

Koloidy v životním prostředí

Polymery hliníku

Jiří Faimon

Koloidy v životním prostředí

Hliník

Atom hliníku v základním stavu má elektronovou konfiguraci $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^1(3d)^0$. Nejběžnější hybridizace valenčních orbitalů, za účasti cizích donorových elektronů a současného tvoření vazeb se značným stupněm kovalentnosti, je sp^3 (koordinační číslo 4, tetraedrické uspořádání) a sp^3d^2 (koordinační číslo 6, oktaedrické uspořádání).

Na první pohled nejlogičtější hybridizace sp^2 (s koordinačním číslem 3 v planárním uspořádání) se prakticky nevyskytuje, což je pravděpodobně způsobené malou schopností hliníku tvořit za použití p_z orbitalu π -vazby, které tyto struktury stabilizují. Důsledkem je neexistence jednoduchých molekul typu AlX_3 a jejich polymerace, kdy by atomy Al s vyšším koordinačním číslem sdílely prvky X.

Hybridizace sp^3d (s koordinačním číslem 5 v uspořádání trigonální bipyramidy) je vzácná a pravděpodobně se vyskytuje jen u některých látek uměle připravených.

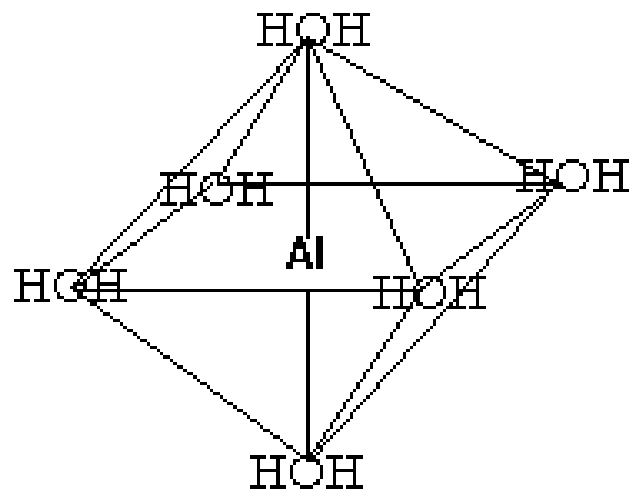
Koloidy v životním prostředí

Ionový poloměr Al^{3+} činí 0,051 nm, kovalentní poloměr 0,1248 nm. Elektronegativita Al podle Paulinga činí $X = 1,5$; co je značně rozdílné od kyslíku $X = 3,5$. To signalizuje značný parciální kladný náboj na atomu Al.

Al ve vodných roztocích

Předpokládá se, že ve vodných roztocích s nízkým pH se Al vyskytuje v oktaedricky uspořádaném komplexu ve formě hydratovaných ionů $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Při $\text{pH} > 3$ se tento ion hydrolyzuje. Část molekul vody v oktaedru je při tom nahrazována hydroxyly za vzniku $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, viz. Yariv a Cross 1979, May et al. 1979, Bottero et al. 1980).

Oktaedrické uspořádání
hydratovaného Al

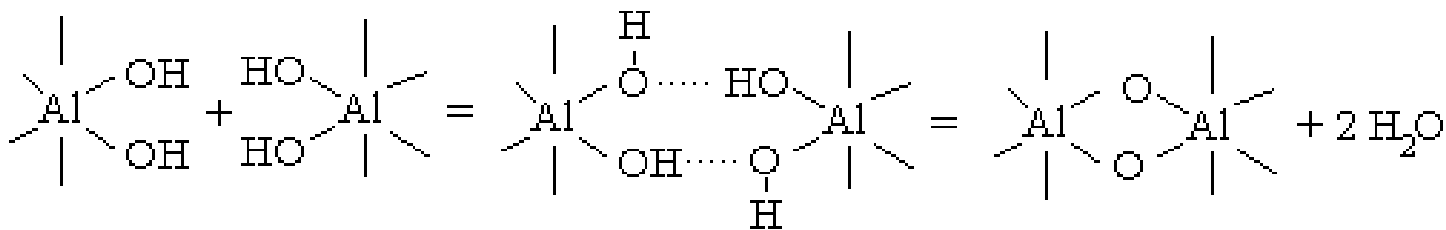


Koloidy v životním prostředí

Při zvyšování koncentrace Al vzniklé hydroxokomplexy *polymerují* a tvoří koloidní roztoky. Za příhodných podmínek polymery rostou a Al se vylučuje ve formě $\text{Al}(\text{OH})_3$ s proměnlivým množstvím vody. S dalším zvyšováním pH se sraženina opět rozpouští za vzniku ionů $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ s tetraedrickou koordinací.

