



## **SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Vegyész MSc

### **Tudományos Diákköri Dolgozat**

## **Reakciók sztöchiometriájának meghatározása Job-módszerével: csapadékreakciók**

Olasz Márk

Témavezető: Dr. Schusztér Gábor

Szeged

2024

## Tartalmi összefoglaló

A reakciók sztöchiometriájának meghatározása mind elméleti, mind gyakorlati szempontból fontos. Ennek megfelelően egyetemi hallgatói laboratóriumok alkalmával is tananyag [1]. A gyakorlatokon általában komplexképző reakciók sztöchiometriája kerül meghatározásra spektrofotometriás méréssel a mólarány és a Job-módszerrel. A kémia oktatásával kapcsolatos külföldi szakirodalomban korábban sikeresen alkalmazták a Job-módszert égési folyamatok [2] és sav-bázis titrálások [3] sztöchiometriájának meghatározására. Dolgozatomban egy új megközelítésből csapadékképző reakciókra alkalmazzuk, mivel fontosnak tartottuk egy nem költséges és könnyen megvalósítható kísérleti séma megtervezését. A sztöchiometriai arány meghatározására egyrészt egy egyszerű analóg módszert (mérés vonalzóval), másrészt digitális képelemzést alkalmazunk. A módszer lényege, hogy kémcsőkísérletek során kapott csapadékoszlop-magasságot mérünk, és a reakció sztöchiometriáját az oszlopmagasság–oldatösszetétel függvény alapján határozzuk meg.

Az általunk kidolgozott módszernek különböző sztöchiometriai arányok esetén is alkalmazhatónak kell lennie, hogy a gyakorlaton több különböző ismeretlen is kiadható legyen. Minden esetben fontos a kísérleti paraméterek optimalizálása és a reprodukálhatóság biztosítása. A törzsoldatok koncentrációjának változtatásával elérhető a megfelelő mennyiségű csapadék képződése, háttér elektrolit hozzáadásával pedig az ionerősség állítható és az aggregáció gyorsítható. Ezek segítségével jelen módszer beilleszthető a meglévő hallgatói gyakorlatba.

A hallgatói gyakorlat reprodukálhatóságának biztosításához szükséges háttér-információként, a kísérletek során keletkezett csapadékokból mintát véve, vizsgálatokat végeztünk pásztázó elektronmikroszkóppal (részecskealak és méret), valamint röntgendiffrakciós (kristályszerkezet) mérés segítségével is. A mérések által megbizonyosodtunk a csapadék összetételéről és az ugyanazon kísérletben keletkezett csapadékok azonosságáról.

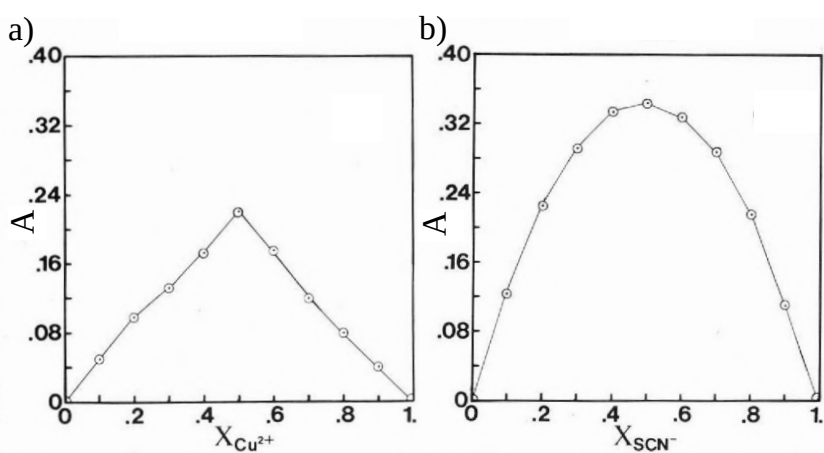
**Kulcsszavak:** csapadékképződés, sztöchiometria, Job-módszer, oktatás

# Tartalomjegyzék

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Bevezetés</b>                                                       | <b>4</b>  |
| <b>2. Irodalmi áttekintés</b>                                             | <b>6</b>  |
| <b>3. Célkitűzés</b>                                                      | <b>11</b> |
| <b>4. Kísérleti rész</b>                                                  | <b>12</b> |
| 4.1. Felhasznált vegyszerek . . . . .                                     | 12        |
| 4.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) . . . . .                        | 12        |
| 4.3. Pormintákon végrehajtott röntgendiffrakciós mérések (PXRD) . . . . . | 12        |
| 4.4. Kísérletek kivitelezése . . . . .                                    | 13        |
| <b>5. Mért adatok értékelése</b>                                          | <b>15</b> |
| <b>6. Eredmények</b>                                                      | <b>19</b> |
| 6.1. Kémiai rendszerek optimálása és karakterizálása . . . . .            | 19        |
| 6.1.1. Bárium-karbonát . . . . .                                          | 19        |
| 6.1.2. Kalcium-fluorid . . . . .                                          | 24        |
| 6.1.3. Ezüst-szulfát . . . . .                                            | 26        |
| 6.1.4. Cink-foszfát . . . . .                                             | 28        |
| 6.1.5. Ezüst-pirofoszfát . . . . .                                        | 30        |
| 6.2. Hallgatók által elvégzett gyakorlatok . . . . .                      | 31        |
| <b>7. Összefoglalás és értelmezés</b>                                     | <b>33</b> |
| <b>F. Függelék</b>                                                        | <b>37</b> |
| <b>Irodalomjegyzék</b>                                                    | <b>42</b> |
| <b>Köszönetnyilvánítás</b>                                                | <b>45</b> |

# 1. Bevezetés

Csapadékképző reakciókról akkor beszélhetünk, amikor két jól oldódó só tartalmazó, megfelelően nagy koncentrációjú oldat összeöntése után szilárd anyag, egy rosszul oldódó só jelenik meg a rendszerben. A keletkező anyag általában jól definiálható sztöchiometriai összetétellel rendelkezik, amennyiben az azt alkotó ionok mellett nincs az oldatban más csapadékképző komponens. Az ilyen módon lejátszódó reakciók sztöchiometriájának meghatározására alkalmas lehet a Job-módszer, más néven a folytonos variációk, vagy izomoláris elegyek módszere. A módszer Denison által került kifejlesztésre [4], azonban a nevét Paul Jobról kapta, aki a gyakorlatban először alkalmazta sikeresen. 1928-ban publikálta az erről írt cikkét [5], amelyben a tallium-nitrát és ammónia között lejátszódó reakciót vizsgálta UV tartományban való abszorbanciáméréssel. A módszer lényege, hogy a reagenseket tartalmazó oldatoknak azonos a koncentrációja. Ezeket az oldatokat különböző arányokban, de a térfogatok összegét állandó értéken tartva összeöntjük, így az oldatokban csak a móltört ( $x$ ) fog változni. A reakciók lejátszódása után megmérünk egy, a móltört változásával összefüggő paramétert (pl. az oldat abszorbanciáját), majd a kapott értékeket ábrázoljuk az egyik reaktáns móltörtjének függvényében [6]. Az így kapott grafikon rendkívül szemléletes, ahogyan az 1. ábrán is látszik. A reakció sztöchiometriai aránya a mért pontok növekvő és csökkenő szakaszára illesztett egyenesek metszéspontja alapján meghatározható. Fontos megjegyezni, hogy az 1a ábrán látható éles töréspont csak akkor jelenik meg, amennyiben a lejátszódó reakció gyakorlatilag egyirányúnak tekinthető. Ellenkező esetben az 1b ábrához hasonló trendet kapunk, ami egyensúlyi reakciókra jellemző. Ilyen esetben a görbékre



