

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

DÚZS BRIGITTA

Mozgó csapadékfrontok által létrehozott mintázatok

Témavezető:
Dr. Szalai István
Analitikai Kémiai Tanszék



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2013 ——

Lezárás dátuma: 2014-04-24

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
Szilikanövények.....	6
Liesegang-jelenség.....	7
Az alumínium-hidroxid leválása és oldódása	10
3. CÉLKITŰZÉSEK	12
4. KÍSÉRLETI ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK	13
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELESE	16
Kísérletek 0,03 M alumínium-ion koncentráció mellett.....	16
Kísérletek 0,05 M alumínium-ion koncentráció mellett.....	17
Kísérletek 0,07 M alumínium-ion koncentráció mellett.....	22
Kísérletek 0,10 és 0,15 M alumínium-ion koncentráció mellett.....	27
Kísérletek 0,20 M alumínium-ion koncentráció mellett.....	28
Kísérletek 0,29, 0,35 és 0,40 M alumínium-ion koncentráció mellett.....	33
6. NUMERIKUS SZIMULÁCIÓK	34
Számítások komplexképződés nélkül	37
Számítások komplexképződéses rendszerben	38
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	42
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	43
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	44
10. FÜGGELÉK.....	45

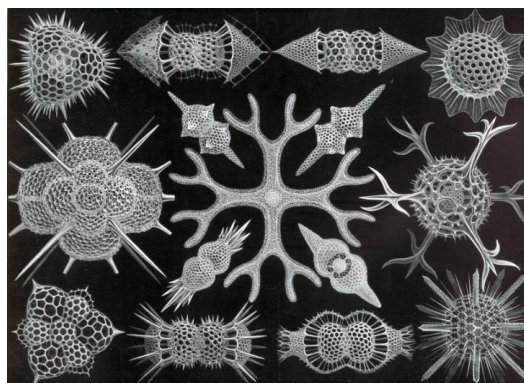
1. BEVEZETÉS

A mintázatképződés alapvető fontosságú jelenség a természetben, élő és élettelen környezetünk megannyi példát szolgáltat a térben vagy időben periodikus jelenségekre. Régóta ismert, hogy a fenyőtoboz és az ananász pikkelyei, a napraforgó magjai, a málnaszemek, a karfiol rózsái és egyes kaktuszok tüskéi a Fibonacci (3, 5, 8, 13, 21, 34, 55...) számokat követve rendeződnek spirálba. Ez a példa arra is rámutat, hogy a természet által alkotott struktúrák gyakran közös matematikai elvre vezethetők vissza. Szilárd fázisú anyagok kialakulása (pl. fagyás vagy csapadékképződés) során is általában rendezett szerkezetek jönnek létre, gondoljunk csak a víz fagyásával kialakuló hópelyhekre. Látványos geológiai példái ennek a jelenségnek az achát ásványok, amelyek szalagosan színezett mikrokristályos kvarcfélék (1. ábra).



1. ábra: Gyűrűs szerkezetű achát (Forrás: Wikimedia)

Az élővilágban fontos szerephez jut a szabályos alakúra növesztett szilárd váz, melyet az élőlények csapadék kiválasztásával hoznak létre. Az idevágó példák közül talán a legszebbek az egysejtű sugárállatkák által kifejlesztett, szilícium-dioxid anyagú, művészi formában összerendeződő struktúrák (2. ábra).

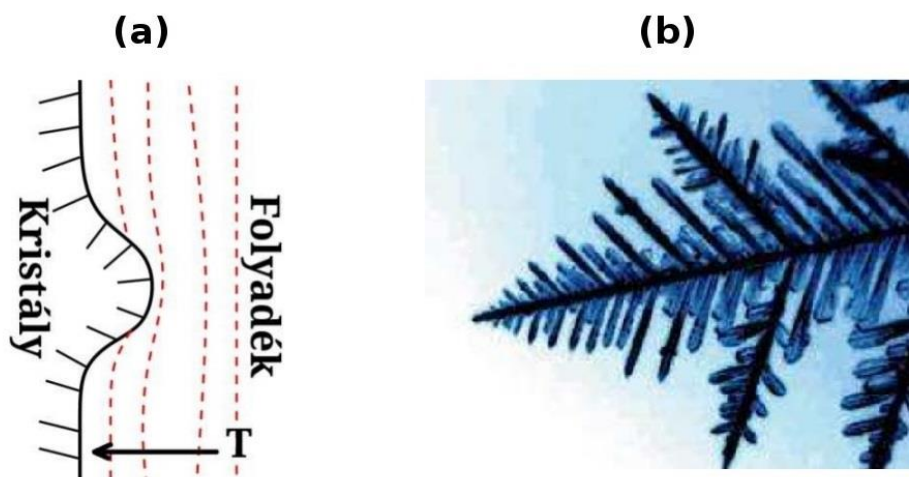


2. ábra: Sugárállatkák által kiválasztott szilárd struktúrák (Forrás: Ernst Haeckel *Kunstformen der Natur* (1904))

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A kristályosodás során kialakuló makroszkopikus mintázatok megértéséhez az atomi szintű kristályszerkezet mellett vizsgálnunk kell a hő- és anyagtranszport folyamatok által létrehozott instabilitásokat. A kristályosodás a nukleációval, azaz a kristálymag-képződéssel kezdődik, melynek során növekedésre képes méretű kristálymagok jönnek létre. A nukleáció lehet homogén vagy heterogén annak megfelelően, hogy az a folyadék belsejében történik, vagy egy folyadék/szilárd határfelületen.

A kristálymagok kialakulása túlhűtés vagy túltelítettség hatására jöhet létre és ezeknek kritikus mérete fordítottan arányos a túlhűtés vagy a túltelítettség mértékével. A kristálymagok növekedése az újabb és újabb atomok beépülésével anizotrop módon megy végbe, hiszen az egyes kristálysíkok növekedésének sebessége eltérő. A kristálynövekedést azonban a felületi energiaviszonyok mellett a termikus vagy kémiai diffúzió is meghatározza, ugyanis a megszilárdulási front az előtte felhalmozódó hő vagy kémiai komponens miatt instabillá válhat, beredőződhet. Például termikus esetben a síkfrontok instabillá válnak, ahogy a fluktuációk hatására kialakuló kidudorodás gyorsabban nő a görbületnél – a lokálisan gyorsabb hőleadás miatt. Ez a Mullins-Sekerka-instabilitás,^{1,2} amely diffúzió-kontrollált ujjasodáshoz vezet és alapvető szerepet játszik a kristályosodás során megfigyelt dendrites struktúrák létrejöttében (3. ábra).



3. ábra: A Mullins-Sekerka-instabilitás szemléltetése. A szaggatott vonalak az azonos hőmérsékletű helyeket jelölik (a). Dendrites struktúrájú jégkristály (b)
(Forrás: Wikimedia)

Az instabilitás során kialakuló mintázat jellemző hullámhossza (λ) a következő módon adható meg:³

$$\lambda \approx \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{l_k l_d} \quad (1)$$

ahol l_k a kapilláris- és l_d a diffúzióhossz. A kapilláris hossz értelmezéséhez a gömb alakú részecskék oldhatóságának méretfüggését leíró egyenletből indulhatunk ki:⁴

$$\ln \frac{a(r)}{a(r=\infty)} = \frac{2\sigma \bar{V}^\beta}{rRT} \quad (2)$$

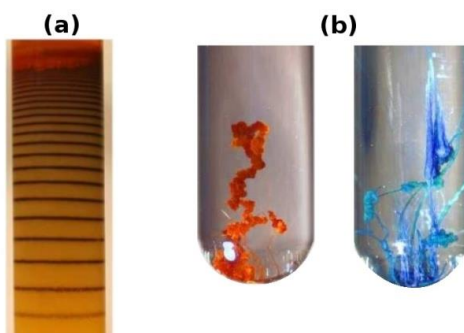
ahol r a szilárd részecske effektív sugara, $a(r)$ és $a(r=\infty)$ aktivitásban kifejezett oldhatóság (kis koncentrációk esetén koncentráció), σ a felületi feszültség, $\bar{V}^\beta$ az oldódó anyag parciális moláris térfogata a folyadékfázisban, R az egyetemes gázállandó, T pedig a hőmérséklet. Ebből a képletből a kapilláris hossz a következőképpen származtatható:

$$l_k = \frac{\sigma \bar{V}^\beta}{RT} \quad (3)$$

A diffúzióhossz a haladó kristályosodási front sebessége (v) és a kikristályosodó komponens folyadékfázisbeli diffúziós állandójának (D) hányadosaként adható meg:

$$l_d = \frac{2D}{v} \quad (4)$$

Kémiai szempontból különösen érdekes, amikor egy reakció során alakul ki csapadékmintázat. A csapadékmintázatot mutató rendszereket hidrodinamikai szempontból két csoportra oszthatjuk: áramlásmentes rendszerben kialakuló csapadékmintázat figyelhető meg az úgynevezett Liesegang-jelenség kapcsán (4a ábra); áramlásos rendszerben kialakuló csapadékmintázatra pedig a szilikanövények fejlődése szolgáltat példát (4b ábra). A szilikanövények képződését már a 17. században leírta Glauber,⁵ míg Liesegang a róla elnevezett jelenséget 1896-ban publikálta.⁶ Fontos megjegyezni, hogy ma is mindkét jelenséghez kapcsolódóan aktív elméleti és gyakorlati célú kutatások folynak.⁷⁻¹²



4. ábra: Ezüst-kromát csapadékrendszerben kialakuló Liesegang mintázat (a) és szilikanövények kialakulása vízüvegbe dobott vas(III)-klorid és réz(II)-szulfát sókból (b)

Szilikanövények

A jelenség megfigyeléséhez fémsókristályokat kell nátrium-szilikát oldatba helyezni, ekkor idővel színes, függőlegesen növekvő, üreges csövekből álló, elágazó csapadék-alakzatok jönnek létre (ugyanis az átmenetifém-ionok szilikát-ionnal csapadékot képeznek).

A folyamat során az oldatba merülő fémsó kristályokat bevonja a felszínükön képződő vékony csapadékréteg. A csapadékréteg belső oldalán nagy az ozmózisnyomás, hiszen ott magas az oldott ion koncentráció, így kívülről oldószer diffundál be a membránon keresztül. A belső térfogat növekedése miatt a csapadékmembrán idővel átszakad a legfelső pontján, hiszen ott hat rá a legkisebb hidrosztatikai nyomás. Ekkor a sókristályok és a nátrium-szilikát oldat újra érintkezhet egymással, újraképződhet a csapadékmembrán, és kezdődik előről a ciklus.

A szilikanövények kialakulásáért a csapadékképződési kémiai reakció és konvekciós (keveredési) folyamatok együttesen felelősek. A folyamat hajtóerejét számos vizsgálatban igyekeztek felderíteni, például végeztek kísérleteket az űrben is (mikrogravitációban). Ennek során kimutatták, hogy a gravitáció következtében ható felhajtóerő nélkül a növények nem csak fölfelé, hanem tetszőleges irányban növekedhetnek.¹³

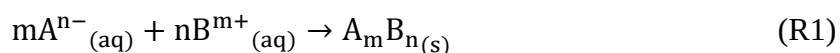
A kísérleti elrendezést módosítva további érdekes megfigyelések születtek. Az átmenetifém ionok sókristályok helyett beáramoltatott oldatból, vagy becsapódó cseppekből¹⁴ is származhatnak. Fordított szilikanövényeknek nevezik a képződött csapadékmintázatokat, ha az átmenetifém oldatába felülről áramoltatjuk be a nátrium-szilikát oldatot. Ekkor a sűrűség gradiens alakulása miatt fölülről lefelé nőnek a csövek.¹⁵

A szerkezet szigorú kontrollálhatósága ipari alkalmazások lehetőségeit veti fel. Ha kristályosodási gócként gázbuborékot helyezünk el a reakciótérben, akkor nagyon szabályos, kontrollálható sugarú csövecskék képződnek.¹⁶ Ha vas(II,III)-oldatot injektálnak nagy mennyiségű ammóniás nátrium-szilikát oldatba, akkor az oldatbeáramoltatás sebességével szabályozni lehet a kialakuló csövek sugarát, valamint ebben a különleges esetben a mágneses tulajdonságait is.¹⁷

A csövek kémiai szerkezetét többen vizsgálták. Általános esetben a nátrium-szilikát felőli oldalon (lúgos körülmények) fém-szilikát, a fém felőli oldalon (savas körülmények) fém-oxid csapadék alkotja a cső falát.¹⁸

Liesegang-jelenség

Dolgozatom témája leginkább a Liesegang-jelenséghez kapcsolódik, ezért ezt részletesen bemutatom. A mintázatok kialakuláshoz szükség van két, egymással csapadékokat képező ionra.



A B^{m+} ionok vizes oldatát (belső elektrolit) belekeverjük felmelegített, folyékony állapotú gélbe (zselatin vagy agaróz). A gélből ezután vékony réteget készítünk, vagy kémcsőbe töltjük. A megszilárdult gél érintkezésbe hozzuk az A^{n-} ion (a külső elektrolit) vegyületének tömény oldatával (az első esetben a gélréteg közepére cseppentjük, a második esetben pedig rárétegezzük). A külső elektrolit bediffundál a gélbe és ott reagál a belső elektrolittal. Raphael Eduard Liesegang német kémikus és fényképész az eredeti kísérlete során kálium-dikromát tartalmú vékony zselatin gélre ezüst-nitrát oldatot cseppentett, majd idővel koncentrikus gyűrűk megjelenését tapasztalta. Az 1. táblázatban néhány jellemző csapadékmintázatot létrehozó külső/belső elektrolit párt soroltam fel Müller és Ross összefoglaló cikke alapján⁷.

Külső elektrolit	Belső elektrolit	Csapadék
KI (90-60 mM)	Pb(NO ₃) ₂ (2-30 mM)	PbI ₂
NH ₃ (5-12 mM)	MgSO ₄ (0,4 mM)	Mg(OH) ₂
AgNO ₃ (1-2 M)	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,2 M	Ag ₂ Cr ₂ O ₇

1. táblázat: Néhány csapadékmintázat és a kísérletekben használt oldatkonzentrációk

Elsőként Wilhelm Ostwald adott magyarázatot a Liesegang gyűrűk képződésére.¹⁹ Magyarázatának lényege, hogy a csapadékképződés megindulásához (a gócképződéshez) túltelítettség kialakulása szükséges, ami egyfajta kinetikai gátat jelent a folyamat számára. Amint a túltelített oldatból megindul a gócképződés, a nagyobb kristályok a kisebbek rovására növekedni kezdenek, a korábban felírt (2) egyenletnek megfelelően. A kristályok növekedése ezután már gyors, diffúziókontrollált folyamat.

Ostwald magyarázatának alternatívája a koagulációs elmélet,²⁰ mely szerint a kristályosodás során kezdetben kialakuló szolt a gélmátrix stabilizálja. A csapadék ott tud kialakulni, ahol a külső elektrolit koncentrációja eléri a koagulációhoz szükséges küszöbértéket. A szol részecskékről feltételezik, hogy nagy méretük ellenére a folyamat során diffundálhatnak.

A Liesegang-jelenség vizsgálata során megállapítottak néhány egyszerű, általánosan érvényes tapasztalati szabályt, melyek segítségével jellemezni lehet a kialakult mintázatokat.²¹ Ezek a következők:

1. Távolság törvény:

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} \approx p \quad (5)$$

ahol x_n az n . sáv távolsága a gél/külső elektrolit oldat határfelületétől mérve.

2. Idő törvény:

$$x_n \approx \sqrt{t_n} \quad (6)$$

ahol t_n az n . sáv kialakulásáig eltelt idő. A távolság tehát arányos a megjelenési idő négyzetgyökével, ez abból adódik, hogy a jelenség diffúzió kontrollált.

3. Szélesség törvény:

$$x_n \approx w_n \quad (7)$$

ahol w_n az n . sáv vastagsága.

4. Matalon-Packter törvény:

$$p = F(b_0) + \frac{1}{a_0} G(b_0) \quad (8)$$

ahol a_0 a külső, b_0 a belső elektrolit kezdeti koncentrációja, p a távolság törvényben szereplő konstans.

5. Univerzális szabály:

$$p_{\text{tot}} \approx X_c \quad (9)$$

ahol p_{tot} az adott időpillanatban levált csapadékgyűrűben a csapadék tömege, X_c pedig ennek a csapadékmintázatnak a tömegközéppontja a gél/külső elektrolit oldat határfelületétől mérve. Fontos megjegyezni, hogy ezek a mennyiségek az idő folytonos függvényei, ellentétben a korábbi szabályokban szereplő néhány mennyiséggel. Univerzálisan érvényes, azaz ez a törvény már nem csak reakció-diffúzió mintázatokra alkalmazható.

Az utóbbi évtizedekben egyre összetettebb mintázatok kialakulást figyelték meg csapadékképződési reakciókban. Ezek közül dolgozatomhoz kapcsolódóan azokat emelem ki, amelyeket olyan reakciókban figyelték meg, ahol a csapadékképződéshez komplexképződési reakció is kapcsolódik. A 2. táblázatban néhány ilyen irodalomban leírt rendszert sorolok fel.

Külső elektrolit	Belső elektrolit	Csapadék	Komplex	Hivatkozás
NaOH	AlCl ₃	Al(OH) ₃	[Al(OH) ₄] ⁻	22
NH ₃	CoCl ₂	Co(OH) ₂	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	23
KI	HgCl ₂	HgI ₂	[HgI ₄] ²⁻	24

2. táblázat: Csapadékképződés mellett komplexképződést is mutató rendszerek

Ezekben a rendszerekben többek között mozgó csapadékzónákat, illetve csapadék frontokat és a frontok számának oszcillációját figyelték meg. A megfigyelt jelenségek egy részét numerikus szimulációk segítségével modellezni is tudták.

Munkám szempontjából legérdekesebbek a Lagzi és munkatársai által végzett kísérletek²² az alumínium-klorid – nátrium-hidroxid rendszeren. A kísérleteikben használt elrendezés is különbözik a szokásosaktól, hiszen az alumínium-kloridot tartalmazó 0,5 mm vastagságú gélréteg teljes felületére öntötték rá a külső elektrolit oldatát, majd felülről követték nyomon a kialakuló mintázatokat. A szokásos Liesegang-kísérletekben a mintázatok (sávok, spirálok illetve koncentrikus körök) a külső elektrolit diffúziójának irányában jelennek meg. Lagzi és munkatársai koncentrikus körök és spirálkarokat formázó mozgó kétdimenziós struktúrák megjelenését figyelték meg a külső elektrolit diffúziójára merőleges síkban. A külső elektrolit diffúziójának irányában, azaz a gél mélységében is nyomon követték a mintázatok fejlődését, amivel a jelenség háromdimenziós jellegét bizonyították. A mintázatképződés szempontjából fontos, hogy a kezdetben leváló csapadék a külső elektrolit feleslegében oldódik, így jöhetnek létre a mozgó csapadékfrontok.

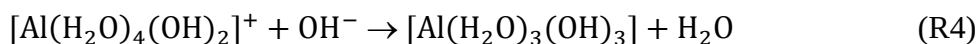
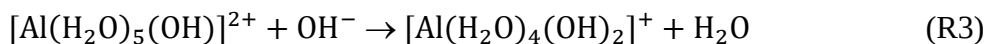
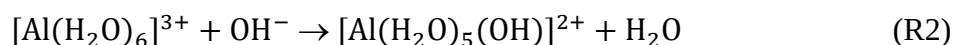


5. ábra: Spirálok és körök a Lagzi és munkatársai által leírt kísérletben²²

A Liesegang-jelenség nyitott reaktorokban történő vizsgálatára – ahol a két elektrolitot folytonosan tápláljuk be – kevés példa található az irodalomban. Das és munkatársai egy gyűrű alakú reaktorban vizsgálták az ólom-kromát csapadékképződési reakciót úgy, hogy a kromation-oldatot a gyűrű közepére, az ólomionok oldatát pedig a gyűrű külső peremére áramoltatták. A gél tehát kezdetben üres volt. Az alkalmazott 5,5 cm szélességű gélgyűrűben, koncentrikus körökben elrendeződő csapadékszónák megjelenését látták.²⁵ Lagzi és Izsák elméleti cikkében egy nyitott reaktorban szabályos és mozgó Liesegang mintázatok kialakulását vizsgálta numerikus szimulációkban. Modelljükben feltételezték, hogy a külső elektrolit, amely nagy feleslegben van jelen, komplexképződéssel oldja a leváló csapadékot.²⁶

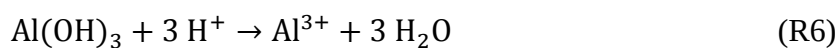
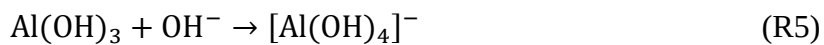
Az alumínium-hidroxid leválása és oldódása

Kísérleteimben az alumínium-ionok és a hidroxid-ionok közötti csapadékképződési reakciót használtam fel. Az alumínium-ionok vizes oldatban akvakomplex formájában vannak jelen. Ebből a formából a pH emelésével fokozatosan állítható elő az alumínium-hidroxid csapadék.