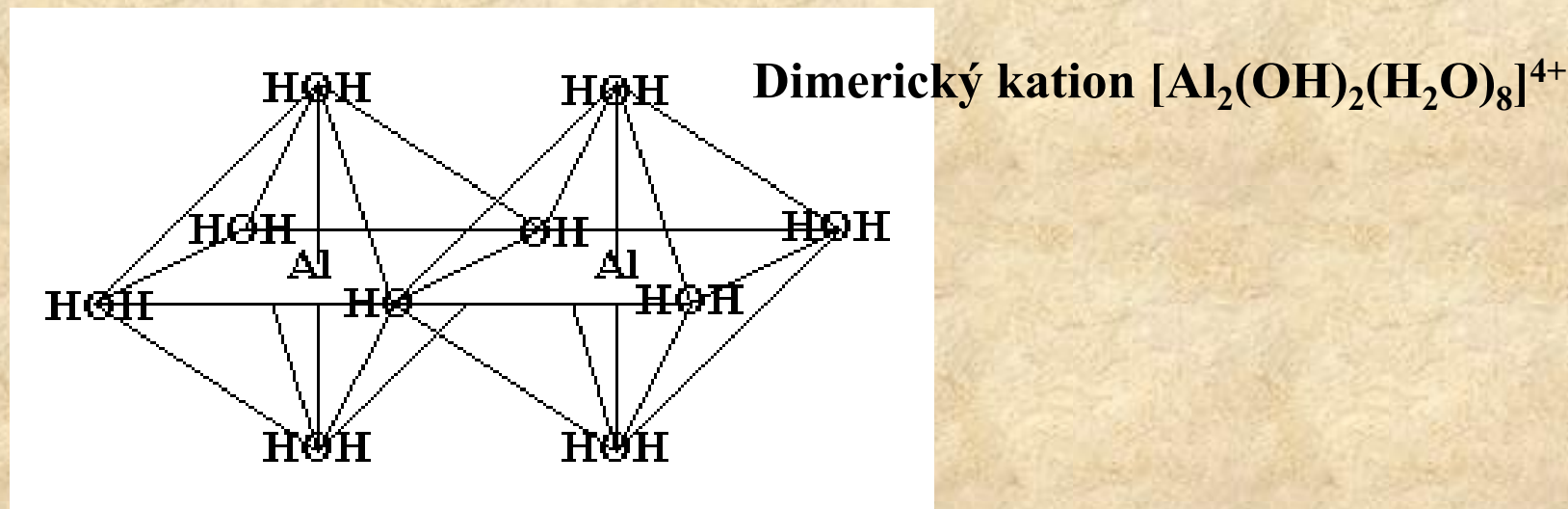
Polymerace hydroxokomplexů

Polymeraci Al lze schematicky znázornit kondenzací oktaedrických hydroxokomplexů za odštěpení vody:



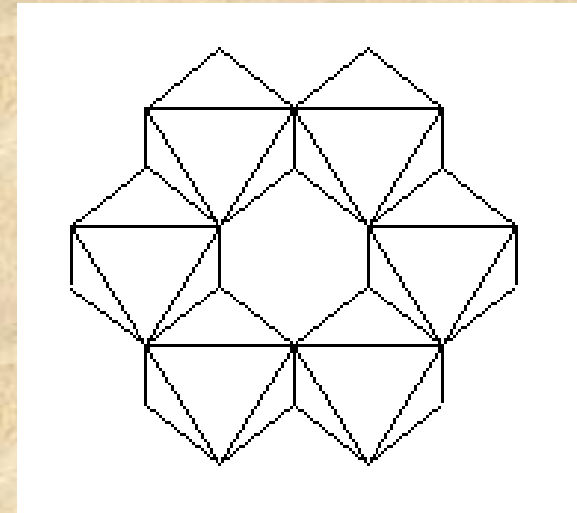
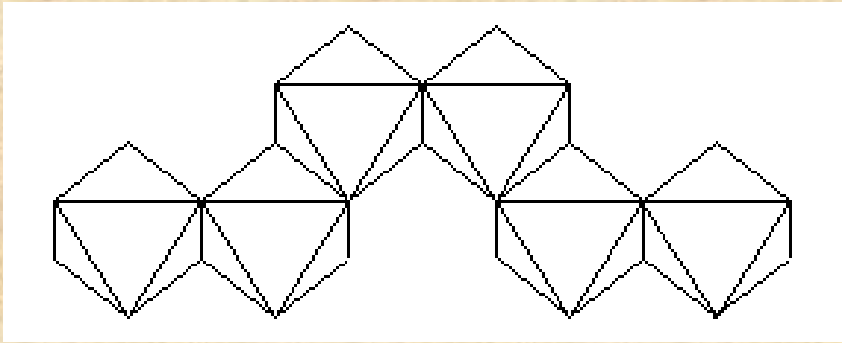
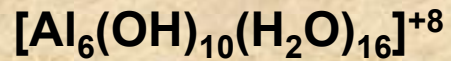
Koloidy v životním prostředí