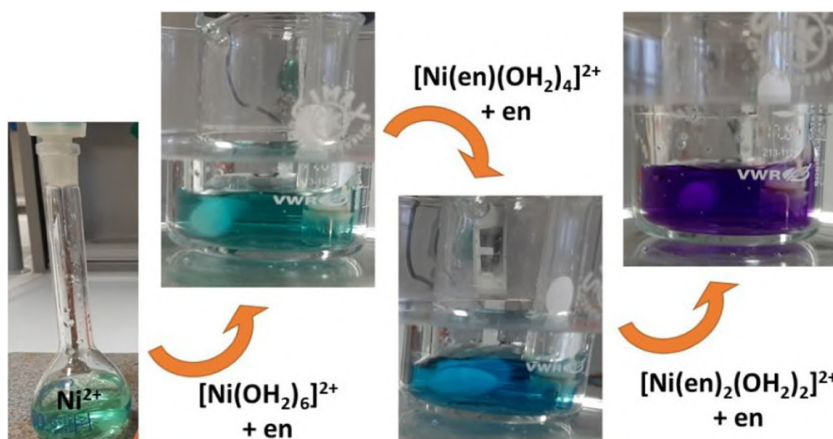
1. ábra. A réznek (Cu(II)) etilén-diamin-tetraecetsavval alkotott komplexét tartalmazó oldatok abszorbanciái a rézionok móltörtjének függvényében (a), illetve a vasnak (Fe(III)) a rodaniddal alkotott komplexét tartalmazó oldatok abszorbanciái a rodanidionok móltörtjének függvényében (b) [7].

húzott érintő egyenesek metszéspontjával határozható meg a sztöchiometriai arány. A módszer kiváló didaktikai lehetőségekkel rendelkezik, mivel rajta keresztül jól bemutatatható az adott kémiai reakció sztöchiometriája, valamint értelmezéséhez nem szükségesek felsőfokú kémiai ismeretek.

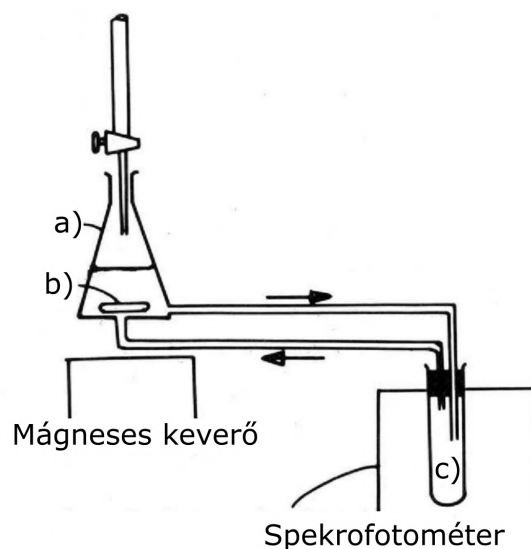
## 2. Irodalmi áttekintés

A reakciók sztöchiometriájának ismerete mind elméleti, mind gyakorlati szempontból elsődleges fontosságú. A kémia oktatásának során ez egy alapvető témakör, amellyel már tanulmányaik korai szakaszában találkoznak a diákok. Már a középiskolai 3-os diákok számára sem okoz különösebb nehézséget a sztöchiometriai feladatok megoldása (pl. egyenletrendezés) [8]. Ugyanakkor nem csak általános feladatok megoldására kerül sor, hanem laboratóriumi keretek között is végeznek olyan gyakorlatokat a diákok / hallgatók, amelyek a sztöchiometriai ismereteik bővítésére szolgálnak. Ilyen, sztöchiometriával foglalkozó gyakorlatként remekül alkalmazható a Job-módszer szemléltetése. Amennyiben pl. citromsav NaOH-dal való titrálásának végpontját szeretnénk megbecsülni, akkor is alkalmazható a módszer [9]. Ennek kivitelezéséhez a hallgatók különböző arányokban mérnek össze nátrium-hidroxidot és citromsavat polisztirol poharakban. Ezekkel a műanyag poharakkal a hőveszteséget próbálják minimalizálni, mivel a reakció sztöchiometriája a bekövetkező hőmérséklet-változás alapján kerül meghatározásra. Egy másik példaként bárium-hidroxid és ammónium-rodanid között lezajló reakció sztöchiometriája is meghatározható közvetetten, titrálással [10]. A reakció során ammónia szabadul fel, amelyet feleslegben lévő bórsavban elnyeletnek. A bórsav feleslege visszatitrálható egy ismert koncentrációjú lúggal, ahogyan ez már ismert a Kjeldahl-módszerből [11]. A kísérlet során különböző arányban jelenlévő szilárd anyagok eltérő mennyiségű ammónia képződését eredményezik. A titrálások során feljegyzett mérőoldatfogyást a móltörtek függvényében ábrázolva a Job-módszernél már ismert grafikont kapunk, amelyből meghatározható a reakció sztöchiometriája.

A Job-módszer a komplexképző reakciók körében gyakrabban alkalmazott eljárás, mint a titrimetriában. Az ilyen típusú reakciók során a komplexet alkotó vegyületek eltérő arányban kerülnek összemérésre, majd a keletkező komplex oldatbeli abszorbanciáját mérjük egy



2. ábra.  $\text{Ni}^{2+}$ -ion etilén-diaminnal (en) alkotott komplexei [12].

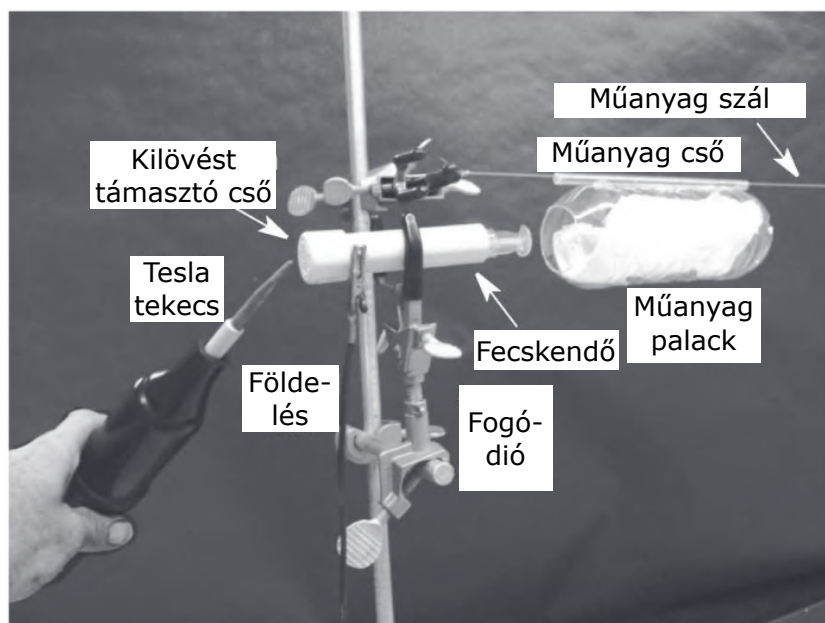


3. ábra.  $\text{Cu}^{2+}$  – EDTA és  $\text{Fe}^{3+}$  –  $\text{SCN}^-$  komplexek sztöchiometriai arányának meghatározására használt berendezés: lombik (a), keverőrúd (b) és lekerekített küvetta (c) [7].

spektofotométerrel. Például a nikkell(II)-ionok etilén-diaminnal alkotott komplexeinek stabilitási állandói meghatározhatóak egy hallgatói gyakorlat keretein belül [12]. Ennek során nikkell(II)-ionokat tartalmazó oldathoz etilén-diamint tartalmazó oldatot adagolunk és minden részlet hozzáadása után megmérjük az oldat pH-ját. Ezen adatok, és az etilén-diamin protonálódási állandóinak ismeretében meghatározhatóak a keresett stabilitási állandók. A kísérlet folyamata jól követhető az oldatban történő színváltozások alapján (2. ábra), illetve a reakció sztöchiometriája abszorbancia mérésével határozható meg a korábbiakban részletezett módon.