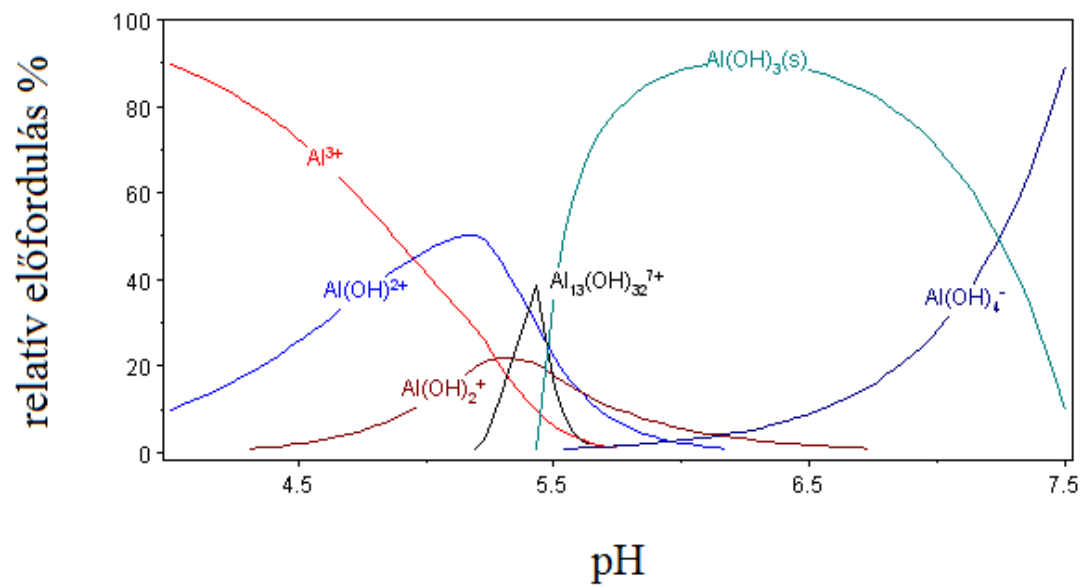


Az alumínium-hidroxid ismertebb módosulatai a bayerit, a gibbsit, a böhmit és a nordstrandit. A csapadékleválás általában egy amorf forma megjelenésével kezdődik, amely aztán átalakul rosszabbul oldódó kristályos formává. Savas oldatból jellemzően a gibbsit forma válik le, míg lúgos oldatból a bayerit, böhmit és nordstrandit keveréke. A nordstrandit forma a zselatinszerű csapadékból kelátképzők jelenlétében jöhet létre.²⁸

Savakban és lúgokban egyaránt oldható az alumínium-hidroxid, de állás közben vagy melegítésre az oldhatósága csökken. Az oldódás egyenletei a következők:



Az alábbi ábrán az alumínium-ion – hidroxidion rendszer specieszeloszlási görbéit mutatom be. Ebből jól látszik, hogy a csapadék leválása szűk pH tartományban következik be, az oldódás ezen a tartományon kívül következik be.



6. ábra: Specieszeloszlás az alumínium-hidroxid rendszerben (Forrás: Wikimedia)

3. CÉLKITŰZÉSEK

Tudományos Diákköri munkám célja reakció-diffúzió jelenségek vizsgálata olyan csapadékképződési reakcióban, ahol a csapadék a sajátion felesleg hatására komplex formában oldódni képes. A rendszert az irodalomban szokásostól eltérő nézőpontból illetve eltérő kezdeti- és peremfeltételek mellett kívánom vizsgálni. Munkám során arra a kérdésre keresem a választ, hogy ***kialakulnak-e nemtriviális jelenségek egy kezdetben üres reaktorban egymással szemben haladó diffúziós elektrolit frontok találkozásánál, a frontok haladási irányára merőleges síkban.*** A célnak megfelelően a kísérleteket két oldalról folyamatosan betáplált (nyitott) reaktorban végzem, ez adja a rögzített peremfeltételeket, hiszen az betáplálás fenntartja a két reagáló elektrolit egymással ellentétes irányú, állandó anyagáramát. A probléma nem magától értetődő, hiszen a szokásos Liesegang-kísérletekben a külső elektrolit diffúziós frontja halad végig a belső elektrolit homogén elegyén, a mintázatok pedig a külső elektrolit haladási irányában jelennek meg.

A vázolt kísérleti elrendezésben nem lehet vizsgálni a gél vastagsága mentén végbemenő folyamatokat, pedig a jelenségek magyarázatához szükség lenne ilyen jellegű információra. A kísérletek hiányosságait szeretném pótolni a lefuttatott egydimenziós szimulációval, mely leírja a csapadékképződés időbeli alakulását a gél vastagsága mentén.

4. KÍSÉRLETI ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK

Kísérleteimben a következő vegyszereket használtam:

$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Reanal, purris)

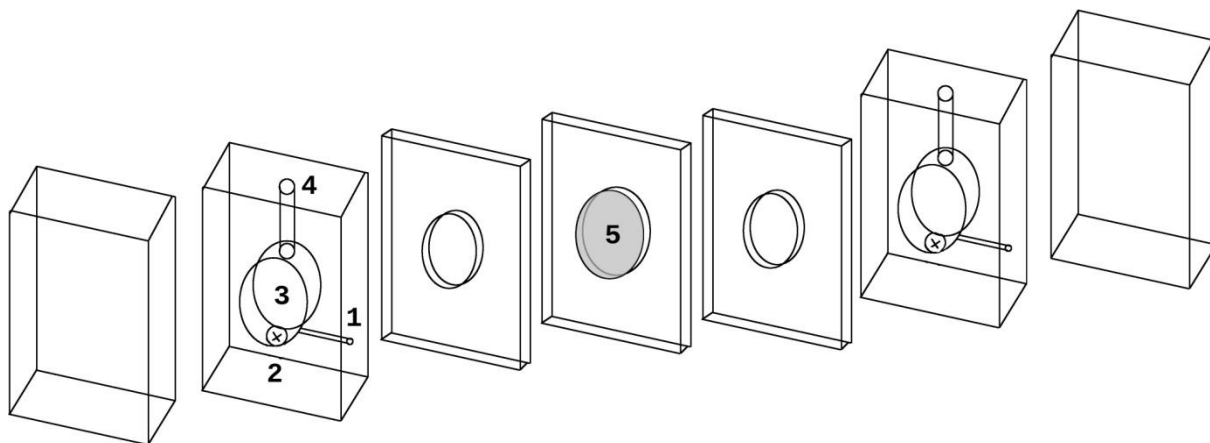
H_2SO_4 (Fluka, 1 M)

NaOH (Reanal, a. r.)

agaróz (Sigma, Type I.)

ioncserélt vízzel készültek az oldatok

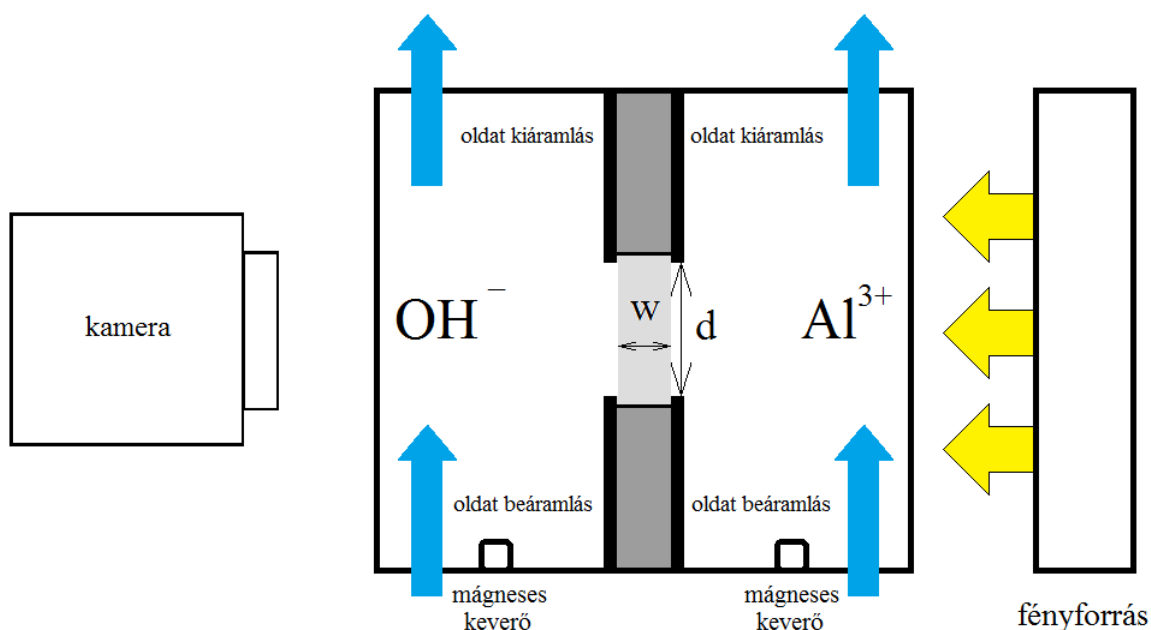
Kísérleteimet a 7. ábrán feltüntetett reaktorról végeztem, amelyet laboratóriumunkban terveztek és az Intézet műhelyében készítettek el. A reaktor két oldalsó tartályból (3) és egy közepén, függőlegesen elhelyezkedő agaróz gélből (5) áll. A gél felülete érintkezik a tartályokba töltött oldatokkal. Az oldalsó tartályokat perisztaltikus pumpa segítségével egy-egy vékony bemeneti csövön (1) keresztül lehet feltölteni. A betöltött oldatok a felső kimenő nyíláson (4) keresztül távoznak a tartályokból. A közepre helyezett gél mindkét oldalán állandó koncentráció-viszonyokat szeretnénk biztosítani; ezt az oldalsó tartályokba töltött oldatok folyamatos áramoltatásával valósítjuk meg. A frissen betáplált és a tartályban tartózkodó oldat elegyedését egy mágneses keverő (2) biztosítja mindkét oldalon.



7. ábra: A reaktor felépítése. A reaktort felépítő elemek balról jobbra: átlátszó fal, tartálytér, támasztóelem, gél tartó elem, majd ugyanezek fordított sorrendben. Az elemeket csavarok tartják össze. A reaktor méretei a következők:

tartálytér átmérője: 4,00 cm, vastagsága: 2,00 cm

támasztóelem átmérője: 2,27 cm (ekkora képet látunk), vastagsága 0,20 cm



8. ábra: A kísérleti elrendezés és a reaktor vázlatos keresztmetszeti képe.

A fényforrás homogén LED háttérfény.

w – a gél vastagsága, d – a gél megfigyelt területének átmérője

A kísérletek során használt 1-2 m/m%-os agaróz gél vastagsága 2-4 mm volt, ezt a következőképpen készítettem el: szilárd agarózból és ioncserélt vízből vízfürdőn melegítve oldatot készítettem. A forró oldattal kitöltöttem a vízszintesen elhelyezett géltartó elemet, buborékmentesen lefedtem egy plexi lappal és hagytam szobahőmérsékletre hűlni. A reaktor összeszerelése során a gél tartalmazó elemet támasztóelemekkel két oldalról közrefogtam, így a kísérletek során a gél pereme nem eresztett át, viszont a vizsgálható látótér lecsökkent (2,27 cm értékre). Feltöltés után az egyik oldalon nátrium-hidroxid, a másik oldalon savas alumínium-klorid oldat található, ezek két oldalról diffundálnak be a gélbe. A nátrium-hidroxid oldat 1-2,5 M koncentrációjú volt; az alumínium-klorid oldat minden esetben 0,01 M kénsavat tartalmazott. Az egymás utáni kísérletekben az alumínium-klorid oldat alumínium-ion koncentrációját változtattam.

A kezdetben üres reaktor teljes feltöltését $(4,81 \pm 0,01) \text{ cm}^3/\text{perc}$ áramlási sebességgel végeztem. Az oldalsó tartályok feltöltődése után az oldatok áramlási sebességet beállítottam $(0,65 \pm 0,01) \text{ cm}^3/\text{perc}$ értékre. A kísérleteket laborhőmérsékleten végeztem $(25 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C})$. A kevertetés sebessége minden kísérletben azonos és időben állandó értékű volt.

A felvételeket a gél felületének magasságában, szemből, a nátrium-hidroxid oldala felől készítettem (8. ábra). Minden kísérlet során a reaktor teljes felöltődése után indítottam el

a felvételt, a képeket másodpercenként rögzítettem az IC Capture (ImagingSource) program segítségével. A használt kamera típusa: ImagingSource DFK 31BF03 (2024×768, 8 bit) volt.

A felvételek kiértékeléséhez az ImageJ (rsbweb.nih.gov) programot használtam. A program segítségével montázsokat, nagyításokat, speciális ábrázolásokat készítettem, távolságokat, szögeket mértem le, illetve számszerű színmélység adatokat vettem fel. A program színmanipuláló funkcióit felhasználva igyekeztem a kísérlet során észlelt tapasztalatokat jól láthatóvá tenni.

A dolgozatban szereplő szimulációkat az XPPAUT²⁹ programmal végeztem el, a szimulációkhoz kapcsolódó ábrákat szintén a program segítségével készítettem.

5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

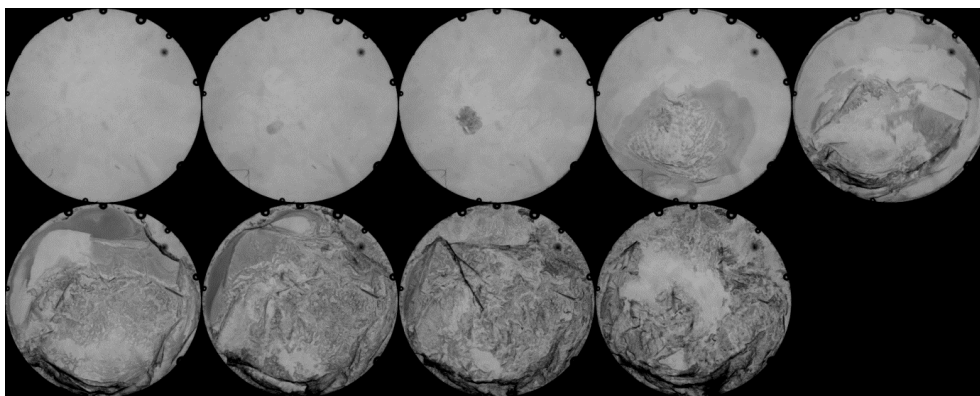
Munkám során a rendszer viselkedését több kísérleti paraméter függvényében vizsgáltam, ezek az alumínium-ion koncentrációja, a nátrium-hidroxid koncentrációja, a gélvastagság és a gélösszetétel. Ezek közül a legérdekesebbek az alumínium-ion koncentráció változtatása során kapott eredmények. A következőkben rögzített gélösszetétel (1 m/m%), gélvastagság (4 mm) és nátrium-hidroxid koncentráció (2,5 M) mellett mutatom be az észlelt jelenségeket.

Kísérletek 0,03 M alumínium-ion koncentráció mellett

Ilyen körülmények között a folyamat érdemi része gyorsan lejátszódik. Az alábbi képsorozaton (9. ábra) a kísérlet során észlelt változások nyomon követhetők. Kezdetben halvány csapadékréteg kiválását figyelhetjük meg (egyre szürkülő foltok), majd alig észrevehető oldódás következik. A gyorsan kialakuló vastagabb (sötétszürke) csapadékréteg elfedi a feloldódási foltokat. Ez a sötét csapadékréteg folyamatosan hámlik, ezért képtelenség benne mintázatokat megfigyelni.

A csapadék hámlását, leszakadozását az okozza, hogy a hidroxid-ion koncentráció jóval nagyobb, mint az alumínium-ion koncentráció. A hidroxid-ionok gyorsabban diffundálnak, mint az alumínium-ionok, egyrészt mert nagyobb a mozgékonyaságuk, másrészt mert nagyobb a koncentráció-gradiens a nátrium-hidroxid oldat és a gél között. A csapadékfüggöny tehát a gél alumínium-klorid oldat felőli felszínén alakul ki, így könnyen lehámlik a keverés hatására. A 0,01 M kénsavra azért van szükség, hogy a gél alumínium-klorid oldat felőli felszínétől minél távolabb történjen meg az alumínium-hidroxid csapadék leválása.

Fontos megjegyezni, hogy a gél teljes vastagságában feltehetően egymás mögött elhelyezkedő rétegek fényelnyelését összegezve látjuk. A felvételek egy háromdimenziós jelenség kétdimenziós vetületét mutatják be, tehát az előlnézetből rögzíthető sötétedés-világosodás integrális mennyiség.



9. ábra: A 0,03 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

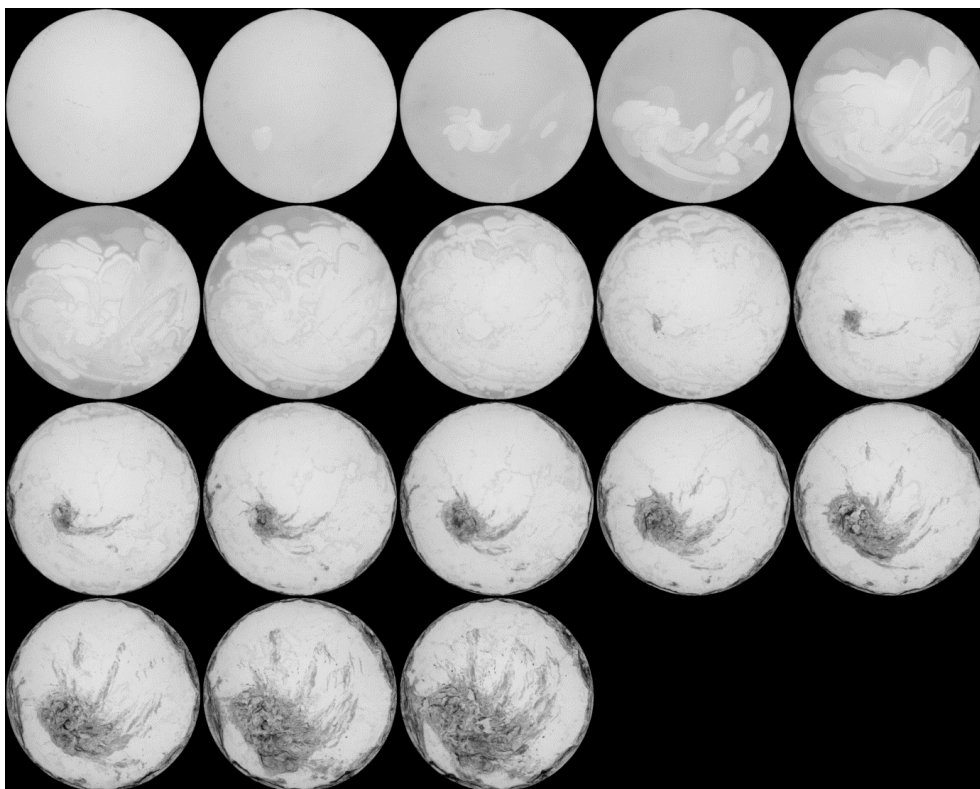
A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,03 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, d = 22,7 \text{ mm}, t = 600 \text{ s}, \Delta t = 100 \text{ s}$$

ahol $c_{\text{Al}^{3+}}$ és $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ koncentrációkat jelölnek, d a kör alakú felvétel átmérője, t az első ábrázolt kép készítése és a reaktor feltöltődése között eltelt idő, Δt az ábrázolt képek eseményei között eltelt idő.

Kísérletek 0,05 M alumínium-ion koncentráció mellett

Ebben az esetben a folyamat lassabban játszódik le. Az előző kísérlethez képest most nagyobb az alumínium-klorid koncentráció, így az alumínium-ion gyorsabban diffundál be a gélbe, a csapadékképződés kevésbé tolódik ki a gél felszínére. Az alábbi képsorozat körülbelül 30 perc eseményeit mutatja be (10. ábra). Az első 15 percben csapadékleválás-visszaoldódás ciklusok figyelhetők meg, a második 15 percben fokozatosan leválik egy sötét csapadékfüggöny (ez nagyon hasonlít a 0,03 M alumínium-koncentráció esetén leírtéhoz, de nem hámlik le olyan könnyen). A periodikus csapadékleválás-feloldódás után mozgó csapadékfrontok kialakulása figyelhető meg. Az egyes jelenségeket a továbbiakban részletesen is bemutatom.



10. ábra: A 0,05 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,05 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, d = 22,7 \text{ mm}, t = 750 \text{ s}, \Delta t = 100 \text{ s}$$

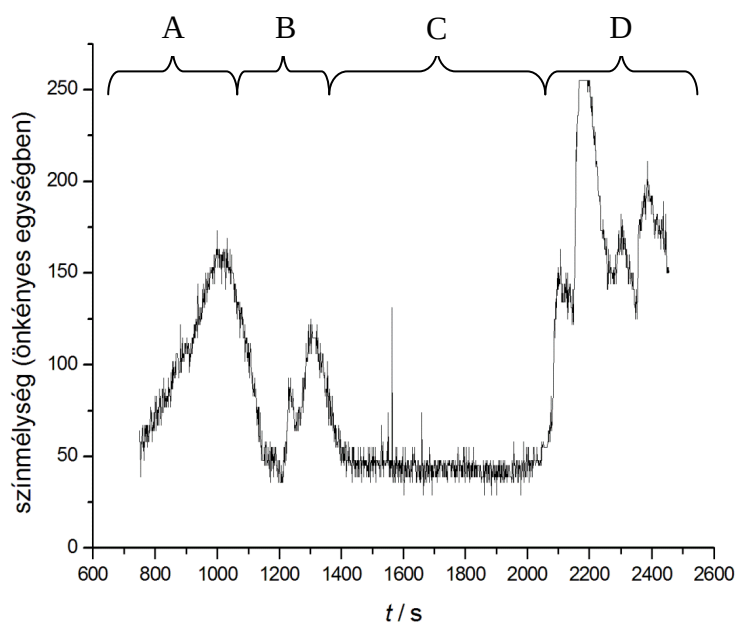
A gél minden pontján hasonló jelenségeket tapasztalunk az idő előrehaladtával. Az időben egymást követő események jól látszódnak a következő idő-tér ábrázolásban (11. ábra). Ezen a kör alakú gél középpontján áthaladó függőleges egyenes mentén ábrázoltam a másodpercenként észlelt színintenzitásokat. Kezdetben fokozatos sötétedés figyelhető meg, azaz az egész gélben egységesen csapadék válik le. Ezt éles oldódás követi, ezt az ábrán világosodás jelzi, mely viszont már nem egyszerre következik be a gél minden pontján. Ennek két oka van: egyrészt a gél alsó része hamarabb érintkezett az oldatokkal a feltöltés miatt, így ott a folyamatok időben előrébb járnak, tehát a feloldódás előbb következik be, mint a magasabb régiókban (a gél „emlékszik” a feltöltésre). Másrészt a gélben található inhomogenitások jelentős szerepet játszanak abban, hogy a feloldódás éppen melyik pontban mikor indul meg. A feloldódást két újabb leválás-oldódás ciklus követi, majd hosszabb ideig nem nő a csapadék mennyisége – ez egy szélesebb világos sáv formájában jelentkezik az ábrán. A jelenség egy oldhatatlan csapadékfüggöny kialakulásával fejeződik be. A csapadékleválás-oldódás ciklusok véletlenszerű megindulása következtében a gélben található foltok egymáshoz képest fáziseltolódásban lehetnek: amikor az egyik foltban csapadékleválás (sötét folt) látható, akkor a másikon oldódás (világos folt) figyelhető meg.



