

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

A TETRAHIDROXO-ALUMINÁT ION DIMERJÉNEK STABILITÁSA ÉS SZERKEZETE

Tasi Ágost Gyula^{1,2}, Tasi Gyula², Pálinkó István³, Sipos Pál¹

¹ *Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.*

² *Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.*

³ *Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Szerves Kémiai Tanszék, 6720, Szeged, Dóm tér 8.*

Bevezetés

Az alumíniumgyártás legfőbb technológiája a BAYER-eljárás. Az eljárás célja, hogy bauxitból – feltárás, kikeverés és kalcinálás révén – kristályos gibbszitet állítsunk elő. A feltáráskor az érc alumínium-tartalmát tömény NaOH oldattal szelektíven kioldjuk, majd azt kikeveréskor – oltókristály segítségével – $\text{Al}(\text{OH})_3$ formájában kikristályosítjuk. Végül kalcinálás után megkapjuk a kristályos Al_2O_3 -ot, más néven a timföldet. A timföldből pedig elektrolízissel állítható elő a fémalumínium. Az eljárás hatékonyságát nagymértékben befolyásolja számos tényező: a jelenlévő szennyező komponenseken kívül magának az oldatnak a speciációja is.

A BAYER-típusú rendszerek oldatszerkezeti tanulmányozása több mint 50 éves múltra tekint vissza. Az $\text{Al}(\text{III})/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ -rendszer leírása kezdetben nagyon bonyolultnak tűnt. Egyes publikációk feltételezései szerint – adott bemérési koncentráció-tartományokban – monomer, dimer, oligomer, illetve polimer $\text{Al}(\text{III})$ -ot és hidroxid-iont tartalmazó részecskék, akár egy időben is létezhetnek az oldatokban [1,2]. Egy jelentősebb munkában [1] – NaOH-ra nézve 30 m/m%-os alumínát oldatokban – a tetrahidroxo-aluminát iont állapították meg a domináns részecskének. Az ennél töményebb lúgos oldatokban egy dehidratálódási folyamat lejátszódását feltételezték, mely során AlO_2^- is keletkezhet [1]. MOOLENAAR és munkatársai, 1969-ben többféle spektroszkópai módszert használva kijelentették, hogy a dehidratált részecskék jelenléte kizárható, és a dimer alumínát-részecske szerkezetére javaslatot is tettek [2]. Arra következtettek, hogy a rendszerben nagyobb bemérési alumínium-koncentrációk (továbbiakban: $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{T}}$) esetén egy oxo-hidas dimer részecske keletkezik. A kérdéses szpéciesz RAMAN-sávjait egy kezdetleges módszerrel asszignálni próbálták. A dimert a C_s pontcsoportba sorolták és az $\text{O}_3\text{Al}-\text{O}-\text{AlO}_3$ vázat használták fel a modellben. A dimer részecske BRINTZINGER és munkatársai sokkal régebben, 1948-ban közölt cikke szerint azonban dihidroxid-hidas szerkezettel rendelkezik: $(\text{OH})_3\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH})_3^{2-}$ összegképpel (hidratált formája az oxo-hidas dimer részecskének) [3]. Egy 1998-ban megjelent publikáció [4] alapján a kérdéses hidratált dimer részecske képződése kvantumkémiailag számításokra alapozva termodinamikailag kedvezőbb. EREMIN és munkatársai azonban más típusú, magasabb rendű alumínát részecskék: pentahidroxo-, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ illetve a hexahidroxo-aluminát ion, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, létének feltételezésével írták le ugyanazon rendszerben az észlelhető effektusokat [5].

A koncentrált elektrolit oldatok egyik leghatékonyabb vizsgálati módszere a RAMAN-spektroszkópia, mely a BAYER-típusú, erősen lúgos oldatok speciációjának felderítésében is döntő módszernek bizonyult. A témában írt legjelentősebb publikáció állítása

szerint a megfelelő alumínát oldatokban egy olyan monomer-dimer egyensúly áll fenn, melyben nem vesz részt hidroxid-ion, illetve relatíve érzéketlen a rendszer hőmérsékletére nézve [6]. Kijelentették, hogy tisztán sztöchiometriai megfontolások alapján, erősen lúgos Al(III)-ot tartalmazó oldatokban a monomer alumínát részecske mellett, észlelhető mennyiségben csak egyetlen másik szpéciesz, egy dimer képződik. A kérdéses dimerizálódási állandót, különböző vízakaktivitások mellett, széles [Al(III)]_T tartományban meghatározták. A dimer részecske pontos szerkezete azonban továbbra sem tisztázódott. Jelenleg ez az általánosan elfogadott oldatszerkezeti leírása a BAYER-típusú rendszereknek [7].

