különbségéből számítható $K_{\text{NaSO}_4^-}$ a hőmérséklet növekedésével csökken. Ez úgy értelmezhető, hogy a rendszerben (a várakozással ellentétben) CsSO_4^- ionpár képződik, amelynek a képződési állandója nagyobb mértékben növekszik a hőmérséklettel, mint a NaSO_4^- ionpáré. Méréseinkből megállapítható, hogy megfelelően nagy koncentrációjú oldataiban a Cs^+ -ion ionpárképzése már nem elhanyagolható.

9.9 Alumínátoldatok sűrűségének és viszkozitásának meghatározása

Kapillaris viszkoziméter és rezgőcsöves sűrűségmérő berendezés alkalmazásával meghatároztuk vizes $\text{M}'\text{OH}$ ($\text{M}'^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{TMA}^+$) oldatok viszkozitását és sűrűségét $25.00 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, az egyes anyagfélések telítési koncentrációjáig. Az eljárások pontossága: $\Delta d = 5 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$, $\Delta \eta / \eta = 0.001$. Megállapítottuk, hogy az azonos moláris koncentrációjú tömény oldatok sűrűségei a $\text{TMA}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ sorrendben változnak, míg 4 M -nál kisebb koncentrációjú oldatokra a viszkozitások a fentivel ellenkező sorrendben növekszenek. A sűrűségek koncentrációfüggését a Masson-egyenlet segítségével, a viszkozitását egy empirikus (ötödfokú) polinommal írtuk le.

Az $\text{M}'\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ rendszerekre kidolgozott kísérleti metodika felhasználásával meghatároztuk állandó ionerősségű, $[\text{NaOH}]_T \leq 13.6 \text{ m}$, $0 \leq [\text{Al(III)}]_T / [\text{Na}^+]_T \leq 0.6$ oldatsorozatok viszkozitását és sűrűségét $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. A Young-szabálynak megfelelően, az $\text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_4^-$ csere hatására adott ionerősségű keverékek sűrűsége lineárisan változik a helyettesítés fokával, tehát a sűrűség szempontjából az oldatok elegyedése ideális. Ugyanakkor a viszkozitásokra vonatkozóan a Young-szabály alapján számított (jósolt) viszkozitások mindig nagyobbak, mint a kísérletileg meghatározott értékek. A mért adatokból meghatároztuk a hipotetikus „tisztá” NaAl(OH)_4 -oldatok sűrűségét és viszkozitását. Az ily módon származtatott viszkozitásértékek az egyszerű elektrolitoknál megfigyelhető módon változnak az elektrolit koncentrációjával, de jóval nagyobbak, mint

az egyszerű elektrolitokra kapott értékek. Az anomáliásan nagy viszkozitás kiterjedt H-hidas asszociátumok képződésével értelmezhető.

9.10 Az eredmények néhány gyakorlatban alkalmazható vonatkozása

Az irodalomban már korábban leírt ill. ipari technológiákban is alkalmazott módszerek továbbfejlesztésével eljárásokat dolgoztunk ki nagy koncentrációjú M'OH ($M'^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, TMA^+$) oldatok kvantitatív (< 0.2 %) karbonát-mentesítésére. Megállapítottuk, hogy az alkalmazandó módszert a kezelendő oldat koncentrációjának és a kationjának figyelembevételével kell megválasztani. $[NaOH]_T > 10$ M oldatokból a kisózódott Na_2CO_3 szűrővel eltávolítható. Szobahőmérsékleten közel telített LiOH, KOH és TMAOH valamint $[NaOH]_T < 10$ M oldatok CaO-os kezeléssel majd az azt követő szűrővel karbonát mentesíthetők, míg CsOH-oldatokra az egyetlen alkalmas módszer a $Ba(OH)_2$ -os kezelés és szűrés.

Berendezést építettünk < 0.1% pontossággal ismert koncentrációjú alumínátlúgok előállítására. A berendezésben egy lúgálló edényben, a környezet CO_2 -tartalmának kizárása mellett, jeges-vizes fürdőn játszódik le az Al-fém lúg oldatban való feloldása. A módszert bevezették a kutatásokat támogató ausztrál timföldgyárakban elsődleges alumínátlúg sztenderdek előállítására.

Titrláló cellát építettünk, amely alkalmas a titrálások egyidejű potenciometriás és spektrofotometriás követésére, és amellyel erősen lúgos oldatok is tanulmányozhatóak. A cella egy olyan hagyományos titrláló cella, amelybe egy kvarc ablak-pár került beforrasztásra és amely a modern diódasoros spektrofotométerek küvetta tartójába behelyezve, az éppen a fényútba kerül.

A 9.9 pontban ismertetett mérési eredmények felhasználásával modelleztük a két- és háromkomponensű elektrolitelegyek viszkozitásának koncentráció- és hőmérsékletfüggését. Kétkomponensű elegyek viselkedését sikeresen leírtuk az $\log(\eta/\eta_0) = Bc + Dc^2$; $B = B_1 + B_2t$ és $D = D_1 + D_2t$ empirikus egyenletek segítségével a $0 m \leq c_R \leq 12 m$ koncentráció- és az $5 \text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 95 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban 0.9 % körüli átlagos eltéréssel. A viszkozítások terner elegyekben tapasztalt eltérése a Young-szabálytól egyenesen arányosan növekszik az elegysor két szélső (biner) tagja közötti viszkozítás különbséggel, míg az ionerősséggel exponenciális, a „ $NaAl(OH)_4$ ” mólhányadával négyzetes függést mutat. Ezek alapján két olyan empirikus formulán alapuló becslő eljárást is kifejlesztettünk, amelyekkel a $NaOH/NaAl(OH)_4$ oldatok viszkozítása széles hőmérséklet- és koncentrációtartományban kielégítő pontossággal megjósolható.