11. ábra: A 10. ábrán bemutatott dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.

$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,05 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, d = 22,7 \text{ mm}, t = 750 \text{ s}$$

A csapadékleválás-oldódás ciklusok jobban szemléltethetők a kép egyetlen pontjában a színmélység időbeli változásával (12. ábra).



12. ábra: A kép középpontjában a színmélység időbeli változása.

A színmélység skálán 0 a legvilágosabb (nincs csapadék), 255 a legsötétebb (sok csapadék).

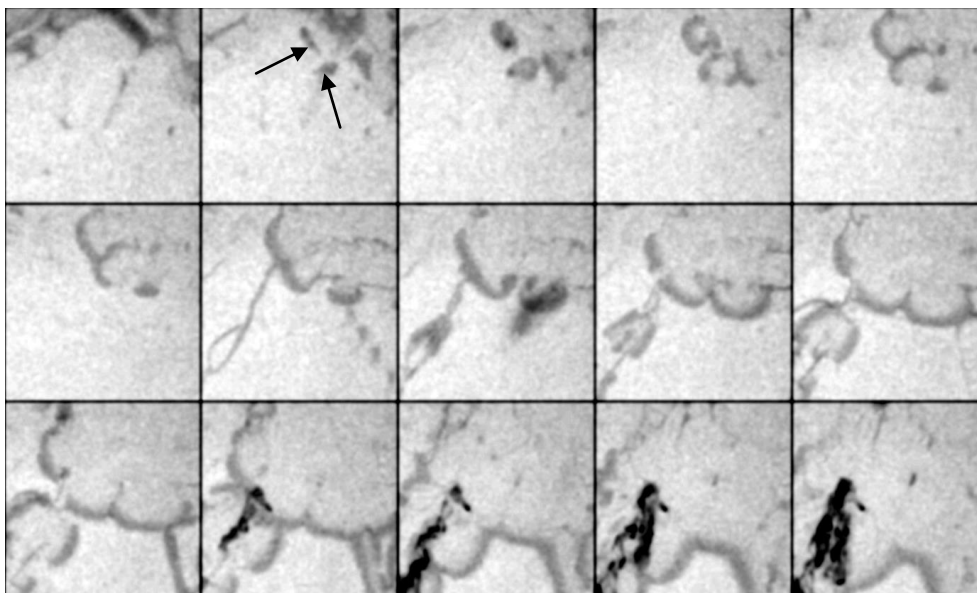
$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,05 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, t = 750 \text{ s}$$

A 12. ábrán feltüntetett tartományokban tapasztalható jelenségek:

- A – fokozatos csapadékleválás
- B – periodikus oldódás-leválás (oszcilláció)
- C – nincs egységes csapadékleválás, mozgó csapadékfrontok (lásd később)
- D – visszaoldódni nem képes csapadékkréteg kialakulása

A tartományok betűjeleit a továbbiakban is fogom használni. Fontos hangsúlyozni, hogy ezek a tartományok nem az itt megjelölt időintervallumokat, hanem az itt megjelölt jellemző folyamatokat jelentik. Az A, B, C, D tartományok jelenségei időben eltolódva következnek be egyazon gél különböző pontjaiban. A későbbiekben látni fogjuk, hogy az alumínium-ion koncentráció változtatása is befolyásolja a tartományok kezdő- és végpontjait.

Különösen érdekes a C tartományban megfigyelt viselkedés. Ebben az időszakaszban a gél kevés csapadékot tartalmaz, ugyanakkor a gél több pontjából is vékony, mozgó csapadékfrontok indulnak ki. A mozgó csapadékfrontok állandó sebességgel haladnak, illetve ha két mozgó front találkozik, akkor a csapadék eltűnik, tehát a frontok találkozáskor „kioltják” egymást (13. ábra).



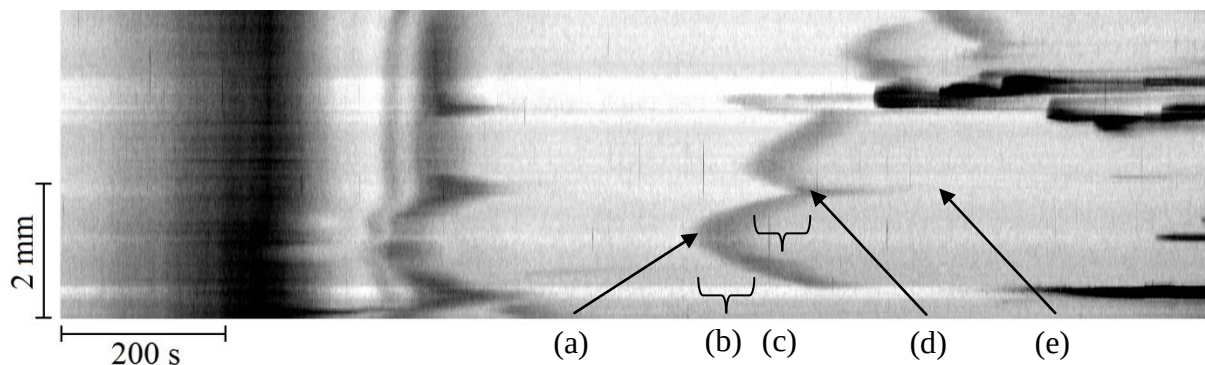
13. ábra: Mozgó csapadékfrontok haladása.

A 2. képkockán a nyilak a mozgó frontok kiindulási helyét jelölik.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,05 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (4,55 x 4,55) mm

$t = 1450 \text{ s}$, $\Delta t = 50 \text{ s}$

A mozgó csapadékfrontok viselkedésének főbb jellemzőit szemléltetem a következő ábrákon (14-15. ábra). A gél egyszer csak egy ponton besötétedik, kialakul egy csapadékfolt (a). A csapadékfolt növekszik, szélesedik, front alakot vesz fel (b). A csapadékfront megváltoztatja helyét, mozogni kezd (c). Előfordulhat, hogy a csapadékfront egy másik fronttal találkozik (d). A frontok találkozása után a találkozási pontban eltűnik a csapadék (e).



14. ábra: A kivágás (13. ábra) középvonalában a dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.

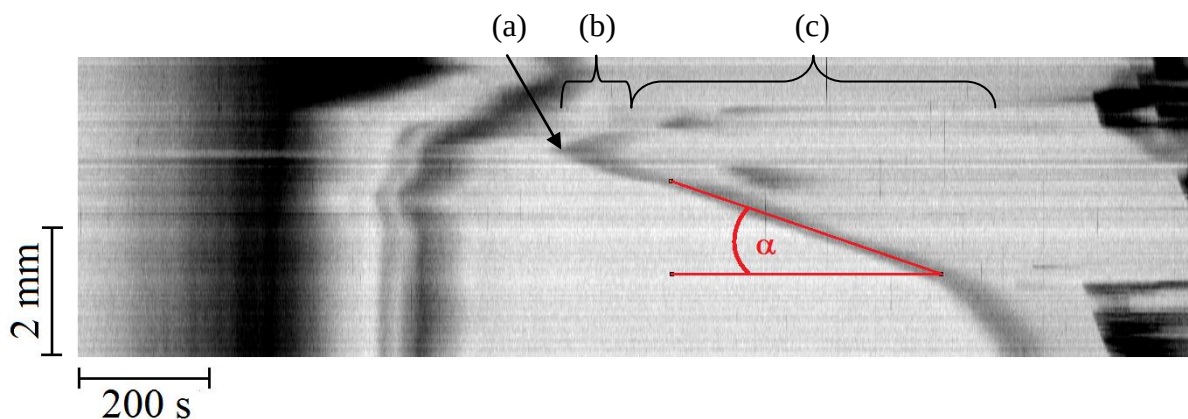
$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,05 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, t = 750 \text{ s}$$

A 14. ábrán és a 15. ábrán jól látszik, hogy a (c) szakaszban a csapadékos helyekre egyenes illeszthető, azaz időegység alatt mindig azonos távolságot tesz meg a mozgó front. A mozgó front sebessége megadható, ha megmérjük a 15. ábrán jelzett α szöget.

$$v = \tan \alpha$$

ahol v a mozgó front haladási sebessége, α az ábrán jelölt szög. Természetesen $\tan \alpha$ egy mértékegység nélküli szám, így v először pixel/pixel mértékegységben adódik, át kell váltani. Több haladó hullám sebességét lemérve a következő érték adódik:

$$v = (0,22 \pm 0,02) \text{ mm/perc}$$



15. ábra: A kivágás (13. ábra) középvonalában a dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.

A 14. ábrától abban különbözik, hogy most vízszintes tengely mentén vizsgáljuk az időbeli változásokat.

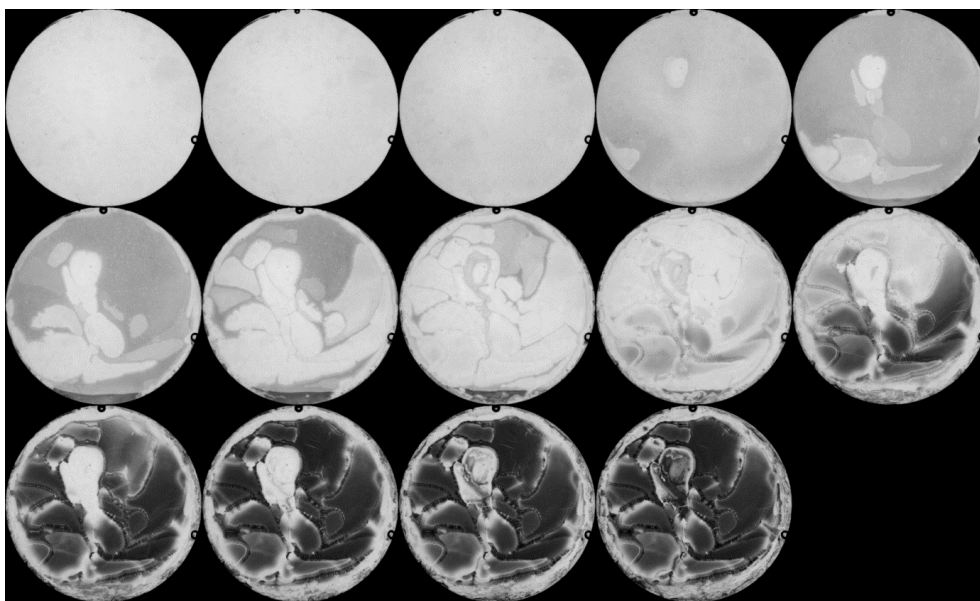
$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,05 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, t = 750 \text{ s}$$

Az általunk észlelt dinamikai viselkedés, az oszcillációt követő gerjeszthetőség megjelenése hasonlít arra, amit homogén reakció-diffúzió rendszerekben számos esetben megfigyeltek. Például a zárt körülmények között végrehajtott Belouszov-Zsabotyinszkij reakció kezdeti szakaszában a rendszer egy instabil egyensúlyi állapot körül oszcillál, majd az

oszcilláció leállása után egy gerjeszthető egyensúlyi állapot alakul ki. A BZ reakcióra jellemző kémiai hullámok ebben a gerjeszthető állapotban jönnek létre.

Kísérletek 0,07 M alumínium-ion koncentráció mellett

0,07 M alumínium-ion koncentráció esetén a 0,05 M alumínium-ion koncentrációhoz képest rövidebb ideig tart a számunkra érdekes jelenség lejátszódása. Ettől a koncentrációtól kezdve mozgó csapadékfrontok nem figyelhetők meg. Az alumínium-ion koncentráció elég magas ahhoz, hogy a végső csapadékfüggöny a gélen belül (bár nyilvánvalóan közel a gél felszínéhez) alakuljon ki. Az első homogén leválás után foltokban megkezdődik a csapadék feloldódása. A szinte teljes feloldódással az oldódási foltok egybemosódnak, a körvonalaik értelemszerűen eltűnnek. Ezek után első ránézésre meglepő lehet, hogy az újabb csapadékleválás során a csapadékfoltok ugyanott jelennek meg, ahol az oldódási foltok korábban kialakultak. Ezt a „memóriaeffektust” nem magyarázhatja más, mint hogy a folyamatok nem egyetlen síkban, hanem a gél egymás mögötti rétegeiben játszódnak le, és ezek között a rétegek között valamiféle kapcsolat van.



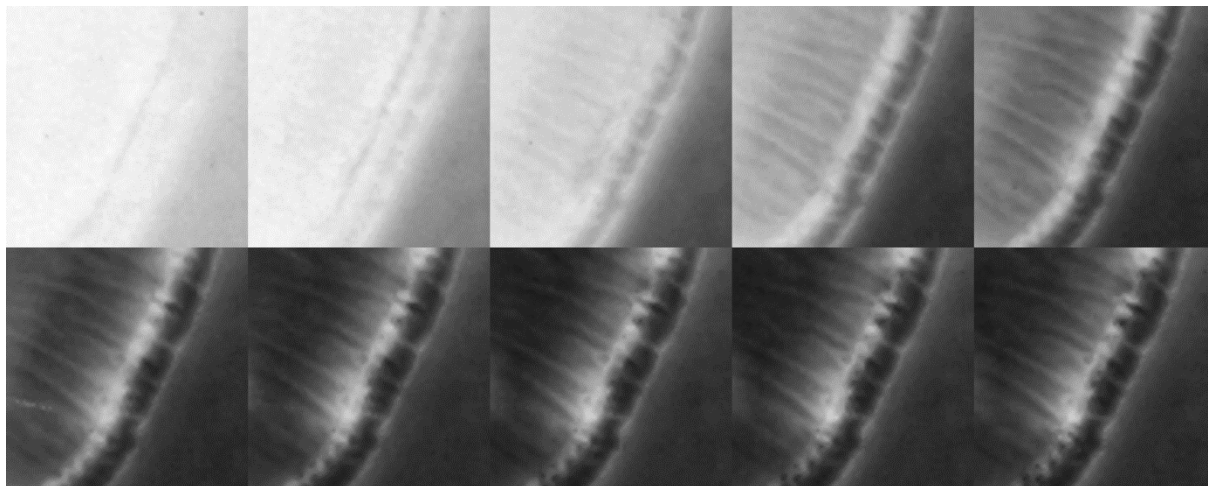
16. ábra: A 0,07 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

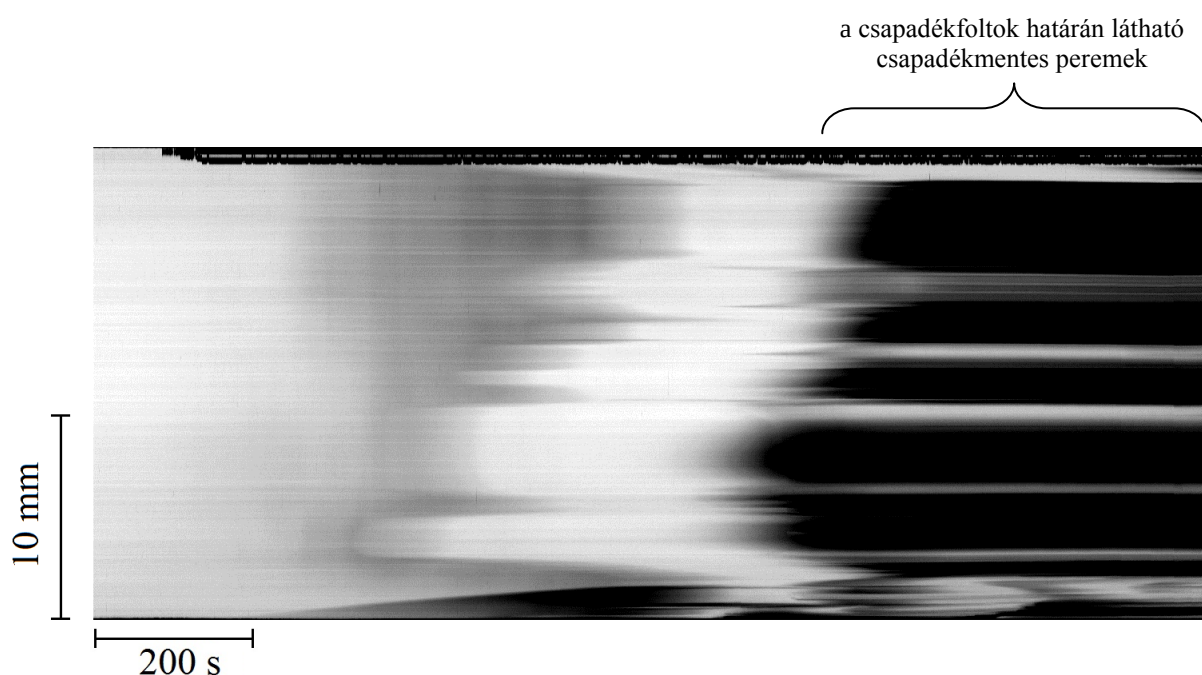
$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 700 \text{ s}$, $\Delta t = 100 \text{ s}$

A végső csapadékleválás kezdetén a kialakuló csapadékfoltok határán hosszú, tűszerű sávok jelennek meg, melyek nem kapcsolhatók hozzá a folt peremén levő csapadékfront mozgásához. Ez a mintázat a csapadékfrontra merőlegesen fejlődik ki és a csapadékfolt

gyarapodása alatt is megmarad (17. ábra). Az egyre sötétedő csapadékfoltok nem olvadnak össze, hanem csapadékmentes határ marad közöttük – nyilvánvalóan ez is a jelenség többrétegűségének következménye. A határvonalak láthatóak a 18. ábra jobb oldalán vízszintes fehér csíkok formájában.

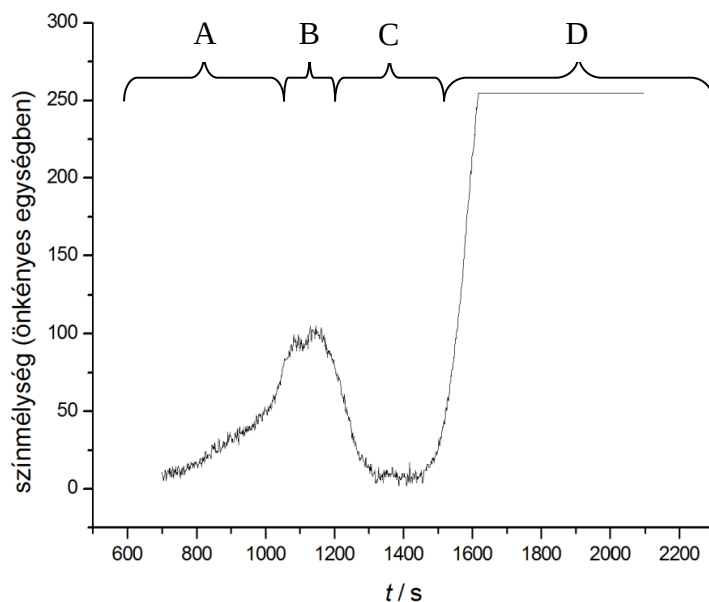


17. ábra: Tűk kialakulása a csapadékfoltok peremén
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: $(2,91 \times 2,91) \text{ mm}$
 $t = 1550 \text{ s}$, $\Delta t = 35 \text{ s}$



18. ábra: A 16. ábrán bemutatott dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 700 \text{ s}$

0,07 M alumínium-ion koncentráció esetén a csapadékleválás-visszaoldódás ciklusok a gél nagy részén teljesen eltűntek, a csapadékmintázat fejlődésének B jelű szakasza szinte teljesen kimarad, ez szemléltethető a következő grafikonnal (19. ábra).



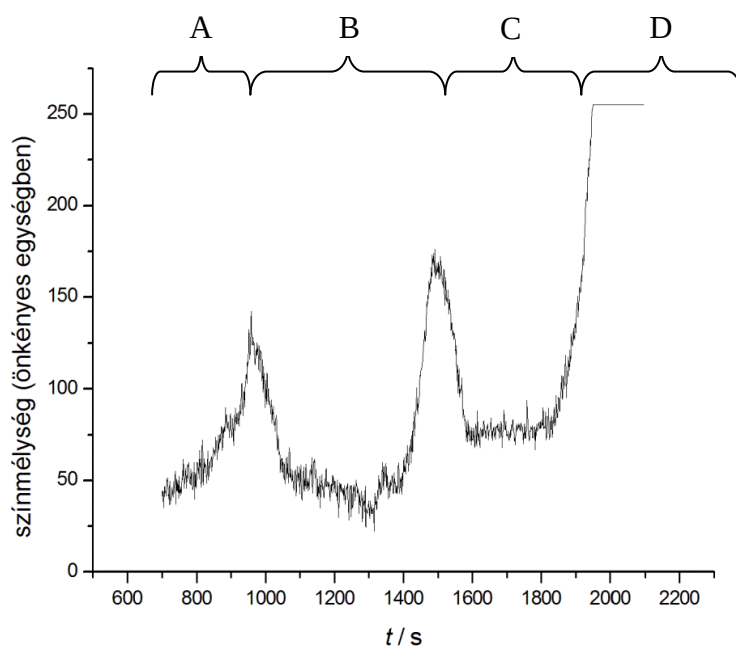
19. ábra: A kép középpontjában a színmélység időbeli változása.
A színmélység skálán 0 a legvilágosabb (nincs csapadék), 255 a legsötétebb (sok csapadék).
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $t = 700 \text{ s}$

A teljes felvételt bemutató montázson (16. ábra) felfigyelhetünk egy foltra a gél felső részében, mely részben az alacsonyabb, részben a magasabb alumínium-ion koncentrációknál tapasztalt viselkedést mutatja. Ennek feltehetően valamilyen gélbeli inhomogenitás az oka. A foltban megfigyelhető két oldódási-leválási ciklus (B szakasz) inkább a 0,05 M alumínium-ion koncentrációra jellemző, míg a foltban kialakuló koncentrikus csapadékkörök a magasabb koncentrációknál fordulnak elő.