A kutatásunk során az elsődleges célunk az irodalomban felvázolt tetrahidroxo-alumínát ion dimerek lehetséges szerkezeteinek, szolvatáció figyelembevételével történő meghatározása illetve vizsgálata volt a G4 összetett *ab initio* kvantumkémiai módszer segítségével. A teljes konformációs analízist követően pedig az adott kísérleti körülmények között létező dimer azonosítása volt a fő cél.

Kvantumkémiai számítások

Számításainkat a *GAUSSIAN 09* programcsomaggal [8] végeztük. A szerkezeti ábrákat pedig a *GAUSSVIEW 03* program [9] segítségével készítettük el. A G4 szinten történő számításokat vákuumban és az SCRF-PCM szolvatációs modellen belül viteleztük ki. Ezek a módszerek a *GAUSSIAN* programcsomagban hozzáférhetők.

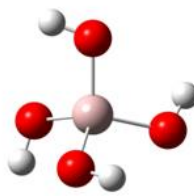
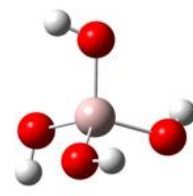
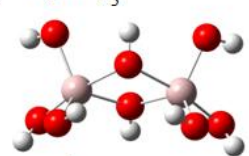
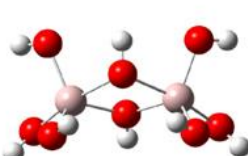
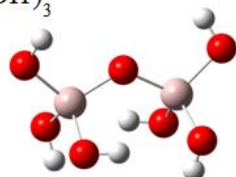
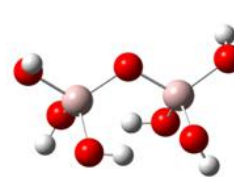
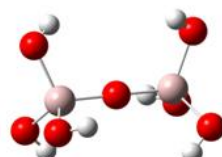
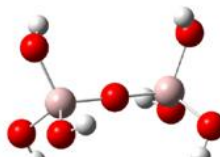
Eredmények

Az irodalomban leírtak szerint a BAYER-típusú rendszerekben fellelhető lehetséges oldatbeli részecskék a következők: a tetrahidroxo-alumínát ion, Al(OH)₄⁻; a dihidroxid-hidas dimer alumínát-ion, (OH)₃Al-(OH)₂-Al(OH)₃²⁻ és az 1 db oxo-hidat tartalmazó alumínát dimer, (OH)₃Al-O-Al(OH)₃²⁻ [7]. Figyelmünket ezen szpécieszre irányítottuk. Első lépésként a dimerek geometriai paramétereit szisztematikusan változtatva: kötés illetve torziós szögértékeket véletlenszerűen generálva előállítottunk mind a három szerkezetre 1000-1000 kiindulási geometriát, majd egy kvantumkémiai módszer (AM1) segítségével meghatároztuk az optimális szerkezeteket. A kapott legstabilabb szerkezetekre pedig a G4 *ab initio* termokémiai módszerrel további számításokat végeztünk. A kérdéses módszerek a *GAUSSIAN* programcsomagban implementálva vannak. A végső egyensúlyi geometriák végül is B3LYP/6-31G(2df,p) szinten lettek meghatározva. Ezután szimmetriaanalízissel [10] megállapítottuk, hogy az Al(OH)₄⁻ az S₄ pontcsoportba tartozik, mint ahogyan azt J. D. Gale és munkatársai is közölték [4]. A kétmagvú részecskékre kapott eredmények alapján a dihidroxid-hidas dimert a C_s, az oxo-hidas dimert pedig a C₂ pontcsoportba soroltuk. Érdekes módon az oxo-hidas dimer szpécieszre globális minimumként egy „nagyobb szimmetriájú”, D₃ pontcsoportba tartozó, lineáris oxo-hidas szerkezet adódott. Erről a lineáris 'Al-O-Al' oxo-hidat tartalmazó dimerről egyetlen publikáció sem számolt be eddig az irodalomban. A kapott szerkezetekre a már említett implicit szolvatációs modell alkalmazásával is elvégeztük a G4 számításokat.

