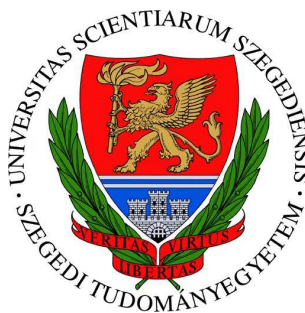




SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Vegyész MSc

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Áramlásvezérelt mintázatképződés kalciumtartalmú csapadékokban

Bohner Bíborka

Témavezetők: Dr. Horváth Dezső és Dr. Tóth Ágota egyetemi docensek

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	8
2.1. Áramlásmentes rendszerben kialakult mintázatok	8
2.2. Áramlásos rendszerben kialakult mintázatok	9
2.3. A kalciumsók biológiai jelentősége	14
3. Célkitűzés	16
4. Kísérleti rész	17
4.1. Oldatkészítés	17
4.2. Kísérleti elrendezés	17
4.3. Alkalmazott műszerek és eszközök	18
4.4. Kiértékelési módszerek	19
4.4.1. A csapadékgyűrűk átmérőinek meghatározása	19
4.4.2. A szálak számának meghatározása	19
4.4.3. A csapadék időbeli változásának tanulmányozása	20
4.4.4. A gravitációs áram átlagos magasságának meghatározása	21
4.5. Perisztaltikus pumpa kalibrálása	22
5. A kalcium-oxalát rendszer	23
5.1. A koncentráció-eloszlás elméleti számítása a kalcium-oxalát rendszerben .	23
5.2. Kísérleti eredmények	25
5.3. A reaktánsok koncentrációjának változtatása	25
5.3.1. A kalcium-klorid-oldat koncentrációjának változtatása	26
5.3.2. A nátrium-oxalát-oldat koncentrációjának változtatása	26
5.3.3. A pH hatása a mintázatra	28
5.4. A közegmozgás mintázatképződésre gyakorolt hatása	29
5.4.1. Az áramlási sebesség változtatása	29
5.4.2. A viszkozitás és a sűrűség hatása a mintázatképződésre	30
5.5. Termogravimetriás analízis	32
5.6. Infravörös spektroszkópiás vizsgálat	35
5.7. Raman spektroszkópiás vizsgálat	36
5.8. Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálat	38
6. A kalcium-karbonát rendszer	40
6.1. A koncentráció-eloszlás elméleti számítása a kalcium-karbonát rendszerben	40
6.2. Kísérleti eredmények	42

7. A kalcium-foszfát rendszer	45
7.1. A koncentráció-eloszlás elméleti számítása a kalcium-foszfát rendszerben .	45
7.2. Kísérleti eredmények	47
8. Összehasonlítás	50
9. Összefoglalás	52
10. Irodalomjegyzék	53
11. Köszönetnyilvánítás	57
12. Melléklet	58
12.1. A mintázatképződés illusztrálására szolgáló kísérletek leírása	58
12.1.1. Spirálok képződése a Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióban	58
12.1.2. Szilikátnövények előállítása	58
12.1.3. Réz-oxalát szálcsapadékmintázat előállítása	58
12.2. Mathematica programmal végzett számítások	59
12.3. Termogravimetriás számítások	61

1. Bevezetés

Léteznek olyan, a környezetünkben is megfigyelhető, kémiai rendszerek, amelyekben makroszkopikus önszerveződés jön létre, és időben vagy térben periodikus struktúrák alakulnak ki. A nemlineáris kémiai dinamika ezen reakciók és a transzportfolyamatok együttes hatására képződő mintázatok fizikai és kémiai mozgástörvényeinek megismerésével foglalkozik [1]. Mindezek megértésének tehát alapfeltétele a jelenséget befolyásoló transzportfolyamatok azonosítása. Transzportfolyamatnak nevezünk minden olyan folyamatot, amely során anyag, energia, impulzus vagy töltés jut el az egyik helyről egy másik helyre [2]. Az anyagi részecskék leggyakrabban háromféle transzportfolyamat – diffúzió, konvekció, migráció – által képesek helyváltoztatásra. A diffúzió során a részecskék elmozdulása a koncentrációgradiens hatására, annak ellenében történik. A töltéssel rendelkező részecskék elektromos potenciálkülönbség okozta helyváltoztatását migrációnak, míg a makroszkopikus közegáramlás útján létrejövőt konvekciónak nevezzük.

Ha egy folyamatban a komponensek koncentrációjának változása időben periodikus, akkor oszcilláló kémiai reakcióról beszélünk. A kémiai oszcilláció kialakulásának feltételei, hogy a reakció távol legyen a termodinamikai egyensúlyi állapottól, legyenek benne pozitív visszacsatolást tartalmazó (autokatalitikus vagy öninhibíciós) lépések, valamint legalább egy negatív visszacsatolás. Zárt rendszerben csak a közttermékek koncentrációjának csillapódó oszcillációja jöhet létre, míg a komponensek folyamatos anyagáramlását lehetővé tevő nyílt rendszerben a reaktánsok és a termékek koncentrációinak állandó amplitúdójú oszcillációja is megvalósulhat. Utóbbiakra számos példát találunk az irodalomban [3, 4], de ezek közül csak egyetlen reakcióról és annak történetéről szeretnék bővebb áttekintést adni: az 1950-es években Belouszov a sejtbeli oxidáció leegyszerűsített, kémiai modelljét próbálta megalkotni szervetlen oxidálószer jelenlétében. Az általa elkészített $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} - \text{BrO}_3^-$ – citromsav rendszerben az oldat színtelen és sárga szín közötti periodikus váltakozását tapasztalta. Felfedezését azonban nem tudta a tudományos közösséggel megismertetni, mert a tudományos folyóiratok szerkesztői nem fogadták el, arra hivatkozva, hogy a reakció a leírt módon nem mehet végbe, mert nem tesz eleget a termodinamika II. főtételeinek. Csak 1959-ben, egy moszkvai orvoskonferenciáról szóló beszámolóban közölhette eredményeit, melyek pontosításával a későbbiekben nem foglalkozott. 1961-ben Zsabotyinszkij kísérleteivel nemcsak igazolta Belouszov eredményeit, hanem a reaktánsok módosításával a bromátmalonsav-ferroin reakcióban a piros-kék szín periodikus változását hozta létre [5]. Ma már Belouszov-Zsabotyinszkij reakciónak (BZ) tekintünk minden olyan reakciót, amelyben valamilyen szerves anyagot savas közegben átmenetifémion katalizátor mellett bromáttal oxidálunk.

A kémiai reakció diffúzióval történő csatolása a térbeli alakzatokat biztosító legegyszerűbb, úgy-nevezett reakció-diffúzió rendszerek képződéséhez vezet, amelyekben kémiai hullámok, mintázatok és egyéb geometriai alakzatok jöhetnek létre. Liesegang 1896-ban érde-

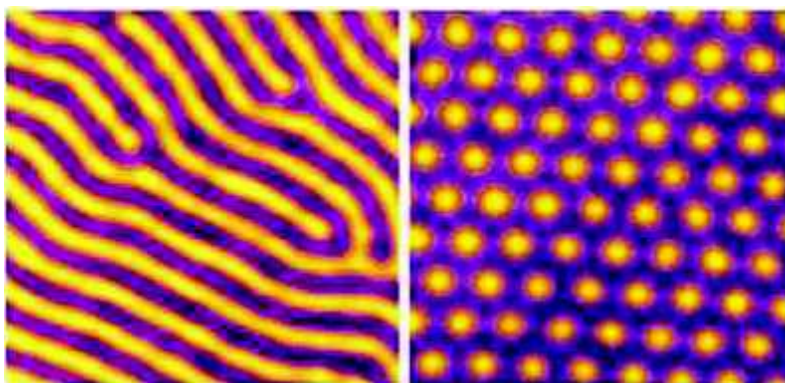
kes, sávos szerkezetű csapadékképződési reakciót talált az ezüst-dikromát rendszerben [6]. Luther 1906-ban az oxálsav kálium-permanganáttal történő oxidációja során dinamikus mintázatot figyelt meg, melyet azóta sem tudtak reprodukálni [7]. Megállapításai viszont még ma is érvényesek: homogén oldatfázisú autokatalitikus reakció esetében jelentkezhet a reakció térbeli tovaterjedése, azaz egy kémiai front kialakulása, ha a sebességi és a diffúzióállandók értékei megfelelőek. A BZ reakcióban térben periodikus struktúrák is kialakulhatnak (lásd az 1. ábrát): az egyszerűbb céltábla mintázatok mellett spirálok és kettős spirálok is megjelennek [8].



1. ábra. Céltáblamintázat kialakulása a BZ reakcióelegy vékony rétegében. A kísérlet leírása a 12.1. Mellékletben olvasható.

1952-ben Turing angol matematikus megjósolta, hogy nyílt, homogén rendszerben is lehetséges időben állandósult térbeli szerkezetek kialakulása [9]. Bár a jelenség kémiai reakciókkal való kivitelezésére egészen 1990-ig kellett várni, amikor De Kepper és munkatársai kísérletileg is bizonyították a 2. ábrán szemléltetett Turing mintázatok létezését a klorit-jodid-malonsav rendszerben [10]. Turing-mintázatra máig kevés példát találunk [11]: az előző klór-dioxid-jód-malonsav analógján kívül csak a ferrocianid-jodát-szulfid rendszerben, vagy a BZ reakció mikroemulzióban való lejátszása során. A Turing mintázatok megtervezésében az áttörés is De Kepper és munkatársai nevéhez fűződik, akik nemcsak a tiokarbamid-jodát-szulfid rendszerben figyeltek meg hatszöges ("pöttyös") elrendezést, csíkokat, valamint labirintusmintázatot [12], hanem az általános eljárást is ismertették. Három dimenziós Turing mintázatok is előállítottak már mikroemulzióban a BZ reakciót használva, és tomográfiásan vizsgálva [13].

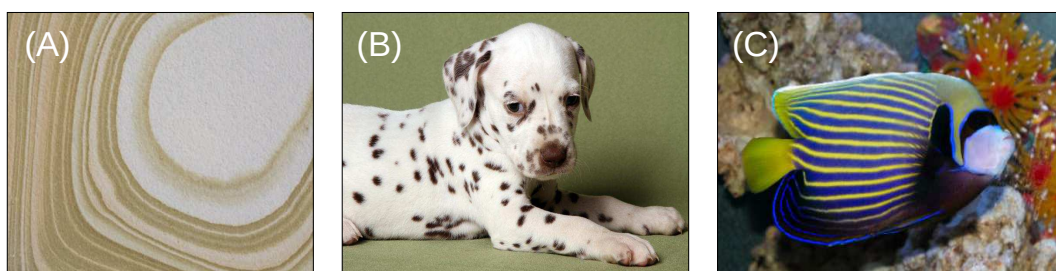
Tanszékünkön a nemlineáris dinamika tudományterületével először Nagypál István került kapcsolatba. A ma ismert frontreakciók száma körülbelül 20, de ezek közül kiemelt jelentőségű számunkra a klorit-tioszulfát reakció, melyről Epstein és Nagypál úgy vélte, hogy képes órareakcióként viselkedni, de a kísérletekben a klór-dioxid termék sárga színe teljesen rendszertelenül jelent meg az oldatban tíz másodperc és néhány óra között. Ezen kiszámíthatatlanság miatt bolondórareakciónak is nevezik a reakciót, mivel a megfelelő pufferezés hiányában a kis térrészben felszaporodó protontöbblet hirtelen beindítja a hidrogénionra



2. ábra. Turing mintázat [15].

nézve szuperkatalitikus reakciót [14]. De ebben, valamint a salétromsav–vas(II) rendszerekben figyelték meg először a közegmozgás hatását is Nagypál és munkatársai [16]. Szegedi munkájának eredménye, hogy a fentiek mellett további savas frontreakciók kivitelezése is tervezhetővé vált [17].

Napjainkban oszcilláló reakciók, térben és időben állandó szerkezetek sorát ismerik már, foglalkoznak a megtervezésükkel, előállításukkal, modellezésükkel, mechanizmusuk felderítésével. Ezek korábban ritka, ismeretlen jelenségek voltak, ezért is illették azokat az egzotikus jelzővel [4]. Azt, hogy a mindennapi életünk során is találkozunk ezekkel az "egzotikus" jelenségekkel, bizonyítják a 3. ábrán látható szervesetlen vegyületek csapadékképződési reakciója során kialakuló közetek gyönyörű mintázatai vagy az állatok jellegzetes kültakarói. Fontos szerepük van ezen önszerveződéseknak az élő rendszerek működésében, szabá-



3. ábra. Kőzetben előforduló mintázat. (A) Dalmata kölyök. (B) Császárfal (C). [18]

lyozásában, hiszen jelentős a hasonlóság az állatok kültakarója és a Turing szerkezetek, a kémiai oszcilláció és a biológiai ritmusok, a kémiai káosz és a szívinfarktus, a kémiai gerjeszthetőség és az ingerületvezetés, a mozgó kémiai hullámok és a csirkeretinán megjelenő depressziós hullámok között [19]. Az emberi viselkedésformákban is találtak hullámokat: a futballmérkőzések alkalmával a közönségen megjelenő mexikói hullámokat [20]. Továbbá kémiai hullámnak tekinthető a gyújtózsínór égése is, amikor egy térbelileg kiterjedt rendszeren végighalad a kémiai reakció. Periodikus jelenségek előfordulnak a gazdasági folyamatokban is, ilyenek a napjainkban is észlelhető válságjelenségek. Nagy jelentősége lehet

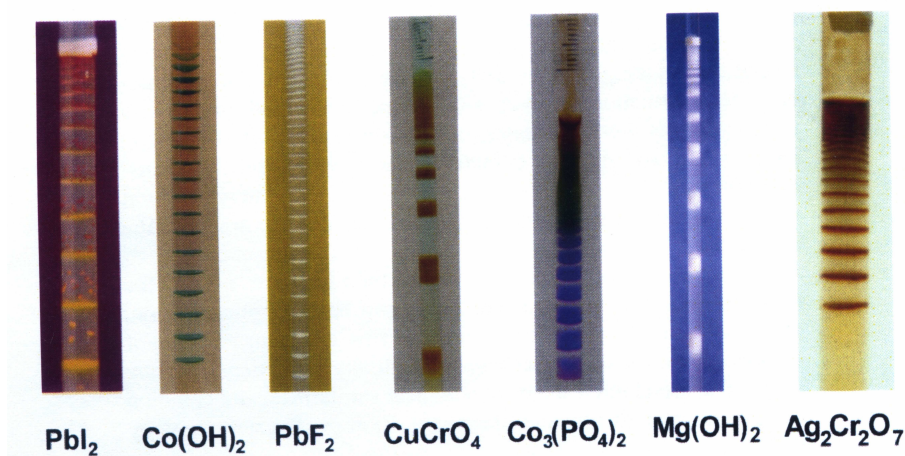
a műszaki tudományok területén is hiszen találtak már oszcilláló termékképződést, illetve katalizátor felületén végbemenő oszcillációt is [21]. Ezek a folyamatok valószínűleg hasonló mechanizmus szerint mennek végbe, így hasonló elméleti alapokon nyugszanak [11]. Nem véletlen, hogy ezen struktúrák kialakulásának termodinamikai leírásáért 1977-ben Ilya Prigogine-nak [22], míg 2007-ben a szilárd felületeken végbemenő kémiai folyamatok tanulmányozásáért Gerhard Ertl-nek [23] ítelték a kémiai Nobel-díjat. Hazánkban Széchenyi-díjjal jutalmazták e tudományterület képviselőit, Kőrös Endrét, Noszticzius Zoltánt, Orbán Miklóst, 1990-ben [24].

A nemlineáris dinamika interdiszciplináris tudomány, hiszen a fent említett példák a biológia, kémia, geológia stb. tudományok területéről származnak. Ezen folyamatok tanulmányozására leginkább a kémia alkalmas, mert molekuláris szinten tudja értelmezni és modellezni a jelenséget. Ha molekuláris szinten ismerik a rendszert, onnan már az összetettebb rendszer mechanizmusának leírása is egyszerűbb. A lehetséges vizsgálatok széles tárháza közül a manapság előtérbe került, új anyagokkal kecsegtető csapadékmintázatok kutatásába kapcsolódtam be. Diákköri dolgozatomban a biológiailag jelentős kalcium-oxalát,-foszfát, illetve -karbonát rendszerek önszerveződését tanulmányozom.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Áramlásmentes rendszerben kialakult mintázatok

A csapadékképződésen alapuló mintázatképződés egyik jól ismert, legrégebbi példája a Liesegang jelenség (lásd a 4. ábrát), melynek során az elektrolitot tartalmazó gél közegben a külső elektrolit diffúzióval történő bejutása esetén periodikus csapadékmintázat alakul ki [6]. Az egyre vastagodó csapadékgyűrűk egymástól egyre távolabb helyezkednek el, és egyre több idő elteltével jelennek meg. A csapadékgyűrűk egymás közti távolsága egy geometriai sort ad, a sávok vastagsága arányos a sávok gélközegtől mért távolságával, és ez a távolság arányos a megjelenés idejének négyzetgyökével. Ezen kísérleti tapasztalatok alapján leírt törvények mellé Lagzi és munkatársai új, nemcsak reakció-diffúzió közegben kialakult csapadékokra érvényes univerzális törvényt javasoltak [25] és levezették, hogy adott időben a levált csapadék tömege arányos a csapadék tömegközéppontjával.



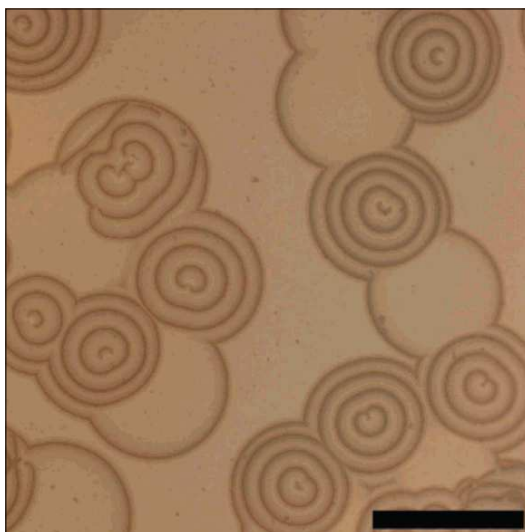
4. ábra. Liesegang jelenség különböző csapadékokból [26].

Liesegang eredeti ezüst-dikromát [6] rendszerén kívül számos más, vízben oldhatatlan csapadékkal is előállítható ez a csíkos mintázat, például ólom-jodid (PbI_2), magnézium-hidroxid (Mg(OH)_2), réz-kromát (CuCrO_4), kobalt-hidroxid (Co(OH)_2), ólom-fluorid (PbF_2), kobalt-foszfát ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) rendszerben is [26]. A KI és az $\text{Pb(NO}_3)_2$ reakciójának vizsgálatakor bemutattak már radiális szimmetriával rendelkező két dimenziós Liesegang mintázatot, amelynél van egy csapadékmentes belső rész, és attól távolodva jelennek meg a gyűrűk [27].

Mivel a reakció ionok között játszódik le, az elektromos erőter hatással lehet a mintázatra: segítségével gyorsítani és ellentétes elektromos tér hatására lassítani képesek a front haladását [28]. Továbbá, megfelelő elektromos áram alkalmazásával periodikus és előre megtervezett minták is létrehozhatók és az áramerősséggel a mintázat hullámhossza is szabályozható [29].

Az előzőleg említettekben időben állandó mintázatok alakulnak ki, de léteznek mozgó

csapadékmintázatok is, melyek közül a legegyszerűbb példa az alumínium-klorid és a nátrium-hidroxid reakciója során létrejövő alakzat [30]. Ha alumínium-kloridot tartalmazó gélbe kívülről NaOH diffundál, csapadék képződik, ami a feleslegben lévő lúg hatására komplexképződés révén feloldódik. Ez a folyamat elegendően vastag gélben az 5. ábrán illusztrált spirálok és dupla spirálok kialakulását okozza.

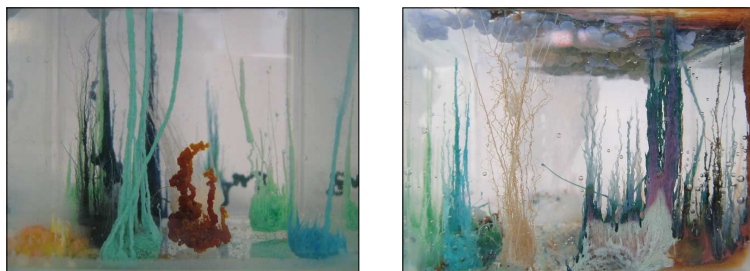


5. ábra. $\text{Al}(\text{OH})_3$ csapadékmintázat $t = 390$ s időpillanatban. A sáv 1 cm-t jelöl, $[\text{Al}^{3+}] = 0,3$ M, $[\text{NaOH}] = 2,5$ M [30].

2.2. Áramlásos rendszerben kialakult mintázatok

Az egyik legszebb csapadékmintázatok közé sorolhatjuk a 6. ábrán szemléltetett szilikátnövényeket. A glaubersó feltalálása révén ismertté vált Johann Rudolf Glauber német és holland származású alkimista 1646-ban figyelte meg először és írta le a jelenséget [31, 32]. A kert előállítás egyszerű és látványos: vízüvegbe, azaz nátrium-szilikát vizes oldatába, átmenetifém sókat helyezve a fémiontól függő színű, üreges, elágazó szerkezetű, függőleges, növényre emlékeztető csapadék alakul ki. Az oldatban elhelyezett sókat bevonja egy féligáteresztő csapadékréteg, melyen keresztül beáramlik a víz. A fellépő ozmózisnyomás miatt kiszakad a membrán, és a két oldat találkozásánál újra csapadék képződik. Ennek a folyamatnak az ismétlődése során növekszik a szilikátnövény.

Mach-Zehnder interferométer segítségével megállapították, hogy a kémiai reakció és a konvekció együttes hatása alakítja ki a szilikátnövényeket [33]. Az oldatok közötti sűrűséget eliminálva mikrogravitációs körülmények között [34] is tanulmányozták a jelenséget kalcium-, kobalt-, magnézium-, illetve nikkelsó hozzáadásával. Érdekes szerkezetű üreges részeket, csöveket és újszerű képződményeket találtak, amely bizonyítja, hogy az ozmózisnak alapvető szerepe van. Az áramlás jelentőségét a nátrium-szilikát és a réz-szulfát oldatreakciójában tanulmányozták buborék segítségével [35]. Ha a nátrium-szilikát-oldatba alulról



6. ábra. Szilikátnövények. A kísérlet leírása a 12.1. Mellékletben olvasható.

áramoltattak állandó sebességgel réz-szulfát-oldatot egy vékony csövön keresztül, melynek tetejére egy adott átmérőjű gázbuborékot is elhelyeztek, akkor a buborék nagyságával szabályozható, egységes átmérőjű és nem szerteágazó csöveket tudtak létrehozni (lásd a 7. ábrát). Ily módon a technológiailag fontos, fotokatalitikus aktivitást mutató cink-oxid megfelelő



7. ábra. 1 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-szilikát-oldatba helyezett $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kristályokból kialakuló csövek [35].

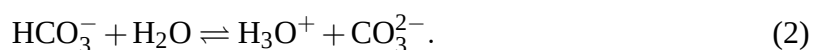
átmérőjű és hosszúságú cink-szilikát csövekbe történő szintézise is lehetséges [36], ugyanis a csövek 250°C -ra történő hevítése során a cink-szilikát mellett a lúgos közegben képződő cink-hidroxid cink-oxiddá alakul, melynek átlagos mérete 10-30 nm.