A vasnak (Fe(III)) a rodaniddal és a réznek (Cu(II)) az etilén-diamin-tetraecetsavval (EDTA) alkotott komplexének sztöchiometrikus összetétele meghatározható egy félfolyamatos rendszerrel; az alkalmazott berendezés a 3. ábrán látható [7]. A lombikba bemérjük a fémionokat tartalmazó oldatot, majd a mágneses keverés elindításával az oldatot keringetni kezdjük a küvetta és a lombik között. A ligandumokat tartalmazó oldatot egy bürettán keresztül adagoljuk be adott térfogatonként, majd kevés várakozás után leolvassuk a műszer által mért abszorbancia értéket. A kapott értékeket a Job-módszer értelmében ábrázoljuk egy általunk kiválasztott reagens móltörtjének függvényében. A kapott grafikon alapján meghatározható a reakció sztöchiometriája. Ez a rendszer rendkívül hatékony, mivel nem igényli a különböző arányú oldatok abszorbanciájának külön-külön való mérését, hanem egy titrálás során kivitelezhető tetszőlegesen kis lépésként. Nem számottevő mértékben, de hátránya, hogy speciális mérőrendszer kialakítását igényli.

Oldatfázisban lejátszódó reakciókon kívül használták a Job-módszert égési folyamatok sztöchiometriájának meghatározására is [2]. Ehhez szükséges egy berendezés, amelyet a



4. ábra. A Dalton-fecskendőrakéta felépítése [2].

módszer megalkotói *Dalton-fecskendőrakétának* nevezték el (4. ábra). A berendezés egy módosított fecskendőből és egy műanyag szálon csúszó műanyag palackból áll. A fecskendőbe különböző arányban mérünk be éghető gázokat (pl. acetilént) és oxigént. A betöltött gázelegy begyűjtására elektromos szikrát használunk a fecskendőbe vezetett két vezetékre kapcsolt feszültség segítségével. A gázelegy égésének hatására a fecskendő kilő és a palackba érkezik, amely a fecskendő által biztosított lendület hatására elmozdul a műanyag szálon. A kísérletek során mért elmozdulásokat az egyik komponens móltörtjének függvényében ábrázolva megkapjuk a Job-féle diagramot. Ez alapján becsülhető a különböző gázok égésének sztöchiometriája.

A Job-módszert nemcsak a kémia oktatásában alkalmazzák, hanem a tudomány területén is használatos, leginkább fémionok és ligandumok között lejátszódó reakciók sztöchiometriájának vizsgálatára [13]. Néhány ilyen reakció esetében használható a Job-módszer a különböző oldószerek [14] és az ionerősség változtatása [15] által kiváltott hatások megismerésére. Továbbá olyan oldószerekben, amelyekben másodlagos kötőerők dominálnak, vizsgálhatók bizonyos szerves molekulák között kialakuló kölcsönhatások a Job-módszerrel [16].

Noha nem gyakran, de a Job-módszert alkalmazzák az oktatásban csapadékképző reakciók sztöchiometriájának meghatározására is [17]. Egy időigényesebb folyamat a csapadékok tömegének mérése az oldatból történő leválasztás után, mivel ekkor szükség van a csapadék szűrésére, valamint szárítására. Ilyen kísérlet keretein belül határozták meg pl. a bárium-foszfát csapadék sztöchiometriáját. A foszfátion három formában ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  és

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) lehet jelen az oldatban attól függően, hogy mekkora az oldat hidrogénion koncentrációja [18]. Így egyetlen csapadékképző reakcióval 3 különböző sztöchiometriai arány is bemutatatható. A kísérlet kivitelezéséhez  $\text{BaCl}_2$  és  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  azonos koncentrációjú oldata szükséges. Attól függően, hogy melyik csapadék sztöchiometriáját szeretnénk meghatározni, az  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  oldására más oldószert használunk (bárium-foszfáthoz ammóniaoldatot, bárium-hidrogén-foszfáthoz desztillált vizet és bárium-dihidrogén foszfáthoz sósavoldatot). A két reagenst tartalmazó oldatot különböző arányokban mérjük össze ismert tömegű kémcsövekben. 15 perc várakozás után a kémcsövek tartalmát lecentrifugáljuk, majd az oldatot leöntjük a csapadékról. A csapadék átmosása után újra centrifugáljuk a kémcsövek tartalmát és ismét dekantálunk. A csapadékot ezután szárítjuk és megmérjük a csapadékot tartalmazó kémcső tömegét. A mért csapadéktömegeket az egyik ion móltörtjének függvényében ábrázolva a már ismert Job-féle diagramot kapjuk, amely alapján a korábban részletezett módon meghatározható a csapadék sztöchiometrikus összetétele. Noha ezen reakciókkal jól befolyásolható, hogy mely terméket és milyen sztöchiometriai arányt szeretnénk kapni, a rendszer sajátosságai miatt hallgatói gyakorlaton ismeretlenként nem adható ki (pl. az  $\text{NH}_3$  jellegzetes szaga miatt).

Egy másik, szintén csapadékok sztöchiometriájának meghatározására alkalmas módszer lehet az is, ha azonos átmérőjű kémcsövekben mérjük a keletkező csapadékoszlop magasságát pl.  $\text{BaCrO}_4$  esetében [19]. A reagensek ( $\text{BaCl}_2$  és  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) oldatait különböző arányokban összeöntve eltérő magasságú csapadékoszlopokat kapunk. A magasságokat egy egyszerű analóg módszerrel (pl. vonalzóval) megmérve, és a kapott értékeket az egyik ion móltörtjének függvényében ábrázolva megkapjuk a már ismert diagramot, amely segítségével meghatározható a reakció sztöchiometriája. Dolgozatom során mi is ezt szeretnénk kivitelezni csak több különböző sztöchiometriai arányú csapadék esetén. Továbbá az analóg módszer pontatlansága miatt szeretnénk digitális képelemzéssel meghatározni a csapadékoszlopok magasságát. Ezt szeretnénk a leendő hallgatói gyakorlat részévé tenni, mert a későbbi tanulmányok során hasznos lehet a digitális képfeldolgozásban való jártasság (pl. részecskeméret-meghatározás mikroszkópos felvételek alapján).

A Szegedi Tudományegyetem Kémiai Intézetében jelenleg folyó hallgatói gyakorlaton egy komplexképző reakció sztöchiometriáját határozzák meg spektrofotometriás mérésekkel. Ehhez először a két ismeretlenként kapott törzsoldatot a Job-módszernek megfelelően összemérik 9 különböző arányban. A kapott oldatokból egyet kiválasztva (amennyiben az egyik törzsoldat színes annak elnyelését is figyelembe véve) meghatározzák a mérési hullámhosszat. Ezután megméri a készített oldatok abszorbanciáit. Ha a várható sztöchiometriai arány 1 : 1, akkor további oldatokat készítenek a mólarány módszer segítségével, ha nem, akkor a Job-módszer alapján készítenek oldatokat a reaktánsok törzsoldataiból. Ezzel egy oldatsorozatot hoznak létre a sztöchiometrikus összetétel közelében, amelyek abszorbanci-

ait megmérve meghatározható a reakció sztöchiometriája. Ez a gyakorlat kb. 2,5 órát vesz igénybe és kb. 30 perc a kiértékelése. Mivel a laboratóriumi gyakorlat hossza 5 óra, így további kísérletek elvégzésére van lehetőség, hogy a sztöchiometriával kapcsolatos ismereteket jobban elmélyítsük.