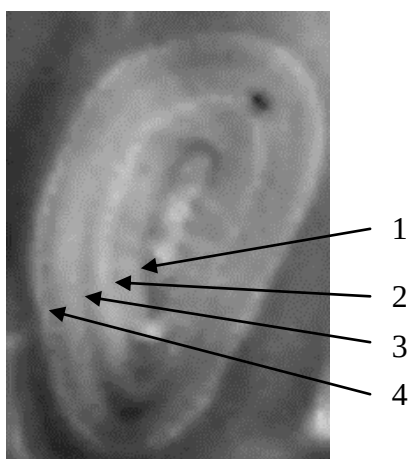
A folt területén először egységes csapadékleválás, majd nagyjából egységes oldódás figyelhető meg. Ezt követően újabb csapadékréteg válik le egységesen, hiszen kis területet nézünk, majd feloldódik. A leválás-feloldódás még egyszer megismétlődik, majd leválik a végső, oldódásra képtelen csapadékréteg. Az utolsó sötét réteg leválása nem homogén, hiszen koncentrikus csapadékkörök jelennek meg. A 20. ábrán ezt szemlélteti az utolsó fekete sáv fogazottsága.



20. ábra: A foltról készült kivágás középvonalaiban a dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $t = 700 \text{ s}$



21. ábra: A foltról készült kivágás középpontjában a színmélység időbeli változása.
 A színmélység skálán 0 a legvilágosabb (nincs csapadék), 255 a legsötétebb (sok csapadék).
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $t = 700 \text{ s}$



pontok	h / mm
1 és 2	0,17
2 és 3	0,16
3 és 4	0,18

22. ábra: Koncentrikus csapadékleválás.

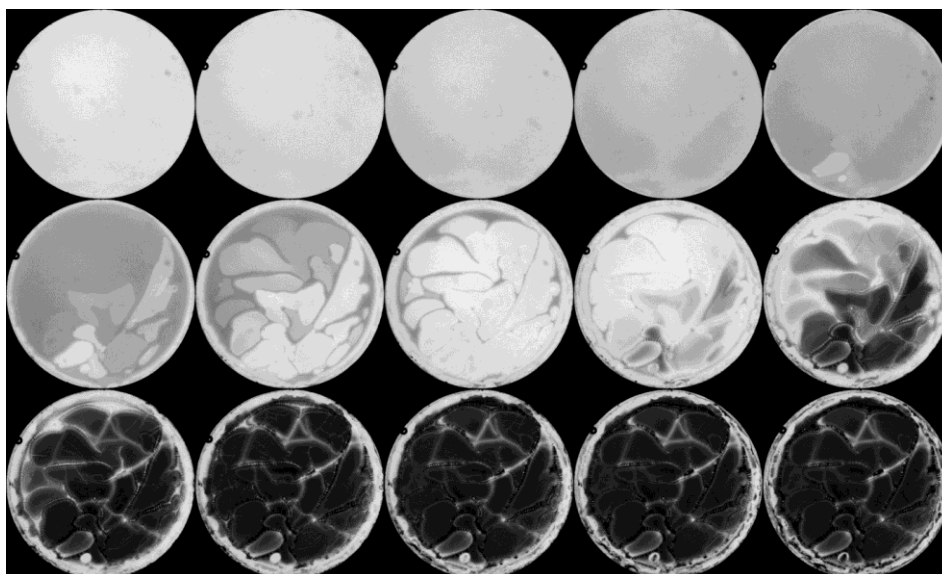
$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (1,78 x 2,51) mm, $t = 2040 \text{ s}$

A különleges viselkedésű foltban kialakuló koncentrikus csapadékkörök távolságát az ábrán jelölt pontok között mértem meg. A távolságok leolvasása meglehetősen bizonytalan, ennek ellenére állítható, hogy a koncentrikus körök nagyjából egyenlő távolságra helyezkednek el:

$$h = (0,17 \pm 0,01) \text{ mm}$$

Kísérletek 0,10 és 0,15 M alumínium-ion koncentráció mellett

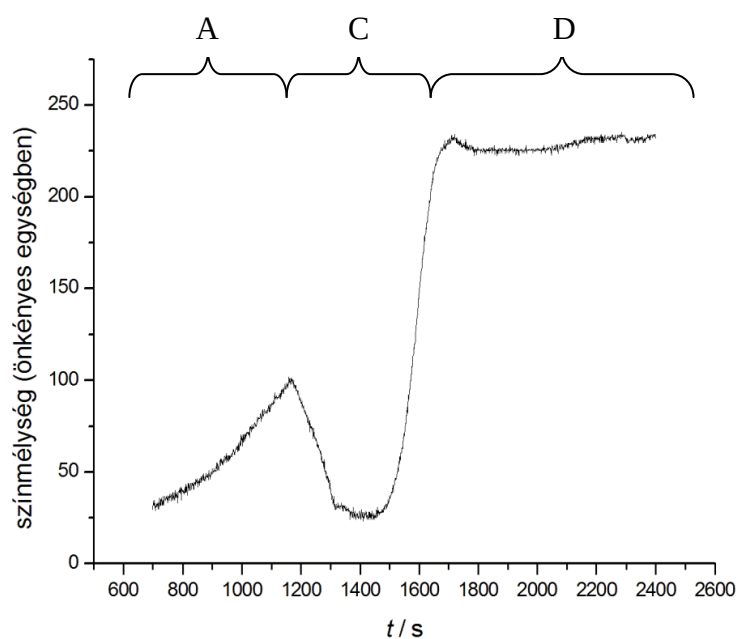
Ebben a koncentráció tartományban nem tapasztalunk lényegi változást a 0,07 M alumínium-ion koncentrációnál látott viselkedéshez képest. A csapadékleválás most is foltokban történik, azonban a foltok határán csíkok jelennek meg.



23. ábra: A 0,10 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,10 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 700 \text{ s}$, $\Delta t = 100 \text{ s}$



24. ábra: A kép középpontjában a színmélység időbeli változása.

A színmélység skálán 0 a legvilágosabb (nincs csapadék), 255 a legsötétebb (sok csapadék).

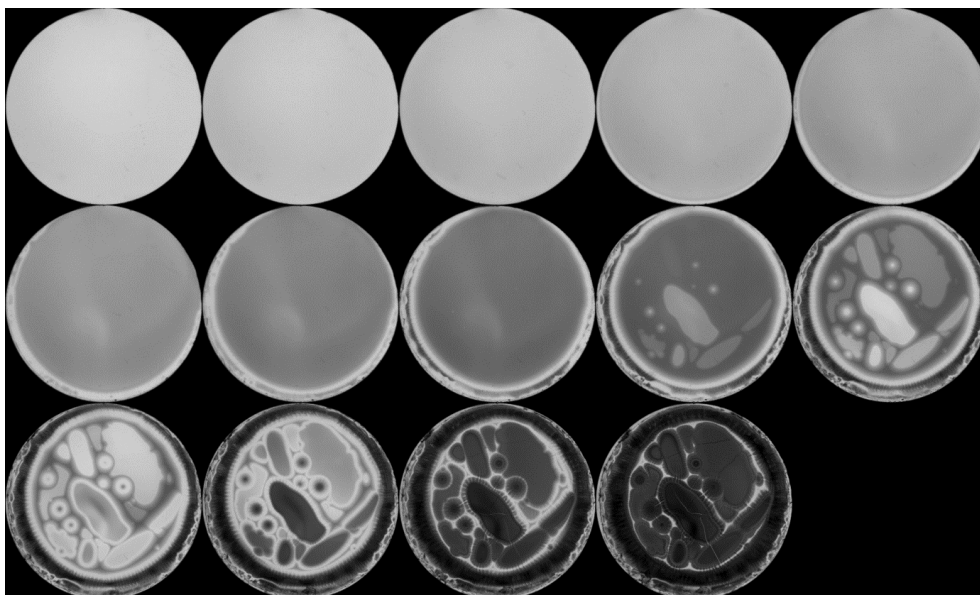
$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,10 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $t = 700 \text{ s}$

Az oszcilláló leválás-oldódás teljes eltűnését mutatja be a 24. ábra (érdeemes összevetni a 12. ábrával). A kezdeti homogén csapadékleválás után a csapadék nagy része feloldódik, majd leválik a végső csapadékréteg.

A 0,15 M alumínium-ion koncentrációnál mért eredményeket bemutató ábrák a függelékben találhatók.

Kísérletek 0,20 M alumínium-ion koncentráció mellett

0,20 M alumínium-ion koncentráció esetén azt tapasztaljuk, hogy a kezdeti homogén csapadékleválás után a visszaoldódás a gél közepén (véletlenszerű foltokban), valamint a gél peremén (összefüggő sávban) indul meg.



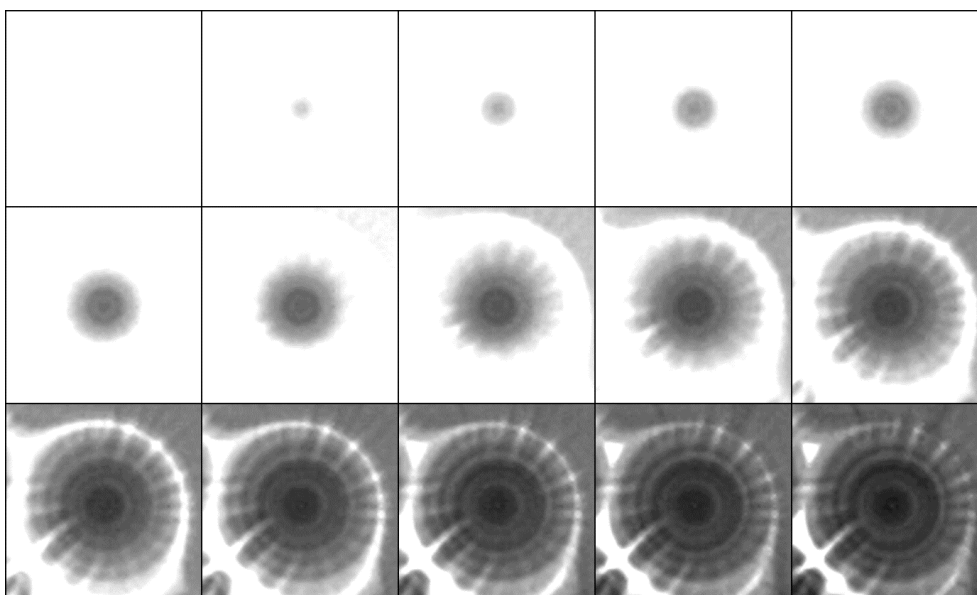
25. ábra: A 0,20 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

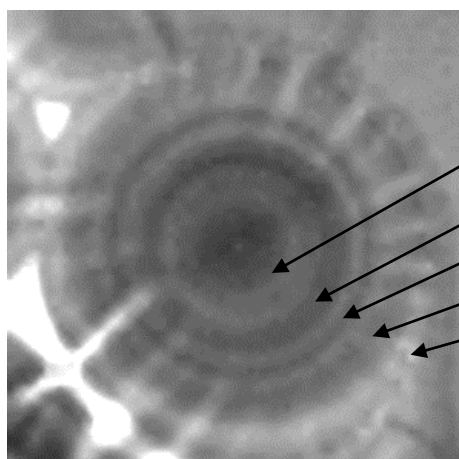
$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,20 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, d = 22,7 \text{ mm}, t = 700 \text{ s}, \Delta t = 100 \text{ s}$$

A foltokban induló visszaoldódást majd újabb csapadékleválást illusztrálja a 26. ábra. A visszaoldódás után kialakuló csapadékleválási front kezdetben sima, majd az idő múlásával instabillá válik. Egy front esetében az instabilitás azt jelenti, hogy a sima front perturbáció hatására beredőződik (ujjasodás). A perturbáló hatást a gélben található inhomogenitások fejtik ki, ezek megzavarják a frontot. Ha a sima front stabil képződmény lenne, akkor a perturbációk hatására kialakuló egyenetlenségek eltűnnének.

A csapadékleválás több rétegben zajlik, ennek bizonyítékeként koncentrikus gyűrűk jelennek meg a foltokban.



26. ábra: Az instabil csapadékleválási front és koncentrikus csapadékkörök kialakulása.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,20 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: $(2,96 \times 2,96) \text{ mm}$
 $t = 1715 \text{ s}$, $\Delta t = 20 \text{ s}$



pontok	h / mm
1 és 2	0,33
2 és 3	0,22
3 és 4	0,24
4 és 5	0,26

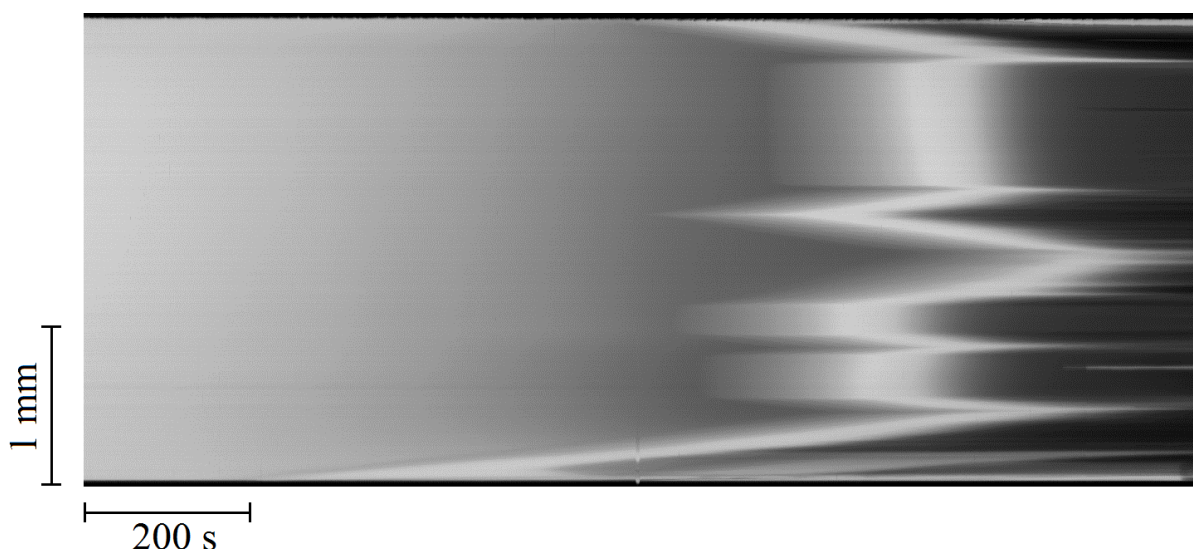
27. ábra: Koncentrikus csapadékleválás a 26. ábra kinagyított részletén.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,20 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: $(2,96 \times 2,96) \text{ mm}$, $t = 2050 \text{ s}$

A kialakuló koncentrikus csapadékkörök távolságát az ábrán jelölt pontok között mértem meg. A távolságok leolvasása meglehetősen bizonytalan, ennek ellenére állítható, hogy a csapadékgyűrűk távolsága egyenletesen nő (legalábbis a 2-5. gyűrűk esetén).

$$k \approx 1,1$$

ahol k azt adja meg, hogy hányszorosára nő a távolság az egymást követő gyűrűpárok között.

A dinamikai viselkedés leolvasható a 28. ábrán bemutatott idő-tér ábrázolásról. Látható, hogy a világos oldódási sávok egy ideig egyenletes sebességgel mozognak. A gél egyes pontjaiban csapadékgyűrű képződik, máshol a világos zóna marad meg. Ha egyszer kialakult, hogy a folt adott pontján van vagy nincs csapadék, akkor ez már nem változik meg, a csapadékgyűrűk nem mozognak. Ennek megfelelően világos vagy sötét csíkok láthatóak az idő-tér ábrázoláson (28. ábra).

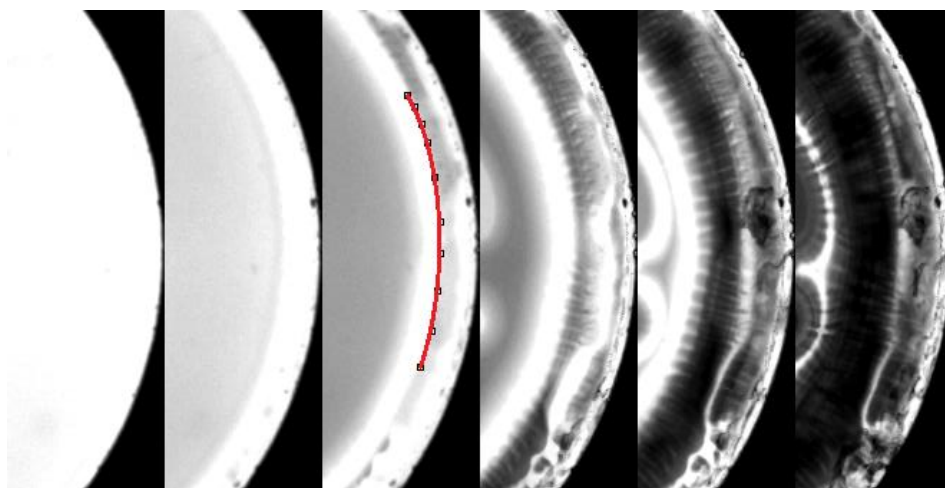


28. ábra: A kivágás (26. ábra) középvonalaiban a dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,20 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $t = 700 \text{ s}$

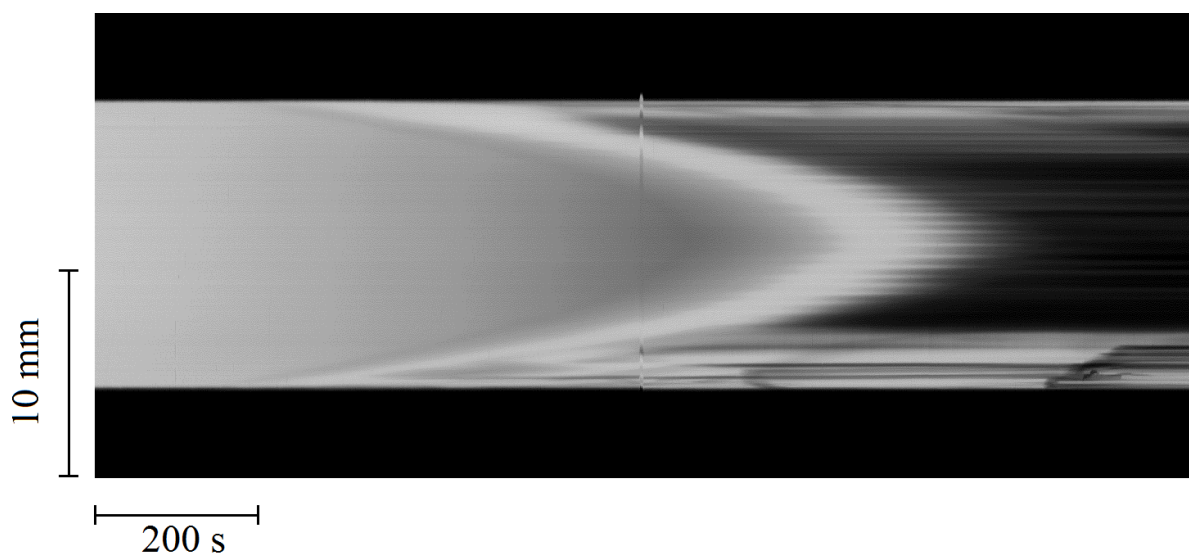
A gél pereméről induló oldódási front elnyújtottan halad előre, sebessége a korábban részletezett módon lemérhető. A visszaoldódás és a csapadékleválás sebessége megegyezik. Több haladó front sebességét lemérve a következő érték adódik:

$$v = (0,27 \pm 0,03) \text{ mm/perc}$$

A gél pereméről induló csapadékleválási front kezdetben sima, majd beredőződik (instabillá válik). A redőződés egyre határozottabb, ahogy egyre több idő telik el, és egyre több gélbeli perturbáció éri a frontot. A mozgó csapadékfront mögött kialakuló, a front haladási irányával párhuzamos szálas mintázat végig megmarad a gél peremén. Az ujjasodás időbeli alakulását a 29. ábrán lévő montázs és a hozzá tartozó idő-tér ábrázolás szemlélteti (30. ábra).