O. Steinbock és munkatársai a nátrium-szilikát és réz-szulfát rendszerrel végeztek olyan kísérleteket is, hogy réz-szulfát vagy nátrium-szilikát-oldattal feltöltött agarózgyöngyöket nagy térfogatú, a másik vegyületet tartalmazó oldatba helyeztek. A mikrogyöngy körül egy növekvő kolloid réteg alakult ki, melyből függőleges irányban csövek képződtek. A gyöngy sugarának – a felület térfogathoz viszonyított arányának – és az oldatok koncentrációjának változtatása is nagymértékben befolyásolta a csőképződést [37].

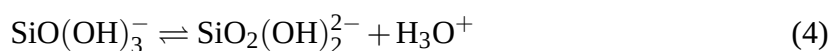
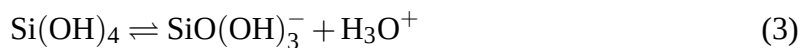
Előállították a szilikátnövények fordítottját is [38], amikor a réz-szulfát-oldatba helyeztek nátrium-szilikát kristályt, vagy felülről áramoltattak vékony csőben nátrium-szilikát-oldatot. Az ellenkező sűrűséggradiensnek megfelelően a csapadék az oldatban függőlegesen

lefelé nő.

Bárium-, és stroncium-karbonátok alkáli-szilikát környezetben primitív szervezetekre hasonlító hexagonális és globuláris alakzatokat vesznek fel [39]. Ez azért nagy jelentőségű, mert ezek a szilikát/karbonát mintázatok tisztán szervesetlen eredetű rendszerben alakultak ki. A mintázat alapja, hogy a bárium-karbonát kristály kialakulása során csökken a karbonátionok mennyisége, és így a pH is változik a növekvő kristály környezetében a következő reakciók szerint:

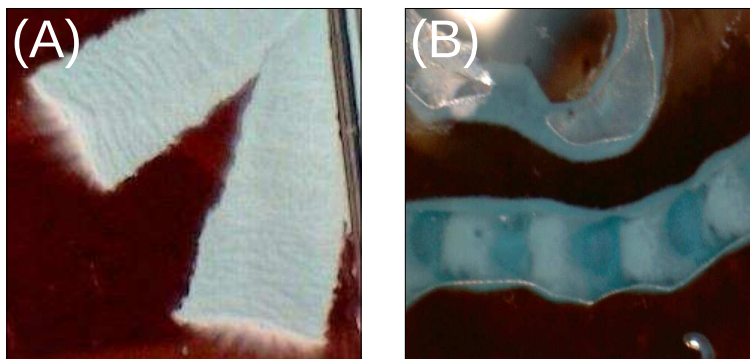


A bárium-karbonát leválása miatt nő a H_3O^+ koncentrációja, ami a kóvasav-koncentráció növekedéséhez vezet pH=9-en a (3) és pH=10,7-en a (4) egyenletek szerint:



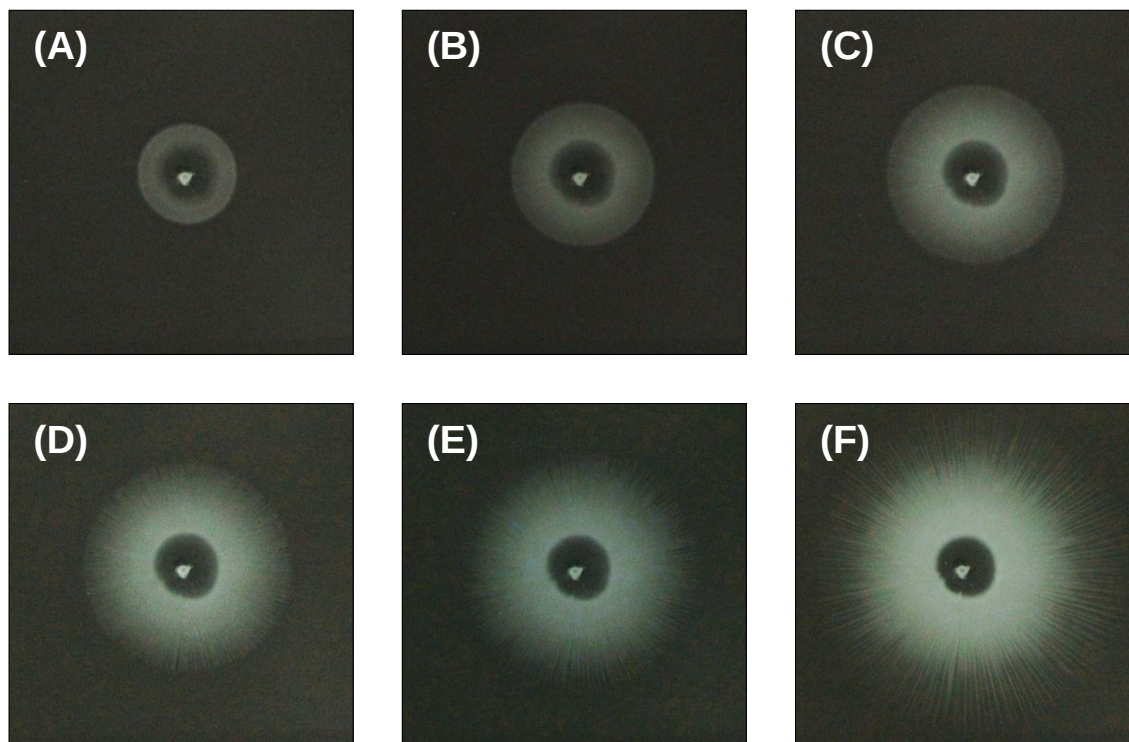
A növekvő karbonát kristályok körül a kóvasav nagy feleslegben lesz jelen, majd a pozitívan töltött részecskék felületére adszorbeálódik érdekes szerkezeteket kialakítva.

A réz-szulfátot vékony csövön állandó sebességgel adott térfogatú nátrium-foszfát-oldatba áramoltatott rendszerben a sűrűségkülönbségtől függően különböző mintázatok alakultak ki [40]. Amennyiben a réz-szulfát-oldat sűrűsége nagyobb volt a nátrium-foszfát-oldaténál, akkor a csapadék a Petri csésze alján képződött kupolaszerű mintázatot alkotva, vagy szokatlan geometriájú, négyszögletes éles sarkokkal rendelkező mintázatok keletkeztek (lásd a 8. A ábrát). Ellenkező esetben, ha a nátrium-foszfát-oldat sűrűsége nagyobb, a kialakuló csapadék az oldat tetejéig növe, függőleges csövekből állt, majd elérve a felszínt, ott vízszintes irányban terjedt tovább. A 8. B ábrán is látható, hogy az egyes csövek periodikusan szelvényezettek voltak.



8. ábra. A nátrium-foszfát – réz-szulfát rendszerben különböző sűrűségviszonyok esetén kialakuló mintázatok [40].

Szintén szokatlan geometriájú csapadékokat tapasztaltak a réz(II)-oxalát rendszerben [41], attól függetlenül, hogy a nátrium-oxalát-oldatba réz-szulfát pasztillát helyeztek, vagy állandó áramlási sebességgel táplálták be a réz-szulfát-oldatot. A pasztilla vagy az oldat betáplálási helye körül kialakult egy vízszintesen terjedő gyűrű, és sugárirányban növekvő méretű szálak képződését figyelték meg (lásd a 9. ábrát). Ez a mintázat is az edény alján képződött, mivel a réz-szulfát-oldatnak nagyobb a sűrűsége, mint az edényben lévő nátrium-oxalát-oldaté. A sűrűségviszonyok mellett a létrejött alakzat függött a kezdeti koncentrációktól, valamint az áramlási sebességtől is. A kiszáritott csapadék mikrostruktúráját pásztázó elektronmik-



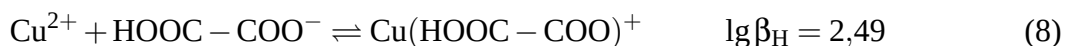
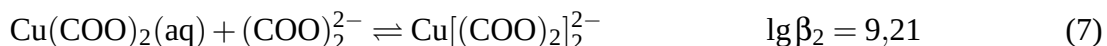
9. ábra. A réz-oxalát csapadékmintázat fejlődése $t = 1$ min (A) $t = 2$ min (B) $t = 3$ min (C) $t = 4$ min (D) $t = 5$ min (E) $t = 10$ min (F) időpontokban 6 mL/h áramlási sebességnél. A kísérlet leírása a 12.1. Mellékletben olvasható.

roszkóppal tanulmányozták: a szálakból vett csapadék 3 mikrométer átmérőjű és milliméter hosszúságú fonalakból, míg a gyűrűből vett, 7 mikrométer átmérőjű gömbökből állt.

Az áramlás hatására tehát nemcsak a makro-, hanem a mikroszerkezet is jelentős eltéréseket mutatott, melyek a réz-foszfát csapadék kialakulásánál tapasztaltaktól is nagy mértékben különböztek. Mivel az áramlás mindkét esetben ugyanolyan nagyságrendben volt jelen, más jelenségnek is befolyásolnia kell a mintázatképződést. A réz-oxalát csapadék képződése



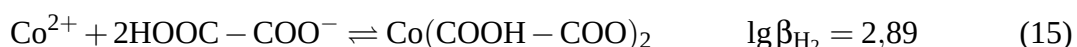
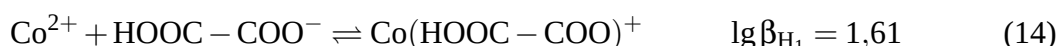
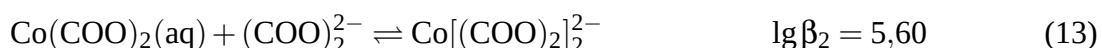
mellett komplexképződési reakciókat is figyelembe kell vennünk:



Csoportunk ezért a réz-oxaláthoz hasonló csapadék- és komplexképződési reakciókkal rendelkező kobalt-oxalát rendszert is feltérképezte [42]. Ugyanis a kobalt-oxalát csapadék képződése

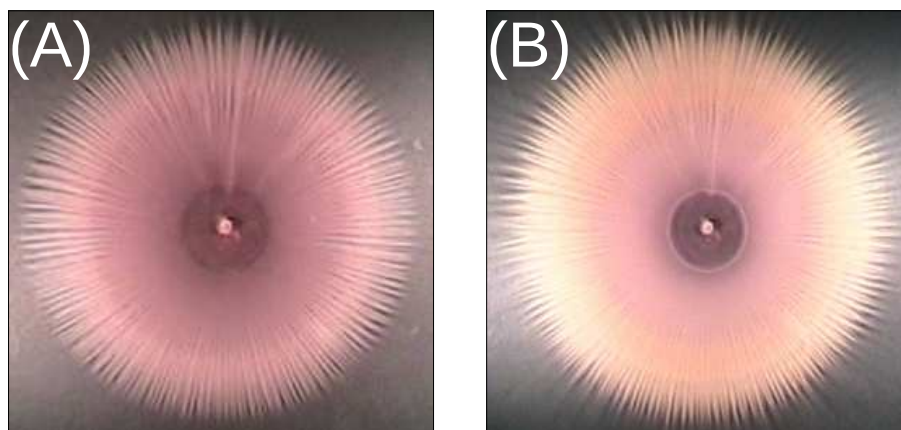


mellett a kobaltion komplexképződési reakciói is lejátsszódhatnak:



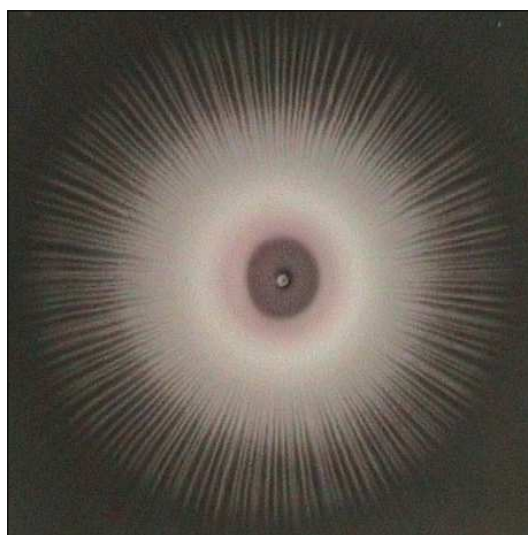
A kobalt-oxalát rendszerben a réz-oxalát rendszerrel azonos makroszerkezetű csapadék képződött, de a mikroszerkezetekben jelentős különbségeket találtak. A 10. ábrán a kobalt-oxalát csapadék látható két különböző időpontban. A beáramlás helyét egy csapadékmentes kör övezi, majd egy rózsaszín csapadékgyűrű következik, melyből jól elkülönülő szálak keletkeznek. A rózsaszín csapadék idővel színváltozáson megy keresztül, mert újabb, fakó narancssárga csapadékréteg leválása következik be. A réz-oxalát rendszertől eltérően fonalas szerkezet nem jön létre, hanem 15 mikrométer nagyságú hasábok figyelhetők meg.

Mivel a réz-oxalát és a kobalt-oxalát rendszerben a csapadékok képződése nagyon hasonló, csoportunk vizsgálta a két fémion mintázatra gyakorolt együttes hatását [43–45]. A kísérleteket különböző réz/kobalt arányú elegyekkel végezték, és az oxalát-oldat koncentrációját, valamint az elegyeknek a betáplálási sebességét változtatták. Ebben a rendszerben a különböző csapadékok térbeli elkülönülését figyelték meg, mely egyrészt az oxalátcsapadékok oldhatósági szorzatokbeli különbségéből, másrészt pedig a csapadék leválásának idejéből adódik (lásd az (5) és a (11) egyenleteket). Az átmenetifém sók együttes alkalmazásánál a beáramlás helye körül szintén kialakul egy csapadékmentes zóna, körülötte egy



10. ábra. A kobalt-oxalát csapadékmintázat fejlődése [42].

keskeny rózsaszín, majd egy kék színű, az előzőtől szélesebb csapadékszóna, csak ezután alakulnak ki a 11. ábrán szemléltetett rózsaszín szálak. A pásztázó elektronmikroszkópiás és energiadiszperzív röntgenanalízis is alátámasztotta a csapadékok térbeli elkülönülését.



11. ábra. Az 1:1 arányú réz-oxalát - kobalt-oxalát csapadékmintázata [44].

2.3. A kalciumsók biológiai jelentősége

Munkámban az áramlás hatására kialakuló kalcium-oxalátot, karbonátot és foszfátot tanulmányozom kísérletileg, melyek a természetben azonban különböző formákban figyelhetők meg.

A kalcium-oxalát ásványok közül leggyakoribbak azok hidratált formái, mint például a monohidrát whewellit, a dihidrát weddellit [46], valamint a trihidrát caoxit [47]. Hazánkban Recsk közelében, hidrotermális ércesedésekben az egy mol kristályvizet tartalmazó whewellit fordul elő ásványi formában.

A kalcium-oxalát megtalálható az élő szervezetekben is, például az emberekben vesekövekként, vagy több, mint 250-féle növényben, például a rebarbara és a paszuly leveleiben is. A vesekövek számtalan vegyületből állhatnak, köztük 70-80 %-ban kalcium-oxalát-monohidrátból, melyet különböző nagyműszeres szerkezetvizsgáló módszerekkel azonosítottak [48–50]. A vesekövek tartalmazhatnak a Liesegang gyűrűkhöz hasonló kalcium-oxalát koncentrikus csapadékgyűrűket [51], ezért térképezték fel két dimenziós agar-agar biogélben a csapadékmintázat kialakulását. Mivel a mezőgazdaságban egyre gyakrabban használnak ritkaföldfémeket hozamnövelésre egyre nagyobb jelentőségű, ezek élő szervezetekre gyakorolt hatásának vizsgálata. Kimutatták, hogy a kalciumion tulajdonságaihoz hasonló Er^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} ionok közül csak az első segíti elő a kalcium-oxalát-monohidrát kristály létrejöttét, de a koncentrikus mintázat kialakításában nincs jelentősége. A növények közül a *Phaseolus vulgaris* (közönséges paszulybab) leveleiben lévő kalcium-oxalát kristályok méretének növekedését tanulmányozták. Energiadisziperzív röntgen analízissel sikerült azt bizonyítaniuk, hogy normális és magas kalciumtartalmú növények leveleiben a kalcium-oxalát kristályok sűrűsége közel harmadára, felére csökkent ólom- vagy cinkionok jelenlétében [52].

A kalcium-karbonát számos különböző kőzet, és ásvány összetevője, legismertebbek ezek közül a 90%-ban kalcium-karbonátból álló mészkő, és a kalcium-, és magnézium-karbonátból álló dolomit. Tisztán trigonális kalcit, rombos aragonit, vagy hexagonális vaterit formában található meg. Kalcium-karbonátnak nagy jelentősége van az élő szervezetben, mert a puhatestűek vázát, például a csigák házát, vagy a kagylók héját, de a tojás héját is, kb. 95 %-ban építi fel. Vesekövekben is megtalálható a kalcium-karbonátnak mindhárom előbb említett változata [53].

A kalcium-foszfát a természetben az apatit ásvány egyik alkotója. Sok foszfát ásványt ismerünk, de ezek általában csak kis mennyiségben, és ritkán jelennek meg. A foszfátok a növények életműködéséhez nélkülözhetetlenek, de apatitokból épül fel a gerincesek csontrendszere és fogazata is. Az emberi vesekövekben a vízmentes, és a két kristályvizet tartalmazó kalcium-hidrogénfoszfát is megtalálható [53]. A csontok főként hidroxipapatitból, és egyéb kalciumot és foszfátot különböző arányban tartalmazó vegyületekből épülnek fel [54]. Csontpótlásra új anyag kifejlesztéséhez szilika-gél közegben növesztettek hidroxipapatit kristályokat, lassú kontrollált körülmények között. Ezzel a rendszerrel lehet szimulálni az élő szervezetben végbemenő csontnövekedést. Vízfürdővel fiziológias hőmérsékletet tartva Liesegang gyűrűket alkotva jelentek meg a mikrométer átmérőjű hidroxilapatit kristályok.

3. Célkitűzés

Kutatócsoportunk a korábbiakban vizsgált réz- és kobalt-oxalát rendszerekben áramlásos körülmények között érdekes, az edény alján szétterülő, szálak sokaságából álló mintázatot talált, ami egy belső csapadékmentes körről indul. Kimutattuk a mintázatképződésben a közegmozgás szerepét, mely a csapadékok mikrostrukturájára is hatással volt. A konvekció mellett azonban a csapadék- és egyéb komplexképződési folyamatok is fontos szereppel bírnak. Mindkét esetben a csapadékképződés sebessége lassú, a komplexképződési reakcióik hasonlóak, csak az oldhatósági szorzatok és a stabilitási állandók értéke különbözik kis mértékben.

A mintázatvezérlés okainak tisztázására a biológiai jelentőséggel is bíró kalciumsók közül a kalcium-oxalát, karbonát és foszfát rendszerekre esett választásunk, mert bár az oldhatósági szorzatuk nagyon hasonló, komplexeinek stabilitási állandói jóval kisebbek. Céлом a csapadékképződés kialakulásának kísérleti feltérképezése, a mintázat minőségi és mennyiségi jellemzése, és a mintázatvezérlő erők pontosítása. Első lépésként feladatom azon optimális koncentrációtartomány megadása, amelyen belül szálak szerkezettel rendelkezik a minta. Majd a közegmozgás mintázatra gyakorolt hatását tanulmányozom, melynek érdekében az áramlási sebességet a sűrűséget és a viszkozitást változtatom. Továbbá, a csapadék kémiai összetételének és mikrostrukturájának meghatározásához termogravimetriás, valamint optikai és pásztázó elektronmikroszkópiás méréseket alkalmazunk.

4. Kísérleti rész

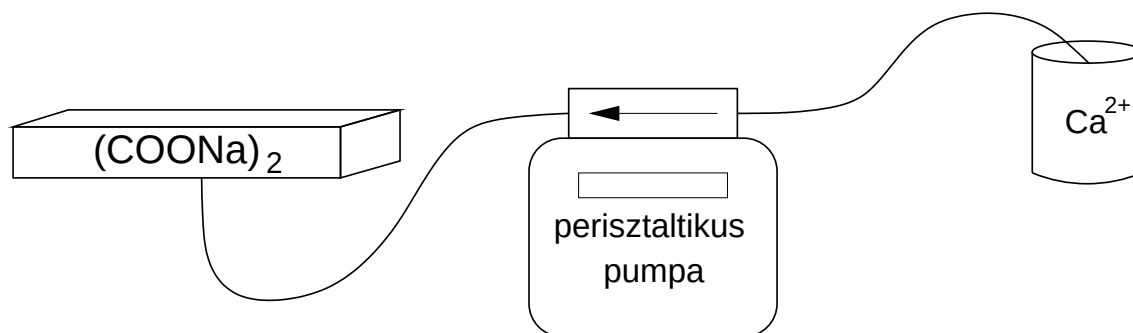
4.1. Oldatkészítés

Az oldatokat a szilárd sókból pontos tömegbeméréssel készítettem és analitikai tisztaságú reagenseket alkalmaztam. A kalcium-klorid oldhatósága vízben 20 °C-on 73,9 g / 100 g H₂O, ami 3,83 mol/kg-nak (~6,67 mol/dm³ koncentrációnak) felel meg [55], ezért a szilárd kalcium-klorid 2-hidrátból (Scharlau) 1 – 4 mol/dm³ koncentrációjú kalcium-klorid-oldatokat készítettem. Hasonló megfontolások alapján 0,01 – 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatot állítottam elő szilárd nátrium-oxalátból (VWR), 0,01 – 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-karbonát oldatot szilárd, 10 kristályvizet tartalmazó nátrium-karbonátból (Spektrum 3D), valamint 0,001-0,01 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-foszfát oldatot 12 kristályvizet tartalmazó szilárd trinátrium-foszfátból (Molar). Az oldatkészítés során kétszeresen ioncserélt vizet használtam. A nátrium-oxalát-, nátrium-karbonát- és nátrium-foszfát-oldatok pH-ját nátrium-hidroxid, és sósav-oldatokkal állítottam be Orion 420 típusú pH-mérőt (pH±0,05) alkalmazva. Az oldatokat mindig frissen készítettem, mert a kémhatásuk állás közben gyorsan megváltozott. A viszkozitás vagy a sűrűség változtatásához szilárd nátrium-kloridot (Molar), szilárd poli-vinil-alkoholt (PVA, Sigma-Aldrich), illetve 50 tömegszázalékos poliakrilamid-oldatot (PAA, Aldrich) és glicerint (VWR) alkalmaztam, amiket a kalcium-kloriddal együtt oldottam fel. A nagy viszkozitású folyadékokat a nagyobb pontosság érdekében nem térfogat, hanem tömeg alapján mértem be.