### 3. Célkitűzés

A fent említett kutatások alapján elmondható, hogy a Job-módszer alkalmazhatósága az oktatásban jelentős, azonban csapadékképző reakciók körében ritkán használt. Ugyanakkor ezen reakciók termékei szabad szemmel is jól láthatók, így a zárt fotométerben történő abszorbancia méréseknek egy megfelelően *kézzel fogható*, látványos kiegészítője lehet. Dolgozatomban ezért célul tűztük ki egy olyan digitális képelemzésen alapuló kísérleti séma megalkotását, amely a Job-módszer segítségével csapadékképző reakciók sztöchiometriájának meghatározására alkalmas. További célunk volt, hogy a kidolgozott eljárás integrálható legyen a jelenlegi hallgatói gyakorlatba mind az időtartam, mind a felszerelésigény tekintetében. Fontosnak tartottunk, hogy a megalkotott módszer nem túl költséges, könnyen megvalósítható és különböző sztöchiometriai arányok esetében is alkalmazható legyen. Ez utóbbi azért fontos, mert így megfelelő számú ismeretlenpár adható ki a hallgatóknak.

Továbbá célunk volt ezen laboratóriumi gyakorlat leírását egy oktatási fókuszú tudományos folyóiratban publikálni, így szerettük volna a készített gyakorlat előzetes tesztelését önkéntes hallgatókkal is elvégezni.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált vegyszerek

A kísérletekhez az alábbi vegyszereket használtuk fel:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VWR,  $\geq 99,0\%$ ),  $\text{AgNO}_3$  (Reanal, a.l.t.),  $\text{NaNO}_3$  (Reanal, at.),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (VWR,  $\geq 99,0\%$ ),  $\text{NaCl}$  (MOLAR, a.r.),  $\text{NaF}$  (Gyógyszeralapanyag Készletező V., pss.),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VWR, ACS),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (VWR,  $\geq 99,0\%$ ),  $\text{KHSO}_4$  (Merck,  $\geq 99,0\%$ ), 69%-os  $\text{HNO}_3$  (VWR, ACS),  $\text{ZnCl}_2$  (VWR, ACS),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Reanal, pro analysi) és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (VWR,  $\geq 98\%$ ).

### 4.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópban egy elektronnyaláb halad végig a mintán. Az elektronok a mintával való kölcsönhatásuk során visszaverődnek vagy elektronokat löknek ki (szekunder elektronok) a minta atomjaiból. A visszaverődő és kilökött elektronok becsapódnak a műszerben elhelyezett detektorba. A detektor által mért intenzitás és a nyaláb helyének ismerete alapján képezi le a felületet a berendezés.

A csapadékminták vizsgálatára Hitachi S4700 típusú elektronmikroszkópot használtunk 20 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával. A vizsgálandó mintákat egy Quorum Q150R S Plus típusú berendezés segítségével arannyal vontuk be, hogy megnöveljük az elektromos vezetésüket. A mintákat az egyes kísérletek végén vettük a kísérletek kivitelezésére használt kémcsövekből. A csapadékokat GN-6 Metrice 0,45  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon vákuumszűrővel szűrtük, majd ioncserélt vízzel átmostuk és egy napon keresztül szobahőmérsékleten szárítottuk. A SEM képek segítségével a minták morfológiai és méretbeli változásait szerettük volna nyomon követni. Ezeket a pormintákat használtuk fel a röntgendiffrakciós mérésekhez is.

### 4.3. Pormintákon végrehajtott röntgendiffrakciós mérések (PXRD)

A PXRD mérés alapjait nem részletezzük, mert kémia BSc-s tananyag. Ezen mérések segítségével a minták kristályszerkezetéről szerettünk volna információt nyerni.

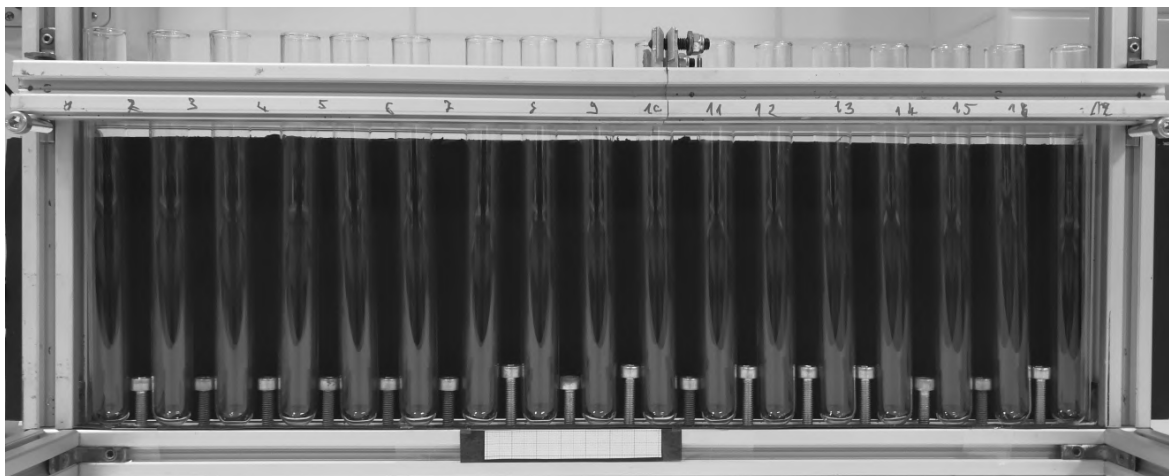
A röntgendiffrakciós méréseket egy Rigaku Miniflex II Desktop típusú berendezéssel végeztük el, amely sugárforrásként egy réz elektród  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ) karakterisztikus röntgensugárzása szolgált. A vizsgált tartomány  $2\theta = 5 - 80^\circ$ , a pásztázási sebesség  $4^\circ / \text{perc}$  volt.

#### 4.4. Kísérletek kivitelezése

A munkánk során csapadékképző reakciók sztöchiometriáját szeretnénk meghatározni kémcsőkísérletek segítségével. A kísérletekhez a reagens oldatokból 100–100 cm<sup>3</sup>-t készítünk, ügyelve arra, hogy a koncentrációjuk egyforma legyen. Erre azért van szükség, mert a két oldat koncentrációjában való eltérések megnehezítik a kísérletek kiértékelését. A két oldat egyike tartalmazza a reagáló kationt a másik pedig az aniont (pl. BaCO<sub>3</sub> csapadék esetében a kiindulási oldatok BaCl<sub>2</sub> és Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Az oldatok elkészítéséhez a sókat ioncserélt vízben oldjuk és szükség esetén egyéb elektrolit hozzáadásával módosítjuk az ionerősséget.

A kísérleti elrendezés az 5. ábrán látható. A kémcsőállványban 17 db (20 cm<sup>3</sup> térfogatú) kémcső található, amelyek belső átmérője megegyezik. Ha ez nem így lenne, akkor nem lehetne összehasonlítani a csapadékok mennyiségét kizárólag a csapadékoszlop magassága alapján. A kémcsövek alatt egy skálaként szolgáló mm-papír található. Fontos, hogy a kémcsövek mögötti háttér fekete, mivel így a csapadékoszlopok magassága könnyebben mérhető, a kémcsőben lévő csapadék és a háttér határa könnyen elkülöníthető.

A kémcsövekbe először a kisebb sűrűségű oldatot pipettázzuk, mert így a második oldat hozzáadását követően könnyebben végrehajtható az oldatok keverése. Sűrűségmérést nem végeztünk, mivel az azonos oldatkoncentrációk miatt a nagyobb moláris tömegű oldott anyag esetén lesz nagyobb az oldat sűrűsége. Az első kémcsőbe osztott, 10 cm<sup>3</sup>-es pipettával 1 cm<sup>3</sup>-t töltünk bele az oldatból, az ezután következő kémcsövekbe pedig mindig az előzőhöz képest 0,5 cm<sup>3</sup>-rel több oldat kerül. Így a 17. kémcsőbe 9 cm<sup>3</sup> oldat fog kerülni. Egy másik pipettát használva a nagyobb sűrűségű oldatból is pipetázunk a kémcsövekbe, hogy az azokban lévő oldat térfogata 10 cm<sup>3</sup> legyen (a térfogatokat additívnak tekintjük). Miután minden kémcsőbe bemértük az oldatokat, a kémcsövek tartalmát kézzel összerázzuk. A gyorsabb



5. ábra. A házilag készített kémcsőállvány a méretarány ismeretéhez szükséges mm-papír skálával az állvány alján.