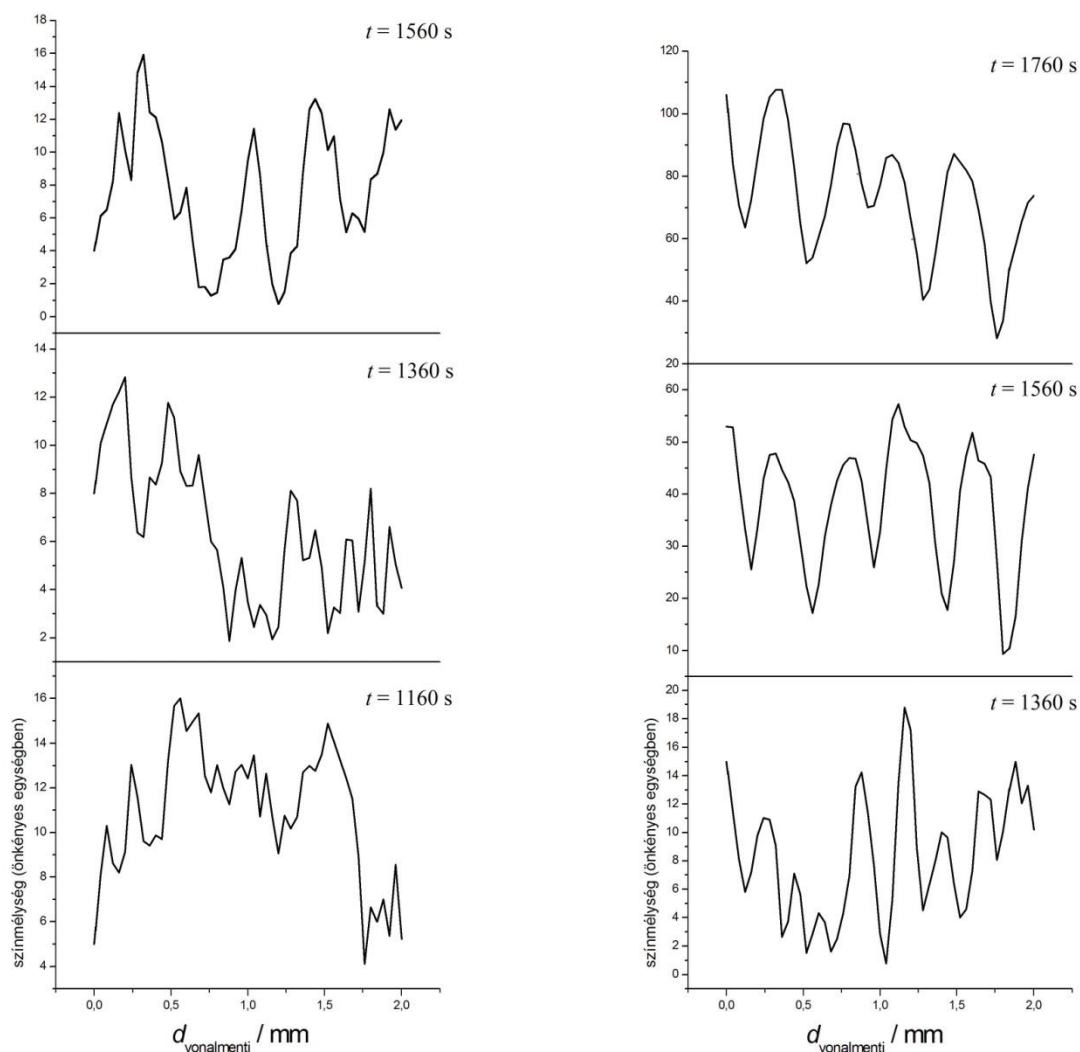


29. ábra: A gél peremén kialakuló oldódási és csapadékleválási front instabillá válása.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,20 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (13,49 x 4,40) mm
 $t = 960 \text{ s}$, $\Delta t = 200 \text{ s}$



30. ábra: A 29. ábrán bemutatott dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,20 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $t = 700 \text{ s}$

Az instabilitás következtében kialakuló mintázat időbeli változását a 31. ábrán szereplő színmélység profilokkal szemléltetem. Néhány egymást követő időpontban felveszem a front menti színmélység adatokat egy tetszőleges, de adott front esetén mindig ugyanolyan hosszúságú szakasz mentén.



t / s	λ / mm
1360	$(0,27 \pm 0,01)$
1560	$(0,44 \pm 0,02)$
1760	$(0,47 \pm 0,04)$

31. ábra: Színmélység profilok időbeli változása. A gél peremén kialakuló oldódási (bal) és csapadékleválási (jobb) front instabillá válása.

A színmélység tengely beosztása az egyes időpontokban eltérő.

$$c_{Al^{3+}} = 0,20 \text{ M}, c_{H_2SO_4} = 0,01 \text{ M}$$

ahol t a hullámot ábrázoló kép készítése és a reaktor feltöltődése között eltelt idő, λ az adott hullámra leginkább jellemző hullámhossz, $d_{\text{vonalmeni}}$ a vizsgált frontszakaszon mért távolság.

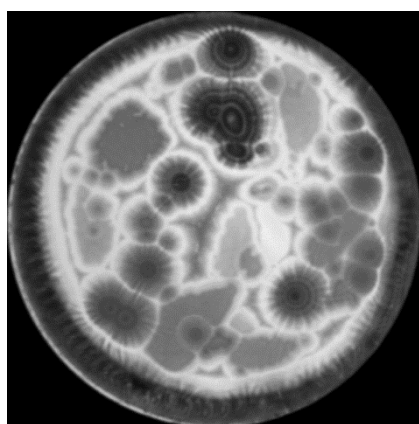
A bal oldali grafikonok az oldódási frontot jellemzik. Mivel a képek színadatai túlságosan zajosak, ezért itt nem lehet egyértelműen megállapítani a kialakuló hullámhosszt.

Ezzel szemben a jobboldali grafikonsorozaton bemutatott csapadékleválási front esetében jól kivehető a jellemző hullámhossz, mely időben növekvő tendenciát mutat.

A belső foltokban illetve a gél peremén kialakuló oldódási és leválási frontok viselkedése azonos, de a gél peremén jobban szemléltethető a változásuk.

Kísérletek 0,29, 0,35 és 0,40 M alumínium-ion koncentráció mellett

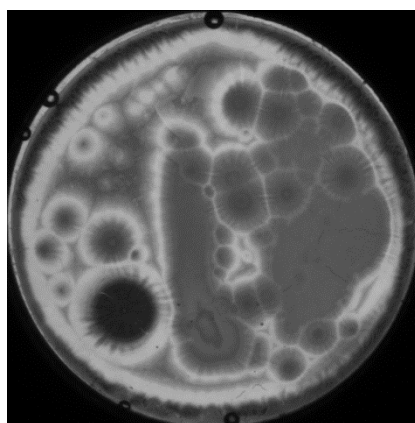
Ebben a tartományban az alumínium-ion koncentráció emelése nem változtatja meg az észlelhető jelenségeket a 0,20 M alumínium-ion koncentrációhoz képest. Az éles oldódási frontot követően kifejlődő instabil leválási frontok alakítják ki a mintázatokat. A három vizsgált koncentrációnál kapott jellemző mintázatokat a 32. ábrán mutatom be.



$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,29 \text{ M}$
 $t = 1990 \text{ s}$



$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$
 $t = 1870 \text{ s}$



$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40 \text{ M}$
 $t = 1610 \text{ s}$

32. ábra: A 0,29 M, 0,35 M és 0,40 M alumínium-ion koncentrációknál jellemző észleléseink

Az idevonatkozó kísérletek elemzése a függelékben található.

6. NUMERIKUS SZIMULÁCIÓK

A numerikus szimulációk célja az, hogy megvizsgáljuk a gél mélységében az egymással szemben haladó frontok viselkedését. Erre vonatkozóan a kísérleteinkből nem nyerhető direkt információ, hiszen amit látunk, az integrált fényelnyelés. A szimulációkhoz Lagzi István és Izsák Ferenc modelljét²⁶ vettem alapul. A szimuláció egy dimenziós, egyetlen térkoordináta mentén vizsgáljuk a rendszer viselkedését (a reakciótér lényegében egy vonal).

A differenciálegyenletek és a peremfeltételek a következőket hivatottak leírni: a reaktortér két ellentétes oldalán található az A illetve B kiindulási anyagok forrása. Ezekből az állandó koncentrációjú forrásokból A és B anyagok folyamatos utánpótlást kapnak, ahogy A és B bediffundál a 100 egység széles reakciótérbe.

$$A \equiv \text{OH}^- \quad (\text{R7})$$

$$B \equiv \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} \quad (\text{R8})$$

A kémiai valóságnak megfelelően az A anyag ötször olyan gyorsan diffundál, mint a B anyag. A gélben a forrásaiktól távolodva folyamatosan csökken az egyes anyagok koncentrációja. Ha az A és B anyagok koncentrációja egy adott helyen elér egy bizonyos küszöbértéket, akkor csapadékkiválás következik be.



Ha az A anyag feleslegbe kerül, akkor az előbbi csapadék feloldódik, vízzeloldható komplex képződik belőle. Az oldódási folyamatot elősegíti, ha az A anyagnak magasabb a forrásbeli koncentrációja, mint a B anyagnak.



A rendszerben tehát háromféle folyamat játszódik le, amely közvetlenül meghatározza az egyes anyagok koncentrációját illetve a csapadék mennyiségét (térben és időben): diffúzió, csapadékképződés és komplexképződés.

A modell szerint csapadékleválás akkor történik, ha az ionszorzat eléri az oldhatósági szorzatot, azaz ha:

$$ab > L \quad (\text{R11})$$

$$(ab - L) > 0 \quad (\text{R12})$$

ahol a és b a reagáló anyagok koncentrációja, L az oldhatósági szorzat.

A leválási küszöbérték kismértékben függ attól, hogy van-e már csapadék a rendszerben, ugyanis göcök hiányában nehezebben indul meg a csapadékleválás, mint nukleációs göcök jelenlétében. A két használt küszöbérték a következő: K : nukleációs

szorzat, akkor érvényes, ha még nincs csapadék a rendszerben; L : oldhatósági szorzat, akkor érvényes, ha a már jelen levő csapadék mellé még több válik le. K és L állandók értéke összefüggésben van a rendszer túltelítettségének mértékével (S), ami az alábbi másodfokú egyenlet megoldásaként adódik:

$$(a - S) \cdot (b - S) = L \quad (\text{R13})$$

A másodfokú egyenlet két megoldása közül az egyiket vesszük figyelembe²⁷. A csapadékképződési reakció sebességi egyenlete tehát:

$$f = k_0 \cdot S \cdot \Theta(ab - K) \text{ ha } p = 0 \quad (\text{R14})$$

$$f = k_0 \cdot S \cdot \Theta(ab - L) \text{ ha } p > 0 \quad (\text{R15})$$

ahol k_0 a csapadékképződési reakció sebességi együtthatója, S a túltelítettségi konstans, Θ a Heaviside egységugrás függvény, p a csapadék mennyisége. Modellezni szeretnénk a komplexképződés-mentes rendszert is, ehhez szükség van egy $p_{\max}$ definiálására. Ha a csapadék mennyisége eléri ezt az értéket, akkor az adott pontban leáll a csapadékképződési reakció.

A fentiek ismeretében a következő differenciálegyenlet rendszert kell megoldanunk:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - f(a, b, p) - k_1 p a \quad (\text{R16})$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - f(a, b, p) \quad (\text{R17})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = f(a, b, p) - k_1 p a \quad (\text{R18})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + k_1 p a \quad (\text{R19})$$

ahol a , b , p , c az A, B, AB és A₂B anyagok mennyisége, D_a , D_b , D_c a megfelelő anyagok diffúziós állandója (a csapadék nem diffundál), x a térkoordináta, f a csapadékképződés sebességét jellemző függvény, k_1 a komplexképződés sebességi együtthatója.

A reaktortér peremlein Dirichlet peremfeltételt alkalmaztam: $a(0) = 10$ és $b(0) = c(0) = p(0) = 0$, valamint $b(101) = 1$, $a(101) = c(101) = p(101)$. Kezdeti feltételként a reaktortérben minden koncentráció nulla.

A számítások eredményeként megkapjuk a koncentrációk időbeli alakulását minden egyes térbeli pontban. A 1-100 térkoordináta összes csapadéktartalmát (p_{tot}) úgy kapjuk meg, hogy összeadjuk az adott időpillanatban minden koordináta p értékét.

$$p_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{100} p_i \quad (\text{R20})$$

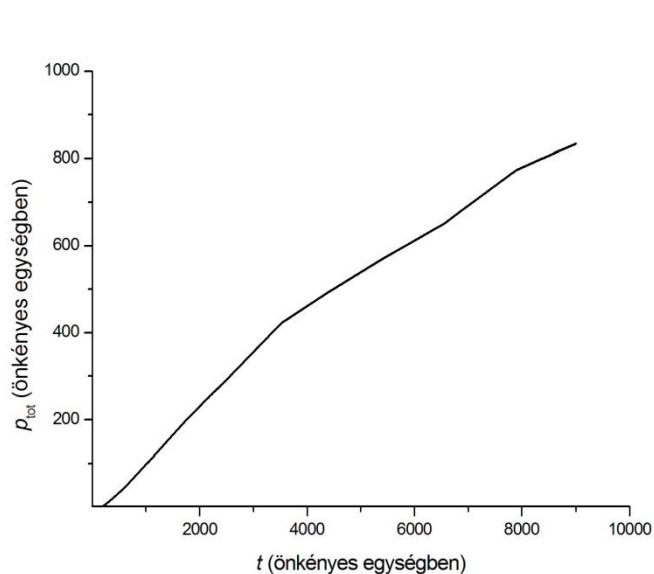
ahol p_i a csapadékmennyiség az i . pontban. Ez a mennyiség megfelel a kísérletek során látott képnek, ugyanis a gél egyik oldalán készült felvétel minden egymás mögé eső csapadék-réteget mutat.

A számításokhoz felhasznált paraméterek: $D_a = 5$, $D_b = D_c = 1$, $K = 0,15$, $L = 0,1$, $k_0 = 1,0$, $k_1 = 0,0$, ezt a későbbiekben változtatni fogom, $h = 1,0$, ahol h a térfelbontás.

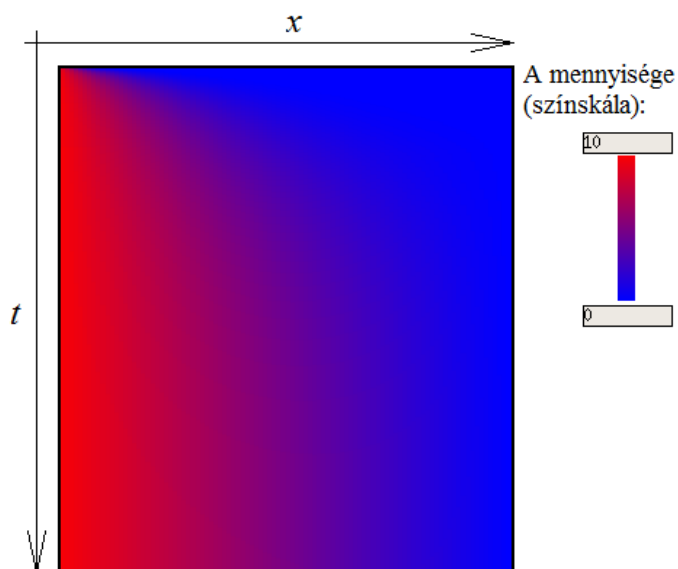
Lagzi István és Izsák Ferenc modelljétől eltérően az általunk használt modellben a Dirichlet peremfeltétel biztosítja az állandó anyagutánpótlást illetve a komplex vegyület is diffundál.

Számítások komplexképződés nélkül

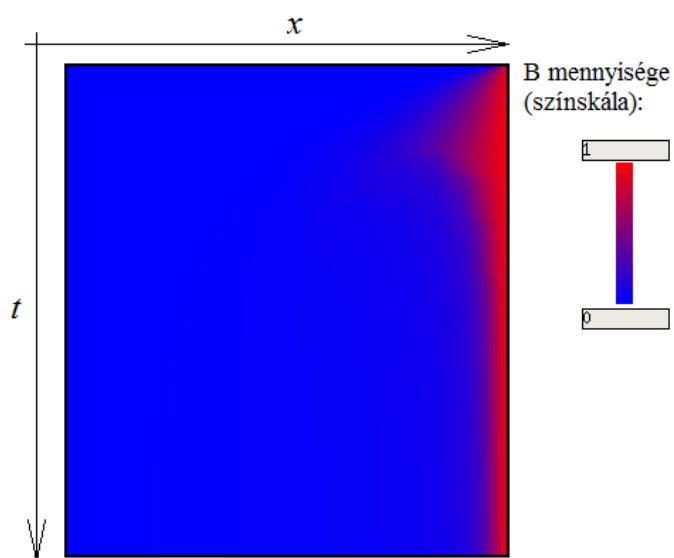
Ha nem számolunk a komplexképződéssel, akkor azt tapasztaljuk, hogy az összes csapadékmennyiség időben monotonon növekszik (33. ábra).



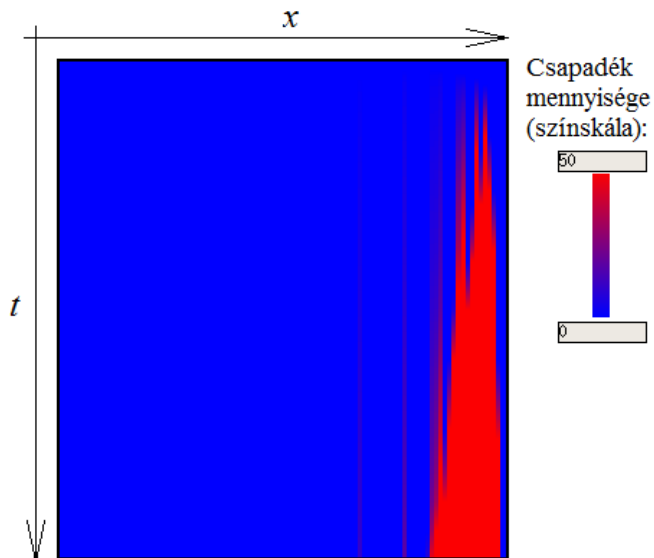
33. ábra: az összes csapadékmennyiség alakulása időben (komplex képződését nem feltételezve)



34. ábra: A anyag mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében



35. ábra: a B anyag mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében

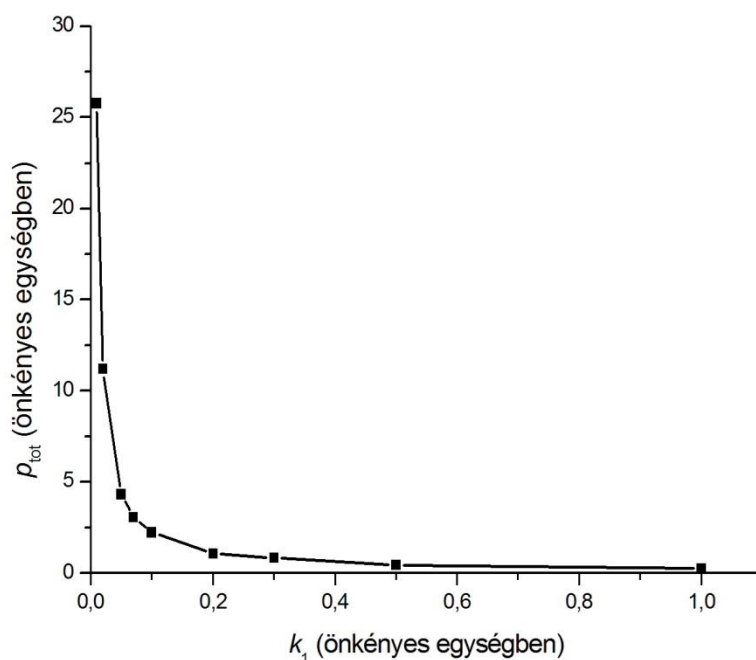


36. ábra: az AB csapadék mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében

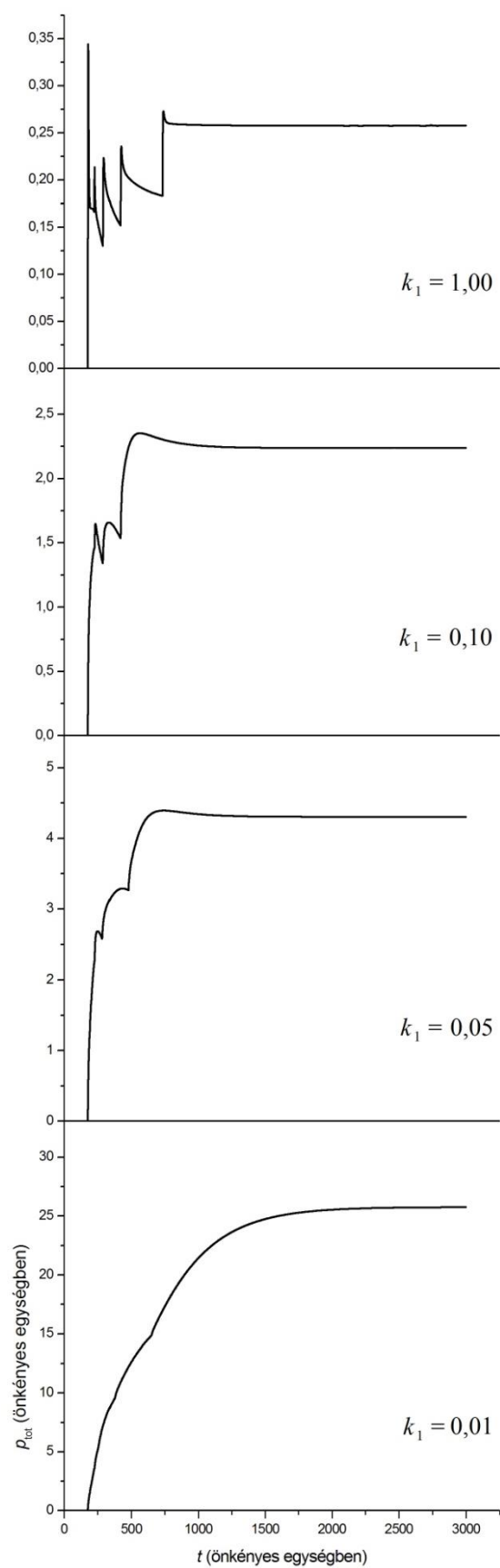
A 34. és 35. ábrák segítségével megállapítható, hogy a nagyobb diffúziós állandóval és nagyobb kiindulási koncentrációval rendelkező anyag (A anyag) gyorsabban diffundál, jobban eltávolodik a forrásától, mint a B anyag. A csapadék ennek megfelelően B anyag forrásához közel keletkezik. A csapadékleválás jól láthatóan csíkokban történik (36. ábra), az idő múlásával azonban a masszív csapadékréteg elfedi ezt a mintázatot. A csíkok a diffúzió irányában, egymás mögött jelennek meg.