4.2. Kísérleti elrendezés

Kísérleteimet egy 24,2 cm × 24,2 cm méretű négyzet alapú 5,0 cm magas üveg edényben végeztem. Azt tapasztaltam, hogy a folyadékréteg magassága befolyásolja a csapadék méretét, ezért azt minden esetben állandó értékre (~ 4 mm-re) állítottam be, melyhez 250 cm³ térfogatú nátrium-oxalát-oldatot mértem be a reakcióedénybe. A négyzet alapú edény aljának a közepén levő lyukat egy szilikonragasztóval lezártam. Ezen a tömítésen keresztül vezettem be a kalcium-klorid-oldatot az edénybe egy 0,8 mm belső átmérőjű vérvételi tűvel. A tűhöz egy 0,25 mm vagy egy 0,57 mm belső átmérőjű Tygon csövet csatlakoztattam, és az oldatot egy ISMATEC Reglo perisztaltikus pumpa segítségével áramoltattam az edénybe a 12. ábrán látható módon. A csapadék mintázatának kialakulását és növekedését Unibrain 1394 Innovators digitális kamerával követtem. Minden kísérlet előtt a reakcióedényt vízszintes helyzetbe állítottam, ellenkező esetben nem szimmetrikus alakú csapadékot kaptam. A kalcium-karbonát-és foszfát csapadékok esetén külső megvilágítást is kellett alkalmaznunk.

Áramlásmentes körülmények körülmények között kialakult csapadékokat is vizsgáltam, melyeket főzőpohárban mágneses kevertetéssel állítottam elő. Az 50 cm³ térfogatú, 0,2 mol/dm³ koncentrációjú kalcium-oxalát-, karbonát-, vagy foszfát-oldatba csepegtettem 50 cm³, 0,2 mol/dm³ koncentrációjú kalcium-klorid-oldatot, valamint fordított adagolással



12. ábra. A kísérleti elrendezés.

is elvégeztem a kísérletet folyamatos kevertetés közben. A csapadékról a folyadékot ülepités után leöntöttem és a csapadékot szobahőmérsékleten szárítottam.

4.3. Alkalmazott műszerek és eszközök

A termogravimetriás (TG) méréseket MOM Derivatograph Q-1500D típusú műszerrel végeztük. Referenciának $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -at használtunk. Általában 100 mg tömegű anyagot mértünk be analitikai mérlegen. A mintát $5\text{ }^\circ\text{C/perces}$ sebességgel fűtöttük fel levegő atmoszférában $25\text{ }^\circ\text{C}$ -ról $1000\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre. A minta elkészítése úgy történt, hogy az áramlásos rendszerben képződött laza szerkezetű csapadékot egy órán át állni hagytuk, majd az oldat jelentős részletét pipettával eltávolítottuk a tetejéről és a maradék oldatot hagytuk elpárologni. A mintát egy napon keresztül állni hagytuk végül két órára $30\text{ }^\circ\text{C}$ -ra a szárítószekrénybe tettük. Az edényben keletkezett finom eloszlású fehér port összegyűjtés után termogravimetriás analízisnek vetettük alá. A jól kevert rendszerben előállított csapadékot hagytuk leülepedni, majd leöntöttük a tetejéről az oldatot, és a továbbiakban az előzőek szerint jártunk el.

A kiszárított minták mikroszerkezetét egy Optika B600 TIFL mikroszkóppal 4, 10, 20 és 40-szeres nagyítással, valamint egy Hitachi S4700 típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltuk szekunder-elektron detektálási üzemmódban (2 db Everhart Thornley típusú másodlagos elektron (SE) detektor), általában 20 kV gyorsítófeszültségnél. Az áramlásmentes kísérletekből kapott port rászórtuk a mindkét oldalán ragadós vezető szénszalagra, az áramlásos kísérleteknél pedig lenyomatot készítettünk a mintáról. A szénszalagot rányomtuk a kiszárított csapadékmintázat vizsgálni kívánt területére, majd a mintatartó korongra ragasztottuk fel. A mintákat vékony aranyréteggel vontuk be, hogy vezető felületet kapjunk.

A szilárd mintáink szerkezeti vizsgálatait egy Bio-Rad Digilab Division Dedicated FT Raman típusú készülékkel végeztük. Méréseinkhez 290 mW teljesítményű ADLAS-321 Nd:YAG típusú lézert, és folyékony nitrogénnel hűtött Ge-detektort használtunk 180° adatgyűjtési szög mellett. A spektrumokat 4 cm^{-1} optikai felbontással, $100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ tartományban vettük fel. Egy színeképet 1024 interferogram átlagaként kaptunk. A kiszárított

mintákat egy házi készítésű mintatartóba helyeztük. A mintatartó egy kb. 1 cm-es korong alakú réztömb, ami a közepén egy 1,4 mm átmérőjű mélyedést tartalmaz, mert a lézer fénye 1,1 mm. A színeképeken az alapvonal korrekcióját, majd a csúcsok illesztését egy *fit* nevű programmal végeztük [56].

A szilárd minták elnyelési színeképeit egy Bio-Rad Digilab Division FTS 65A/896 FTIR spektrométerrel vettük fel. DTGS típusú detektort, és Harrick Meridian Split Pea Diamond ATR feltétet alkalmaztunk. A spektrumokat 4 cm^{-1} optikai felbontással, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ tartományban rögzítettük és a végső színekép 256 interferogram átlagaként adódott.

A pormintáink sűrűségét Micrometrics Pycnometer-rel mérték meg.

Az elkészített oldatok viszkozitását Ostwald-féle viszkoziméter segítségével határoztam meg. Először az ioncserélt víznek a két jel között való átfolyási idejét mértem meg, majd a többi oldatét ehhez viszonyítva, a sűrűség figyelembe vételével kaptam meg az oldatok relatív viszkozitását:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_{\text{víz}} \cdot t_{\text{víz}}}. \quad (18)$$

Az egyes oldatok sűrűségét úgy határoztam meg, hogy lemértem a száraz lombik, és az oldattal töltött lombik tömegét, majd a különbségüket elosztottam a lombik térfogatával, valamint Anton Paar DMA 500 típusú sűrűségmérőt használtam.

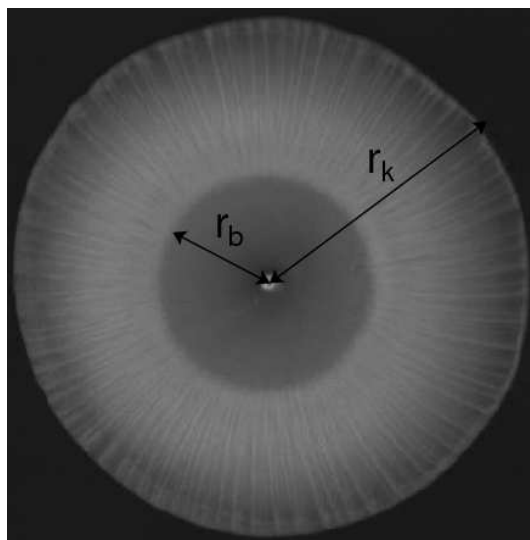
4.4. Kiértékelési módszerek

4.4.1. A csapadékgyűrűk átmérőinek meghatározása

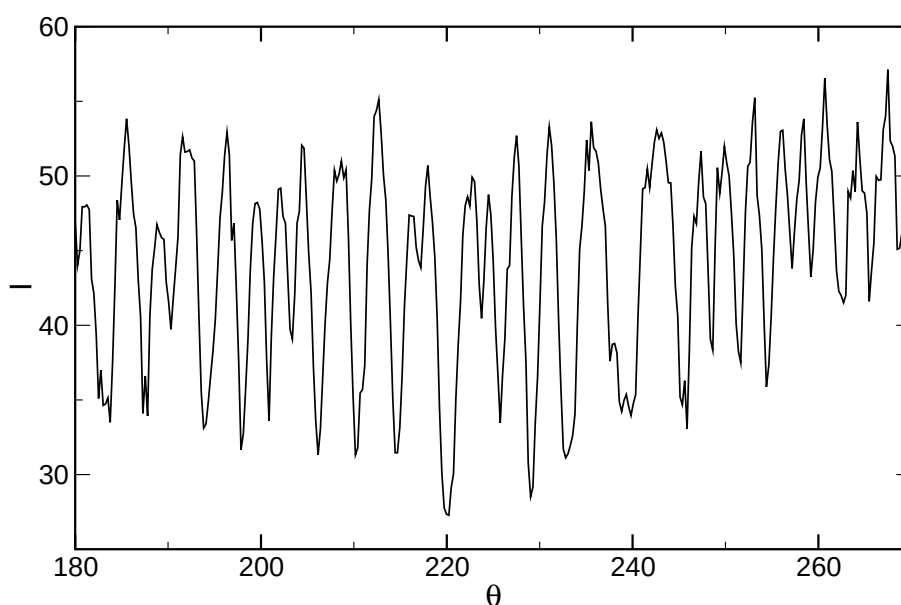
A kísérletekről azonos idő elteltével ($t = 240\text{ s}$) készített képekről képpontegységben olvastam le a jellemző alakzatok méretét (lásd a 13. ábrát). Kalibrációs képeket készítettem az egyes kísérletek előtt, és a képek feldolgozásakor kapott kalibrációs egyenes segítségével a kapott távolságokat hosszúságegységbe váltottam át. Adott gyűrűátmérők átlagát és szórását öt mérés adataiból állapítottam meg.

4.4.2. A szálak számának meghatározása

A szálak számának meghatározása érdekében egy házi készítésű program segítségével szűrkeségi skálát készítettem a felvételekről. A skála a 0 értéktől 255-ig terjed, ahol 0 a fekete színnek felel meg, a 255 pedig a fehérnek. Az ívmérték függvényében ábrázoltam a szűrkeségi skála értékeit (lásd a 14. ábrát). A diagram helyi maximumai a csapadék fehér szálainak felelnek meg, amelyek viszonylag jól elkülönülnek a sötétebb háttértől, így számuk és helyük könnyen leolvasható az ábráról. Minden körnegyedben összeszámoltam a szálak számát, majd a kapott értékeket átlagoltam.



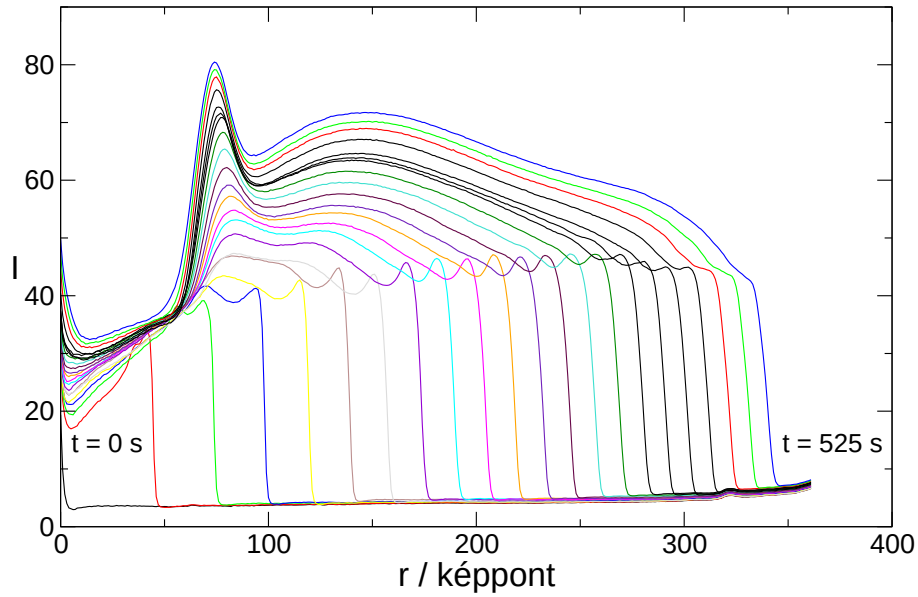
13. ábra. A belső és a külső kör sugara.



14. ábra. Szűrkeségi skála az ívmérték függvényében.

4.4.3. A csapadék időbeli változásának tanulmányozása

Megadtam a csapadékról készített felvétel segítségével a középpont koordinátáit és a vizsgálni kívánt csapadékkör sugarát. Ezek alapján egy házi készítésű program a képen szereplő mintázatról szűrkeségi profilt készített a kiválasztott kör mentén adott időközönként. Az így kapott, a 15. ábrán is bemutatott, görbék inflexiós pontjaiból számítható a csapadék külső és belső körének sugara. Az előbbi a derivált görbék minimumaként, az utóbbi pedig a derivált görbe maximumaként definiálható.



15. ábra. Távolság (sugár) a szürkeségi skála függvényében ($\Delta t = 25$ s).

4.4.4. A gravitációs áram átlagos magasságának meghatározása

A gravitáció miatt nyomáskiegyenlítődési folyamat indul el akkor, ha egy sűrű folyadékréteg véges vízszintes tartományra terjed szét. A kiegyenlítődés erős áramlással jár a folyadék alján, ezért ezeket a mozgásokat gravitációs áramlatoknak nevezzük [57].

A csapadékképződés térbeli eloszlása követi a folyadék alján haladó sűrű réteget, ezért a szétterülő csapadékkorong felületéből egyben következtetni lehet a gravitációs áram ($h_{\text{átlag}}$) átlagos magasságára. A csapadékkorong felszínét (A) az

$$A = r^2 \cdot \pi \quad (19)$$

összefüggésből számíthatjuk, ahol r a csapadékkör sugara, a beáramló oldat térfogatát (V) pedig a

$$V = w \cdot t \quad (20)$$

szorzat segítségével adhatjuk meg, ahol w a térfogatáramlási sebesség, t pedig az eltelt idő. Az előbbi két mennyiség hányadosából meghatározható a gravitációs áram átlagos magassága:

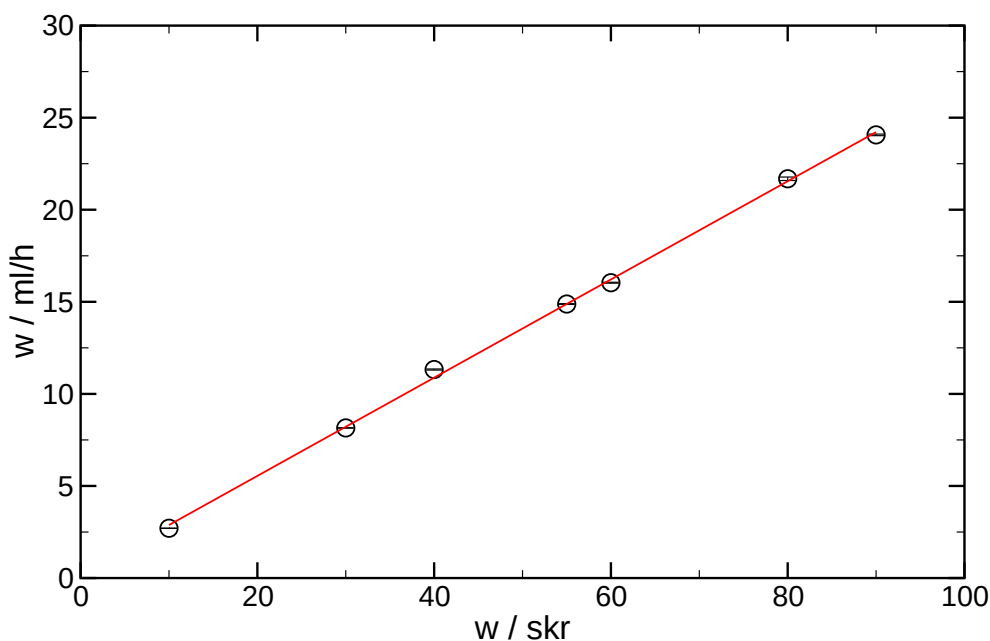
$$h_{\text{átlag}} = \frac{V}{A} = \frac{w \cdot t}{r^2 \cdot \pi} \quad (21)$$

4.5. Perisztaltikus pumpa kalibrálása

A perisztaltikus pumpa kalibrálásakor, azon ismert hőmérsékletű kétszeresen ioncserélt vizet áramoltattam át. A pumpa skálarészét 10 és 90 között állítottam be különböző értékekre. Mértem az átáramlott víz tömegét kiválasztott tömegegységenként, és ezzel párhuzamosan az eltelt időt is. Az átáramlott víz tömegét az idő függvényében ábrázoltam, majd a kapott pontokra egyenest illesztettem. Az így kapott meredekséget, azaz a tömegáramlási sebességet, elosztottam a víz adott hőmérsékleten mért sűrűségével és meghatároztam a pumpára és a csövekre jellemző térfogatáramlási sebességet. A térfogatáramlási sebességet a pumpaskálarész függvényében ábrázolva, a pontokra a 16. ábra szerint illesztettem egyenest. A kapott

$$y = (0,2667 \pm 0,0036) x \quad (22)$$

egyenlet segítségével kiszámolható, hogy a kívánt térfogatáramlási sebesség eléréséhez mekkora skálarészt kell beállítani.



16. ábra. Térfogatáramlási sebesség a pumpa skálarészének függvényében.

5. A kalcium-oxalát rendszer

5.1. A koncentráció-eloszlás elméleti számítása a kalcium-oxalát rendszerben

A lehetséges komponensek arányát határoztuk meg a pH függvényében egyensúlyi számításokkal az alábbi reakciókat figyelembe véve [58].

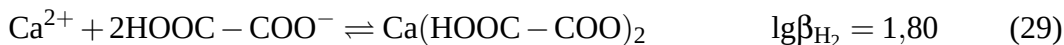
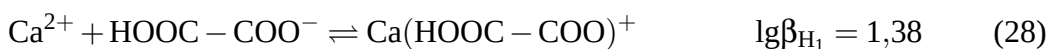
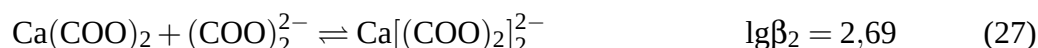
A kalcium-oxalát-csapadék leválása:



A kalcium-hidroxid-csapadék leválása:



Különböző komplexképződési reakciók a kalciumionnal:



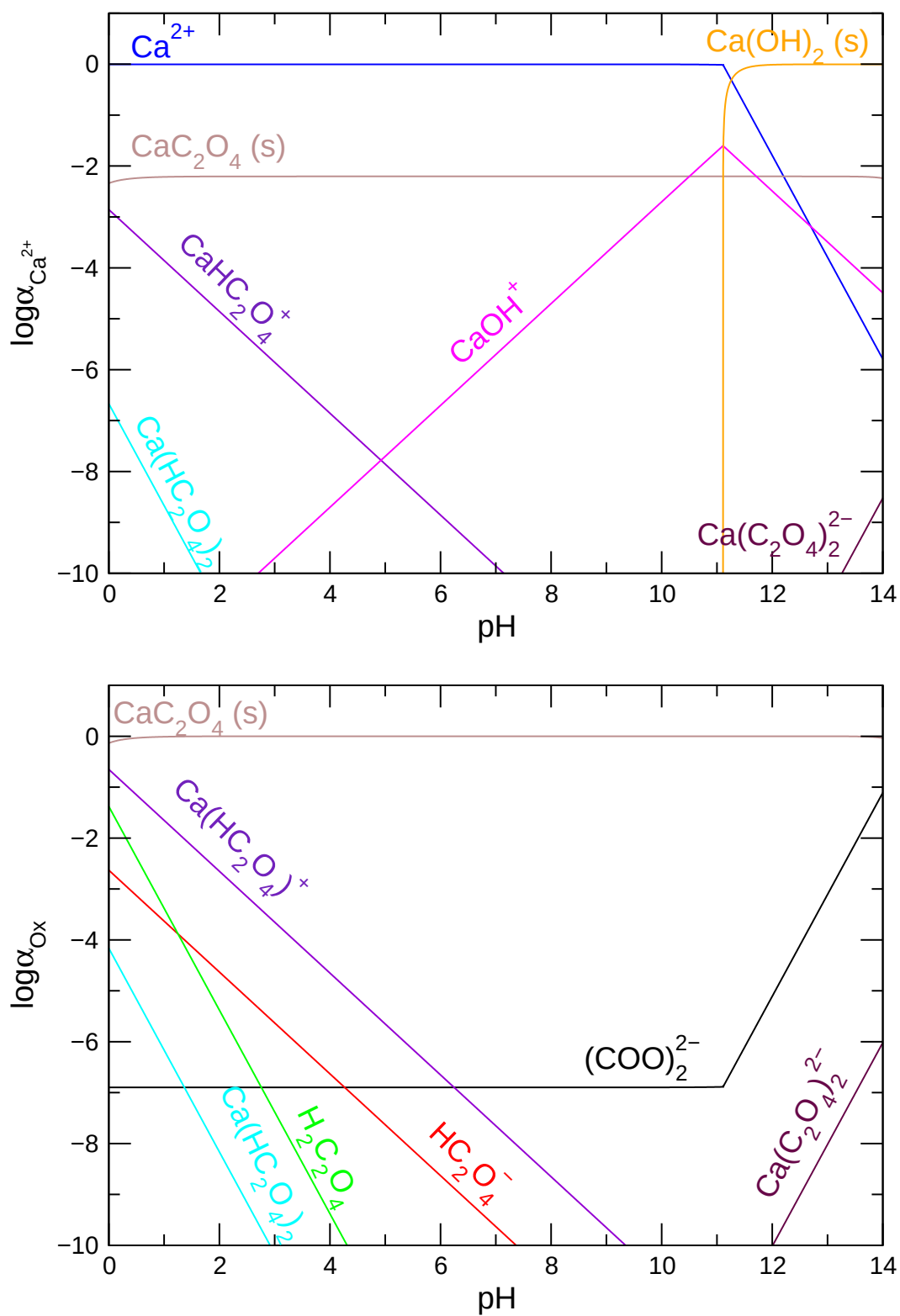
Az oxálsav protonálódási folyamatai:



A kalcium-oxalát-csapadék a kobalt-oxaláttal ellentétben a reaktánsoldatok összeöntését követően azonnal kialakul, ezért a koncentráció-eloszlást a Mathematica [59] programmal számoltuk, hogy a rendszerben képződött csapadékkal is tudjunk számolni. (A bemeneti adatokat tartalmazó fájl a 12.2. Mellékletben található.) A számításokat pH 1–14 tartományban, 4 mol/dm³ összes kalcium- és 0,025 mol/dm³ összes oxalát-koncentrációkkal végeztük, 0,01 pH-egység lépésközlőként. A numerikus számoláshoz 10⁻¹⁴ relatív hibát állítottunk be.

A 17. ábrán két diagram, az elsőn a kalciumion-tartalmú részecskék, a másodikon az oxalation-tartalmú részecskék eloszlása található. Az első ábrán a szabad Ca²⁺ van jelen nagy mennyiségben, mely érthető hiszen nagy felesleget állítottunk be. A rendszerben a tanulmányozott pH-tartományban a Ca(COO)₂, erősen lúgos tartományban (pH > 11) pedig a Ca(OH)₂ szilárd fázis válik ki meghatározó mennyiségben. Ekkor a CaOH⁺ komplex

menyisége is csökkenni kezd. A második ábrán jól látható, hogy a Ca(OH)_2 csapadék megjelenésével az oxalátion felszabadul. A komplexek, valamint az oxálsav protonált formái nagyon kis mennyiségben vannak jelen a rendszerben.



17. ábra. A komponensek aránya a pH függvényében.

5.2. Kísérleti eredmények

Jól kevert rendszerben függetlenül attól, hogy kalciumion vagy oxalátion feleslegbe adagoltam a másik iont, mindig egy fehér színű csapadék pillanatszerű megjelenését tapasztaltam a két folyadék összeöntésekor.

Áramlásos körülmények között a betáplálás helyén szintén fehér színű, laza szerkezetű kalcium-oxalát-csapadék képződött, amely nem tapadt az edény aljához. A pumpa leállítását követően a csapadékkorong átmérője kis mértékben nőtt, valamint új csapadékréteg vált le a mintázat felett, amely eltakarta a szálszerű képződményeket a mintában. A rendszerben a kísérleti körülményektől függő, különböző szabályos és szabálytalan alakzatokat figyeltem meg. A kalcium-oxalát-csapadék mintázata csak részben hasonlít a kutatócsoportban eddig vizsgált oxalát csapadékok mintázatára, mivel a betáplálás helye körül azonnal megjelent egy csapadékrészecskékkel szegényebben borított belső kör.