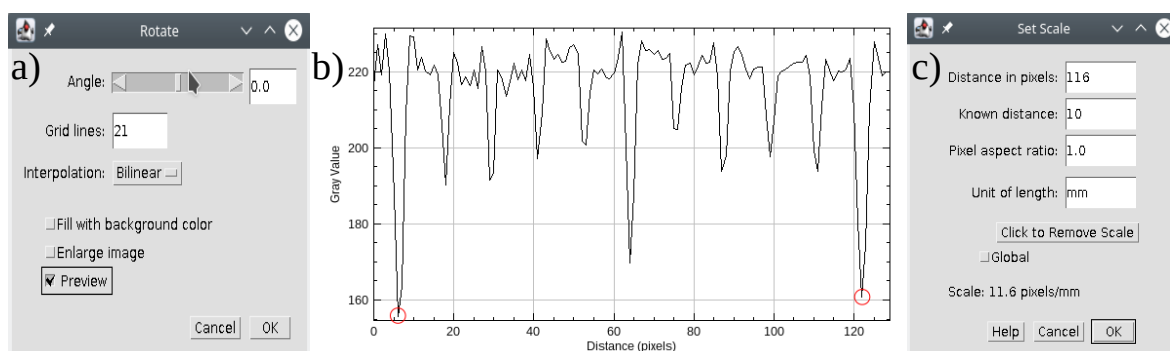
összemérés érdekében érdemes a pipettázást úgy elvégezni, hogy a két széléről középre haladva párosával töltjük az oldatot a kémcsövekbe, azaz a pipettában levő  $10\text{ cm}^3$  oldat egyik részletét (pl.  $1\text{ cm}^3$ ) az első kémcsőbe, míg a fennmaradó részt ( $9\text{ cm}^3$ ) az utolsó kémcsőbe mérjük. A műveletet értelemszerűen folytatjuk a többi kémcsővel ( $2$  és  $8\text{ cm}^3$  stb.). Az utolsó kémcső összerázása után elindítjuk a stoppert. A csapadékoszlop magasságának meghatározásához  $15$ ,  $30$ ,  $45$ ,  $60$ ,  $90$  és  $120$  perc elteltével fényképet készítünk a kémcsövekről, valamint vonalzóval megmérjük a kivált és leülepedett csapadékoszlop magasságát. Erre azért van szükség, mert a csapadéknak idő kell az ülepedéshez és szeretnénk volna megvizsgálni, hogy mennyi a minimális ülepedési idő, amit a pontos kiértékelés érdekében várunk kell. A színes / fekete-fehér fényképeket okostelefon (típus: Honor 9, STF-L09 és Samsung Galaxy A52S 5G, SM-A528B/DS) segítségével készítettük  $5120 \times 3840\text{ px}^2$  és  $4624 \times 3468\text{ px}^2$  felbontásban. A képek készítésekor ügyelni kell arra, hogy ne csillogjanak a kémcsövek és síkban fényképezzünk, valamint a skálának is jól láthatónak kell lennie. Amennyiben nem lenne elegendően nagy a kamera felbontása, akkor két fényképet is készíthetünk közelebbről a kémcsőállvány két oldaláról. Ilyen esetben mindkét kép külön kerül kiértékelésre, ezért a hosszúsági skálának mind a kettőn látszódnia kell.

## 5. Mért adatok értékelése

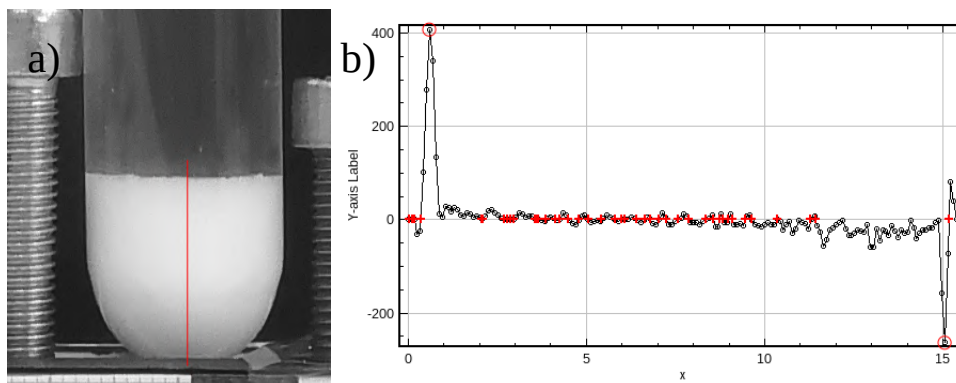
A készített fényképek elemzéséhez az *ImageJ* programot használjuk, ami az alábbi linken ingyenesen letölthető: *ImageJ* [20]. A program segítségével meghatározható a csapadékoszlopok magassága. A képek méretarányának beállításához a kémcsőállvány aljára rögzített mm-papír ad segítséget. A kémcső belsejében, függőlegesen húzott egyenes mentén a program megadja a pixelek szürkeségi értékét, ezáltal kapunk egy szürkeségi skála – hely profilt. Ha a kapott függvényt deriváljuk, könnyen meghatározhatóak a csapadékoszlop végei, mivel ezen helyeken a legnagyobb a szürkeségi érték változása. A deriváltgörbe minimuma és maximuma lesz a csapadékoszlop két vége. A programban a deriválást egy *macro* végzi el, ami a következő linken érhető el: *macro* [21]. A *macro* weboldalán meg kell nyitni a *plot\_tools.ijm* fájlt és a benne található szöveget *Jegyzetömb*-be átmásolni, majd elmenteni *derivative.txt* névvel. Ezután ezt a fájlt az *ImageJ macros/toolsets* mappájába kell átmásolni.

Futtatjuk az *ImageJ*-t, majd a programon belül rákattintunk a ➤ gombra és a listából kiválasztjuk a *derivative macro*-t. Megnyitjuk a kémcsőállványról készített képe(ke)t (*File/Open*) és megbizonyosodunk róla, hogy a készített kép nem ferde. Ezt az *Image/Transform/Rotate* menüpont alatt tehetjük meg (6a ábra). Az *Angle*-t beállítjuk 0.0-ra (ügyelve arra, hogy tizedespontot használjunk) és rákattintunk a *Preview*-ra. A *Grid lines*-nál szereplő számot addig növeljük, ameddig egy sárga vonal a kémcsőállvány aljára nem esik. Ezután az *Angle*-t addig változtatjuk, ameddig a kémcsőállvány alja és a sárga vonal párhuzamos nem lesz egymással. Ha párhuzamosnak ítéljük, akkor rákattintunk az *OK* gombra.

A méretarány beállításához ránagyítunk (*Ctrl*+egérgörgő) a kémcsőállványon lévő mm-papírra és kiválasztjuk az egyenes vonalat a program menüsorából. A *Shift* lenyomása közben az egér mozgatásával húzunk egy vízszintes egyenest, amely átmegy a mm-papír néhány főosztásán (a kalibráció annál pontosabb, minél nagyobb skálárészre hajtjuk végre). Ezt követően a *Ctrl*+*K* billentyűkombinációval egy grafikont készítünk, amely ábrázolja az



6. ábra. A kép dőlésszögének beállítására szolgáló menü (a) és a méretarány megadásához szükséges grafikon (b) és menü (c).