Számítások komplexképződéses rendszerben

Az alábbi számítások során feltételeztük, hogy a csapadék komplexképződés közben fel tud oldódni. Adott idő múlva a rendszerben megtalálható összes csapadékmennyiséget tehát két ellentétes hatás eredője határozza meg: A és B anyag végtelen utánpótlása végtelen sok csapadék kialakulását tenné lehetővé, a komplexképződés azonban fogyasztja a levált csapadékot, ezzel csökkenti annak mennyiségét. A hatások érvényesülését k_0 és k_1 reakciósebességi együtthatók aránya határozza meg. A modellünkben $k_0 = 1$ adott, k_1 értékét pedig 0 és 1 között változtatjuk (azaz nem feltételezzük, hogy a komplexképződés gyorsabb, mint a csapadékképződés).

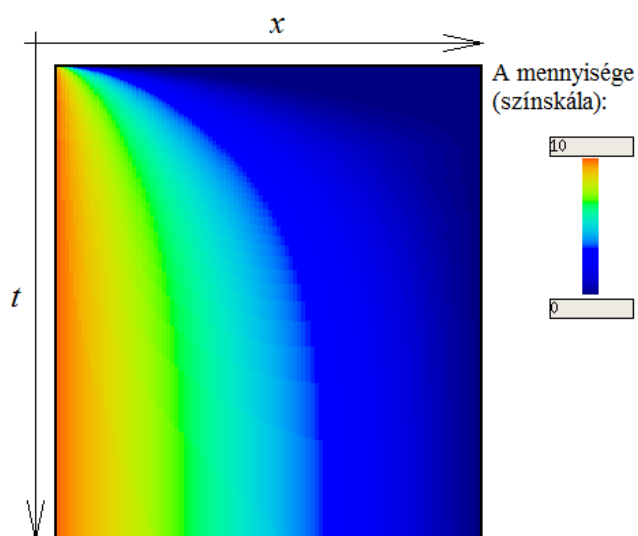


37. ábra: Az összes csapadékmennyiség változása a komplexképződés reakciósebességi együtthatójának függvényében.

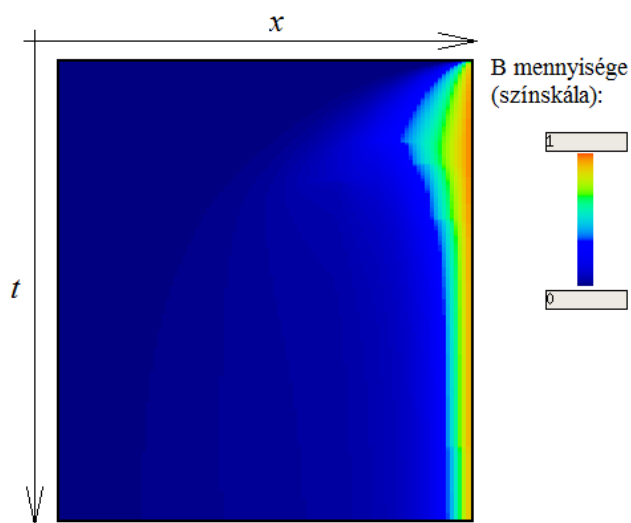


38. ábra: Az összes csapadékmennyiség alakulása az idő függvényében, különböző k_1 értékek esetén

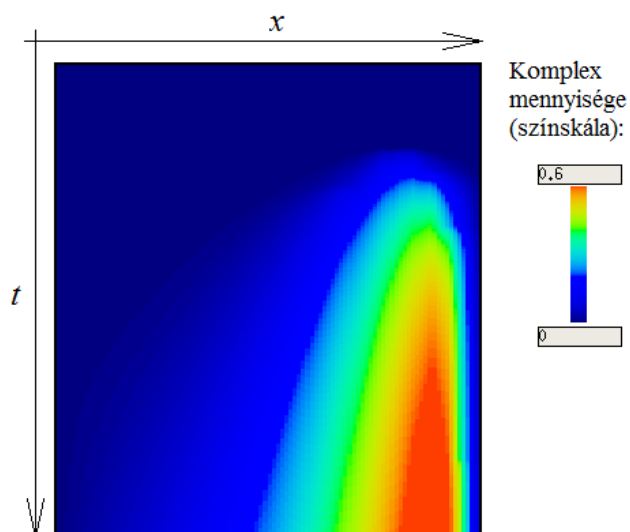
Kiválasztottam $k_1 = 0,05$ értéket a koncentrációk időbeli alakulásának bemutatására, de a következőkben szemléltetett viselkedés a teljes $0 < k_1 < 1$ tartományban tapasztalható.



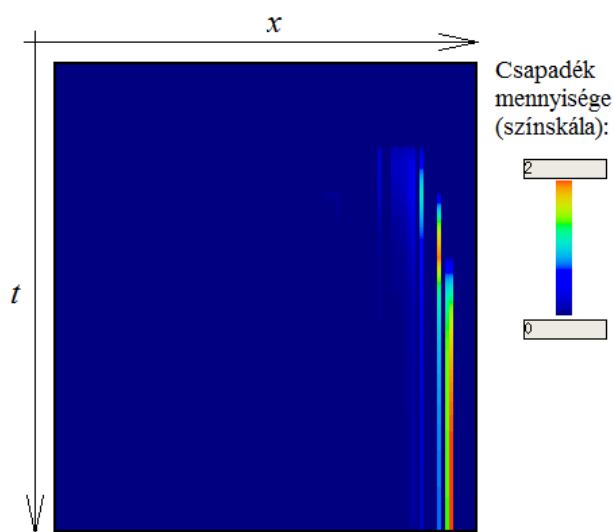
39. ábra: A anyag mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében



40. ábra: B anyag mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében



41. ábra: A komplex mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében



42. ábra: Az AB csapadék mennyiségének alakulása a reakciótérben az idő függvényében

A komplexképződés sebességi együtthatóját növelve egyre hangsúlyosabb csúcsok figyelhetők meg a $p_{\text{tot}} - t$ görbéken: az összes csapadék mennyisége időben periodikusan

változik. Ez összhangban áll a kísérleti eredményekkel (lásd 12. ábra) Adott $k_1 = 0,05$ esetén a csapadékszónák térbeli elhelyezkedése is periodicitást mutat: ez leolvasható a 42. ábráról. Érdeemes megfigyelni, hogy az A anyag felé eső rétegekben megjelenő csapadék egy idő után feloldódik, míg a B anyag forrásához közeli oldalon idővel masszív, stacionárius csapadékkal képződik. A komplex nyilvánvalóan a csapadékképződés zónájában alakul ki, de mivel feltételezzük, hogy diffúzióval mozoghat, idővel az egész reakciótérben megnő a mennyisége.

A szimulációk alapján valószínűsíthető, hogy a csapadékképződés valóban egymás mögötti rétegekben zajlik. Fontos megjegyezni, hogy a modell semmit nem mond azokról a csapadékmintázatokról, melyek a diffúzió irányára merőlegesen, oldalirányban képződnek (hiszen egydimenziós modelltől van szó). A legérdekesebb kísérleti észlelések szimulálásához tehát egy ennél sokkal bonyolultabb, kétdimenziós modell differenciálegyenlet-rendszerét kellene megoldanunk.

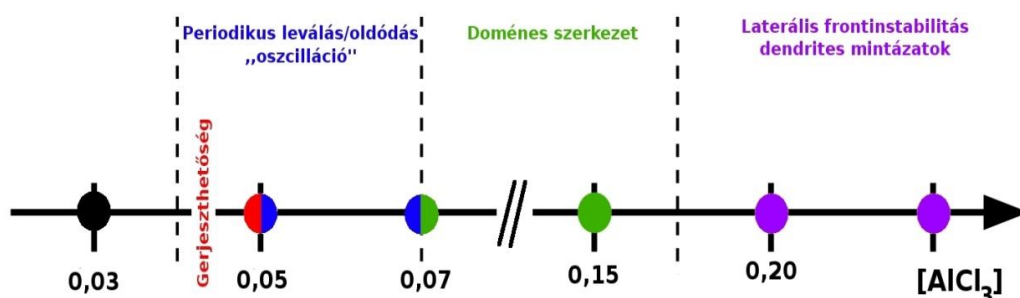
7. ÖSSZEFOGLALÁS

Tudományos Diákköri munkám legfontosabb eredménye, hogy kísérletekkel igazoltam reakció-diffúzió mintázatok spontán kialakulását egy kezdetben üres reaktorban egymással szembe haladó diffúziós elektrolit frontok találkozására merőleges síkban. A peremfeltételek változtatásával egy csapadékképződési-oldódási reakciót kihasználva az alábbi jelenségeket figyeltem meg:

1. periodikus leválási-oldódási frontok („oszcilláció”)
2. a rendszerben lévő inhomogenitások által indukált mozgó csapadékfrontok („gerjeszthetőség”)
3. laterális frontinstabilitás révén dendrites szerkezetű mintázatok kialakulása.

Dolgozatomban egy kétoldalról betáplált korong alakú gélreaktorban vizsgáltam az alumínium-ionok és a hidroxid-ionok reakciója során kialakuló jelenségeket. A gél egyik oldalán állandó koncentrációjú nátrium-hidroxid oldat a másik oldalán alumínium-klorid oldat (amely kénsavat is tartalmazott) helyezkedett el. A nátrium-hidroxid oldat koncentrációja lényegesen nagyobb volt, mint az alumínium-klorid koncentrációja, így az $\text{Al}(\text{OH})_3$ csapadékleválás mellett annak oldódása is bekövetkezett $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ komplex képződési reakciója során. A jelenségeket a gélkorongot átvilágítva, a két oldat diffúziójára merőleges síkban követtem.

A rendszer viselkedését az alumínium-klorid oldat koncentrációjának függvényében mutattam be, 0,03-0,40 M tartományban. A kísérleti jelenségek megértéséhez numerikus szimulációkat végeztem.



43. ábra: A rendszer dinamikai viselkedése az alumínium-klorid koncentráció függvényében

A dinamikai viselkedés változását az AlCl_3 koncentráció függvényében összefoglalóan a 43. ábrán mutatom be. 0,03 M AlCl_3 koncentrációnál nem tapasztaltam érdekes jelenséget. Növelve az AlCl_3 koncentrációt tranziensen megjelenő periodikus oldódási/leválási ciklusokat figyelhettem meg, melyek magyarázatához fontos figyelembe vennünk a kiindulási- és

peremfeltételeket. A kezdetben üres gélbe, annak két oldaláról indul meg az Al^{3+} és OH^- ionok diffúziója. A ként front találkozásánál csapadékszóna alakul ki, amely azután a növekvő hidroxid-ion koncentráció hatására oldódik. Mindeközben az OH^- front tovább halad a gél mélységében és újabb csapadékszónát hoz létre, amely később az első zónához hasonlóan oldódik. Ez a szekvencia jól látható a szimulációk eredményeiben (42. ábra). Fontos tehát kiemelni, hogy egy csapadékszóna egy leválási-oldódási ciklust mutat, de a gél mélységében több ilyen zóna is kialakul és ezek ciklusai időben eltolódnak egymáshoz képest. A kísérleti elrendezés miatt a megfigyelt integrális fényintenzitásban ez jelenik meg oszcillációként. Az oldódási/leválási ciklusokat követően ugyanennél az alumínium-ion koncentrációnál mozgó csapadékfrontok jelennek meg, a felvételek alapján jellemzően olyan pontokban, ahol valamilyen inhomogenitás van jelen. Az 13. ábrán a frontok két apró, sötétnek látszó pontból indulnak, amelyek feltehetően lokálisan nagyobb mennyiségű csapadéknak felelnek meg. Ezek az inhomogenitások indítják el a mozgó frontokat, amelyek viszonylag nagy távolságot képesek megtenni, találkozáskor pedig kioltják egymást. A mozgó frontok alakja jellemzően görbült, spirálkarszerű. Ezek a tulajdonságok együttesen egy gerjeszthető reakció-diffúzió rendszer jellemzői. Az, hogy a gerjeszthetőség a periodikus viselkedésű koncentráció-tartomány szélén jelenik meg, szintén megfelel a homogén autokatalitikus reakció-diffúzió rendszerek viselkedéséről tapasztaltaknak.³⁰

A 0,07-0,15 M Al^{3+} koncentráció-tartományban megszűnnek az oldódási/leválási ciklusok és foltokból álló doménes szerkezet alakul ki. A foltok kialakulását és elrendeződését feltehetően a gélben jelenlévő inhomogenitások és egyéb fluktuációk szabják meg. A domének határán megjelenő szálcsapadékmintázat létrejöttére nem találtunk meggyőző magyarázatot. A foltokban megfigyelhető koncentrikus mintázat viszont magyarázható a szimulációkban látott, a gél mélységében egymásra rakódó csapadékszónák megjelenésével. Tovább növelve az AlCl_3 koncentrációt újabb érdekes dinamikai jelenséget figyeltem meg. 0,20-0,40 M tartományban az oldódási front, amely a korábbiakban homogén módon jelent meg a gélben, mozgóvá válik. Ennek következtében az időben eltolva jelentkező újabb csapadékleválási front is mozog. A csapadékleválási front túltelítettség hatására jöhet létre, a bevezetésben tárgyaltaknak megfelelően. Ez a túltelített oldatból leváló, laterálisan mozgó csapadékfront instabilitást mutat, ami ujjasodáshoz, azaz dendrites struktúra megjelenéséhez vezet. Tudomásom szerint csapadékleválási reakcióban, laterális irányban (az elektrolitok betáplálási irányára merőlegesen) kialakuló Mullins-Sekerka instabilitást korábban még nem figyeltek meg kísérleti rendszerben.

Ez a jelenség nem vizsgálható az általam bemutatott szimulációkban, hiszen azokban

nincs benne a gél oldalirányú kiterjedése. Egyértelműen kijelenthető, hogy a jelenség vizsgálatához háromdimenziós térben kellene szimulációkat végezni, hiszen mind az axiális (elektrolitok betáplálási iránya) mind a laterális irányban ki kellene számolni a koncentráció-eloszlásokat. Ezen kívül az inhomogenitások, fluktuációk szerepe is fontosnak látszik, ami tovább nehezíti az általam megfigyelt jelenségek leírását. Érdekes lehet továbbá más komplexképző rendszereket hasonló kísérleti elrendezésben vizsgálni (pl. HgI_2 rendszer).

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szalai István egyetemi docensnek (ELTE TTK), aki lehetővé tette, hogy kísérleteimet a laborjában végezzem, és aki ellátott hasznos tanácsokkal a dolgozat megírásával kapcsolatban.

Továbbá köszönöm Lagzi Istvánnak, hogy időt szánt a dolgozat átnézésére és megosztotta velem a kísérleti eredményekkel kapcsolatos észrevételeit.

9. IRODALOMJEGYZÉK

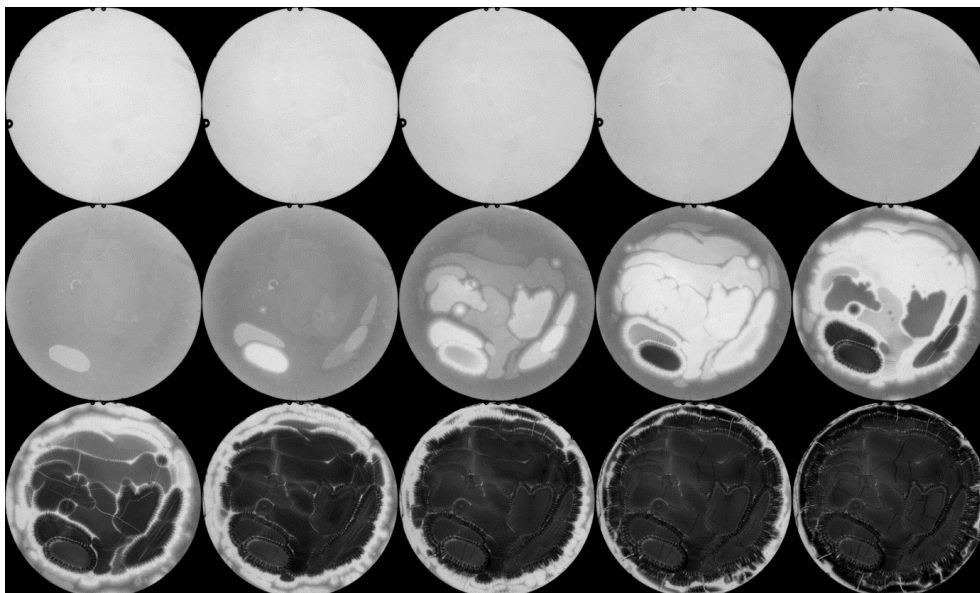
- ¹W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* (1963) **34**, 323
- ²W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* (1964) **35**, 444
- ³J. S. Langer *Reviews of Modern Physics* (1980) **52**, 1-28
- ⁴Gilányi Tibor: *Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek*, Budapest, 2005
- ⁵J. R. Glauber: *Furni Novi Philosophici*, Amsterdam, 1646
- ⁶R. Ed. Liesegang, *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* (1896) **30**, 353-363
- ⁷S. C. Müller, J. Ross, *J. Phys. Chem. A* (2003) **107**, 7997-8008
- ⁸I. Lagzi: *Precipitation patterns in reaction-diffusion systems*, Research Singpost, 2010
- ⁹J. H. E. Cartwright, J. M. Gracia-Ruiz, M. L. Novella, F. Otálora, *J. Colloid. Interf. Sci* (2002) **256**, 351-359
- ¹⁰A. Baker, Á. Tóth, D. Horváth, J. Walkush, A. S. Ali, W. Morgan, Á. Kukovecz, J. J. Pantaleone, J. Maselko, *J. Phys. Chem. A* (2009) **113**, 8243-8248
- ¹¹C. J. Campbell, R. Klajn, M. Fialkowski, B. A. Grzybowski, *Langmuir* (2005) **21**, 418-423
- ¹²B. A. Grzybowski, K. J. M. Bishop, C. J. Campbell, M. Fialkowski, S. K. Smoukov, *Soft Matter* (2005) **1**, 114-128
- ¹³J. H. E. Cartwright, B. Escibano, C. I. Sainz-Díaz, L. S. Stodieck, *Langmuir* (2011) **27**, 3294-3300
- ¹⁴V. Kaminker, J. Maselko, J. Pantaleone, *J. Chem. Phys.* (2012) **137**, 184701
- ¹⁵J. J. Pagano, T. Bánsági, Jr., O. Steinbock, *J. Phys. Chem. C* (2007) **111**, 9324-9329
- ¹⁶S. Thouvenel-Romans, J. J. Pagano, O. Steinbock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005) **7**, 2610-2615.
- ¹⁷R. Makki, O. Steinbock, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) **134**, 15519-15527
- ¹⁸R. Makki, L. Roszol, J. J. Pagano, O. Steinbock, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2012) **370**, 2848-2865
- ¹⁹W. Ostwald: *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie Engelmann*, Leipzig, 1887
- ²⁰S. Shinohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* (1970) **29**, 1073
- ²¹F. Izsák, I. Lagzi, *J. Chem. Phys.* (2005) **122**, 184707
- ²²A. Volford, F. Izsák, M. Ripszám, I. Lagzi, *Langmuir* (2007) **23**, 961
- ²³V. Nasreddine, R. Sultan, *JPC A* (1999) **103**, 2934-2940
- ²⁴I. Das, A. Pushkarna, N. R. Ageawal, *JPC* (1989) **93**, 7269-7275
- ²⁵I. Das, S. Chand, A. Pushkarna, *JPC* (1989) **93**, 7435
- ²⁶I. Lagzi, F. Izsák, *PCCP* (2005) **7**, 3845
- ²⁷A. Büki, É. Kárpáti-Smidróczki, M. Zrínyi, *J. Chem. Phys.* (1995) **103** (23), 10388
- ²⁸N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Az elemek kémiája I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997
- ²⁹B. Ermentrout: *Simulating, Analysing and Animating Dynamical Systems. A Guide to XPPAUT for Researchers and Students*, Philadelphia, 2002
- ³⁰I. R. Epstein, J. Pojman: *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1998

10. FÜGGELÉK

Kísérletek 0,15 M alumínium-ion koncentráció mellett

A rendszer a 0,10 M alumínium-ion koncentrációnál tapasztalt viselkedést mutatja. Nincsen oszcilláló leválás-oldódás, az egyszeri egységes leválást követő oldódás foltokban indul meg, majd a teljes feloldódás után foltokban csapadék képződik.

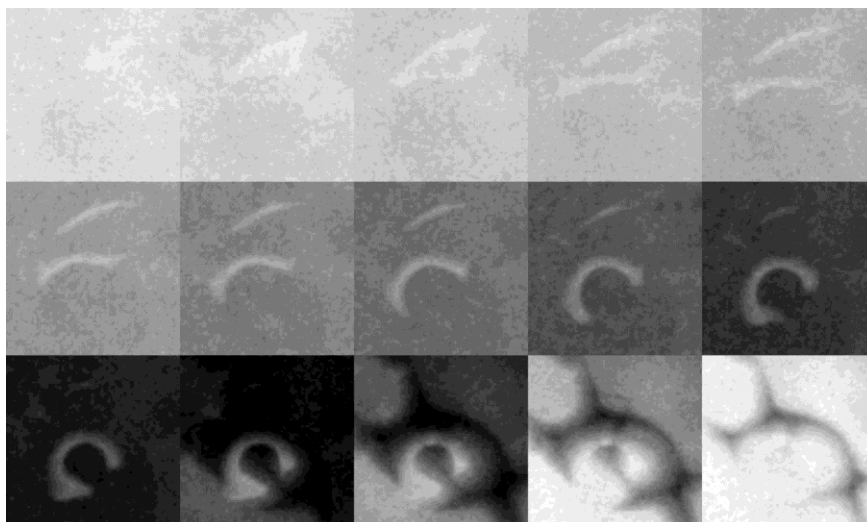
Az egyetlen meglepő jelenséget a homogén csapadékleválás (A intervallum) alatt rögzítettük. A homogén csapadékréteg leválása közben növekedésnek indult egy kétoldalt csigavonalban visszakanyarodó oldódási ív.