Körülötte szimmetrikusan helyezkedett el egy fehér gyűrű, amelyben, bizonyos körülmények között az előző rendszerekhez hasonlóan vízszintesen az edény alján sugárirányban szálszerű képződmények jöttek létre.

A kialakult csapadék időben stabil, állás közben a szilárd részek nem oldódnak vissza. Több óra elteltével csak méretnövekedést tapasztaltam, a mintázat nem változott meg. Tehát a minta alkalmasnak bizonyult a mintavételre.

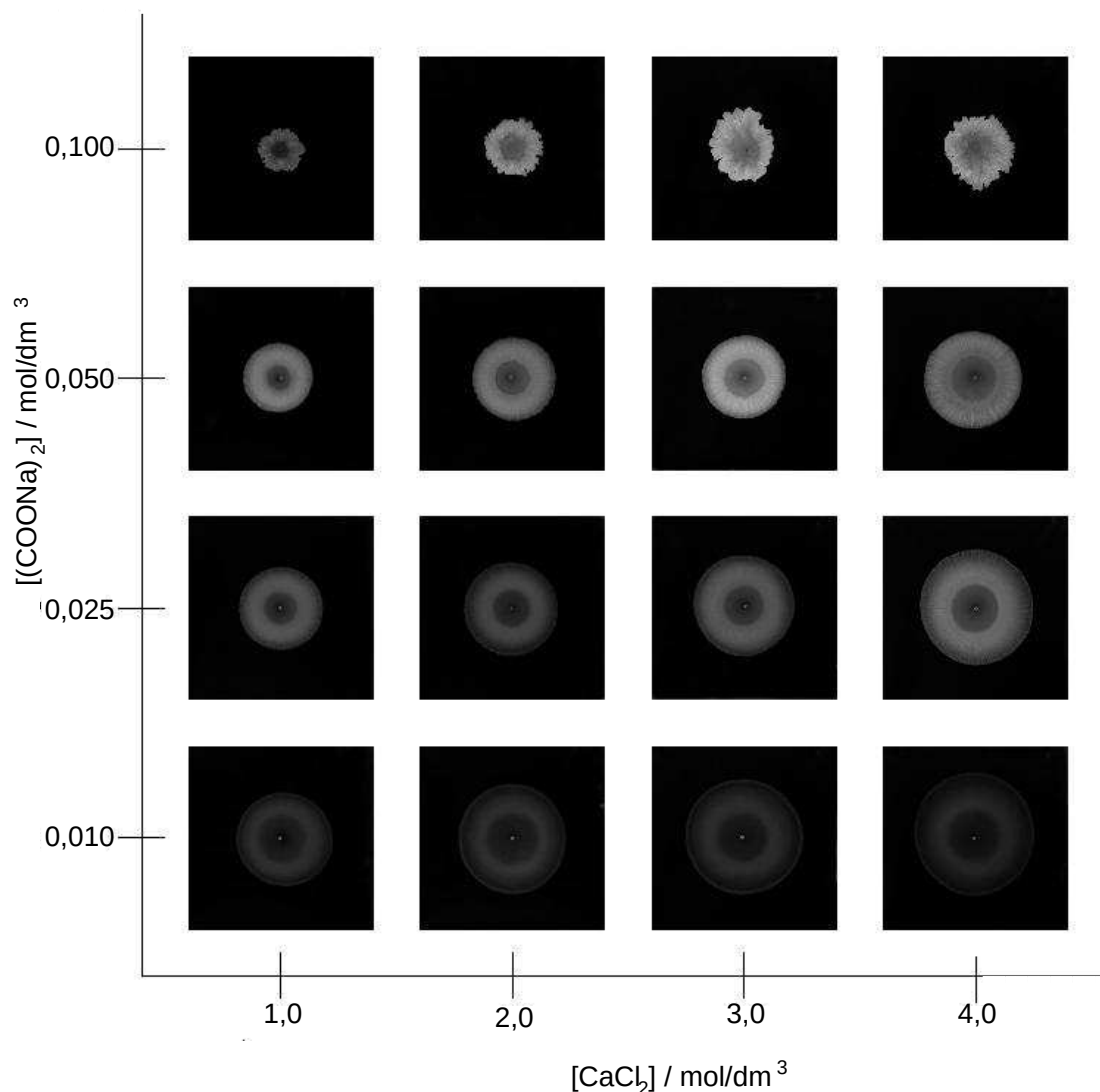
A kétféleképp előállított csapadékokat kiszáritottam, és a minták porsűrűségeit megmértem. Azt állapítottam meg, hogy ugyan a jól kevert rendszerből származó mintának a sűrűsége volt a nagyobb, $2,23 \text{ g/cm}^3$ (az áramlásos mintáé $2,14 \text{ g/cm}^3$), nem volt jelentős eltérés az értékek között.

5.3. A reaktánsok koncentrációjának változtatása

Az áramlásos rendszerben kialakuló mintázat feltérképezésének első lépéseként a reaktánsoldatok kezdeti koncentrációit változtattam állandó, az előkísérletekben legjobbnak talált, $\text{pH} = 9$ értéken.

Nagy oxalátkoncentrációknál a szabálytalan alakú csapadékoknál a folyadék áramlása csak kis hatással bír a csapadékképződési reakcióra. A fázisdiagram alapján a csapadék mintázata az oxalát koncentrációjának csökkentésével, és a kalcium-klorid-oldat koncentrációjának növelésével egyre szabályosabb lett (lásd a 18. ábrát). Ekkor lesz jelentős a sűrűségkülönbség a két reaktánsoldat között, aminek hatására nagyobb átmérőjű és vékonyabb szabályos csapadékréteg alakult ki.

A kialakuló csapadékkorong felületének és felszínének a hányadosából számítottam a gravitációs áram átlagos magasságát, ami csökken a sűrűségkülönbség növekedésével. Ekkor a csapadék jobban szétterül az edény alján, és nagyobb átmérőjű mintázatok keletkeznek.



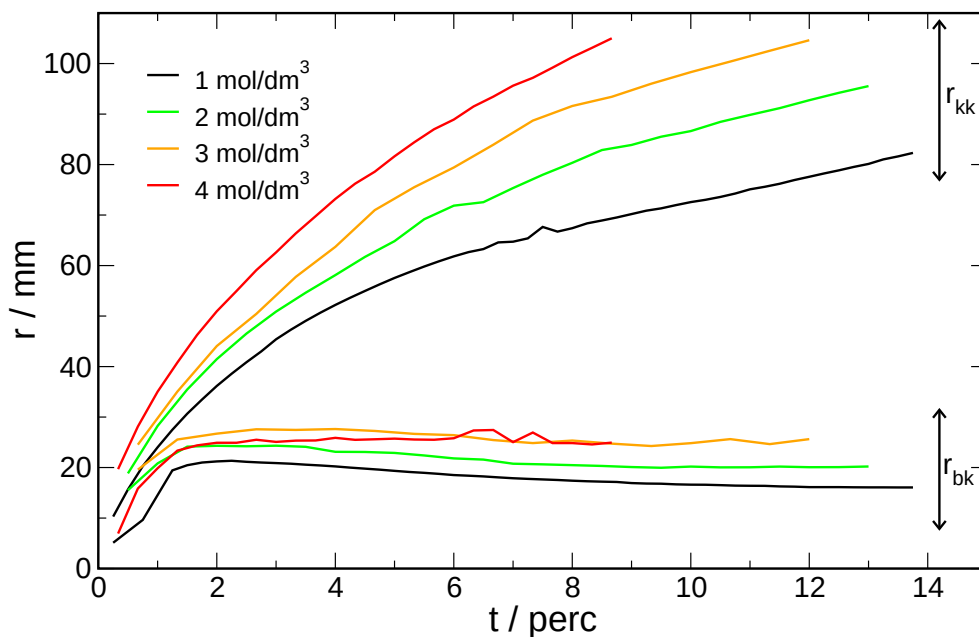
18. ábra. A reaktánskoncentrációk változtatásával létrejövő mintázatok fázistérképe.

5.3.1. A kalcium-klorid-oldat koncentrációjának változtatása

A kalcium-klorid-oldat koncentrációját 1–4 mol/dm³ között változtattam. Ha növeltem a kalcium-klorid koncentrációját, akkor adott nátrium-oxalát koncentráció mellett nőtt a belső és a külső kör átmérője, és a szálak száma is. Az átmérőket és a szálak számát meghatároztam adott időpillanatban, továbbá a belső és a külső kör sugarának időbeli változását is vizsgáltam (lásd a 19. ábrát).

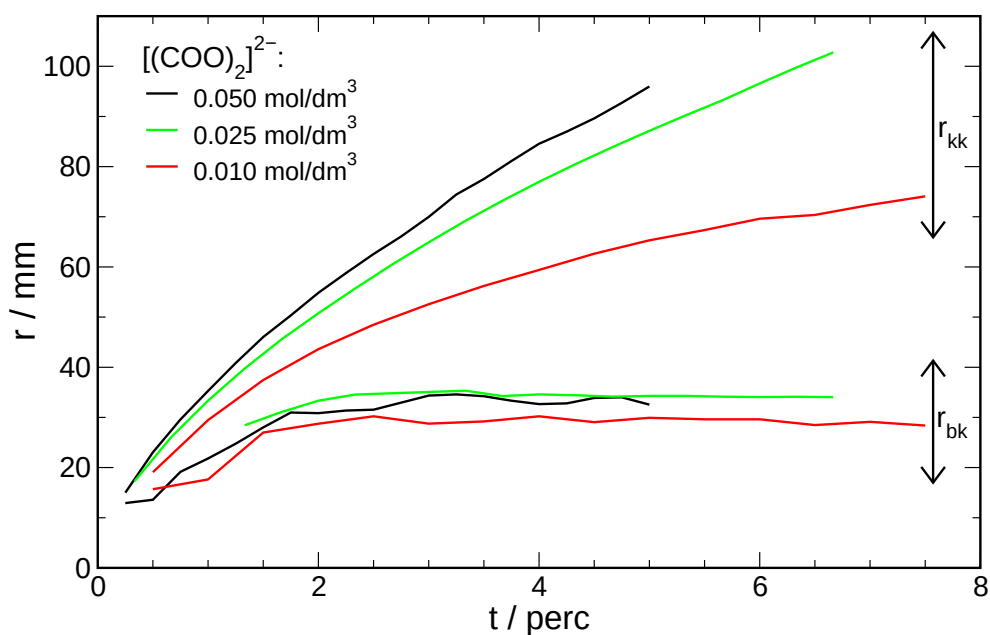
5.3.2. A nátrium-oxalát-oldat koncentrációjának változtatása

A nátrium-oxalát-oldat koncentrációját 0,1–0,01 mol/dm³ között változtattam. A legnagyobb, 0,1 mol/dm³-es értéknél még nem alakult ki szabályos mintázat, de csökkenő nátrium-oxalát-koncentrációnál nő a belső és a külső kör átmérője, és legtöbbször nő a szálak



19. ábra. A csapadéksugarak változása 0,025 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatban a kalcium-klorid-oldat koncentrációjának változtatásakor.

száma is. Ezt alátámasztotta a csapadék növekedésének időfüggése is (20. ábra).

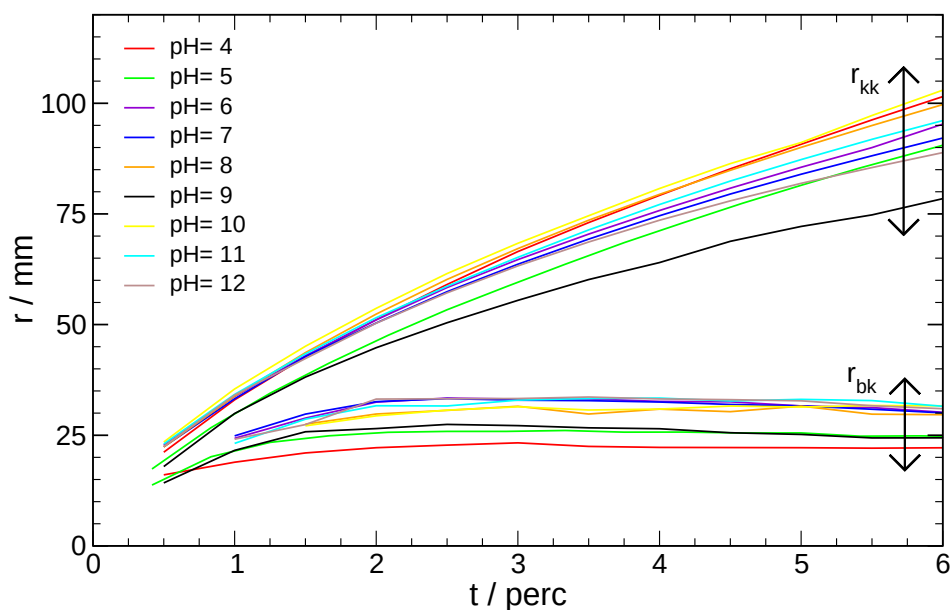


20. ábra. A csapadéksugarak változása a nátrium-oxalát koncentrációjának növelésekor állandó, 4 mol/dm³ kalcium-klorid-koncentráció mellett.

Szálakat 1 mol/dm³ kalcium-klorid koncentráció esetén még nem tapasztaltam a 0,01 és a 0,025 mol/dm³ nátrium-oxalát koncentrációnál. A 0,04, a 0,05 és a 0,06 mol/dm³ nátrium-oxalát koncentrációnál a szálak látszódnak, de nem mindig szabályos kör alakú a

csapadék. Ha a kalcium-klorid koncentrációját 2 mol/dm^3 -re növeljük, akkor a szálak már a $0,025 \text{ mol/dm}^3$ nátrium-oxalát koncentrációnál megjelennek. Egy újabb fehér gyűrű jelent meg halványan a mintázatban 3 mol/dm^3 kalcium-klorid koncentráció alkalmazásánál. A fehér gyűrű megjelenése tovább erősödik a 4 mol/dm^3 kalcium-klorid koncentrációjú rendszerekben.

5.3.3. A pH hatása a mintázatra



21. ábra. Különböző kémhatású nátrium-oxalát-oldatok hatása a belső és a külső kör növekedésére.

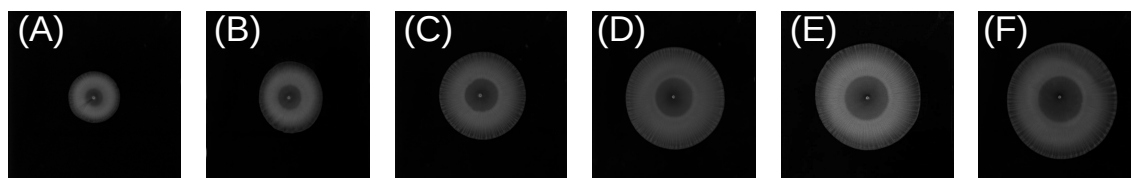
Ebben a kísérletsorozatban állandó, $0,025 \text{ mol/dm}^3$ nátrium-oxalát és $4,0 \text{ mol/dm}^3$ kalcium-klorid-oldat koncentráció mellett a nátrium-oxalát-oldatnak a kémhatását változtattam egy pH egységenként 4 és 12 pH-tartományban. Lúgosabb kémhatásnál kísérleteket nem végeztem, mert nem csak kalcium-oxalát-csapadék válhat ki az oldatból. A szabályos kör alakú mintázatban pH = 4-nél sok szál található, de a csapadék kis mennyisége miatt nem jól láthatóak. A pH növelésének hatására, már pH = 5 értéknél, jól észlelhetőek a mintázatban a szálszerű képződmények. A belső és külső kör átmérőjének nagysága hasonló a különböző pH értékeken, ez alól a pH=9-nél végzett kísérletek a kivételek. Végeztünk méréseket a pH = 8–10 között 0,25 pH egységenként, és azt tapasztaltuk, hogy a külső kör átmérője minimumot ér el pH = 9 körül. Ezt bizonyítja, hogy az idő függvényében a csapadék méretének növekedése kb 10–12 %-kal kisebb, mint a többi pH értéken (21. ábra). Az egyensúlyi számításaink nem mutatnak szélsőértéket az egyes komponensek eloszlásában ebben a tartományban, így ez a hatás a csapadékképződés kinetikáján keresztül jelentkezhet.

A kísérleteknél a kialakult mintázat feletti oldat pH-ja átlagosan 2 egységgel csökkent ahhoz képest, amennyire az oxalát oldatot beállítottam.

5.4. A közegmozgás mintázatképződésre gyakorolt hatása

5.4.1. Az áramlási sebesség változtatása

A kísérleteket hét különböző (2, 5, 10, 15, 20, 25, illetve 100 mL/h) áramlási sebességnél állandó, 4 mol/dm^3 kalcium-klorid- és $0,025 \text{ mol/dm}^3$ nátrium-oxalát-koncentráció mellett végeztem. A 22. ábra szemlélteti az adott időnél ($t = 4 \text{ min}$) kapott mintázatokat. Azt tapaszt-



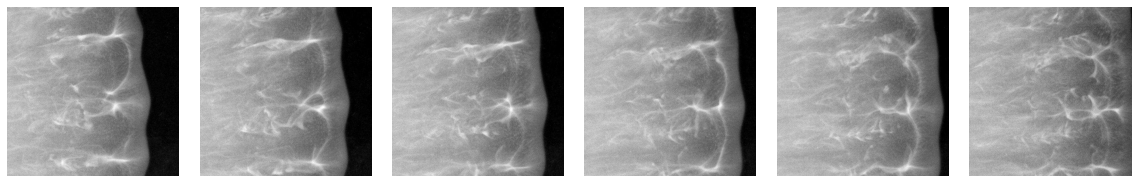
22. ábra. A mintázatok fényképe $t = 4 \text{ min}$ időpontban különböző áramlási sebességeknél (A) 2 mL/h (B) 5 mL/h (C) 10 mL/h (D) 15 mL/h (E) 20 mL/h (F) 25 mL/h). Az eredeti képek szélessége 23 cm.

taltam, hogy a kalcium-klorid-oldat beáramoltatás sebességének növelése hatására nagyobb mennyiségben vált le a csapadék, mivel egyre több reaktáns került az oldatba. A mintázatot tanulmányozva láthatjuk, hogy 10 mL/h áramlási sebességig (a 22. ábra (A)–(C) képeken) a belső korong még szabálytalan alakú, de 15 mL/h-s sebességtől kezdve a belső korong is szabályos alakot vett fel és állandósul a szálak száma. Nagyobb áramlási sebesség (100 mL/h) eléréséhez a nagyobb belső átmérőjű (0.57 mm) Tygon csövet alkalmaztam. A csapadékok széle valamennyi esetben sűrűn csipkézett, de egyértelmű kapcsolat a szálak száma és a peremen levő csipkézettség között nem állapítható meg. A kialakult szerkezeteket mennyiségileg jellemeztük és az 1. táblázatban összegzett belső (d_b) és külső kör (d_k) átmérőjének, továbbá a szálak számának (N) változása is az előbbi tapasztalatokat támasztja alá. A gravitációs áram $h_{\text{átlag}}$ átlagos magassága az áramlási sebesség növelésével párhuzamosan nőtt. Megvizsgáltam a gyűrűk méretének növekedését is az idő függvényében, ami szintén ugyanezt a tendenciát mutatta.

1. táblázat. A térfogatáramlási sebesség (w) növelésének hatása a csapadék paramétereire. Zárójelben a mennyiségek szórása.

$w / (\text{mL/h})$	$d_b (\text{mm})$	$d_k (\text{mm})$	$N (\text{db/körnegyed})$	$h_{\text{átlag}} (\text{mm})$
2	68 (1)	22 (1)	17 (2)	0,04
5	92 (1)	31 (1)	21 (2)	0,05
10	118 (1)	43 (2)	23 (2)	0,06
15	128 (1)	51 (1)	30 (2)	0,08
20	138 (2)	57 (1)	30 (1)	0,09
25	152 (2)	63 (1)	32 (4)	0,10
100	175 (1)	88 (2)	34 (3)	0.28

A szálak kialakulásának jobb megértése érdekében közelebbről is követtük a csapadék peremének változását. A 23. ábra képein jól látható, hogy kialakul egy csapadékfelhő az áramló folyadék közegben. A növekvő csapadékkorong peremének hullámszerű mintázatát veszi fel a leváló kalcium-oxalát részecskék halmaza. A szilárd részecskék a már kialakult csapadéokra ülepednek az áramlásos rendszerben, azaz a csapadék képződése csak a széleken figyelhető meg.



23. ábra. A csapadék szélének növekedése. Az eredeti képek szélessége 19 mm.

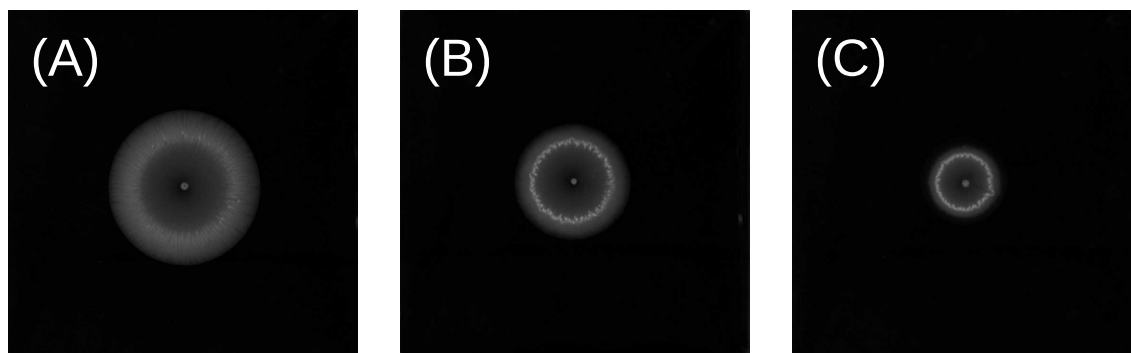
5.4.2. A viszkozitás és a sűrűség hatása a mintázatképződésre

A közegmozgás nem csak az áramlási sebesség növelésével változtatható, hanem a konvekciót befolyásoló sűrűségkülönbség és az oldatviszkozitás módosításával is.

Kísérleteimhez olyan anyagot kerestem, ami növeli a beáramló kalcium-klorid-oldat sűrűségét, ezért nátrium-kloridot oldottam fel a kalcium-kloriddal együtt. A közös ion hatás miatt ezt csak akkor tehettem meg, ha az 1 mol/dm^3 kalcium-klorid mellett az oldat nátrium-kloridra nézve 1, maximum 2 mol/dm^3 koncentrációjú. Azt tapasztaltam, hogy ez hatással van ugyan a mintázatképződésre, de a szálak kevésbé látszódnak, "homályos" lesz a csapadék. Minél több NaCl-ot tartalmazott az oldat, annál nagyobb átmérőjű csapadékok alakultak ki. Továbbá az ionerősséget is nagy mértékben megváltoztatja a hozzáadott só. Ezért kerestem más, nem ionos, nagy sűrűségű vagy viszkózus anyagot. Választásom a glicerinre esett, ami a viszkozitást növeli, és a reakcióba nem lép, így készítettem kalcium-kloridra nézve 1 mol/dm^3 koncentrációjú, glicerinre nézve 1 és 2 mol/dm^3 -es oldatokat. Szintén azt tapasztaltam, amit a nátrium-kloridnál, hogy a csapadékok áttetszőek lettek. A glicerinre nézve töményebb oldat növekedésének sebessége gyorsul az 1 mol/dm^3 koncentrációjú glicerines oldathoz képest, ráadásul több szál is található benne. A viszkozitás mellett az oldat sűrűsége is nagy mértékben változott, ezért kerestem másik anyagot, amelynél csak az egyik fizikai tulajdonság változik meg nagy mértékben.