Vzniká **dimer** a postupně **vyšší polymery**, uspořádané v konečném stadiu do podoby **gibbsitové vrstvy**. Přehled nejrůznějších variant polymerních ionů Al, navržených více méně spekulativně různými autory, podávají např. Bottero a spol. (1980) i s příslušnými citacemi. Tento autor interpretoval výsledky polymerace v 0,1 mol/l AlCl_3 (NMR, potenciometrická titrace, turbidimetrie) pouze přítomností monomerů, **různě hydrolyzovaných dimerů** a iontu $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, resp. $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$.

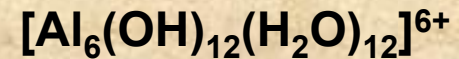


Koloidy v životním prostředí

Řetězcová struktura ionu



Prstencová struktura ionu



Ostatní polymery nebyly prokázány. "Nepřítomnost" těchto ionů v roztoku svědčí o jejich **nestabilitě**. Pokud nejsou stabilizovány, rychle **rostou do větších celků, precipitují a sedimentují**.

Koloidy v životním prostředí

Polymerace Al lze tedy do následujících kroků:

- 1) hydrolýza monomeru $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a dimerizace (nízkomolekulové sloučeniny bývají označovány jako **Al_a** , viz. Yariv a Cross (1979).
- 2) další hydrolýza a kondenzace orientovaných Al sloučenin podél krystalových os *a* a *b* a tvorba dvojrozměrných polymerních sloučenin (rovinná struktura) ve stylu vrstvy gibbsitového typu (**Al_b**).
- 3) Jednotlivé gibbsitové se spojují a tvoří *třírozměrné taktoidy* (**Al_c**), ve kterých se plochy **Al_b** vrství na sebe, kolmo ke krystalografické ose *c*. Přitažlivé síly mezi plochami jsou tvořeny vodíkovými a van der Waalsovými interakcemi.

Koloidy v životním prostředí

Předpokládá se, že hydratační energie částic Al_b je velmi vysoká a proto se v systému chovají jako hydrofilní koloidy.

Naproti tomu hydratační energie molekul Al_c je mnohem nižší než u molekuly Al_b . Částice Al_c jsou proto považovány za hydrofobní koloidy.

Stabilita polymerů je určena tloušťkou difuzní dvojvrstvy, která závisí na pozitivním náboji sítě na jeden atom Al a na povaze opačného anionu (protionu) v roztoku.

Rychlost polymerace (i povaha produktů) závisí na počáteční stupni přesycení. Při vyšším stupni přesycení může probíhat překotná agregace různých Al molekul za vzniku amorfních částic.

Koloidy v životním prostředí

Interakce křemíku a hliníku

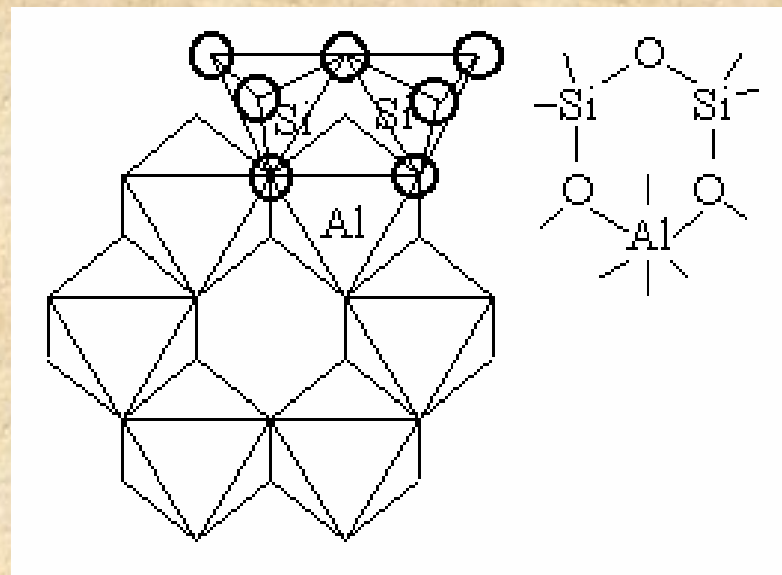
Přítomnost SiO_2 výrazně ovlivňuje charakter hydrolytických produktů hliníku - a to i při nízkých koncentracích, jaké se běžně vyskytují v přírodních vodách.