44. ábra: A 0,15 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,15 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 550 \text{ s}$, $\Delta t = 100 \text{ s}$

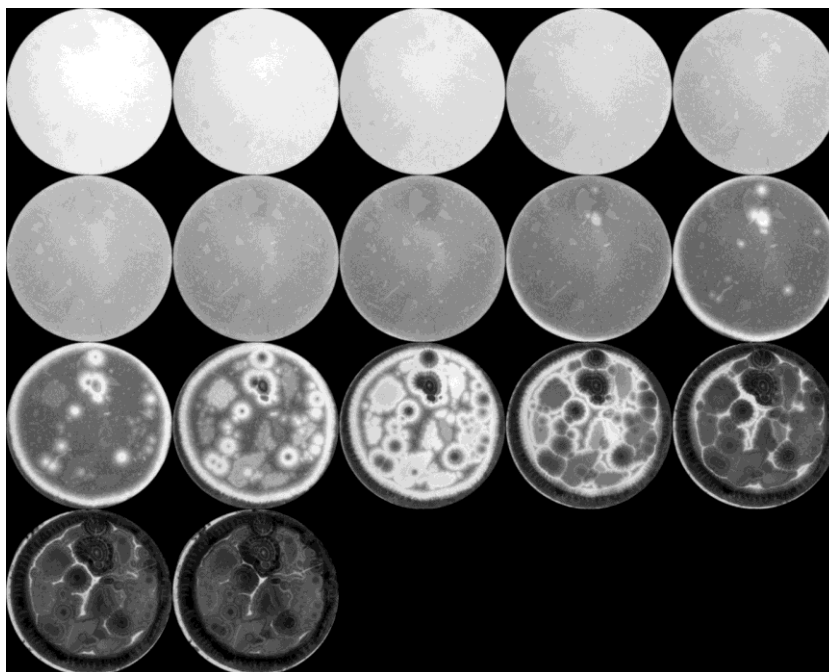


45. ábra: A visszakanyarodó oldódási ív kialakulása.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,15 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: $(3,02 \times 3,02) \text{ mm}$, $t = 640 \text{ s}$, $\Delta t = 50 \text{ s}$

Kísérletek 0,29 M alumínium-ion koncentráció mellett

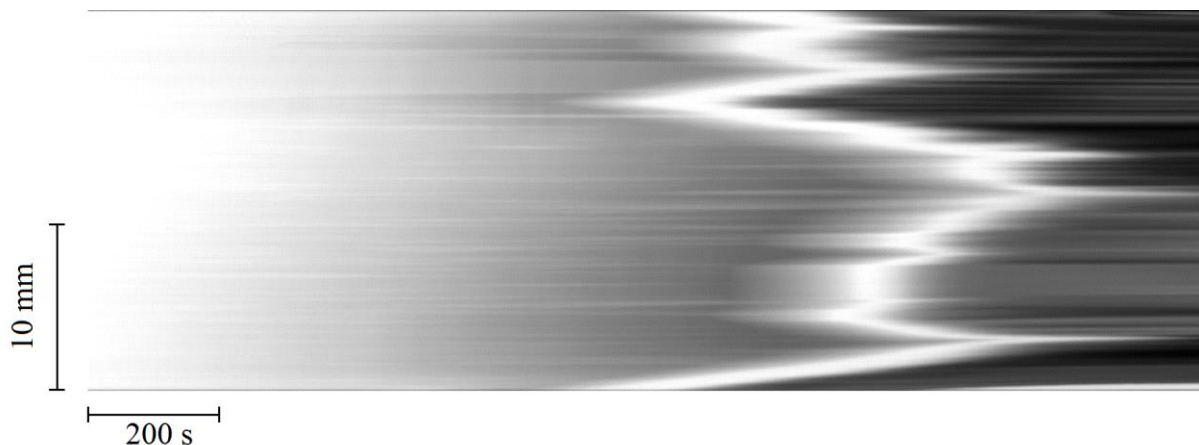
0,29 M alumínium-ion koncentrációtól kezdve az alumínium-ion koncentráció emelése nem változtatja meg az észlelhető jelenségek alaki jellemzőit. Ugyanazt tapasztaljuk, mint 0,20 M alumínium-ion koncentráció esetén (valamint 0,35 M és 0,40 M alumínium-ion koncentrációnál).



46. ábra: A 0,29 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,29 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 700 \text{ s}$, $\Delta t = 100 \text{ s}$



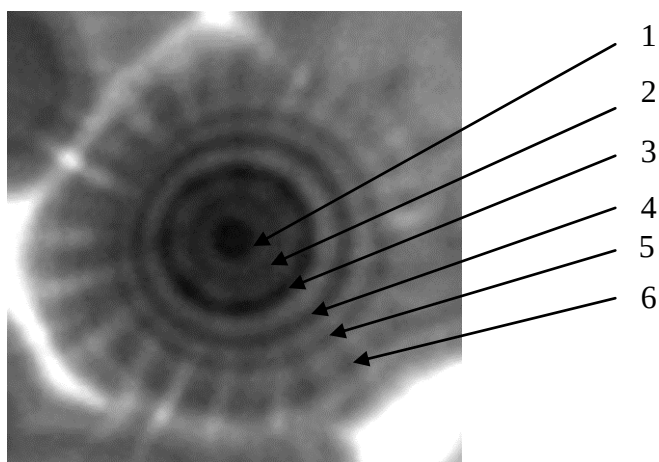
47. ábra: A 46. ábrán bemutatott dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.

$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,29 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, d = 22,7 \text{ mm}, t = 700 \text{ s}$$

A gél peremén kialakuló oldódási és leválási frontok sebessége gyakorlatilag megegyezik a 0,20 M alumínium-ion koncentráció esetén mért értékkel. Több haladó front sebességét lemérve a következő érték adódik:

$$v = (0,28 \pm 0,03) \text{ mm/perc}$$

A véletlenszerűen kialakuló belső foltokban visszaoldódás majd csapadékleválás történik. A front ugyanúgy válik instabillá, ahogy azt a 0,20 M alumínium-ion koncentráció esetében bemutattam. Több egymás mögötti rétegben koncentrikus csapadékkörök alakulnak ki, ezek távolságát az alábbi ábra segítségével mértem le.



pontok	h / mm
1 és 2	0,24
2 és 3	0,30
3 és 4	0,34
4 és 5	0,34
5 és 6	0,33

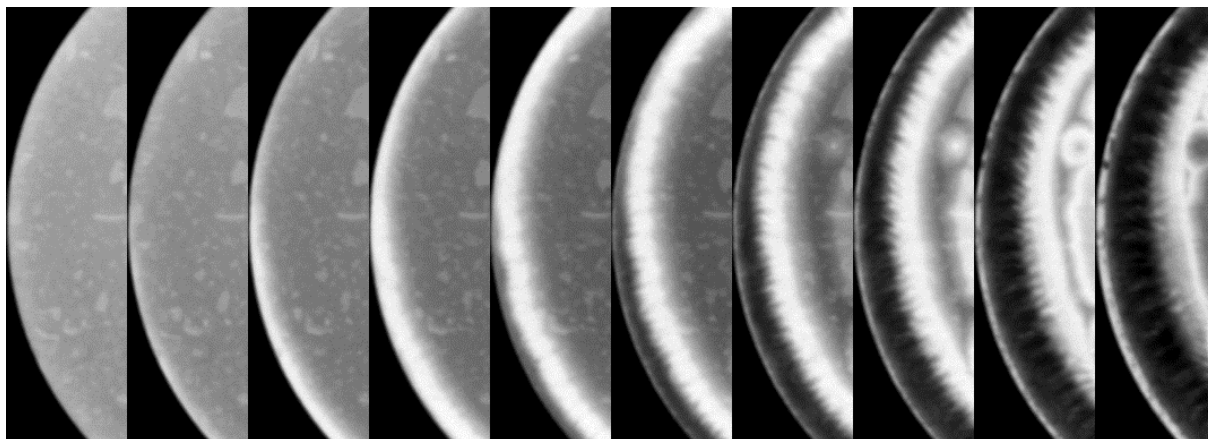
48. ábra: Koncentrikus csapadékleválás a 46. ábra kinagyított részletén.

$$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,29 \text{ M}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}, \text{képméret: } (4,66 \times 4,66) \text{ mm}, t = 2130 \text{ s}$$

A távolságok leolvasása meglehetősen bizonytalan, ennek ellenére állítható, hogy a koncentrikus körök nagyjából egyenlő távolságra helyezkednek el:

$$h = (0,31 \pm 0,04) \text{ mm}$$

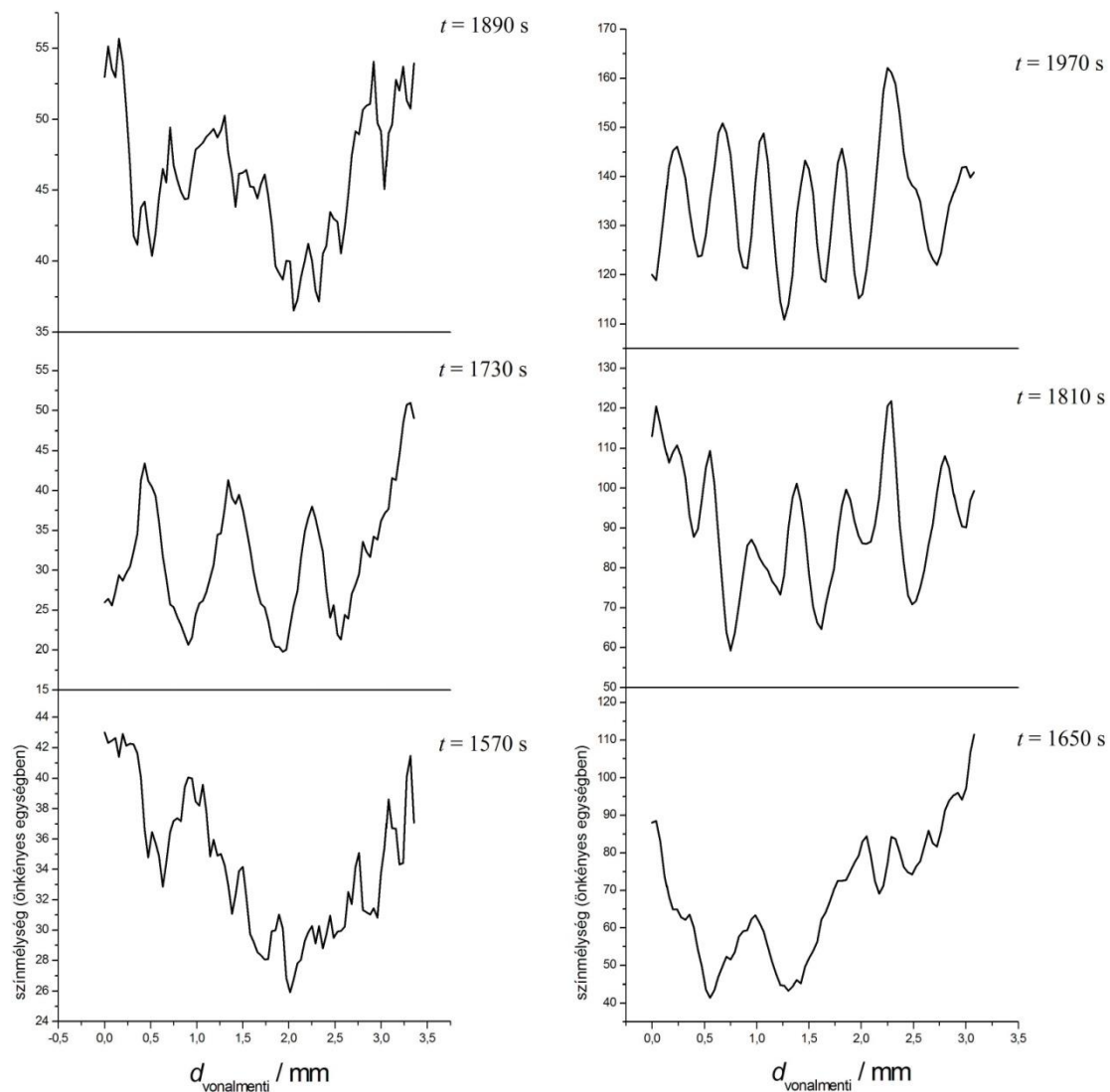
A gél peremén visszaoldódáskor és csapadékleváláskor kialakuló ujjasodás jellemző hullámhosszának változását vizsgálom a következő ábrák segítségével:



49. ábra: A gél peremén kialakuló oldódási és csapadékleválási front instabillá válása.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,29 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: $(4,22 \times 15,20) \text{ mm}$

$t = 1330 \text{ s}$, $\Delta t = 80 \text{ s}$

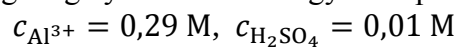


t / s	λ / mm
1570	-
1730	$(0,92 \pm 0,02)$
1890	$(0,27 \pm 0,04)$

t / s	λ / mm
1650	-
1810	$(0,49 \pm 0,03)$
1970	$(0,39 \pm 0,04)$

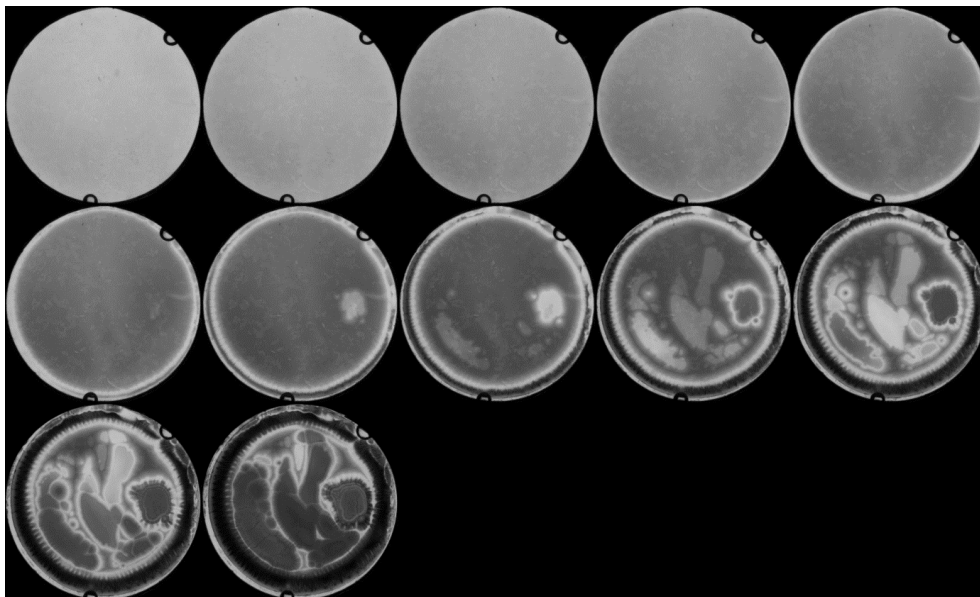
50. ábra: Színmélység profilok időbeli változása. A gél peremén kialakuló oldódási (bal) és csapadékleválási (jobb) front instabillá válása.

A színmélység tengely beosztása az egyes időpontokban eltérő.



Kísérletek 0,35 M alumínium-ion koncentráció mellett

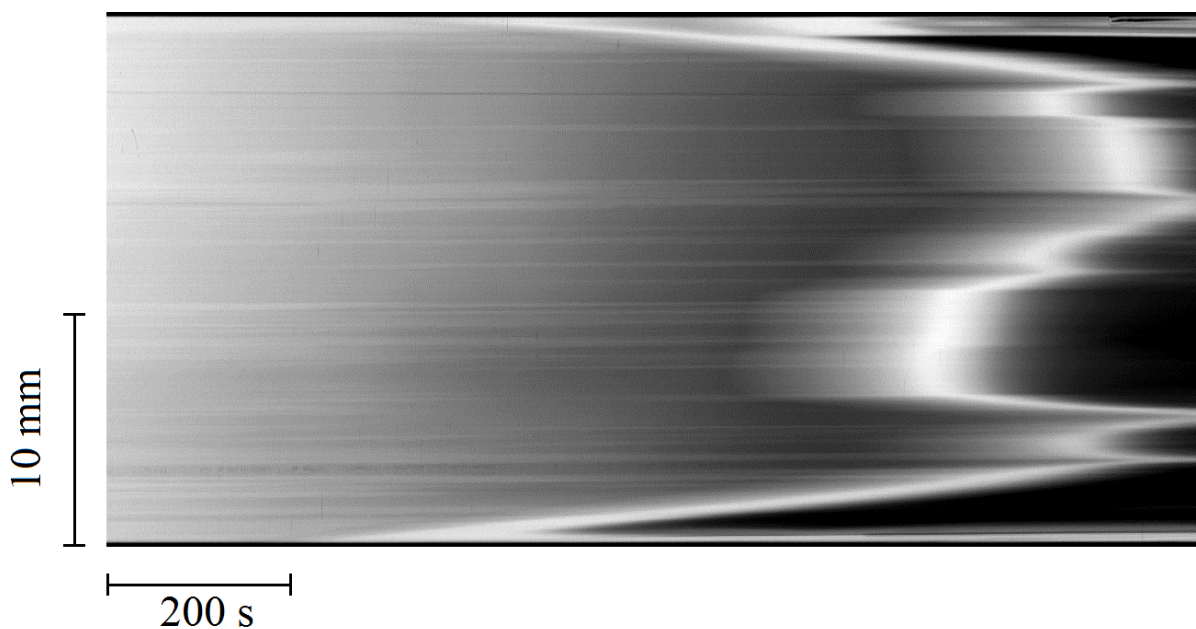
A kísérleti észlelések magyarázata megegyezik az előző koncentrációnál leírtakkal.



51. ábra: A 0,35 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 800 \text{ s}$, $\Delta t = 100 \text{ s}$



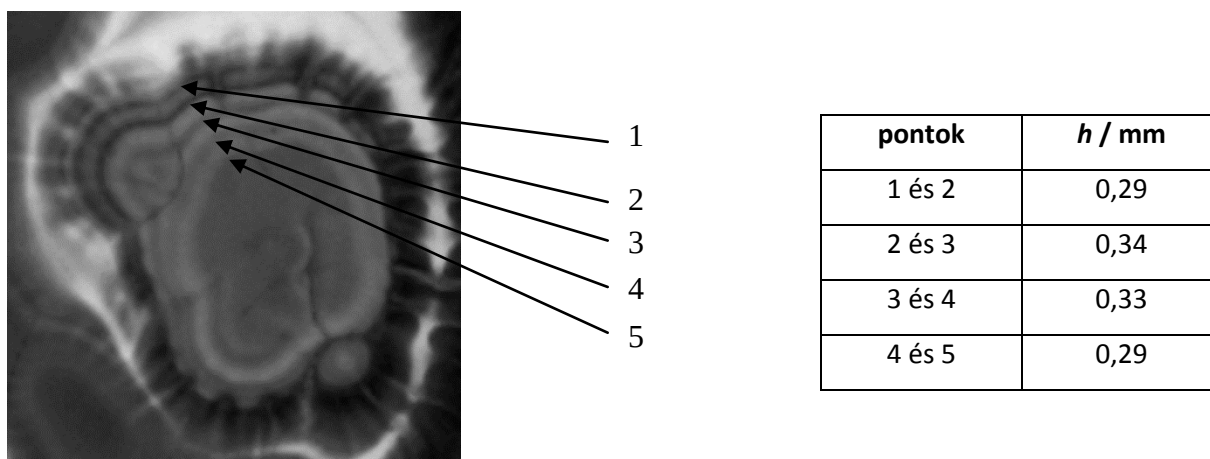
52. ábra: Az 51. ábrán bemutatott dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 800 \text{ s}$

A gél peremén kialakuló oldódási és leválási frontok sebessége gyakorlatilag megegyezik a 0,20 M alumínium-ion koncentráció esetén mért értékkel. Több haladó frontok sebességét lemérve a következő érték adódik:

$$v = (0,23 \pm 0,01) \text{ mm/perc}$$

A gél több egymás mögötti rétegében koncentrikus csapadékkörök alakulnak ki, ezek távolságát az alábbi ábra segítségével mértem le.