Az 5 m/V%-os polivinil-alkoholos, 1 mol/dm^3 -es kalcium-klorid-oldattal elvégzett legtöbb kísérlet a negyedik perc körül a tú eltömődése, majd a hirtelen oldat beáramlás miatt a mintázat elvesztette az alakját. Ezért sok párhuzamos kísérletet végeztem, és csak azt a párat értékeltem ki, amely esetben ez nem következett be, de azok jó egyezést mutattak.

Poliakrilamiddal is végeztem kísérleteket, amelynek előnye, hogy a készített oldat sűrűsége nem változott jelentősen, viszont az oldat viszkozitása nagyon nagy mértékben megnőtt



24. ábra. Poliakrilamid hatása a mintázatra 0,10 g/cm³ (A) 0,20 g/cm³ (B) és 0,30 g/cm³ (C) poliakrilamid tömegkoncentrációknál. A képek eredeti szélessége 24 cm.

az adagolás hatására. 1 mol/dm³ koncentrációjú, 25 cm³ térfogatú kalcium-kloridban 5, 10, 15 g 50 m/V%-os PAA-oldatot elegyítettem. Ebben az esetben a nátrium-oxalát koncentrációját 0,01 és 0,025 mol/dm³-nek választottam. A 24. ábrán olyan kísérleteket ábrázoltam, amelyeket a 0,025 mol/dm³ nátrium-oxalát koncentráció mellett végeztem el. Azoknál a kísérleteknél, ahol 5 g PAA-oldatot adtam hozzá, még nem tapasztaltam szabálytalan alakváltozást, csak a belső kör körül kis szálak alakultak ki (24. A. ábra). Kétszeresére növelve a hozzáadott PAA mennyiségét, a belső kör a 24. B. ábrán látható módon változott meg, vagyis szabálytalanná vált. A PAA-ra nézve legtöményebb oldattal már a külső kör sem vett fel szabályos alakot (24. C ábra).

A 2. táblázatban összegeztem a különböző keverék oldatok sűrűségét és viszkozitását, a 3. táblázatban összegeztem az átmérők és a szálak számát, 0,025 mol/dm³ oxalát és az 1 mol/dm³ kalcium-klorid mellett feloldott anyagokkal készült kísérleteket:

2. táblázat. Különböző anyagokat tartalmazó 1 mol/dm³ kalcium-klorid oldatok sűrűsége (ρ) és viszkozitása (η_{rel}).

hozzáadott anyag		keverék oldat	
név	koncentráció	ρ (g/cm ³)	η_{rel}
NaCl	0,5 mol/dm ³	1,1135	1,36
	1 mol/dm ³	1,1214	1,42
	2 mol/dm ³	1,1569	1,73
glicerin	1 mol/dm ³	1,1063	1,80
	2 mol/dm ³	1,1249	2,25
PVA	5 g / 100 cm ³	1,1177	7,25
PAA	10 g / 100 cm ³	1,1744	4,97
	20 g / 100 cm ³	1,1843	17,84
	30 g / 100 cm ³	1,2176	57,20

Ha a kalcium-klorid-oldat viszkozitását növeltem valamilyen hozzáadott ionos, vagy töltéssel nem rendelkező anyag segítségével, akkor azt tapasztaltam, hogy a csapadék növe-

3. táblázat. A gravitációs áram magassága ($h_{\text{átlag}}$), a szálak száma (N), belső (d_b) és külső (d_k) átmérők, különböző anyagokat tartalmazó 1 mol/dm³ kalcium-klorid és 0,025 mol/dm³ nátrium-oxalát reagensekkel elvégzett kísérletekben. Zárójelben a szórások.

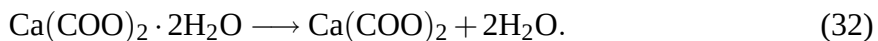
hozzáadott anyag		csapadék			$h_{\text{átlag}}$ (mm)
név	koncentráció	d_b (mm)	d_k (mm)	N (db/körnegyed)	
NaCl	0,5 mol/dm ³	42 (1)	108 (1)	30 (1)	0,15
	1 mol/dm ³	43 (1)	120 (1)	26 (2)	0,12
	2 mol/dm ³	44 (1)	133 (1)	23 (2)	0,10
glicerin	1 mol/dm ³	44 (1)	106 (1)	36 (1)	0,15
	2 mol/dm ³	47 (1)	112 (1)	39 (1)	0,13
PVA	5 g / 100 cm ³	51 (1)	99 (1)	-	0,17
PAA	10 g / 100 cm ³	54 (1)	98 (1)	-	0,18
	20 g / 100 cm ³	-	78 (1)	-	0,28
	30 g / 100 cm ³	-	-	-	-

kedése lelassul, mert a viszkozitás növelése a közegmozgás csökkentésével jár. A sűrűség növelésének hatására pedig a növekedés felgyorsult a két oldat közti sűrűségkülönbség növekedése következtében. A nátrium-oxalát-oldat sűrűségét nem érdemes növelni, hiszen ha a sűrűsége kisebb lenne, mint a kalcium-klorid-oldaté, akkor a kalcium-klorid-oldat felfelé áramolna, és a csapadék nem az edény alján kerülne szálak formájában.

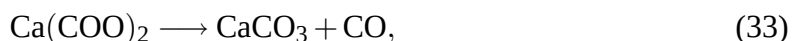
5.5. Termogravimetriás analízis

Termogravimetriás mérésekkel alátámasztottuk, hogy a jól kevert és az áramlásos rendszerben kalcium-oxalát-csapadék képződik. A kalcium-oxalát háromféle kristályban található: egy, két, illetve három kristályvízzel, melyek közül a monohidrát előfordulása a leggyakoribb.

A 25. ábrán együtt tüntettük fel a TG, DTG, és a DTA görbéket, de az y-tengelyhez nem rendeltük hozzá a DTG görbét. A TG görbén három lépcső különül el, amelyek a következő folyamatokhoz rendelhetők. A legalacsonyabb hőmérsékleten (290 °C) először a kristályvíz távozik



Majd 550 °C-on karbonátosodás figyelhető meg



míg a harmadik lépcsőben 900 °C-on pedig az oxidképződés:



A kétféle oxalátcsapadék elméleti tömegveszteségeit a 4. táblázatban tüntettem fel. A számítások részletei a 12.3. Mellékletben találhatóak. A relatív tömegcsökkenést az egyes folyamatok előtti állapothoz viszonyítottam, hogy kiküszöböljem a kiindulási állapotban bizonytalanságot okozó zárványvíz hatását.

4. táblázat. A kalcium-oxalát-csapadékok elméleti tömegveszteségei

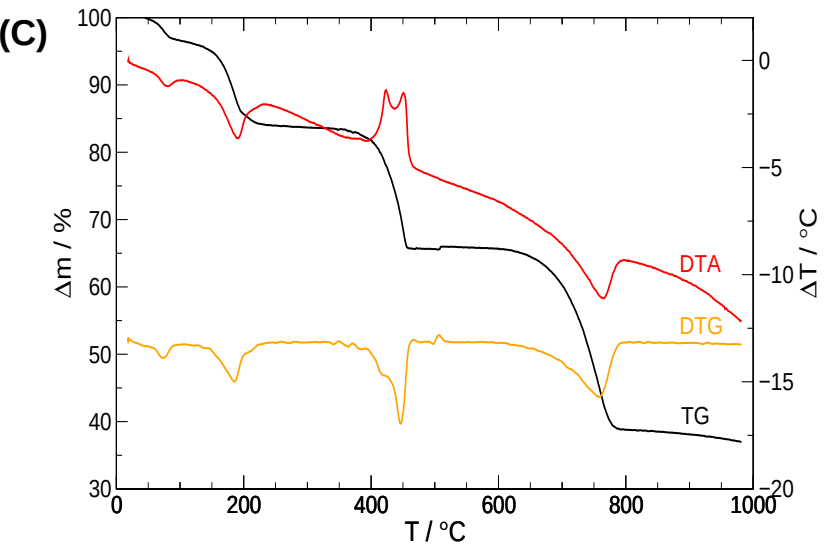
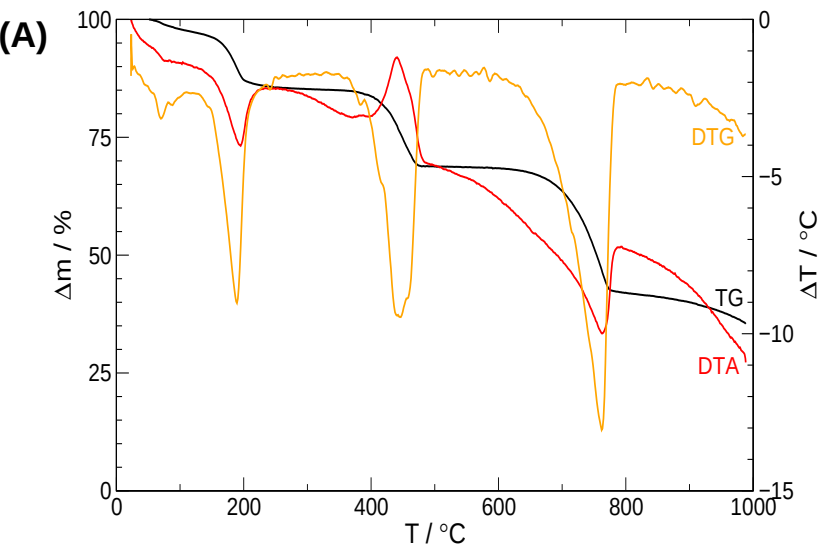
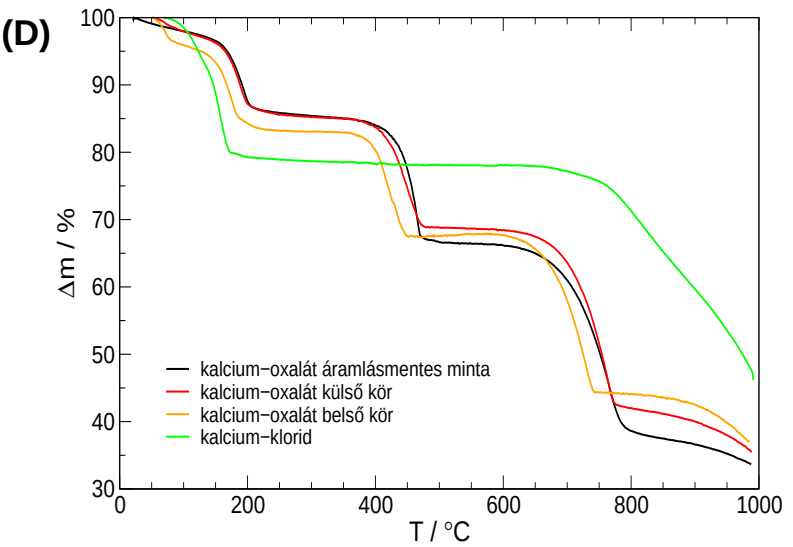
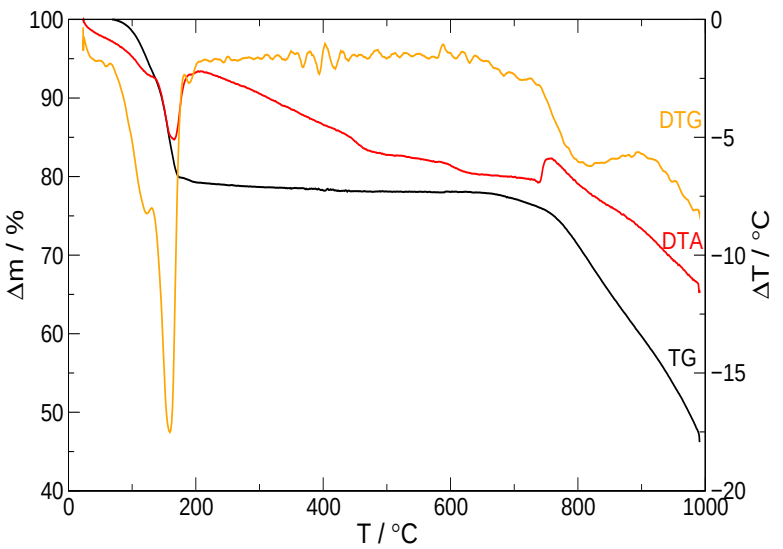
elméleti tömegveszteségek			
kiindulási anyag	$\Delta m_{290^\circ\text{C}} (\%)$	$\Delta m_{550^\circ\text{C}} (\%)$	$\Delta m_{900^\circ\text{C}} (\%)$
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	12,3	21,9	44,0
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	21,9	21,9	44,0

A DTA görbén a vízvesztéshez tartozó endoterm, a karbonátosodáshoz tartozó exoterm és az oxidképződéshez tartozó endoterm csúcs látható. A háromféle mintában mért százalékos tömegveszteségeket az 5. táblázatban összegeztem. A jól kevert rendszerben képződött minták esetén szintén a vízvesztéshez, oxidképződéshez, és karbonátosodáshoz tartozó három lépcsőt láthatjuk a TG görbén. A homogén minták tömegveszteségei gyakorlatilag megegyeznek az egy kristályvizet tartalmazó kalcium-oxalátéval. Az áramlás során kialakuló csapadékban nagyobb ugyan a víztartalom, ez azonban nem utal egyértelműen a kétvi-
zes kalcium-oxalát jelenlétére. Az áramlásos és áramlásmentes kísérleti adatok eltéréseinek

5. táblázat. A kalcium-oxalát-csapadékok tömegveszteségei

kísérleti tömegveszteségek			
minta	$\Delta m_{290^\circ\text{C}} (\%)$	$\Delta m_{550^\circ\text{C}} (\%)$	$\Delta m_{900^\circ\text{C}} (\%)$
CaC_2O_4 , áramlásmentes	14,5	22,3	44,9
CaC_2O_4 , áramlásos külső kör	14,7	19,5	41,8
CaC_2O_4 , áramlásos belső kör	16,9	18,4	37,5
5 m/m % CaCl_2 , 95 m/m % CaC_2O_4	16,3	21,3	42,2

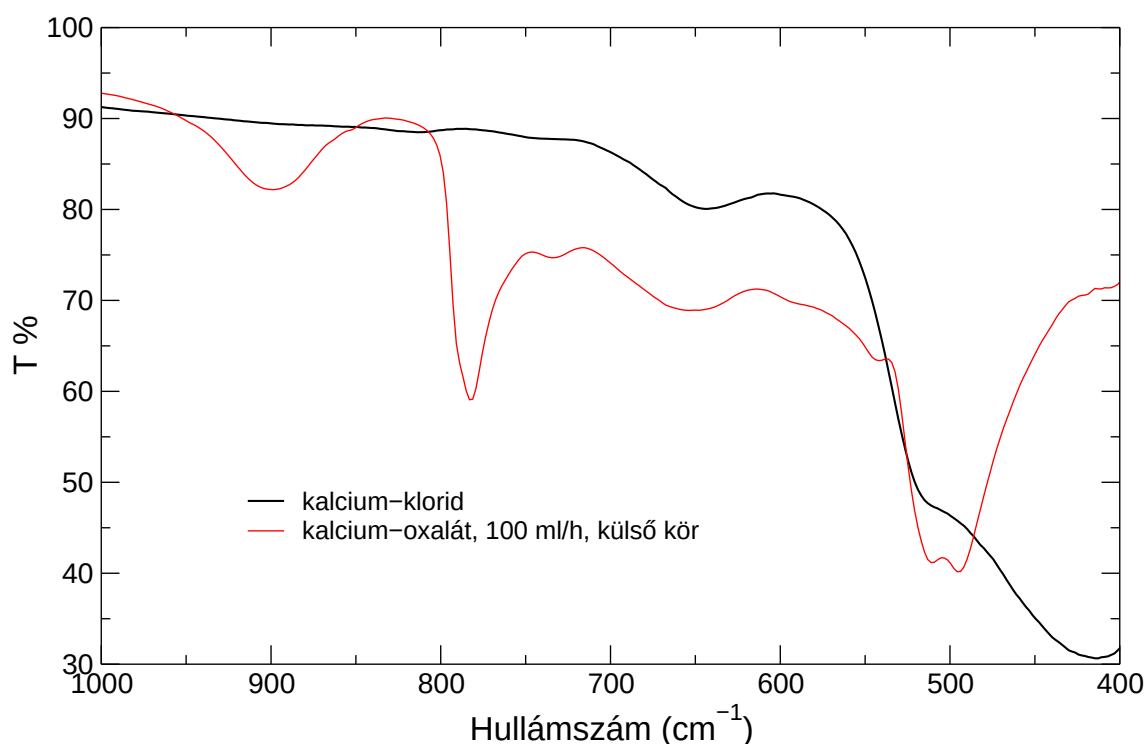
oka lehet a szárított mintában nyomnyi mennyiségben jelen lévő kalcium-klorid. Ez a nagy feleslegben beáramoltatott kalcium-klorid miatt maradhatott az oldatban. Ezért felvettük a két kristályvizet tartalmazó kalcium-klorid (25. B ábra), és az 5 m/m % kalcium-kloridot és 95 m/m % kalcium-oxalátot tartalmazó porminta TG, DTG és DTA görbáját is (25. C ábra). A diagramok alapján nem tudtuk kizárni a kalcium-klorid jelenlétét. A 25. D. ábrán együtt ábrázoltam az áramlásmentes, a belső és a külső körből származó kalcium-oxalát, valamint a kalcium-klorid TG görbáját.



25. ábra. A külső körből készített kalcium-oxalát pominta TG, DTG, DTA görbéje. (A) A két kristályvizet tartalmazó kalcium-klorid TG, DTG, DTA görbéje. (B) Az 5 m/m % kalcium-kloridot és 95 m/m % kalcium-oxalátot tartalmazó pominta TG, DTG, DTA görbéje. (C) Az áramlásmentes, a belső és a külső körből származó kalcium-oxalát, valamint a kalcium-klorid TG görbéje. (D)

5.6. Infravörös spektroszkópiás vizsgálat

Két különböző áramlási sebességű (20 mL/h és 100 mL/h), és áramlásmentes rendszerből származó mintának vettük fel az infravörös spektrumát. A TG görbék alapján nem dönthető el egyértelműen hogy mi okozza az áramlásos és áramlásmentes mintáink tömegveszteségei közötti különbségeket, a kristályvíz vagy a kalcium-klorid jelenléte. Felvettük tehát a két kristályvizet tartalmazó kalcium-klorid spektrumát is, amelyre a 400 cm^{-1} -nél lévő nagyon nagy elnyelés jellemző [60]. A 26. ábrán a kalcium-klorid és a kalcium-oxalát spektrumának egy részlete található, ahol a kalcium-oxalát spektrumán 400 cm^{-1} -nél nem jelenik meg nagy elnyelés. Ezek a spektrumok alapján nem tudtuk meghatározni a csapadék kristályvíz-tartalmát, de azt igen, hogy a kiszáradt mintánkban nincs jelen kalcium-klorid.



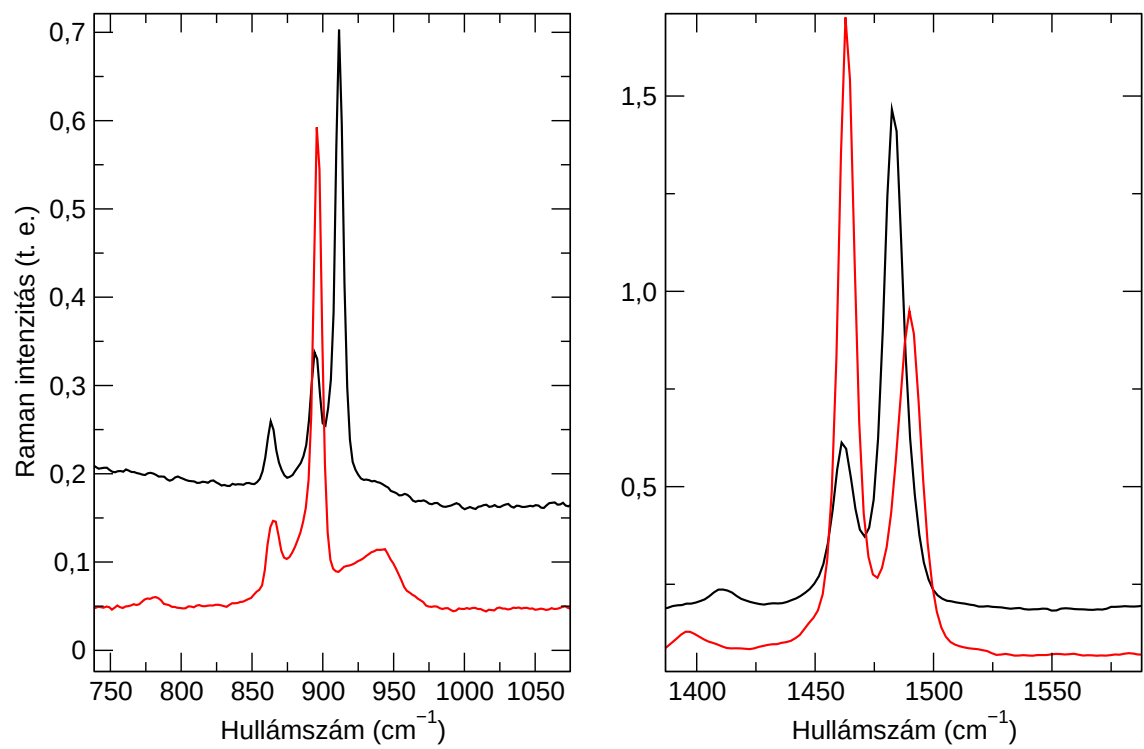
26. ábra. A 100 mL/h áramlási sebességgel kialakult kalcium-oxalát csapadék külső körének (piros), és a kalcium-klorid csapadék (fekete) infravörös színképe.