Az SCRF-PCM modell segítségével a tiszta vízre optimalizált geometriákat – a vákuumra számolt szerkezetekkel együtt – az 1. ábra mutatja. Az implicit szolvatációs modellben az ε sztatikus dielektromos állandó értékét 78,33-nak vettük. Látható, hogy az S₄ pontcsoportba sorolható monomer részecske geometriája vákuumból tiszta vízre történő modellváltáskor kis mértékben megváltozik, azaz az oldószer „szimmetrikusabbá” teszi a szpécieszt. A dihidroxid-hidas dimert illetően megfigyelhető a híd-helyzetű hidroxid-ionok

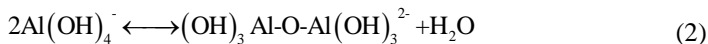
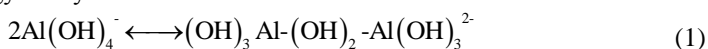
középpontosan aszimmetrikus elrendeződése, ami a tiszta vízben optimalizált geometria esetén sem szűnik meg. Ezt valószínűsíthetően a nem híd-helyzetű hidroxid-ionok H-atomjainak elhelyezkedése okozza. Az oxo-hidas dimer részecskének a C_2 pontcsoportba tartozó szerkezete látható módon relatíve nagymértékben változik meg víz hatására. Ellenben jól megfigyelhető, hogy a globális minimumot jelentő dimer, az oxo-hidas D_3 szimmetriacsoportba tartozó részecske geometriája mind vákuumban, mind tiszta vízben optimalizálva egységes. Ez magyarázatul szolgálhat a szpéciesz kiemelt stabilitására.

1. ábra Az általunk vizsgált oldatbeli részecskék G4 szinten optimalizált geometriája: vákuumban illetve tiszta vízben (PCM modell segítségével).

Részecske (pontcsoport)	Vákuum	Tiszta víz
$Al(OH)_4^-$ (S_4)		
$(OH)_3Al-(OH)_2-Al(OH)_3^{2-}$ (C_s)		
$(OH)_3Al-O-Al(OH)_3^{2-}$ (C_2)		
(D_3)		

A G4 szintű számítások eredményeként számos fizikai-kémiai paramétert is kapunk, amik kézenfekvő felhasználásával a részecskék képződési állandóinak a számítására is lehetőségünk nyílt. Fontos kiemelni, hogy ez a paraméter széles vízakivitási és $[Al(III)]_T$ tartományon belül is elérhető a kísérleti irodalomban, mint ahogyan azt már korábban is említettük.

Az általunk vizsgált, BAYER-típusú oldatokban képződő kétmagvú dimerek képződéseire az alábbi egyensúlyok írhatók fel:



A dimerizálódási állandók (K_d) számíthatók az (1)-es és (2)-es reakciók szabadentalpia változásai ismeretében a következő összefüggés segítségével:

$$K_d = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r,T}^o}{RT}\right), \quad (3)$$

ahol $\Delta G_{r,T}^o$ az atmoszférikus nyomáson és az adott T hőmérsékleten lejátszódó reakciót jellemző szabadentalpia változás, míg az R az egyetemes gázállandó ($R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). A megfelelő sztenderd reakció-szabadentalpiák számítása az alábbi egyszerű formulával lehetséges:

$$\Delta G_{r,T}^o = \sum_{i=1}^n \left(\nu_i G_{i,T}^o \right), \quad (4)$$

ahol:

$\Delta G_{r,T}^o$ - a reakció szabadentalpia,

ν_i - az i -edik szpéciesz adott reakcióban szereplő sztöchiometriai együtthatója,

$G_{i,T}^o$ - az i -edik részecske moláris sztenderd szabadentalpiája.

A dimerek képződési reakcióját kísérő szabadentalpia változások értékeit, és a (3)-as egyenlet segítségével (298,15 K hőmérsékleten) számolt dimerizálódási állandókat az 1. táblázat tartalmazza.