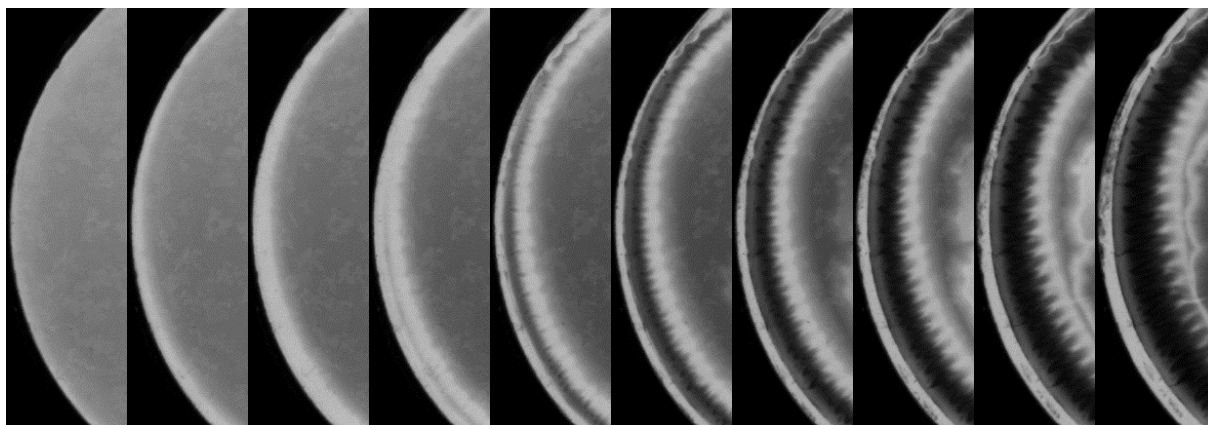


53. ábra: Koncentrikus csapadékleválás az 51. ábra kinagyított részletén.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (6,97 x 6,97) mm, $t = 1960 \text{ s}$

A távolságok leolvasása meglehetősen bizonytalan, ennek ellenére állítható, hogy a koncentrikus körök nagyjából egyenlő távolságra helyezkednek el, ráadásul ez a távolság közel azonos a korábbi koncentrációk esetén mért értékkel:

$$h = (0,31 \pm 0,02) \text{ mm}$$

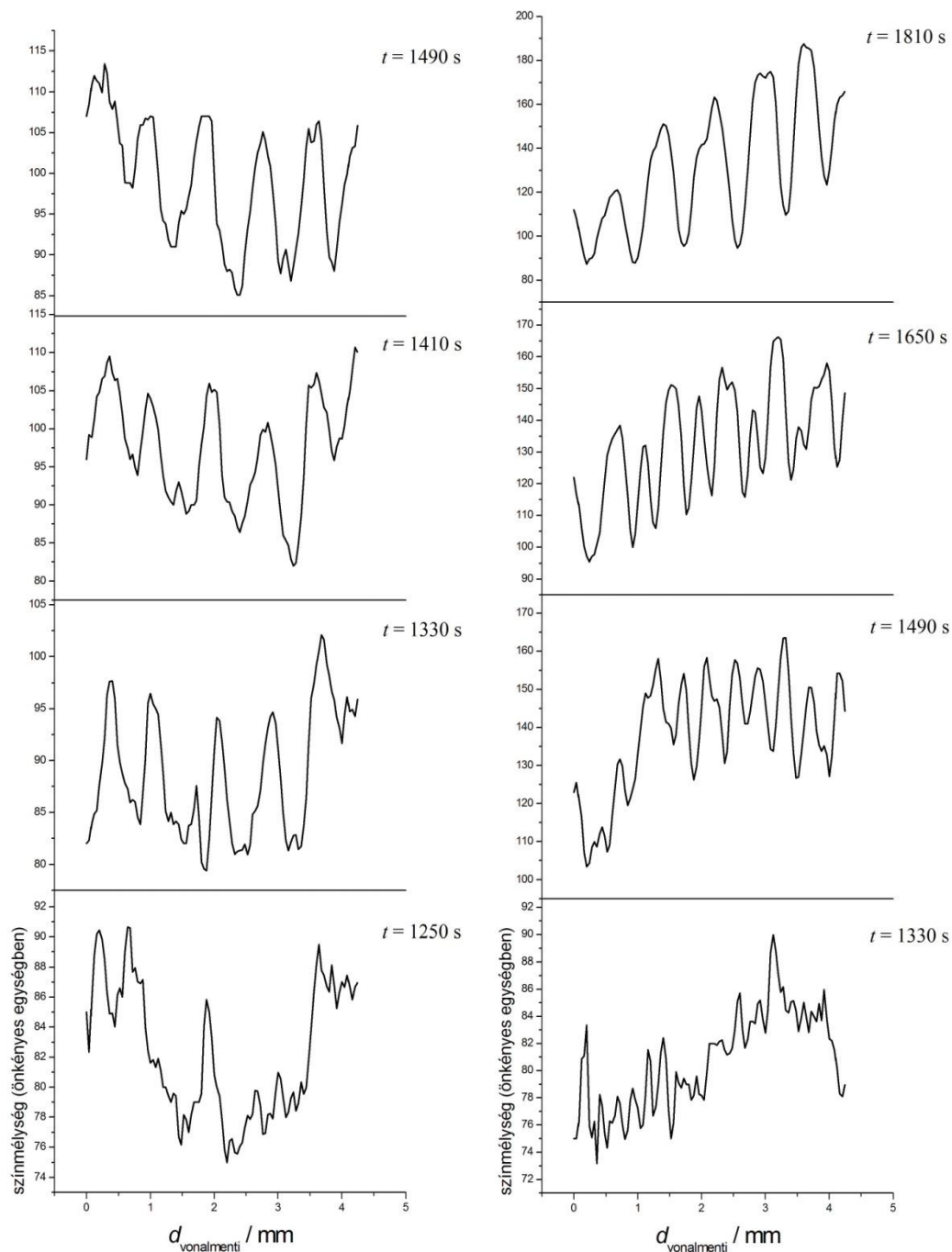
A gél peremén visszaoldódáskor és csapadékleváláskor kialakuló ujjasodás jellemző hullámhosszának változását vizsgálom a következő ábrák segítségével:



54. ábra: A gél peremén kialakuló oldódási és csapadékleválási front instabillá válása.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (4,72 x 16,41) mm

$t = 1090 \text{ s}$, $\Delta t = 80 \text{ s}$



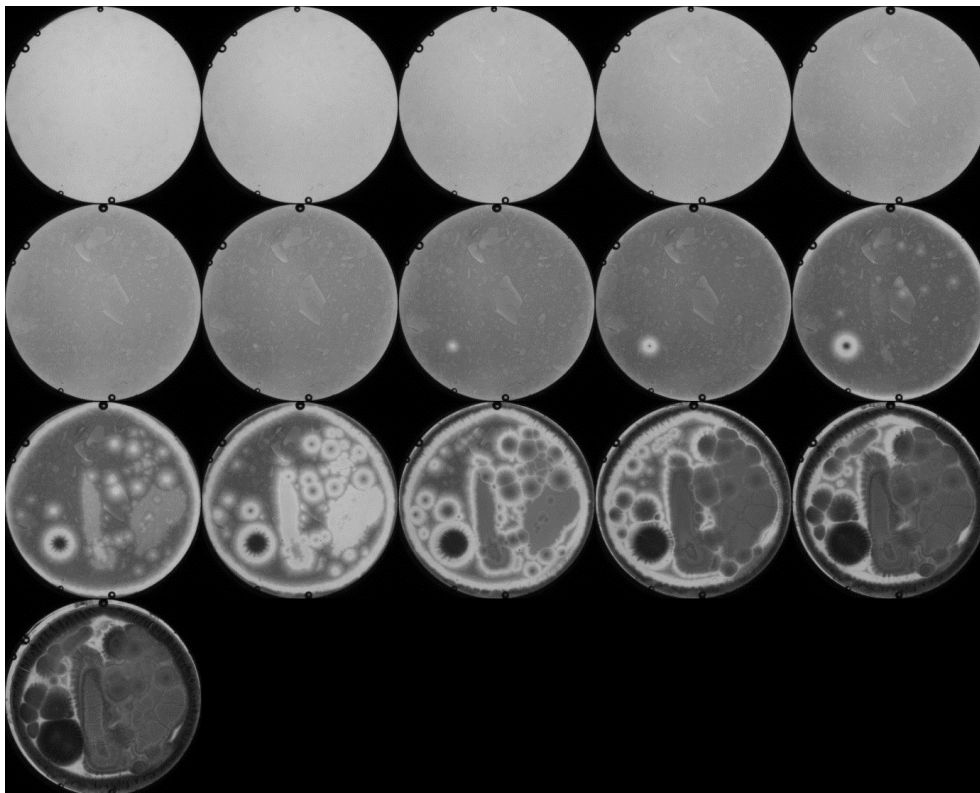
t / s	λ / mm
1250	-
1330	$(0,67 \pm 0,01)$
1410	$(0,90 \pm 0,05)$
1490	$(0,87 \pm 0,06)$

t / s	λ / mm
1330	$(0,24 \pm 0,02)$
1490	$(0,39 \pm 0,03)$
1650	$(0,48 \pm 0,04)$
1810	$(0,71 \pm 0,07)$

55. ábra: Színintéység profilok időbeli változása. A gél peremén kialakuló oldódási (bal) és csapadékleválási (jobb) front instabillá válása. A színintéység tengely beosztása az egyes időpontokban eltérő. $c_{Al^{3+}} = 0,35$ M, $c_{H_2SO_4} = 0,01$ M

Kísérletek 0,40 M alumínium-ion koncentráció mellett

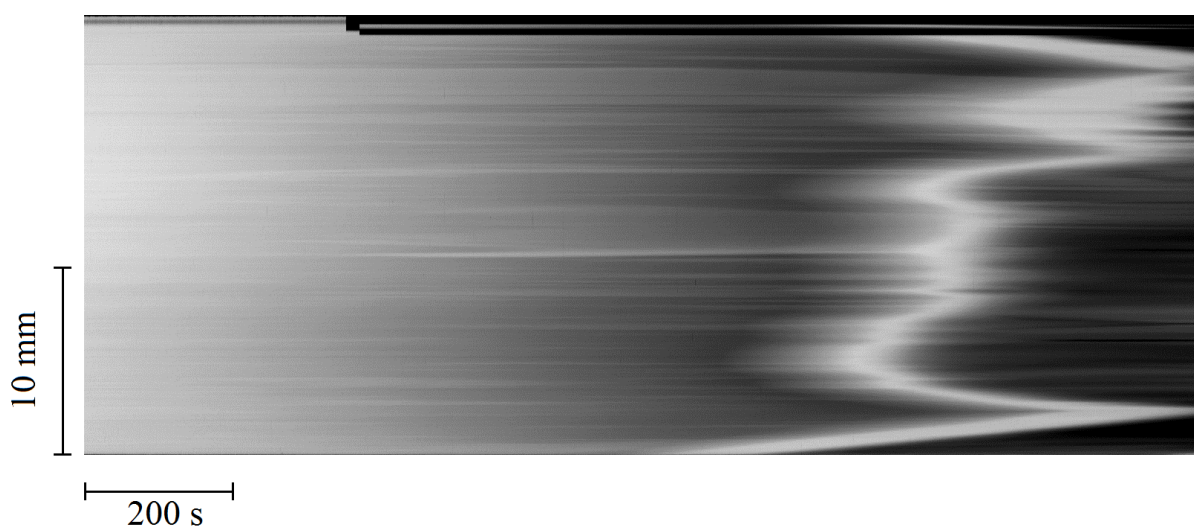
A kísérleti észlelések magyarázata megegyezik az előző koncentrációnál leírtakkal.



56. ábra: A 0,40 M alumínium-ion koncentráció mellett megfigyelt jelenségek.

A képeken a sötét szín jelzi a csapadékos területeket.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 350 \text{ s}$, $\Delta t = 100 \text{ s}$



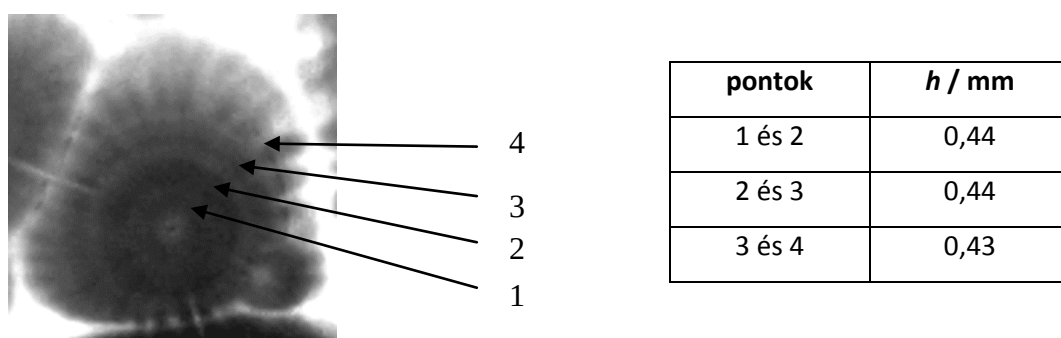
57. ábra: Az 56. ábrán bemutatott dinamikai viselkedés idő-tér ábrázolása.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, $d = 22,7 \text{ mm}$, $t = 350 \text{ s}$

A gél peremén kialakuló oldódási és leválási frontok sebessége gyakorlatilag megegyezik a 0,20 M alumínium-ion koncentráció esetén mért értékkel. Több haladó front sebességét le mérve a következő érték adódik:

$$v = (0,23 \pm 0,01) \text{ mm/perc}$$

Az előző koncentrációkhoz képest most sokkal rosszabbul látszanak a belső foltok koncentrikus csapadékgyűrűi, az egyik belső foltban nem is lehet ilyet megfigyelni. Egy olyan foltba, ahol megfigyelhetők a koncentrikus körök, az alábbi ábra segítségével mértem meg ezek távolságát:

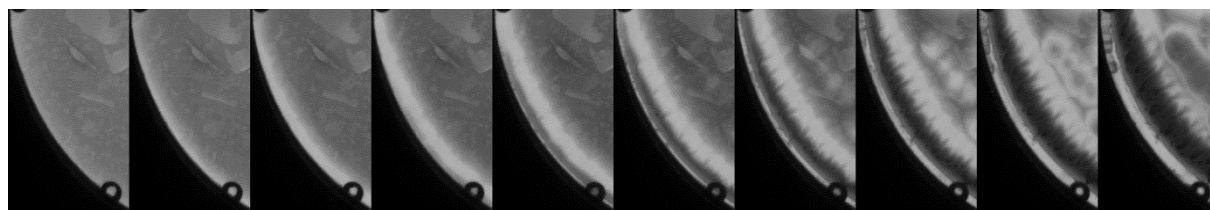


58. ábra: Koncentrikus csapadékleválás az 56. ábra kinagyított részletén.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (4,38 x 4,38) mm, $t = 1840 \text{ s}$

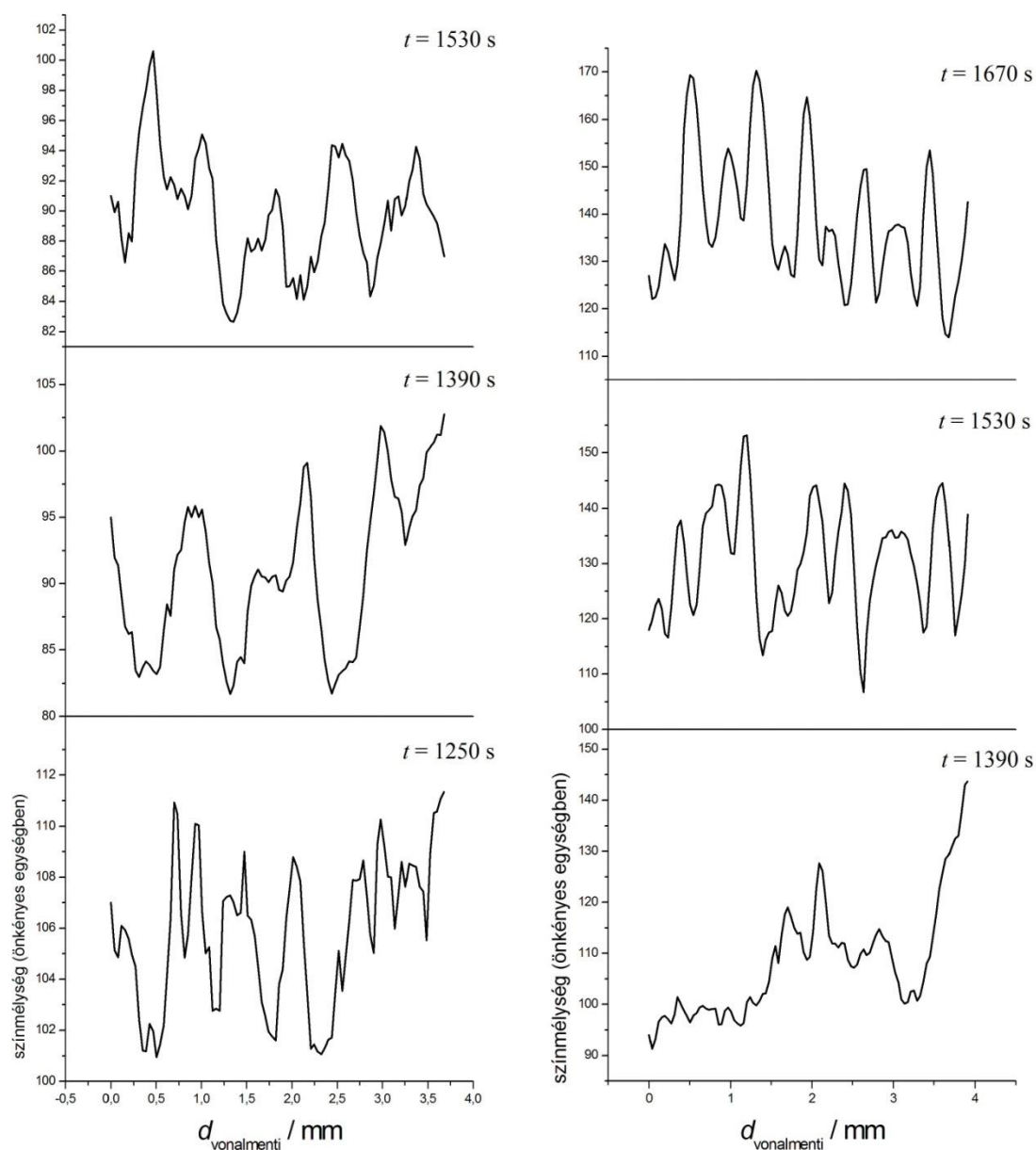
A távolságok leolvasása meglehetősen bizonytalan, ennek ellenére állítható, hogy a koncentrikus körök nagyjából egyenlő távolságra helyezkednek el; ez a távolság valamivel nagyobb, mint a korábbi koncentrációk esetén mért érték:

$$h = (0,44 \pm 0,01) \text{ mm}$$

A gél peremén visszaoldódáskor és csapadékleváláskor kialakuló ujjasodás jellemző hullámhosszának változását vizsgálom a következő ábrák segítségével:



59. ábra: A gél peremén kialakuló oldódási és csapadékleválási front instabillá válása.
 $c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$, képméret: (9,61 x 5,73) mm
 $t = 1110 \text{ s}$, $\Delta t = 70 \text{ s}$



t / s	λ / mm
1250	-
1390	$(0,88 \pm 0,08)$
1530	$(0,63 \pm 0,02)$ és $(0,12 \pm 0,01)$

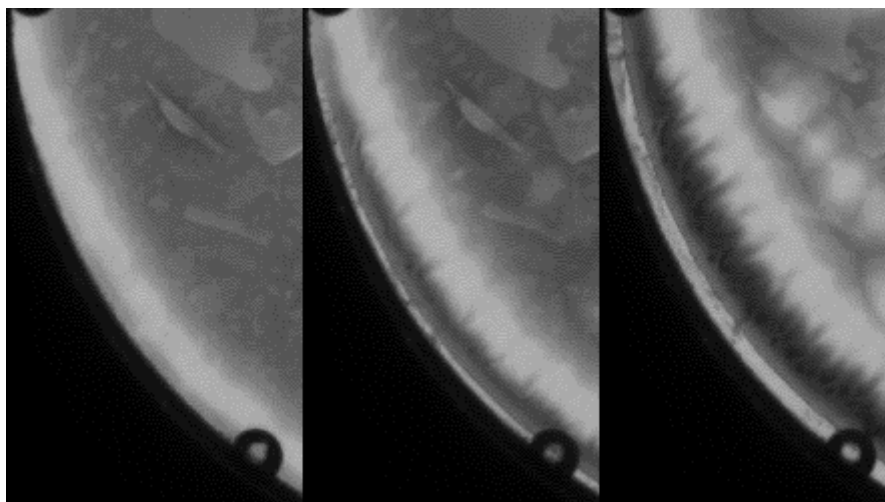
t / s	λ / mm
1390	-
1530	$(0,38 \pm 0,07)$
1670	$(0,41 \pm 0,05)$

60. ábra: Színmélység profilok időbeli változása. A gél peremén kialakuló oldódási (bal) és csapadékleválási (jobb) front instabillá válása.

A színmélység tengely beosztása az egyes időpontokban eltérő.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ M}$

Az oldódási frontról készült $t = 1530$ s képen jól kivehető, hogy az elsődleges ujjasodás mellett idővel megjelenik egy másodlagos ujjasodás is (a redők tovább redőződnek). Az elsődleges redők hullámhossza nagy, a másodlagos ujjasodást viszont kis hullámhossz jellemzi. A legkisebb t értékeknél ábrázolt színmélység profilok grafikonjain minden alumínium-ion koncentráció esetén kis hullámhosszak jelennek meg – a jellemző λ pontos értékét nem mindig kíséreltem meg számszerűen meghatározni.



61. ábra: Kettős ujjak kialakulása.

$c_{\text{Al}^{3+}} = 0,40$ M, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01$ M, képméret: (9,61 x 5,73) mm

$t = 1320$ s, $\Delta t = 140$ s

A különböző alumínium-ion koncentrációnál leolvasott λ értékek és a fenti tapasztalat azt bizonyítja, hogy a frontok kialakuláskor kicsi hullámhosszal jellemezhetőek (akár elsődleges, akár másodlagos redőződéssel fejlődnek), majd idővel hullámhosszuk megnő, a tüskék egyenesen megnyúlnak.

A szimulációhoz használt ODE file

```
#precipitate#
(1) A + B -> AB(s)
(2) A + AB(s) -> C
#####
S(a,b)=((a+b)-((a+b)^2-4*(a*b-L))^0.5)/2
f(a,b,p)= if(p<1e-8) then(k0*S(a,b)*heav(a*b-K)) else(if(p>50) then(0)
else(k0*S(a,b)*heav(a*b-L)))
v1(p,a) = k1*p*a
aux p_tot=sum(0,99)of(shift(p1,i'*4))
#####
a0'=0
b0'=0
p0'=0
c0'=0
#####
%[1..100]
a[j]'=delta*D*(a[j+1]+a[j-1]-2*a[j])/h^2-f(a[j],b[j],p[j])-v1(p[j],a[j])
b[j]'=D*(b[j+1]+b[j-1]-2*b[j])/h^2-f(a[j],b[j],p[j])
p[j]'=f(a[j],b[j],p[j])-v1(p[j],a[j])
c[j]'=D*(c[j+1]+c[j-1]-2*c[j])/h^2+v1(p[j],a[j])%
#####
a101'=0
b101'=0
p101'=0
c101'=0
#####
param D=1
param K=0.15
param L=0.1
param k0=1.0
param h=1.0
param delta=5
param k1=0
#####
init a0=10
init b0=0
init p0=0
init c0=0
init a101=0
init b101=1
init p101=0
init c101=0
init a[1..100]=0
init b[1..100]=0
init p[1..100]=0
init c[1..100]=0
#####
@ METH=cvode, bandup=4, bandlo=4@ METH=cvode@ TOLER=1e-5@ ATOLER=1e-8
@ DT=.01@ TOTAL=3000@ MAXSTOR=1000000@ BOUNDS=50000@ NJMP=100
done
```