5.7. Raman spektroszkópiás vizsgálat

A kalcium-oxalát különböző hidratált formái közül csak a monohidrát kristályok a termodinamikailag stabilak. Így, a reaktánsoldatok egyszerű összeöntésekor is ez a forma keletkezik [61]. Ezért ha kialakul vizes oldatban a dihidrát forma, akkor is gyorsan átalakul a stabilabb monohidrát formává. Ennek ellenére van lehetőség vizes oldatban a kalcium-oxalát-dihidrát kristályok előállítására is, de ez nehézkes, mivel csak különböző hozzáadott szervetlen és szerves anyagok (foszfátok, szulfátok, citrát stb.) segítségével lehet stabilizálni [62–64]. Az irodalomban találtam példát arra, hogy a tiszta monohidrát, dihidrát, és trihidrát kristályokat termogravimetriás mérések segítségével megkülönböztették [61], de a legtöbb esetben, főleg ha nem csak az egyik komponenst tartalmazza a minta, a termogravimetriás mérések nem szolgáltatnak megfelelő pontosságú eredményt. Leginkább Raman spektroszkópiás mérésekkel állapítható meg a pontos összetétel, mivel a színképeken az $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ és a 900 cm^{-1} körüli tartományban lévő jellegzetes csúcsok alapján elkülöníthetők a kalcium-oxalát hidratált formái [53, 65]. A kalcium-oxalát-monohidrát spektrumában 1463 cm^{-1} , és 1490 cm^{-1} -nél jelenik meg két jellemző csúcs, amelyek közül az elsőnek az intenzitása nagyobb. A kalcium-oxalát-dihidrát spektrumában ugyanebben a tartományban, de csak 1477 cm^{-1} -nél jelenik meg egy intenzív csúcs. A kalcium-oxalát-monohidrát spektrumában 896 cm^{-1} -nél, míg a dihidrát spektrumában 911 cm^{-1} -nél látható még egy-egy jellemző csúcs. Két különböző áramlási sebességű (20 mL/h és 100 mL/h) és áramlásmentes rendszerből származó mintának vettük fel a Raman spektrumát. Megállapítottuk, hogy az áramlásmentes rendszerből származó minta kalcium-oxalát-monohidrátból áll. A 20 mL/h -s sebességű áramlásos rendszerben kialakult kalcium-oxalát csapadék külső köre tartalmaz dihidrátot ugyan, de nagyrészt monohidrát található a mintában. A 100 mL/h -s sebességű áramlásos rendszerben kialakult kalcium-oxalát csapadék belső köre kb. ugyanolyan mennyiségűt tartalmaz mindkét formából. Nem mondható el ugyanez a külső körről, mert abban dominánsan a dihidrát forma van jelen (27. ábra). Tehát ez az áramlásos, nem egyensúlyi rendszer a termodinamikailag nem stabil dihidrát forma képződésének kedvez (6. táblázat).

6. táblázat. A kalcium-oxalát-csapadékok Raman spektrumában lévő jellemző csúcsok csökkenő intenzitásnak megfelelő sorrendben.

referencia		kísérleti eredmények			
kalcium-oxalát monohidrát	dihidrát	áramlásmentes	20 mL/h külső kör	100 mL/h belső kör	100 mL/h külső kör
1463 cm^{-1}	1477 cm^{-1}	1463 cm^{-1}	1463 cm^{-1}	1483 cm^{-1}	1483 cm^{-1}
1490 cm^{-1}	911 cm^{-1}	1490 cm^{-1}	1487 cm^{-1}	1491 cm^{-1}	911 cm^{-1}
896 cm^{-1}	1463 cm^{-1}	896 cm^{-1}	896 cm^{-1}	1461 cm^{-1}	1461 cm^{-1}

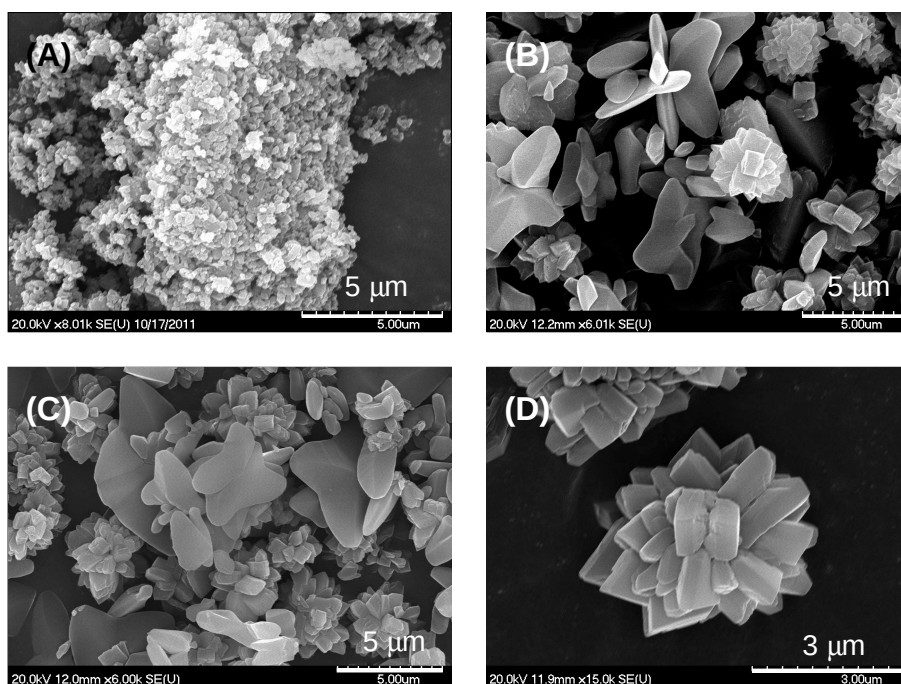


27. ábra. A 100 mL/h áramlási sebességgel kialakult kalcium-oxalát csapadék külső körének (fekete), és a 20 mL/h áramlási sebességgel kialakult kalcium-oxalát csapadék belső körének (piros) Raman színeképe.

5.8. Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálat

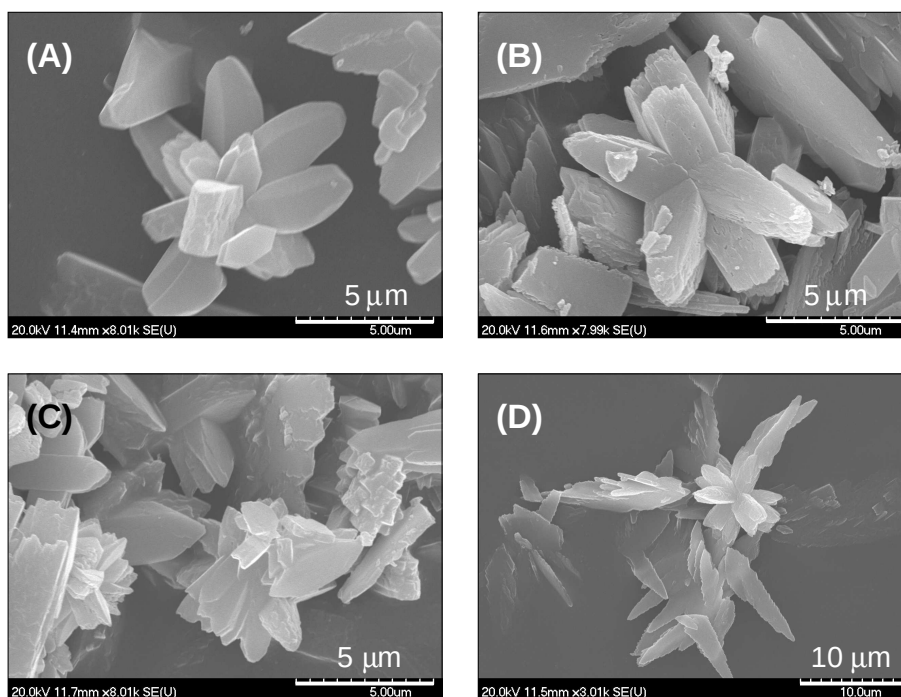
A kísérleti részben leírt módon kiszárított csapadékokból mintákat vettünk a szálakról, a szálak közötti részből, és a belső kevés csapadékot tartalmazó korongból is. Az alábbiakban olyan képeket mutatok be, amelyek reprezentatívak az adott mintára.

A jól kevert rendszerben előállított csapadék SEM felvétele a 28. ábrán látható. A részecskék mérete kisebb mint $1\ \mu\text{m}$, formájuk lekerekített. A 20 mL/h áramlási sebességgel a $0,025\ \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatba ($\text{pH}=9$) áramoltatott $4\ \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú kalcium-klorid-oldatból kapott csapadék mikrostruktúráját a 28. B, C, D ábrán bemutatott rózsaszerű képződmények jellemzik. A kialakult rózsák átlagos mérete $3\ \mu\text{m}$, de a rózsákon kívül a mintában kisebb mennyiségben előforduló, $5\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb pillangó alakú részeket is megfigyeltünk. Az áramlásos rendszerben képződött csapadék részecskéi szögletes alakúak. A jól kevert rendszerben képződött mintákkal összehasonlítva jelentős különbségeket találtunk. A belső és a külső kör, valamint a különböző pH-jú minták részecskéinek alakja és mérete között nem figyeltünk meg változást.



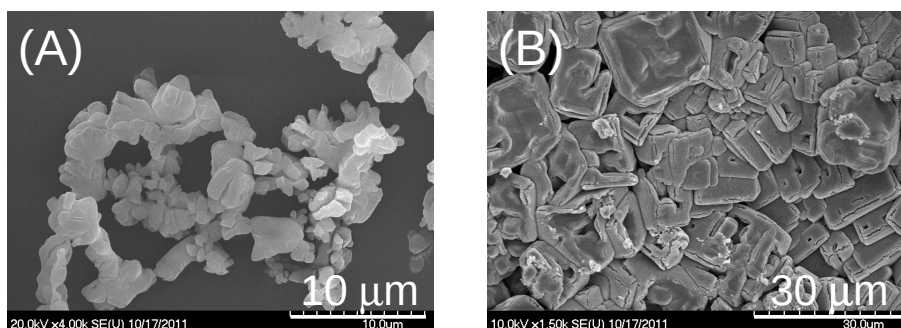
28. ábra. Az áramlásmentes rendszerből származó minta (A), a belső körből (B) származó minta, és a külső körből (C-D) származó minta jellegzetes képe. Az áramlásos kísérleteknél 20 mL/h az áramlási sebesség, $0,025\ \text{mol/dm}^3$ a nátrium-oxalát-koncentráció, $4\ \text{mol/dm}^3$ a kalcium-klorid-koncentráció.

A megnövelt sűrűségű és viszkozitású folyadékokból előállított csapadékok mikroszerkezetét is tanulmányoztuk a pásztázó elektronmikroszkóppal (29. ábra) A $0,5\ \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-kloridot tartalmazó minta belső köre x-szerű részekből állt inkább, melyek mérete $15\ \mu\text{m}$, míg a külső körben rózsaszerű képződmények találhatók, melyek mérete $6\ \mu\text{m}$, nagyobbak, mint a NaCl-ot nem tartalmazó minták.



29. ábra. A $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl-ot (A), a 2 mol/dm^3 glicerint (B), az 5 m/V % PVA-t (C) és a 10 m/m% PAA-t (D) tartalmazó minták külső körének pásztázó elektronmikroszkópiás felvétele. Kísérleti körülmények megegyeznek az előző képekével.

Vizsgáltuk a jól kevert és az áramlásos rendszerből származó, 1000°C hőmérsékletűre felhevített mintákat is, melyek kalcium-oxidot tartalmaztak. A jól kevert rendszerből származó, $20 \mu\text{m}$ méretű négyzet alakú részecskéket láthatunk a 30. B ábrán. A minta jelentősen nagyobb méretű részeket tartalmaz, mint a hevítés nélküli. Az áramlás hatására kialakult részecskéken hevítés után kis változást tapasztaltunk, a részecskék lekerekített formát vettek fel, mely a 30. A ábrán található. Továbbá az áramlásos rendszerből származó részecskék lényegesen kisebb – kb. $3 \mu\text{m}$ – méretűek, mint a jól kevert rendszerben képződtek. A nem hevített minták esetén ennek az ellenkezőjét tapasztaltuk.



30. ábra. Az 1000°C hőmérsékletűre felhevített áramlásos (külső kör) (A) és a jól kevert rendszerből származó minta (B).

6. A kalcium-karbonát rendszer

6.1. A koncentráció-eloszlás elméleti számítása a kalcium-karbonát rendszerben

A lehetséges komponensek arányát határoztuk meg a pH függvényében egyensúlyi számításokkal az alábbi reakciókat figyelembe véve [58].

A kalcium-karbonát-csapadék leválása:



A kalcium-hidroxid-csapadék leválása:



Különböző komplexképződési reakciók a kalciumionnal:



A karbonátion protonálódási folyamatai:



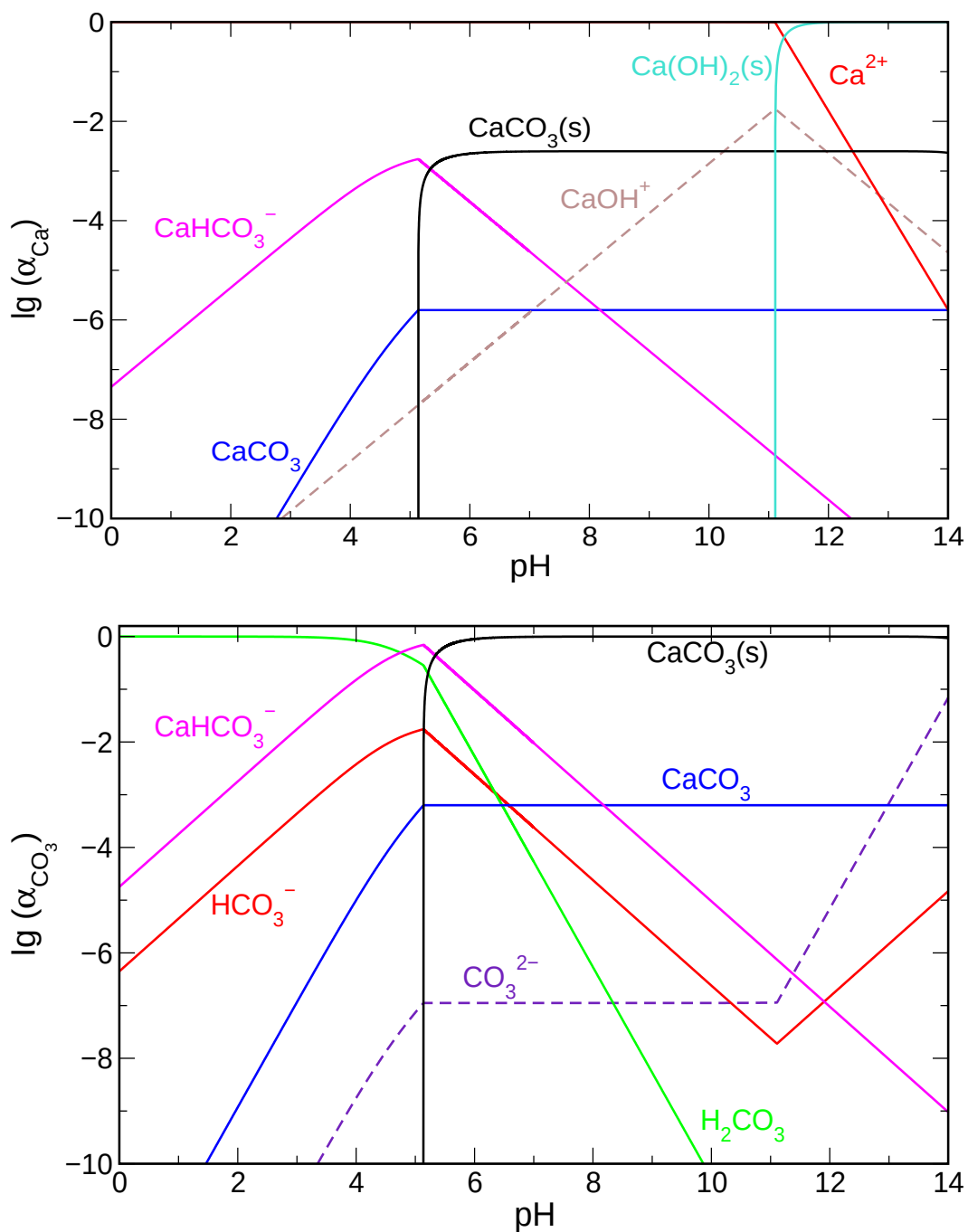
A szén sav bomlása:



A kalcium-karbonát-csapadék is a reaktánsoldatok összeöntését követően azonnal kialakul, ezért a koncentráció-eloszlást szintén a Mathematica [59] programmal számoltuk. A számításokat pH 1–14 tartományban, 4 mol/dm³ összes kalcium- és 0,01 mol/dm³ összes karbonát-koncentrációkkal végeztük, 0,01 pH-egység lépésközlőként. A numerikus számításokhoz 10⁻¹⁴ relatív hibát állítottunk be.

Ebben a rendszerben a pH függvényében két különböző csapadék alakul ki, a (35) és a (36) egyenleteknek megfelelően. A szén sav bomlásával ((42) egyenlet) nem számoltunk.

A 31. ábrán két diagram található, egyik a kalciumion-, másik a karbonátion-tartalmú részecskék eloszlását mutatja be. Alacsony pH-tartományban nem található csapadék a rendszerben, csak pH=5,14-nél jelenik meg a CaCO₃. A lúgos tartományban itt is, mint az előző



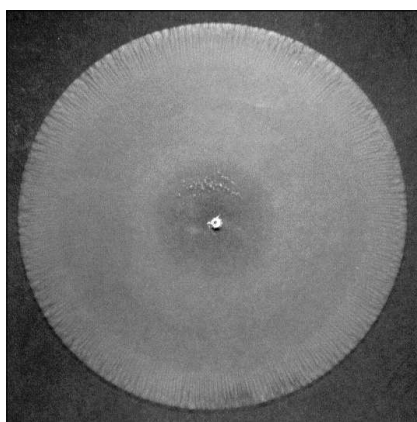
31. ábra. A komponensek aránya a pH függvényében.

két rendszernél is, pH=11,11-nél válik ki a Ca(OH)_2 szilárd fázis az oldatból. A kalcium-karbonát csapadék mennyisége nem állandó érték, maximumot ér el pH=11,27-nél. A különböző kalcium- és karbonát tartalmú komplexek kis mennyiségben vannak jelen az oldatban.

6.2. Kísérleti eredmények

Jól kevert rendszerben, a reaktánsok összeöntésekor a csapadék pillanatszerű megjelenését tapasztaltam, függetlenül attól, hogy kalciumion vagy karbonátion feleslegbe adagoltam a másik iont. Ez a csapadék egy két óra alatt leülepedett.

Ha kalcium-klorid-oldatot áramoltattam nátrium-karbonát-oldatba, akkor a reaktánsok koncentrációjától függően különböző szabályos és szabálytalan alakzatokat figyeltem meg. A kialakult kalcium-karbonát-csapadék két óra állás után az edény aljához tapadt, mintázata nem változott, csak a mérete nőtt. A csapadék stabil, állás közben nem tapasztaltam a szilárd részek visszaoldódását. Ennek következtében az oldatot dekantáltam, ami jelentősen megkönnyítette a szárítást így a mintavételt is.

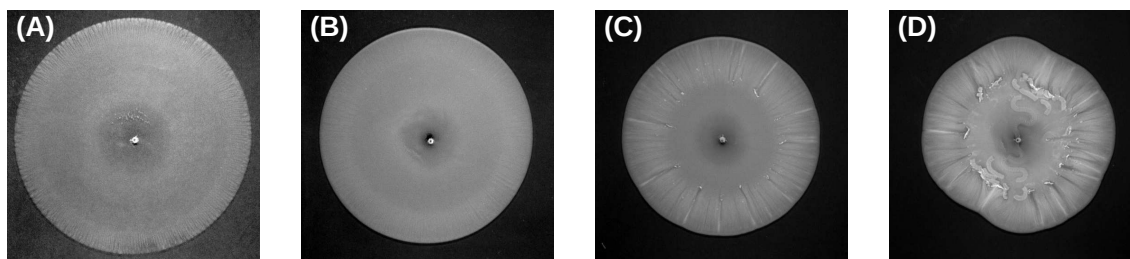


32. ábra. A kalcium-karbonát mintázat fényképe $t = 4$ min időpontban. A kalcium-klorid koncentrációja 4 M, a $\text{pH} = 10$ -re állított nátrium-karbonáté pedig 0,01 M. A kép eredeti szélessége 17,0 cm.

A kalcium-karbonát-csapadék mintázata (32. ábra) nagymértékben hasonlít a kalcium-oxalát-csapadék mintázatára, mivel mindkettő tartalmaz egy a betáplálás helye körül azonnal megjelenő, csapadékrészecskékkal szegényebben borított belső kört, és egy külső gyűrűt, amelyben bizonyos körülmények között sugárirányban szálszerű képződmények jönnek létre. Azonban a szabályos karbonát-mintázatoknál a belső kör körül, és a csapadék pereménél is található egy fehérebb gyűrű, amelyek élesen elhatárolódnak a többi résztől.

A koncentrációeloszlási görbékből jól látható, hogy $\text{pH} = 5$ felett jelenik meg a kalcium-karbonát-csapadék, $\text{pH} = 11$ felett pedig a kalcium-hidroxid-csapadék a meghatározó a rendszerben. Kísérleteinket ezért olyan pH -tartományban végeztem, ahol csak kalcium-karbonát csapadék válik le.

Nátrium-karbonátból 10-es pH -ra állított, 0,1-0,01 mol/dm³ koncentrációjú oldatokat készítettem. Ez eltérés a kalcium-oxalát rendszertől, hiszen ott $\text{pH} = 9$ oldatokat használtam. Ennek az a magyarázata, hogy áramlásos rendszerben $\text{pH} = 9$ -en nem láttam csapadékot az oldatból kiválni. A kísérleteket áramlásmentes rendszerben 9-es pH -n elvégezve azonban csapadékkiválás tapasztalható.



33. ábra. Kalcium-karbonát mintázatok fényképe $t = 4$ min időpontban. A kalcium-klorid koncentrációja 4 M, a pH = 10-re állított nátrium-karbonáté pedig 0,01 M (A), 0,025 M (B), 0,05 M (C), 0,1 M (D). A képek eredeti szélessége 17,0 cm (A), 18,0 cm (B), 17,4 cm (C), 18,2 cm (D).

A 33. ábrán adott, 4 mol/dm^3 kalcium-klorid koncentráció mellett a nátrium-karbonát-oldat koncentráció változtatásának hatása látható. Ha csökken a nátrium-karbonát-oldat koncentrációja, akkor nő a reaktánsoldatok közötti sűrűségkülönbség, ami nagyobb átmérőjű, és vékonyabb, szabályosabb csapadékréteg kialakulását eredményezi.

A $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-karbonát-oldattal elvégzett kísérletben kialakuló csapadék szabálytalan alakú, az áramlásnak a mintázatra gyakorolt hatása minimális. A mintázat felett kisebb csövek is kialakulnak. Ez arra enged következtetni, hogy már nincs elegendően nagy sűrűségkülönbség a két reaktánsoldat között, és a csapadéknak nem csak vízszintes, hanem függőleges irányú növekedése is megvalósul. Ha csökkentjük a nátrium-karbonát-oldat koncentrációját, akkor azt tapasztaljuk, hogy nő a belső, és a külső kör mérete (7. táblázat). A beáramló oldat térfogatának ismeretében a csapadékkorong felszínéből meghatároztam a gravitációs áram átlagos magasságát, ami a nátrium-karbonát-oldat koncentrációjának növelésével nőtt. Egy újabb fehér gyűrű jelent meg halványan a mintázatban $0,025 \text{ mol/dm}^3$ -re csökkentett nátrium-karbonát-oldat koncentráció alkalmazásánál. A fehér gyűrű tovább erősödik a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-karbonát koncentrációjú rendszerekben. A csapadék pereménél kialakuló fehér gyűrű már a $0,025 \text{ mol/dm}^3$ -es rendszerben is jelen van. A szálak számának és a csapadéknövekedés időfüggésének a meghatározása folyamatban van.

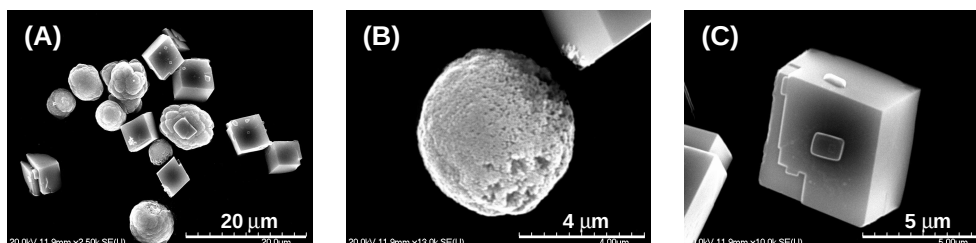
7. táblázat. A nátrium-karbonát koncentráció növelésének hatása a csapadék paramétereire.