7. ábra. A csapadékoszlop magasságának meghatározása képelemzés segítségével: kép (a) és szürkeségi érték–hely függvény első deriváltjának profilja (b).

általunk húzott vonal mentén elhelyezkedő pixelek szürkeségi skálán elfoglalt helyét a távolság függvényében, ahogyan a 6b ábrán is látható. A grafikonon a két szélső minimum lesz a mm-papíron lévő két fő osztás. A minimumok pontos értékét a *List* menüpont alatt találjuk meg. Ezek ismeretében meg lehet adni egy skálát az *Analyze/Set Scale* menüpont alatt. A *Distance in pixels* mögé a két minimum  $x$  értékeinek különbségét kell írni (a 6c ábra esetében ez  $122 - 6 = 116$ , lásd piros körök a 6b ábra szürkeségi profilján. A *Known distance* mögé 10-t írunk, mivel a mm-papír fő osztásai 10 mm-re vannak egymástól, a *Unit of length*-hez pedig mm-t írunk, majd rákattintunk az OK gombra.

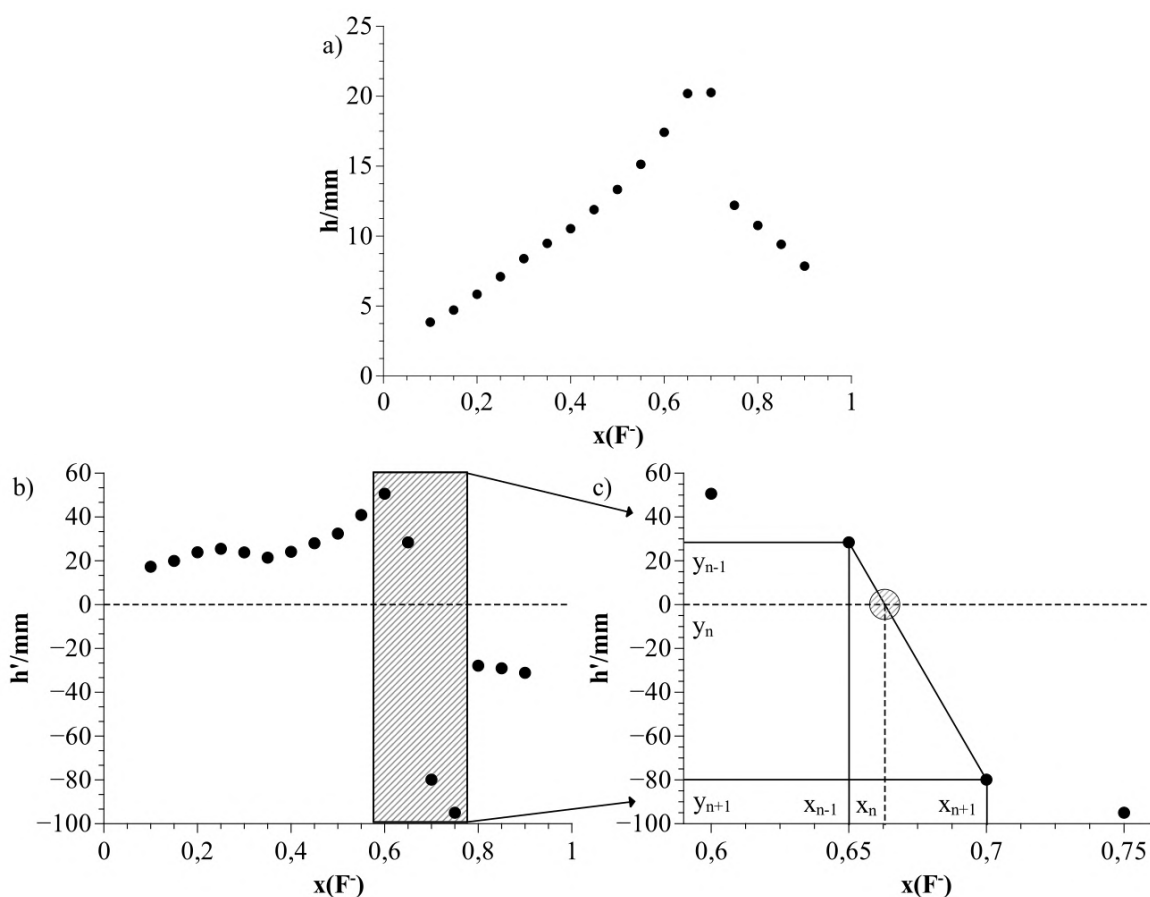
A skála felvétele után átnavigálunk az első kémcsőre a  gomb segítségével. A kémcső közepén áthaladva húzunk egy függőleges vonalat a *Shift* lenyomásával a 7a ábrán szemléltetett módon. A csapadékoszlop magasságának méréséhez először készítünk egy grafikont (*Ctrl+K*), majd a program menüjében az -re való kattintással deriváljuk azt. A deriválás után meg fog jelenni a 7b ábrán látható grafikon. A minimum és maximum  $x$  értékeit ismét a *List* menüpont alatt találjuk meg. Ezek különbsége lesz a csapadékoszlop magassága. (Amennyiben a derivált görbének a minimuma és maximuma nem jól látható, próbáljunk a kémcső egy másik részén függőlegest húzni.) A két  $x$  koordináta különbségét (azaz a csapa-

1. táblázat. Csapadékoszlop magassága ( $h$ ) a kémcsövek sorszámának (1, 2, 3,...) és a B komponens móltörtjének ( $x_B$ ) függvényében különböző ülepedési idők esetén.

| kémcső sorszáma | $x_B$ | $h / \text{mm}$ |         |         |         |         |          |
|-----------------|-------|-----------------|---------|---------|---------|---------|----------|
|                 |       | 15 perc         | 30 perc | 45 perc | 60 perc | 90 perc | 120 perc |
| 1               |       |                 |         |         |         |         |          |
| $\vdots$        |       |                 |         |         |         |         |          |

dékoszlop mm-ben kifejezett magasságát) feljegyezzük, majd bezárjuk a két grafikon ablakát és megismételjük ugyanezt az összes kémcső esetében.

A mért magasságokat összefoglaljuk az 1. táblázatnak megfelelő módon (mind a vonalzós mérések, mind az *ImageJ*-vel történő meghatározás esetében), és ábrázoljuk a magasságokat a móltört ( $x_B$ ) függvényében. Az így kapott adatsorokon jól látható a sztöchiometriai arányig tartó magasságnövekedés, majd az azutáni csökkenés (8a ábra). Továbbá az is látható, hogy már egy 2 : 1 arányú csapadékképző reakció esetében sem célszerű alkalmazni a Job-módszer által megszokott módon (egyenyesillesztéssel) történő kiértékelést. Ennek tudatában módosítottuk a kiértékelési módszert. Azt a móltörtet keressük, melynél a  $h - x$  függvénynek maximuma van, ám ez nem feltétlenül esik egybe a 17 kémcső egyike által meghatározott móltörrel. Mivel a  $h - x$  függvény maximumában a derivált érték nulla, így a  $h - x$  adatpontokat numerikusan differenciáljuk (8b ábra) egy táblázatkezelő segítségével (pl. MS Excel). Az első és utolsó pont esetében kétpontos ((1) és (2) egyenlet), a többi esetben



8. ábra. Egy  $\text{CaF}_2$ -dal végzett kísérlet során mért csapadékoszlop magasságok a  $\text{F}^-$ -ion móltörtjének függvényében (a), annak numerikus deriváltja (b) és a derivált pontok nagyított része a lineáris interpoláció szemléltetéséhez (c). A szaggatott vonalak jelölik a  $h' = 0$  értéket és annak helyét az  $x$  tengelyen.

hárompontos numerikus deriválást alkalmazunk ((3) egyenlet).

$$h' = \frac{y_{n+1} - y_n}{x_{n+1} - x_n} \quad (1)$$

$$h' = \frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}} \quad (2)$$

$$h' = \frac{y_{n+1} - y_{n-1}}{x_{n+1} - x_{n-1}}. \quad (3)$$

A deriváltak közül (8b ábra) kiválasztjuk azt a kettőt, amelyek között a meredekség előjelet vált. A két pont között lineáris összefüggést feltételezve lineáris interpolációval meghatározható az a pont, ahol a meredekség értéke 0, azaz az a móltört ( $x_{max}$ ), ahol maximális a csapadékoszlop magassága (8c ábra). Ennek ismeretében meghatározható a reaktánsok sztöchiometriai aránya az alábbi összefüggés alapján:

$$\frac{r_B}{r_A} = \frac{x_{max}}{1 - x_{max}}, \quad (4)$$

ahol  $r_A$  és  $r_B$  a sztöchiometriai együtthatók egy

$$r_A A + r_B B = r_P P \quad (5)$$

típusú reakcióban.