Interakce mezi SiO_2 a Al_2O_3 ve vodných roztocích zkoumal např. Iler (1973), Wada a Wada (1979, 1981), Holdren a Adams (1982), Yamanaka et al. (1986), Bourrié et al. (1989), Wada (1987), , Yokoyama et al. (1987), Steefel a VanCappellen (1990), Adu-Wusu a Wilcox (1991), Yokoyama et al. (1991), Browne a Driscoll (1992); na základě terénních pozorování např. Thornber et al. (1987) nebo Wada (1987).

Koloidy v životním prostředí

Podle Yariva a Crosse (1979) může být kyselina křemičitá selektivně adsorbována povrchem hydrofilního koloidu typu Al_b . Při tom dochází ke kondenzaci: Za uvolnění molekuly vody se obě látky spojí.

Druhá molekula kyseliny se stejným způsobem může vázat na sousední můstkový kyslík. Pak následuje další kondenzace mezi oběma sousedícími silikátovými skupinami za vzniku stabilního šestičlenného kruhu.



Selektivní sorpce kyseliny křemičité povrchem koloidní částice typu Al_b a vznik stabilizujícího 6-členného kruhu

Koloidy v životním prostředí

Postupně vznikají další polykondenzované šestičlenné kruhy na obou stranách plochého polymeru Al_b . Tak může být nahrazeno dvě třetiny všech hydroxilových míst v gibbsitové ploše. *Po následné silikátové kondenzaci se tvoří struktura jílového minerálu.* Kinetikou reakce kyseliny křemičité s gibbsitem se zabývali např. Adu-Wusu a Wilcox 1991.

Při nízkých koncentracích kyseliny křemičité pod 10^{-4} mol/l se tvoří při pH~6 mikrokrytalický gibbsit a při pH > 7 krystalický bayerit. *Tuhá fáze je tak tvořena pouze Al, zatím co v roztoku zůstávají polymerní hydrofilní koloidní částice Al se sorbovaným SiO_2* (Yariv a Cross 1979).

Koloidy v životním prostředí

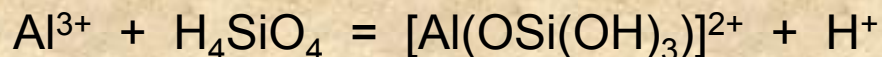
To je v dobré shodě s Holdrenem a Adamsem (1982), kteří uvádí minimální koncentraci SiO_2 v roztoku $\sim 170 \mu\text{mol/l}$, aby došlo ke společné precipitaci Si-Al-fáze. Stabilizaci koloidních roztoků hydroxidů Al malým množstvím kyseliny křemičité lze vysvětlit přítomností *sterických zábran*, tvořených šestičlennými kruhy po obou stranách gibbsitové plochy (Yariv a Cross 1979).

Rychlost orientace takovýchto molekul podél os a , b je velmi malá. Při vysokém stupni přesycení se zvyšuje agregační rychlost, což vede ke vzniku amorfních sraženin.

Koloidy v životním prostředí

Vznik monomerního alumosilikátového komplexu

Odlišný názor na vznik alumosilikátu nabízí Browne a Driscoll (1992). Na základě fluorescenčních spekter došli k závěru, že většina monomerního Al (Ala) je v přírodních vodách za přítomnosti Si již vázána v *rozpuštěném monomerním alumosilikátovém ionu* podle reakce:



Polymerace alumosilikátu se pak odvíjí přímo od této základní strukturální jednotky. Přítomnost malých alumosilikátových komplexů ve zředěných roztocích Si a Al naznačují také Yokoyama et al. 1987. Tyto závěry podporuje i práce Yokoyamy et al. (1991), která ukázala změnu kinetiky polymerace kyseliny křemičité za přítomnosti malých množství Al. Vznikem a polymerací alumosilikátového ionu v zásaditých prostředích se také zabývali Wada a Wada (1981).