$[\text{CO}_3] / \text{M}$	d_b / mm (szórás)	d_k / mm (szórás)	$h_{\text{átlag}}$ (mm)
0,010	46,0 (4,0)	153,6 (1,0)	0,0720
0,025	39,0 (1,1)	149,8 (0,4)	0,0760
0,050	33,2 (1,1)	136,3 (0,9)	0,0914

A kísérleti részben leírt módon kiszárított áramlásos és áramlásmentes csapadékokból mintákat vettünk, hogy optikai és pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítsünk. Áramlásos rendszer esetében a szálakról, a szálak közötti részből, a belső kevés csapadékot

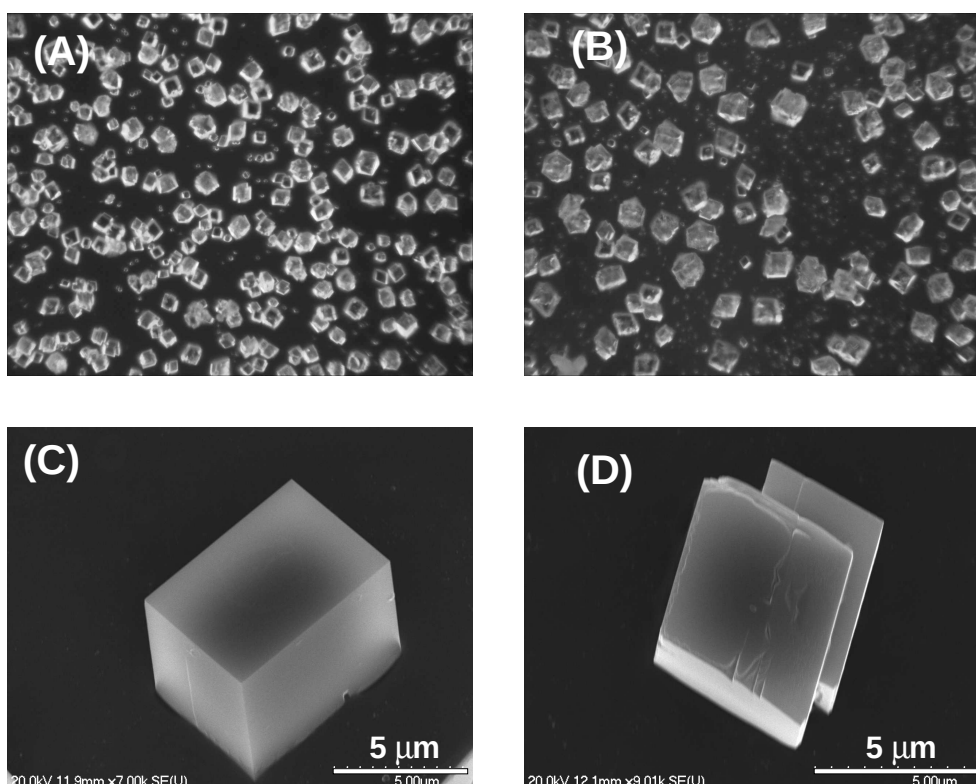
tartalmazó korongból, és az amellet elhelyezkedő gyűrűről is készítettünk felvételeket.

Az áramlásmentes rendszerben 5 mikrométeres kalcitkockák [66], néhol a kevésbé szabályos téglatestek mellett gömbszerű részecskéket (valószínűleg vateritgömböket [66]) is megfigyelhetünk (34. ábra).



34. ábra. Az áramlásmentes rendszer SEM felvétele (A), a kialakult gömbszerű (B), és kocka (C) alakú részecskék.

Áramlásos rendszerben már nem figyelhetünk meg gömbszerű részecskéket, csak a kockák és téglatestek alakultak ki, melyek mérete nagyobb az áramlásmentes rendszerben képződötteknél (35. ábra). A csapadék különböző területeinek részecskéinek alakja hasonló, csak méretbeli különbségeket találtunk. A külső kör felé haladva egyre nő a részecskék mérete, és 15-20 mikrométeres részecskék is kialakulnak (35. A és B ábra).



35. ábra. A kalcium-karbonát áramlásos rendszer optikai mikroszkópos (képszélesség: 486 µm) (A) és (B) és pásztázó elektronmikroszkópos (C) és (D) felvételei.

7. A kalcium-foszfát rendszer

7.1. A koncentráció-eloszlás elméleti számítása a kalcium-foszfát rendszerben

A lehetséges komponensek arányát határoztuk meg a pH függvényében egyensúlyi számításokkal az alábbi reakciókat figyelembe véve [58].

A kalcium-hidrogénfoszfát csapadék leválása:



A kalcium-foszfát csapadék leválása:



A kalcium-hidroxid-csapadék leválása:



Különböző komplexképződési reakciók a kalciumionnal:



Az foszfát-ion protonálódási folyamatai:

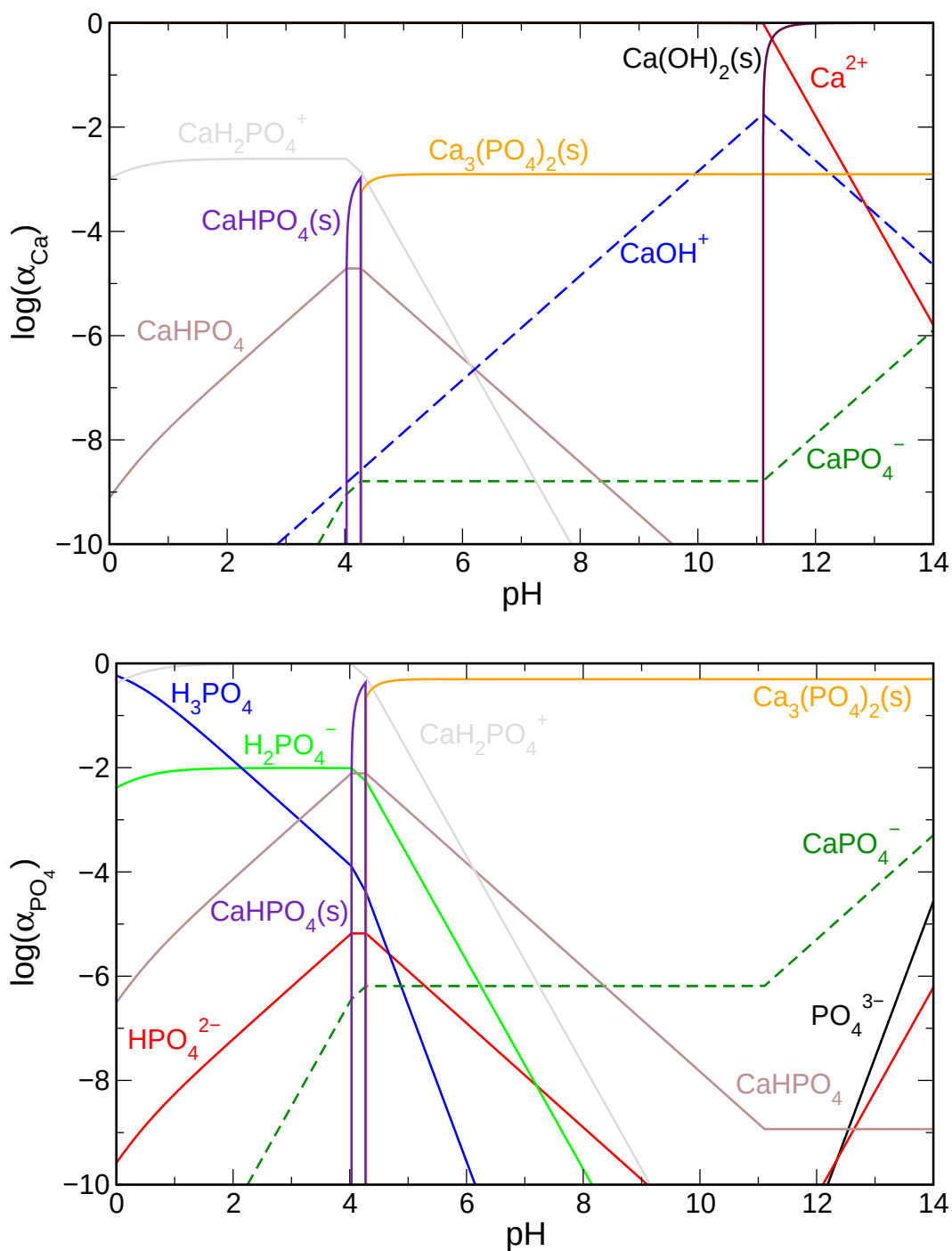


A kalcium-foszfát-csapadék is a reaktánsoldatok összeöntését követően azonnal kialakul, ezért a koncentráció-eloszlást ebben az esetben is a Mathematica [59] programmal számoltuk, hogy a képződött csapadékokat is figyelembe tudjuk venni.

A számításokat pH 1–14 tartományban, 4 mol/dm³ összes kalcium- és 0,01 mol/dm³ összes foszfát-koncentrációkkal végeztük, 0,01 pH-egység lépésközlként. A numerikus számolásokhoz 10⁻¹⁴ relatív hibát állítottunk be.

Ebben a rendszerben a pH függvényében három különböző csapadék is kialakulhat a (43), a (44) és a (45) egyenleteknek megfelelően.

A 36. ábrán ismét két diagram található, egy a kalciumion-, a másik a foszfátion-tartalmú részecskék eloszlását mutatja be. Látható, hogy alacsony pH-tartományban nem képződik csapadék a rendszerben, majd pH=4,03-nál leválik a CaHPO_4 , ami 4,28-nál eltűnik, és a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ csapadék válik ki helyette. Lúgosabb tartományban, (pH= 11.11) már a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is jelen van, az előzőeknél jóval nagyobb mennyiségben. A hidroxid-csapadék keletkezése miatt az eddig nagy feleslegben lévő Ca^{2+} mennyisége jelentősen lecsökken. Ekkor kezd csök-



36. ábra. A komponensek aránya a pH függvényében.

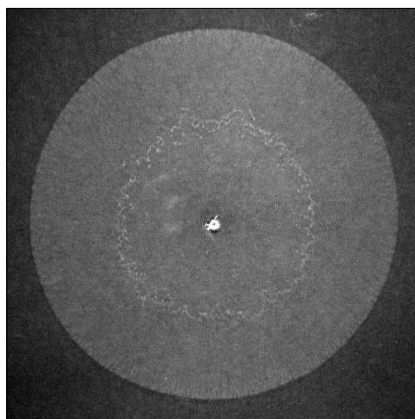
kenni a CaOH^+ komplex mennyisége is, de a foszfát-ion tartalmú részecskék mennyisége nő az oldatban. A komplexek, valamint a foszfátion különböző protonált formái nincsenek jelen meghatározó mennyiségben az oldatban.

7.2. Kísérleti eredmények

Jól kevert rendszerben, a csapadék pillanatszerűen jelenik meg, mind a kalciumion, mind a foszfátion feleslegben adagolására. Az előbbi két vizsgált rendszerhez képest jóval áttetszőbb, nagyon nehezen ülepedő, pelyhes csapadék jött létre.

Ha kalcium-klorid-oldatot áramoltattam nátrium-foszfát-oldatba, akkor az előző rendszerekhez hasonlóan különböző szabályos és szabálytalan alakzatokat figyeltem meg, a reaktánsok koncentrációjától függően. A kialakult kalcium-foszfát-csapadék is két óra állás után az edény aljához tapadt, a mérete nőtt, de a mintázata nem változott meg. A csapadék állása közben nem tapasztaltam a szilárd részek visszaoldódását. Ennek következtében az oldatot dekantáltam, ez jelentősen megkönnyítette a szárítást így a mintavételt is.

A kalcium-foszfát-csapadék mintázata (37. ábra) kissé eltér a kalcium-oxalát-, és a kalcium-karbonát-csapadék mintázatától, mert jóval nagyobb a belső köre, és a szálak csak a csapadék pereménél halványan látszódnak. Továbbá a belső kör alakja szabálytalan.

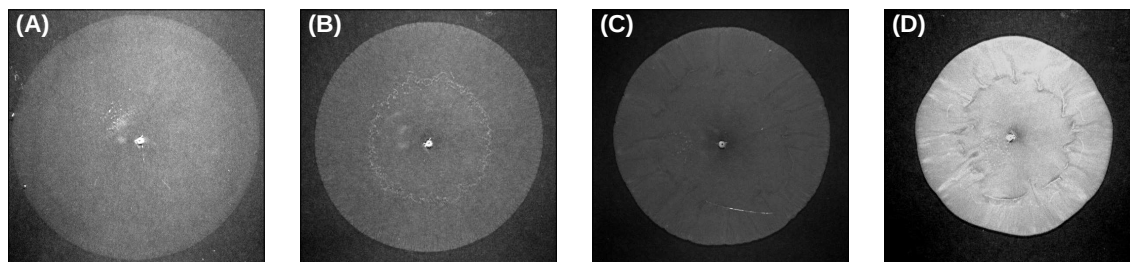


37. ábra. A kalcium-foszfát mintázat fényképe $t = 4$ min időpontban. A kalcium-klorid koncentrációja 4 M, a $\text{pH} = 10$ -re állított nátrium-foszfáté pedig 0,0025 M. A kép eredeti szélessége 18,8 cm.

A koncentrációeloszlási görbékből jól látható, hogy a foszfát-csapadékok $\text{pH}=4$ felett jelennek meg, és $\text{pH}=11$ felett pedig a kalcium-hidroxid-csapadék a meghatározó a rendszerben. Kísérleteimet ezért ebben a pH -tartományban végeztem, hogy csak a kalcium-foszfát-csapadék mintázatát vizsgáljuk.

Nátrium-foszfátból 0.01-0.001 mol/dm³ koncentrációjú oldatokat készítettem, és az összehasonlíthatóság érdekében pH -ját 10-re állítottam be. A 38. ábrán adott, 4 mol/dm³ kalcium-klorid koncentráció mellett a nátrium-karbonát-oldat koncentráció változtatásának hatása látható. Ha csökken a nátrium-foszfát-oldat koncentrációja, akkor nő a reaktánsoldatok közötti

sűrűségkülönbség, ami általában nagyobb átmérőjű, és vékonyabb, szabályosabb csapadék-réteg kialakulását eredményezi.



38. ábra. Kalcium-foszfát mintázatok fényképe $t = 4$ min időpontban. A kalcium-klorid koncentrációja 4 M, a pH = 10-re állított nátrium-foszfáté pedig 0,001 M (A), 0,0025 M (B), 0,005 M (C), 0,01 M (D). A képek eredeti szélessége 16,6 cm (A), 18,8 cm (B) 15,9 cm (C), 16,2 cm (D).

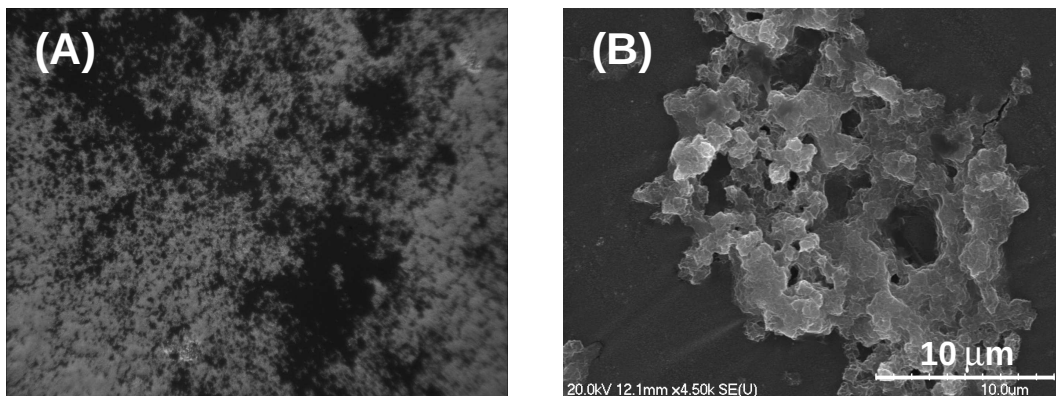
A 0,01 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-foszfát-oldattal elvégzett kísérletben kialakuló csapadék szabálytalan alakú, az áramlás csak kis hatást gyakorol a mintázatra. Ha csökkentjük a koncentrációját, akkor azt tapasztaljuk, hogy nő a belső, és a külső kör mérete. Ez alól kivételek a 0,005 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-foszfát-oldattal elvégzett kísérletek. A beáramló oldat térfogatának ismeretében a csapadékkorong felszínéből meghatároztam a gravitációs áram átlagos magasságát, ami általában a nátrium-foszfát-oldat koncentrációjának növelésével nőtt (8. táblázat).

8. táblázat. A nátrium-foszfát koncentráció növelésének hatása a csapadék paramétereire.

[CO ₃] / M	d_b / mm (szórás)	d_k / mm (szórás)	$h_{\text{átlag}}$ (mm)
0,0010	-	157,0 (8,0)	0,068873
0,0025	76,9 (5,50)	139,3 (6,3)	0,08749
0,0050	112,3 (2,20)	157,7 (7,2)	0,0683

A szálak számának és a csapadéknövekedés időfüggésének meghatározása ennél a rendszernél is folyamatban van.

A kísérleti részben leírt módon kiszárított áramlásos és áramlásmentes csapadékokból mintákat vettünk, áramlásos rendszer esetén a belső kevés csapadékot tartalmazó korongból, a külső körből és a szálak részéből is. A kalcium-foszfát csapadék mikroszerkezetét vizsgáltuk optikai mikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal is (39. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy nem szabályos szerkezetű, hanem membránszerű csapadék keletkezik. Ebben az esetben az áramlásos és áramlásmentes rendszer között nem találtunk különbséget.



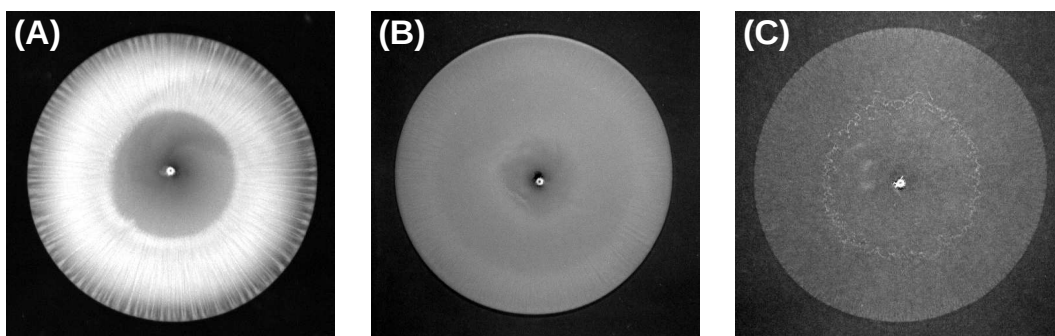
39. ábra. Az áramlás hatására kialakuló kalcium-foszfát csapadék mikroszerkezetének optikai mikroszkópos felvétele (képszélesség: $486\ \mu\text{m}$)(A), és pásztázó elektronmikroszkópos (B) felvétele.

8. Összehasonlítás

A jól kevert rendszerben fehér színű csapadékok pillanatszerű megjelenését figyeltem meg. Azt tapasztaltam, hogy leggyorsabban a kalcium-oxalát, leglassabban pedig a kalcium-foszfát csapadék ülepedett le. Ez utóbbi jóval áttetszőbb, pelyhes csapadék volt.

A három különböző rendszer eloszlásdiagramjain megfigyelhető, hogy a kalcium-oxalát az általunk vizsgált teljes pH-tartományon jelen van, szemben a kalcium-karbonát-, és foszfát-csapadékokkal. Mindhárom esetben az erősen lúgos tartományban leválik és dominál az oldatban a kalcium-hidroxid csapadék, a nagy feleslegben jelen lévő kalcium-ion miatt. Ezen adatok alapján, és egyéb korábban leírt okok miatt a következőkben a pH=10-re állított oldatokkal elvégzett áramlásos kísérleteket hasonlítom össze.

Mindhárom rendszerben kialakult csapadékról elmondható, hogy bizonyos koncentrációtartományon belül szabályos mintázatot alkot (40. ábra), és mindhárom esetben kialakul egy belső és egy szabályos külső kör is.



40. ábra. A kalcium-oxalát-, (A), a kalcium-karbonát-, (B), és a kalcium-foszfát-csapadékok (C). A képek eredeti szélessége 16,7 cm (A), 18,0 cm (B), és 15,9 cm (C).

A vizsgált koncentrációtartomány a kalcium-oxalát-, és -karbonát rendszerekben a 0,01-0,1 mol/dm³, de a kalcium-foszfát esetén egy nagyságrenddel kisebb. Ennek oka lehet az oldhatóságbeli különbség (9. táblázat). A kisebb oldhatósággal rendelkező foszfát csapadék

9. táblázat. Kalciumsók oldhatósága (S)

Név	S
kalcium-karbonát (kalcit)	$5,80 \cdot 10^{-5}$
kalcium-karbonát (argontit)	$7,75 \cdot 10^{-5}$
kalcium-oxalát-monohidrát	$4,82 \cdot 10^{-5}$
kalcium-foszfát	$4,38 \cdot 10^{-18}$

esetén csak az előzőeknél egy nagyságrenddel kisebb koncentrációtartományú oldatokból válik le szabályos mintázatú csapadék. Ennek oka, hogy kis oldhatóság esetén a nagyobb túltelítés miatt mind a gócképződés mind a gócnövekedés sebessége gyorsabb. Rövid idő

alatt nagy mennyiségű szilárd anyag képződik, amelyre az áramlásnak nincs jelentős hatása: ez vezet a szabálytalan alakzatok kialakulásához.

A csapadékok méreteit összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a legkisebb belső körrel a kalcium-karbonát mintázat rendelkezik, legnagyobb pedig a kalcium-foszfát (10. táblázat).

10. táblázat. A csapadékok méretei a 4. percben.

Csapadék neve	Reaktánsok koncentrációja		A csapadékok méretei	
	kation /M	anion /M	d_b /mm (szórás)	d_k /mm (szórás)
kalcium-oxalát	4	0,025	66,1 (0,1)	148,0 (0,1)
kalcium-karbonát	4	0,025	39,0 (1,1)	149,8 (0,4)
kalcium-foszfát	4	0,0025	76,9 (5,5)	139,3 (6,3)

A külső kör esetén a tendencia ettől eltérő, mert a kalcium-foszfát a legkisebb, a másik két csapadék mérete pedig közel azonos. Ez érthető, hiszen a nátrium-karbonát-oldat és a nátrium-oxalát-oldat sűrűsége majdnem megegyezik (11. táblázat).

11. táblázat. Az oldatok sűrűsége

Név	Koncentráció (M)	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ (g/cm ³)
nátrium-oxalát-oldat	0,2	1,0186
nátrium-karbonát-oldat	0,2	1,0214
nátrium-foszfát-oldat	0,2	1,0329

A kísérletekről kapott felvételeken is látszik, hogy a kalcium-karbonát-csapadék halványabb, mint az előzőleg vizsgált kalcium-oxalát. Azonban a kalcium-foszfát-csapadékok a leghalványabbak. Ennek az a magyarázata, hogy egyrészt egy nagyságrenddel kisebb koncentrációjú oldatokat használtam, másrészt ez a csapadék az áramlásmentes kísérletekben is jóval áttetszőbb volt a karbonát és az oxalátnál. A gravitációs áram átlagos magassága a foszfát csapadék kis átmérője miatt a legnagyobb (lásd a 12. táblázatot).