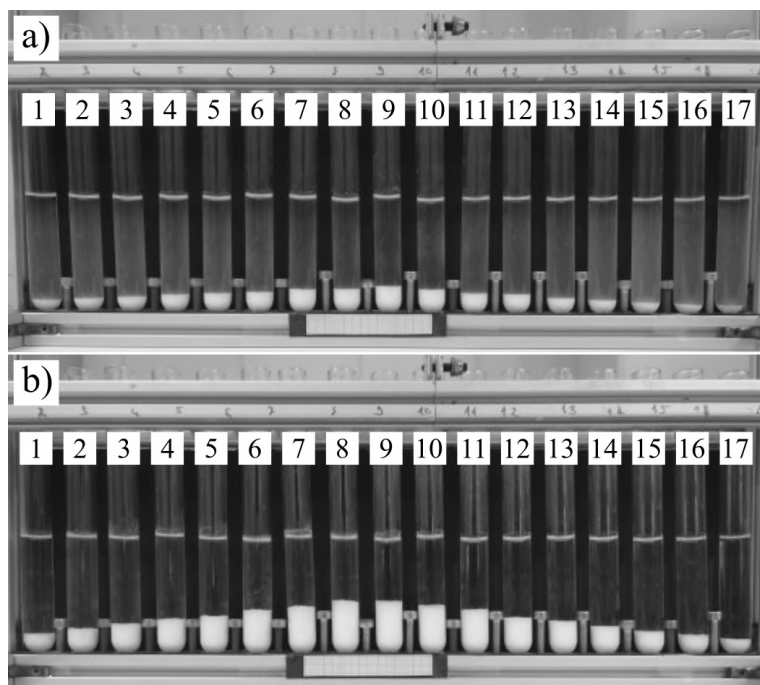
## 6. Eredmények

### 6.1. Kémiai rendszerek optimalítása és karakterizálása

#### 6.1.1. Bárium-karbonát

$\text{BaCO}_3$  csapadék leválasztásakor kétféleképpen jártunk el (9. ábra). A kísérleteket először NaCl jelenlétében végeztük el úgy, hogy a két oldat koncentrációja a reagensekre nézve ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  és  $\text{BaCl}_2$ ) 0,1 M, NaCl-ra nézve pedig 1 M volt. A NaCl az ionerősség beállítására, valamint a csapadék aggregációjának gyorsítására szolgált. A kísérletet háromszor végeztük el, minden alkalommal 60 percig követve azt. Másodszor az oldatok koncentrációja szintén 0,1 M volt a reagensekre nézve, viszont nem volt jelen NaCl. Ezzel az oldatpárossal 4 kísérletet végeztünk el, egyszer 60 és 240, kétszer pedig 180 percig követve azt. Minden kísérletet külön kiértékelünk, majd a kapott eredményeket átlagoltuk egymással.

A NaCl-ot tartalmazó oldatokból kiváló csapadék esetében, noha a csapadékoszlopok magasságának csökkenése jól látható (lásd 10. ábra), a meghatározott sztöchiometriai arányok között lényeges változás nem figyelhető meg az idő elteltével (2. táblázat). Az időfüggő csapadékoszlop-magasság méréseket minden vizsgált rendszer esetében elvégeztük és a fent említettekkel egyező trendet tapasztaltunk. A továbbiakban ezeket az ábrákat nem mutatjuk be, csak a meghatározott sztöchiometriai arány időfüggését foglaljuk táblázatokba.

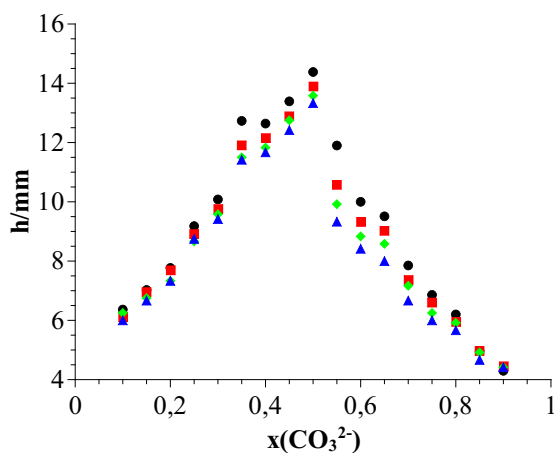


9. ábra.  $\text{BaCO}_3$  csapadék NaCl jelenlétében (a) és NaCl nélkül (b) 60 perc ülepedés után a sorszámmal ellátott kémcsövekben.

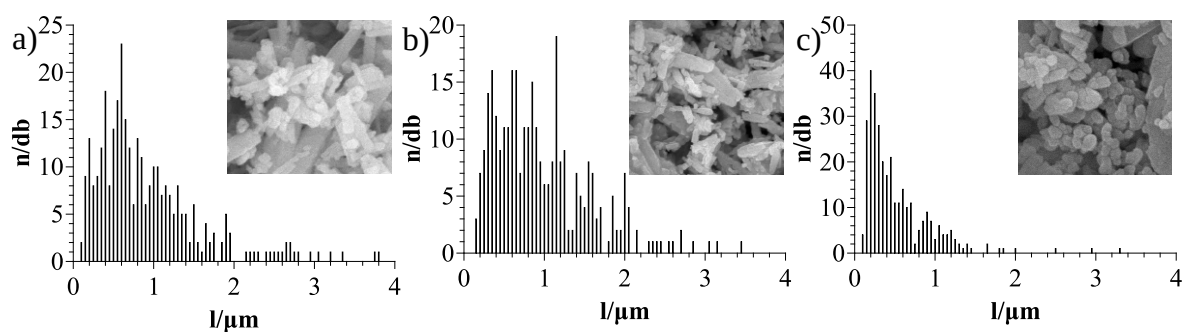
2. táblázat.  $[Ba^{2+}] : [CO_3^{2-}]$  arány a termékben NaCl jelenlétében. \*Az utolsó kémcső össze-  
rázása után eltelt idő.

| Idő*/perc | Vonalzó             |                       | ImageJ              |                       |
|-----------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
|           | $x_{CO_3^{2-},max}$ | sztöchiometriai arány | $x_{CO_3^{2-},max}$ | sztöchiometriai arány |
| 15        | $0,47 \pm 0,01$     | 1 : $0,90 \pm 0,03$   | $0,48 \pm 0,01$     | 1 : $0,94 \pm 0,05$   |
| 30        | $0,47 \pm 0,01$     | 1 : $0,89 \pm 0,01$   | $0,47 \pm 0,01$     | 1 : $0,90 \pm 0,02$   |
| 45        | $0,47 \pm 0,01$     | 1 : $0,88 \pm 0,01$   | $0,47 \pm 0,01$     | 1 : $0,89 \pm 0,01$   |
| 60        | $0,48 \pm 0,01$     | 1 : $0,91 \pm 0,04$   | $0,47 \pm 0,01$     | 1 : $0,89 \pm 0,02$   |