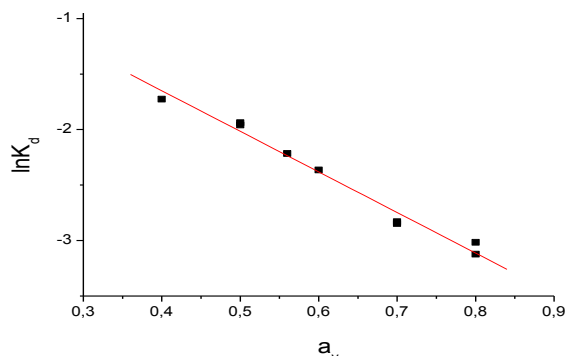
1. táblázat. A különféle dimer aluminát részecskék képződési reakcióinak G4 szinten számolt szabadentalpia változásai, illetve képződési állandói, 298,16 K-en, vákuumban; illetve atmoszférikus nyomáson, tiszta vízben ($\epsilon_{\text{sztat}} = 78,33$).

Részecske (pontcsoport)	$\Delta G_{r,298,16K}^o$ (kJ/mol) vákuum	K_d vákuum	$\Delta G_{r,298,16K}^o$ (kJ/mol) tiszta víz	K_d tiszta víz
$(\text{OH})_3\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH})_3^{2-}$ (C ₅)	286,41	6,65E-51	40,56	7,84E-8
$(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3^{2-}$ (C ₂)	291,74	7,75E-52	20,81	2,28E-4
$(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3^{2-}$ (D ₃)	276,00	4,40E-49	10,15	1,67E-2

Látható, hogy az elméleti dimerizálódási állandók közül egyedül a *kiemelt*, D₃-as szimmetriájú dimer részecske értéke van hasonló nagyságrendben, mint az irodalomban közölt különböző vízaktivásnál, $a_v = 0,40 - 0,80$ mért $K_d = 0,178 - 0,049$ értékek [6]. A kérdéses publikációban szereplő adatok alapján lehetőségünk nyílik a megfelelő állandók felhasználásával, azokra egy speciális exponenciális függvényt illesztve $a_v = 1,00$ -re, azaz tiszta vízre extrapolálni a dimerizációs állandó értékét, és ez már összehasonlíthatóvá válik

az általunk kapott számítási eredményekkel. Az illesztés jóságát vizuálisan jól mutató linearizált formáját az alkalmazott összefüggésnek a 2. ábrán láthatjuk.

2. ábra Az irodalomban közölt K_d értékek természetes alapú logaritmusának a vízáktivástól való függése és annak extrapolációja tiszta vízre [6].



A végrehajtott használt illesztés kielégítőnek bizonyult, és a tiszta vízre ($a_v = 1,00$) kapott dimerizálódási állandó:

$$K_d = 0,021 \quad (5)$$

Ez az érték a D_3 -as szimmetriájú, oxo-hidas dimer G4 szinten számított képződési állandójával ($K_d = 0,017$) a kísérleti hibán belül megegyezik (az irodalmi adatok átlagos szórása 0,004 körül van).

Összefoglalva tehát kijelenthető, hogy a G4 szinten történő számítások és a kísérleti dimerizálódási állandó tiszta vízre extrapolált értékének sikeres reprodukálása egyértelműen bizonyítja, hogy BAYER-típusú, erősen lúgos alumínát oldatokban a tetrahidroxo-alumínát ion mellett kizárólag egy oxo-hidas dimer lehet csak jelen. Ezen dimerben pedig, melynek eddig ismeretlen volt a pontos szerkezete, egy szokatlan, eddig nem közölt lineáris 'Al–O–Al' kötés található.

Irodalomjegyzék

- [1] J. R. GLASTONBURY, *Chem. Ind.*, **5** (1969) 121.
- [2] R. J. MOOLENAAR, J. C. EVANS, L. D. MCKEEVER, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 3629.
- [3] H. BRINTZINGER, Z. ANORG., *Allg. Chem.*, **256** (1948) 48.
- [4] J. D. GALE, A. L. ROHL, H. R. WATLING, G. M. PARKINSON, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 10372.
- [5] N. J. EREMIN, Y. A. VOLOKHOV, V. E. MIRONOV, *Russ. Chem. Rev.*, **43** (1970) 92.
- [6] P. SIPOS, P. M. MAY, G. HEFTER, *Dalton Trans.*, (2006) 368.
- [7] P. SIPOS, *J. Mol. Liq.*, **146** (2009) 1.
- [8] Gaussian 09, Revision A.01 FRISCH, M. J. et. al., *Gaussian Inc.*, (2009).
- [9] GaussView, Version 3.09, DENNINGTON II, R et. al., Shawnee Mission, KS (2003).
- [10] G. TASI, L. GYEVY-NAGY, R. TÓBIÁS, T. S. TASI, *J. Math. Chem.*, **51** (2013) 2187.