12. táblázat. A gravitációs áram átlagos magassága ($h_{\text{átlag}}$) a különböző csapadékokban

Kalcium-ion koncentrációja	Reaktáns ionok koncentrációja	pH	$h_{\text{átlag}}$
4 M	$[(\text{COO})_2^{2-}] = 0,025 \text{ M}$	10	0,0775 mm
4 M	$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,025 \text{ M}$	10	0,0757 mm
4 M	$[\text{PO}_4^{3-}] = 0,0025 \text{ M}$	10	0,0875 mm

A minták kiszáritásában is van különbség, mert a kalcium-oxalát két óra állás után sem tapad az edény aljára, míg a másik két csapadék igen. Az előbbi esetben ezért pipettával távolítottam el az oldatot a tetejéről, az utóbbiakban pedig dekantálással, így kisebb oldatréteg maradt a tetején, ami hamarabb kiszáradt. A három különböző rendszer mikroszerkezetét vizsgálva azt találtuk, hogy csak a kalcium-foszfát csapadékokra nincs hatással az áramlás. Az áramlásos kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát rendszerekben nagyobb átmérőjű részecskék alakultak ki, mint az áramlásmentesben.

9. Összefoglalás

Munkám során az áramlásos közegben kialakuló kalcium-oxalát, -karbonát és -foszfát csapadékok mintázatát térképeztem fel, jellemeztem minőségileg és mennyiségileg. Az edény alján képződő mintázat úgy alakul ki, hogy először egy csapadékban szegény kört láthatunk, majd a külső szálás rész is megjelenik. Megadtuk egyensúlyi számítások segítségével azt a pH tartományt, amelyen belül a csapadékok leválnak, valamint az oldatban maradó részecskék eloszlását. Első lépésként meghatároztam a reaktánsoldatok koncentrációtartományát, amelyen belül szép szimmetrikus, szálás mintázat alakul ki.

A kalcium-oxalát rendszerben végeztünk kísérleteket különböző kémhatású nátrium-oxalát-oldatokkal, de jelentős változást a mintázat jellegében nem tapasztaltunk. A gyűrűk méretében meglepő változást találtunk, mert pH=9-en a csapadékgyűrű átmérője egy minimumon megy keresztül, amelynek az oka a részfolyamatok sebességéből eredhet. A kalcium-oxalát rendszerben a különböző áramlási sebességek a várt eredményt hozták, vagyis azt, hogy minél nagyobb az áramlási sebesség, annál nagyobb átmérőjű csapadékot kapunk. A kísérletek azt bizonyítják, hogy a közegmozgás nagy mértékben befolyásolja a szilárd részekből kialakuló mintázat nagyságát és egyben az alakját is. Kis áramlási sebességeken képződő csapadék felhívta a figyelmünket arra a jelenségre, hogy a csapadék pereme cellás szerkezetű. Közelebről megvizsgálva is ezt tapasztaltam. A kémhatás és az alkalmazott áramlási sebesség változtatása inkább csak a csapadékkorong méretére volt hatással. A közegmozgás vizsgálatának érdekében még az oxalát-oldat sűrűségét és viszkozitását is növeltük. A csapadék méretének időbeli változását vizsgálva azt találtuk, hogy annak növekedése a folyadék alján terjedő gravitációs áramlást követi.

A vizsgált csapadékok időben stabilak, még hosszabb idő eltelte után sem oldódnak vissza nagy mértékben, így alkalmasak mintavételre.

Az áramlás hatással van az általunk vizsgált rendszerekre. A SEM, és optikai mikroszkópos felvételek alátámasztották, hogy jelentős különbség van az áramlásmentes és az áramlásos minták mikroszerkezete között.

A termogravimetriás analízis és Raman spektrum alapján megállapítottuk, hogy a kalcium-oxalát rendszerben eltér a szálás csapadék és az áramlásmentes közegben előállított csapadék összetétele. Az áramlással kialakított nemegyensúlyi rendszer kedvez a termodinamikailag nem stabilis dihidrát kialakulására.

Az általam vizsgált három (kalcium-oxalát, kalcium-karbonát és kalcium-foszfát) rendszer, és a kutatócsoportban előzőleg vizsgált rendszerek (réz-oxalát, és kobalt-oxalát) segítségével megállapítottuk a szálás csapadék képződésének három feltételét. A lassú csapadék-képződés, azaz gócképződés és gócnövekedés mellett a reaktánsoldatok között nagy sűrűségkülönbségnek kell fennállnia, valamint megfelelő nagyságú áramlási sebességet szükséges biztosítani a betáplálás helyén.

10. Irodalomjegyzék

- [1] <http://www.kfki.hu/chemonet/hun/eloado/gaspar/kemdin.html>¹
- [2] P.W. Atkins, *Fizikai Kémia III. Változás*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002.
- [3] R.J. Field, M. Burger, *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* John Wiley & Sons, 1985.
- [4] Bazsa Gy., *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben* Debrecen-Budapest-Gödöllő, 1992.
- [5] <http://www.kfki.hu/chemonet/hun/eloado/gaspar/ch3/bzjelens.html>¹
- [6] R.E. Liesegang, *Ueber einige Eigenschaften von Gallerten*, Naturwissenschaftliche Wochenschrift **30**, 353-363 (1896).
- [7] R. Arnold, K. Showalter, J.J. Tyson, *Propagation of chemical reactions in space*, J. Chem. Educ. **64**, 740-742 (1987).
- [8] M.J. Pilling, P.W. Seakins, *Reakciókinetika* Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997.
- [9] <http://www.mathcomp.leeds.ac.uk/turing2012/>¹
- [10] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper, *Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2953-2956 (1990).
- [11] M. Orbán, *Molekulák önszerveződése időben és térben: periodikus kémiai rendszerek*, Magyar Tudomány, **7**, 815-820 (2009).
- [12] J. Horváth, I. Szalai, P. De Kepper, *An experimental design method leading to chemical Turing patterns*, Science **324**, 772-775 (2009).
- [13] T. Bánsági, V.K. Vanag, I.R. Epstein *Tomography of reaction-diffusion microemulsions reveals three-dimensional Turing patterns*, Science **331**, 1309-1312 (2011).
- [14] I. Nagypál, I.R. Epstein, *Fluctuations and stirring rate effects in the chlorite-thiosulfate reaction*, J. Phys. Chem. **90**, 6285-6292 (1986).
- [15] Q. Ouyang, H.L. Swinney *Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns*, Nature **352**, 610-612 (1991).
- [16] I. Nagypál, Gy. Bazsa, I.R. Epstein, *Gravity-induced anisotropies in chemical waves*, J. Am. Chem. Soc. **108**, 3635-3640 (1986).
- [17] L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, *An algorithm for the design of propagating acidity fronts*, J. Am. Chem. Soc. **111**, 2842-2845 (1989).

¹Valamennyi internetes forráshely 2012. 12. 04-én még elérhető volt.

[18] A képek forráshelyei: ¹

- <http://www.dalmata.eu/puppy-for-sale/2010/Dalmata-female1.htm>
- <http://www.haziallat.hu/akvarium/tengeri-fajok/csaszarhal-pomacanthus/1368/>
- <http://eu.art.com/products/p360781193-sa-i4011523/posters.htm>

[19] M.A. Dahlem, S.C. Müller *Self-induced splitting of spiral-shaped spreading depression waves in chicken retina*, Exp. Brain. Res. **115**, 319-324 (1997).

[20] I. Farkas, T. Vicsek, *Mexikói hullámok gerjeszthető közegben*, Fizikai szemle, **7**, 246-247 (2003).

[21] M.D. Graham, I.G. Ioannis, G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, K. Krischer, H-H. Rotermund, G. Ertl, *Effects of boundaries on pattern formation: Catalytic oxidation of CO on platinum*, Science **264**, 80-82 (2004).

[22] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1977/¹

[23] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/¹

[24] <http://www.mke.org.hu/az-egyessrainmenu-100/kittett-kkusok-mainmenu-171/szenyi-ds-mainmenu-173.html>¹

[25] F. Izsák, I. Lagzi, *A new universal law for the Liesegang pattern formation*, J. Chem. Phys. **122**, 184707 (2005).

[26] I. Lagzi, *Precipitation patterns in reaction-diffusion systems*, Research Signpost, 2010.

[27] M. Ripszám, Á. Nagy, A. Volford, F. Izsák, I. Lagzi, *The Liesegang eyes phenomenon*, Chem. Phys. Lett. **414**, 384-388 (2005).

[28] I. Lagzi, *Formation of Liesegang patterns in an electric field*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 1268-1270 (2002).

[29] I. Bena, M. Droz, I. Lagzi, K. Martens, Z. Rácz, A. Volford, *Designed patterns: Flexible control of precipitation through electric currents*, Phys. Rev. Lett. **101**, 075701 (2008).

[30] A. Volford, I. Ferenc, M. Ripszám, I. Lagzi, *Pattern formation and self-organization in a simple precipitation system*, Langmuir **23**, 961-964 (2007).

[31] http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_garden#cite_note-0¹

[32] http://en.wikipedia.org/wiki/Johann_Rudolf_Glauber¹

[33] J.H.E. Cartwright, J.M. Gracia-Ruiz, M.L. Novella, F. Otálora, *Formation of chemical gardens*, J Colloid. Interf. Sci. **256**, 351-359 (2002).

- [34] D.E.H. Jones, U. Walter, *The silicate garden reaction in microgravity: A fluid interfacial instability*, J Colloid. Interf. Sci. **203**, 286-293 (1998).
- [35] S. Thouvenel-Romans, J.J. Pagano, O. Steinbock, *Bubble guidance of tubular growth in reaction-precipitation systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2610-2615 (2005).
- [36] J.J. Pagano, T. Bánsági, Jr., Oliver Steinbock, *Bubble-templated and flow-controlled synthesis of macroscopic silica tubes supporting zinc oxide nanostructures*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 9900-9903 (2008).
- [37] R. Makki, M. Al-Humiri, S. Dutta, Oliver Steinbock, *Hollow microtubes and shells from reactant-loaded polymer beads*, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 8752-8756 (2009).
- [38] J.J. Pagano, T. Bánsági, Jr., Oliver Steinbock, *The formation in reverse silica gardens*, J. Phys. Chem. C **111**, 9324-9329 (2007).
- [39] J.M. Gracia-Ruiz, E. Melero-Gracia, S.T. Hyde, *Morphogenesis of self-assembled nanocrystalline materials of barium-carbonate and silica*, Science **323**, 362-365 (2009).
- [40] Á. Tóth, D. Horváth, R. Smith, J.R. McMahan, J. Maselko, *Phase diagram of precipitation morphologies in the Cu^{2+} - PO_4^{3-} System* J. Phys. Chem. C **111**, 14762-14767 (2007).
- [41] A. Baker, Á. Tóth, D. Horváth, J. Walkush, A. S. Ali, W. Morgan, Á. Kukovecz, J. J. Pantaleone, J. Maselko, *Precipitation pattern formation in the copper(II) oxalate with gravity flow and axial symmetry* J. Phys. Chem. A **113**, 8243-8248 (2009).
- [42] Tóth-Szeles Eszter, *Kobalt(II)-oxalát képződésének kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben*, szakdolgozat, SZTE 2010.
- [43] Szloszár Aliz, *A réz(II)-oxalát - kobalt(II)-oxalátcsapadék kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben*, szakdolgozat, SZTE 2010.
- [44] Tóth-Szeles Eszter, *A réz(II)-oxalát - kobalt(II)-oxalátcsapadék kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben*, beszámoló, SZTE 2011.
- [45] Tóth-Szeles Eszter, Szloszár Aliz, *Oxalátcsapadék mintázatképződése áramlásos rendszerben*, TDK dolgozat, SZTE 2010.
- [46] Sz. Sándor, *Ásványrendszertan*, Miskolci Egyetemi Kiadó, 2007.
- [47] R.F. Martin, W.H. Blackburn, *Encyclopedia of Mineral names: First update* The Can. Mineral. **37**, 1045-1078 (1999).
- [48] H. Yu, R. Sheikholeslami, W. O. S. Doherty, *The effect of silica and sugar on the crystallographic and morphological properties of calcium oxalate* J. Cryst. Growth **265**, 592-603 (2004).
- [49] T. Jung, W-S. Kim, C. K. Choi *Crystal structure and morphology control of calcium oxalate using biopolymeric additives in crystallization* J. Cryst. Growth **279**, 154-162 (2005).

- [50] S. Sandersius, P. Rez, *Morphology of crystals in calcium oxalate monohydrate kidney stones* Urol. Res. **35**, 287-293 (2007).
- [51] A-J. Xie, L. Zhang, J. Zhu, Y-H. Shen, Z. Xu, J-M. Zhu, C-H. Li, L. Chen, L-B. Yang, *Formation of calcium oxalate concentric precipitate rings in two-dimensional agar gel systems containing Ca^{2+} - RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Er}$, Gd , and La) - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **332**, 192-199 (2009).
- [52] D. Jáuregui-Zuniga, M.A. Ferrer, A.A. Caldreon, R. Munoz, A. Moreno, *Heavy metal stress reduces the deposition of calcium oxalate crystals in leaves of Phaseolus vulgaris* J. Plant Physiol. **162**, 1183-1187 (2005).
- [53] N.Q. Dao, M. Daudon, *Infrared and Raman Spectra of Calculi*, Elsevier, Paris, 1997.
- [54] B. Parekh, M. Joshi, A. Vaidya, *Characterization and inhibitive study of gel-grown hydroxyapatite crystals at physiological temperature* J. Cryst. Growth **310**, 1749-1753 (2008).
- [55] F.W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, Walter de Gruyter, 1985.
- [56] <http://fityk.nieto.pl/>¹
- [57] <http://karman3.elte.hu/doc/bev-kornyaram-Janosi-Tel.pdf>¹
- [58] S. Kotrlý, L. Šůcha, *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*, Ellis Horwood Limited, 1985.
- [59] <http://www.wolfram.com/mathematica/>¹
- [60] R.A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, 1971.
- [61] F. Grases, A. Millan, A. Conte, *Production of calcium oxalate monohydrate, dihydrate, or trihydrate* Urol. Res. **18**, 17-20 (1990).
- [62] M. Yuzawa, K. Tozuka, A. Tokue, *Effect of citrate and pyrophosphate on the stability of calcium oxalate dihydrate* Urol. Res. **26**, 83-88 (1998).
- [63] L. Lepage, R. Tawashi, *Growth and Characterization of Calcium Oxalate Dihydrate Crystals (Weddellite)* J. Pharm. Sci. **71**, 1059-1062 (1982).
- [64] P. Brown, D. Ackermann, B. Finlayson, *Calcium oxalate dihydrate (weddellite) precipitation* J. Cryst. Growth **98**, 285-292 (1989).
- [65] M. Kiricsi, O. Berkesi, *Vesekövek osztályozása, A kémia tanítása*, 3-8 (1997).
- [66] S.B. Mukkamala, C.E. Anson, A.K. Powell, *Modelling calcium carbonate biomineralisation processes* J. Inorg. Biochem. **100**, 1128-1138 (2006).

11. Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek Dr. Horváth Dezsőnek, valamint Dr. Tóth Ágotának mindennapos lelkiismeretes segítségükért, szakmai tanácsaikért. Köszönöm Dr. Galbács Gábornak, hogy használhattam a kutatócsoportjában rendelkezésre álló optikai mikroszkópot. Köszönet illeti Dr. Berkesi Ottót a Raman és IR spektrumok felvételéért, Bujdosó Tamást a termogravimetriás mérések kivitelezéséért, Schuszter Gábort az elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért, Ráczné Kuhn Klárát a porsűrűségek leméréséért. Köszönöm Pópity-Tóth Évának segítőkészségét, és a kutatócsoport tagjainak, hogy mindig jó hangulatban végezhettem a munkámat. A munka a TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 program anyagi támogatásával született.

12. Melléklet

12.1. A mintázatképződés illusztrálására szolgáló kísérletek leírása

12.1.1. Spirálok képződése a Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióban

Mágneses keverő segítségével összekevertünk 3,8 ml térfogatú, 1 mol/dm³ koncentrációjú kénsav-, 2,2 mL térfogatú 2 mol/dm³ koncentrációjú NaBrO₃-, 1 mL térfogatú 0,5 mol/dm³ koncentrációjú malonsav-, valamint 2 mL térfogatú, 0,1 mol/dm³ koncentrációjú KBr-oldatot. Kiöntöttük Petri-csészébe, majd a sárga szín eltűnése után 4 mL 0,01 mol/dm³ koncentrációjú ferroin indikátoroldatot adtunk a reakcióelegyhez. Rövid indukciós periódus után kék spirálokat figyeltünk meg a piros színű folyadékban, melyről készült kép az 1. ábrán látható.

12.1.2. Szilikátnövények előállítása

A 6. ábrán szemléltetett szilikátnövények kb 200 cm³ térfogatú nátrium-szilikát vizes oldatába helyezett késhegynyi MnSO₄, NiCl₂, NiSO₄, CoCl₂, Co(NO₃)₂, AlCl₃, AgNO₃, CuSO₄, CuCl₂, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ sókból fejlődtek ki. A sókból létrejött növények színét a 13. táblázatban jeleztem.

13. táblázat. A kialakult szilikátnövények színe.

átmenetifém só	növény színe
MnSO ₄	fehér
NiCl ₂	zöld
NiSO ₄	zöld
CoCl ₂	kék
Co(NO ₃) ₂	kék
AlCl ₃	fehér
AgNO ₃	sárga
CuSO ₄	kék
CuCl ₂	sötétkék
FeSO ₄	sötétszürke
Fe ₂ (SO ₄) ₃	narancssárga

12.1.3. Réz-oxalát szálas csapadékmintázat előállítása

Perisztaltikus pumpa segítségével 0,8 mol/dm³ koncentrációjú réz-szulfát-oldatot áramoltattam 6 mL/h áramlási sebességgel egy négyzet alapú üvegedénybe, amely 0,05 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatot tartalmazott. Az edény alján szálas szerkezettel rendelkező kékeszöld csapadék vált le, amelyről készült felvétel a 9. ábrán látható.

12.2. Mathematica programmal végzett számítások

A bemeneti fájlban használt jelölések a 14. táblázatban találhatóak.

14. táblázat. A bemeneti fájlban használt részecskék jelölései .

Jelölés	Képlet
Ox	$\text{COO}_2^{2-} \text{ (aq)}$
HOx	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \text{ (aq)}$
H2Ox	$(\text{COOH})_2 \text{ (aq)}$
Ca	$\text{Ca}^{2+} \text{ (aq)}$
CaOx	$\text{Ca}(\text{COO})_2 \text{ (aq)}$
CaOxs	$\text{Ca}(\text{COO})_2 \text{ (s)}$
CaOx2	$\text{Ca}[(\text{COO})_2]_2^{2-} \text{ (aq)}$
CaHOx	$\text{CaHC}_2\text{O}_4^+ \text{ (aq)}$
CaHOx2	$\text{Ca}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \text{ (aq)}$
CaOH	$\text{CaOH}^+ \text{ (aq)}$
CaOH2s	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ (s)}$

A programnak megadtuk a stabilitási állandókat, a kiindulási koncentrációkat, a pH tartományt, valamint a lépésközöket. A kalcium-oxalát-csapadékot tartalmazó rendszerben végzett számítások esetén két futtatást kellett készítenünk, a lúgos tartományban leváló $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miatt. A második futtatás bemeneti fájlja a csapadékot is tartalmazó rendszerben:

```
logK = {4.266, 1.252}
b1 = {10^logK[[1]], 10^(logK[[1]] + logK[[2]])}
Kv = 1.0 10^-14
logBcaox = {1.66, 2.69}
b2 = {10^logBcaox[[1]], 10^logBcaox[[2]]}
b2H = 10^(1.38 + logK[[1]])
b3H = 10^(1.80 + 2*logK[[1]])
b4 = {10^(1.3 - 14)}
H0x = b1[[1]] H 0x
H20x = b1[[2]] H^2 0x
Ca0x = b2[[1]] Ca 0x
Ca0x2 = b2[[2]] Ca 0x^2
KspCa0x = 10^-7.9
CaH0x = b2H Ca H 0x
CaH0x2 = b3H Ca H^2 0x^2
c0x = 0x + H0x + H20x + Ca0x + CaOxs + 2 Ca0x2 + CaH0x + 2 CaH0x2
CaOxs + 0x + 45.7088 Ca 0x + 18450.2 H 0x + 442588. Ca H 0x +
329610. H^2 0x + 979.558 Ca 0x^2 + 4.29566*10^10 Ca H^2 0x^2
```

```

CaOH = b4[[1]] Ca/H
KspCaOH2 = 10^(-5.19 + 2*14)
cCa = Ca + CaOH + CaOH2s + CaOx + CaOxs + CaOx2 + CaHOx + CaHOx2
Ca + CaOH2s + CaOxs + (1.99526*10^-13 Ca)/H + 45.7088 Ca Ox +
  442588. Ca H Ox + 489.779 Ca Ox^2 + 2.14783*10^10 Ca H^2 Ox^2
c = {}
{}
NSolve[{(cOx /. H -> 10^-11.12) == 0.025, (cCa /. H -> 10^-11.12) ==
  4.0, Ca Ox == KspCaOx, (Ca/H^2 /. H -> 10^-11.12) == KspCaOH2,
  Ca > 0, Ox > 0}, {Ox, Ca, CaOxs, CaOH2s}]
{{Ox -> 3.38844*10^-9, Ca -> 3.71535, CaOxs -> 0.0249994,
  CaOH2s -> 0.161924}}
Do[
  res = NSolve[{(cOx /. H -> 10^-pH) == 0.025, (cCa /. H -> 10^-pH) ==
    4.0, Ca Ox == KspCaOx, (Ca/H^2 /. H -> 10^-pH) == KspCaOH2,
    Ca > 0, Ox > 0}, {Ox, Ca, CaOxs, CaOH2s}];
  s = {H -> 10^-pH, res[[1, 1]], res[[1, 2]], res[[1, 3]], res[[1, 4]]};
  AppendTo[
    c, {pH, 10^-pH, Ox /. s, HOx /. s, H2Ox /. s, Ca /. s, CaOx /. s,
      CaOxs /. s, CaOx2 /. s, CaHOx /. s, CaHOx2 /. s, CaOH /. s,
      CaOH2s /. s}];,
  {pH, 11.12, 14.0, 0.01}]

```

A program segítségével meghatároztuk a részecskék eloszlását széles pH-tartományban.

12.3. Termogravimetriás számítások

Példaszámolás az elméleti tömegveszteségek számításához:

A kalcium-oxalát-monohidrát 290 °C-on történő vízvesztéséhez tartozó tömegveszteség (*a*) számítása:

$$a = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca}(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \frac{18,02}{146,11} = 0,123 \quad (53)$$

Az 550 °C-on történő karbonátosodáshoz tartozó tömegveszteség (*b*) számítása:

$$b = \frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{Ca}(\text{COOH})_2}} = \frac{28,01}{128,10} = 0,219 \quad (54)$$

A 900 °C-on történő oxidképződéshez tartozó tömegveszteség (*c*) számítása:

$$c = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{44,01}{100,09} = 0,440 \quad (55)$$

A többi számítást is ezen példa alapján végeztem el.