Minden kijelölt időben mért magasságnál megfigyelhető, hogy azokban a kémcsövekben, amelyekben adott arány (pl.  $V_{Ba^{2+}} : V_{CO_3^{2-}} = 1,5 \text{ cm}^3 : 8,5 \text{ cm}^3$ ) esetén a  $CO_3^{2-}$ -ion van feleslegben alacsonyabb a csapadékoszlop magassága. Ez azért lehet, mert az átlag részecskeméret kisebb, mint a  $Ba^{2+}$ -ion feleslegben képződött részecskék mérete, azaz jobban tömörödik a csapadék. Ezt a feltételezést igazolta a SEM-el készült felvételek alapján meghatározott részecskeméret-eloszlás. A SEM felvételekhez az 1., 9. és 17. kémcsőből vettünk mintát, azaz a két határesetben és a sztöchiometriai aránynál. A mintákról ezután 8–8 felvételt készítettünk és minden felvételtől véletlenszerűen kiválasztva lemértünk 40–40 részecskét, így összesen mintánként 320 részecske méretét vettük figyelembe (függelék F1. ábra). A részecskék többnyire megnyúltak, így egy dimenziót vizsgálva nem lehet pontosan leírni a morfológiai változásait. Ugyanakkor, mivel tapasztalataink szerint a részecskék longitudinális irányú méretváltozása jelentősen meghaladja a keresztirányú változást, a méreteloszlás



10. ábra.  $BaCO_3$  csapadékoszlopok magassága NaCl jelenlétében ImageJ-vel mérve. Mért magasságok idő szerint: 15 perc: ●, 30 perc: ■, 45 perc: ◆ és 60 perc: ▲.



11. ábra.  $\text{BaCO}_3$  csapadékrészecskék tipikus morfológiája (SEM felvételek) és méreteloszlása ( $l$  a részecske hossza)  $\text{NaCl}$  jelenlétében.  $[\text{Ba}^{2+}] : [\text{CO}_3^{2-}]$  arány: 9 : 1 (a), 5 : 5 (b) és 1 : 9 (c).

tekintetében a részecskehossz változását vizsgáljuk. A 11. ábrán látható, hogy a részecskék tipikus hossza a  $\text{CO}_3^{2-}$ -ion feleslegben kisebb mérettartományba sorolható. Ez magyarázhatja, hogy a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  felesleg esetén miért volt mindig kisebb a csapadékoszlop magassága a  $\text{BaCl}_2$  felesleghez képest. A számított maximumok értékétől függetlenül látható, hogy a legmagasabb csapadékoszlop a 9. kémcsőben van (9a ábra). Mivel az oldatok koncentrációja megegyezik és a reakció várt sztöchiometriája 1 : 1, ez megfelel a várt eredménynek. Ezeknél a kísérleteknél a kémcsövekről nemcsak a megszokott módon (a kémcsőállvány síkjára merőlegesen), hanem döntött állásból is készítettünk fényképeket (12. ábra). Ezzel azt szeretnénk volna megvizsgálni, hogy az *ImageJ*-vel történő kiértékelés esetén nem ideális szög



12. ábra.  $\text{BaCO}_3$  csapadékoszlopok fényképe a kémcsőállványra merőlegesen (a) és ferdén fényképezve (b).

3. táblázat.  $[Ba^{2+}] : [CO_3^{2-}]$  arány a termékben NaCl jelenlétében. \*Az utolsó kémcső össze-  
rázása után eltelt idő. \*\*A kémcsőállvány síkjára nem merőlegesen fényképezve.

| Idő*/perc | <i>ImageJ</i> , nem ideális** |                       |
|-----------|-------------------------------|-----------------------|
|           | $x_{CO_3^{2-},max}$           | sztoichiometria arány |
| 15        | $0,49 \pm 0,02$               | 1 : $0,94 \pm 0,06$   |
| 30        | $0,47 \pm 0,01$               | 1 : $0,90 \pm 0,02$   |
| 45        | $0,47 \pm 0,01$               | 1 : $0,89 \pm 0,01$   |
| 60        | $0,47 \pm 0,01$               | 1 : $0,88 \pm 0,02$   |

fényképezve is ugyanazt, vagy legalábbis megfelelően hasonló eredményeket kapunk. Erre a tesztre azért van szükség, hogy megvizsgáljuk, milyen mértékben függ a hallgatók által készített fénykép minőségétől a végeredmény. *ImageJ*-ben a kémcsőállvány alját vízszintes helyzetbe hoztuk, így valamelyest kompenzálható a képek dőléséből származó hiba. Az ideális (azaz a kémcsőre merőleges) szögből készített képek alapján meghatározott sztoichiometria arányhoz képest nem kaptunk rosszabb eredményeket a nem ideális szögből készített képek esetében sem (3. táblázat). Ez azt jelenti, hogy egy laborgyakorlat során kissé rossz irányból készített képek nem fogják negatívan befolyásolni a kiértékelés eredményét (ettől függetlenül természetesen törekedni kell rá, hogy megfelelő képeket készítsünk).

A NaCl nélküli kémcsőkísérleteknél nem volt ami elősegítse az aggregációt, ezért az ülepedéshez több időre volt szükség. Ez a különbség megfigyelhető a 9. ábrán is, mivel ugyanannyi ülepedési idő után a csapadékoszlopok magassága jelentősen eltér. Míg a NaCl jelenlétében elvégzett kísérletek esetében 60 perc után már nem volt jelentős a csapadékoszlop magasságának csökkenése, a NaCl nélkül elvégzett kísérletek esetében 180 perc után volt ez igaz. Annak ellenére, hogy jelentősen tovább tart az ülepedés, a NaCl jelenléte nélkül mért eredmények pontosabban megadják a várt 1 : 1 sztoichiometriát. Ettől az aránytól való eltérés az *ImageJ*-vel mért adatok esetében NaCl jelenlétében nagyobb, mint NaCl nélkül. Az *ImageJ*-vel mért magasságok közül a 90 perc elteltével kapott eredmények adták a legközelebbi értéket, de a 45 perc utáni eredmények alapján is jó közelítéssel meg lehet állapítani a sztoichiometria arányt (4. táblázat). Elmondhatjuk tehát, hogy ezen esetben megfigyelhetünk az eltelt idővel való összefüggést az eredmények pontossága szempontjából.

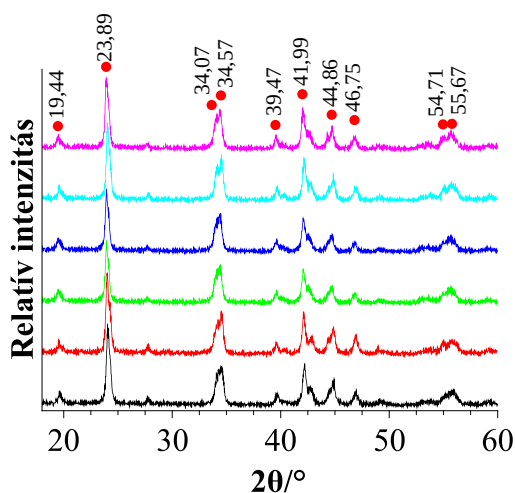
Az *ImageJ*-vel történő mérések mellett egy egyszerű, analóg módszert alkalmazva (mérés vonalzóval) is megmértük adott időközönként a csapadékoszlopok magasságát. Mindkét esetben (NaCl-al vagy anélkül) hasonló eredményeket kaptunk, mint *ImageJ*-vel mérve. Fontos azonban megemlíteni, hogy az ilyen módszerrel történő mérés esetén a csapadékoszlopok magasságát nem lehetséges pontosan leolvasni a vonalzóról (a mm-enkénti beosztás

4. táblázat.  $[\text{Ba}^{2+}] : [\text{CO}_3^{2-}]$  arány a termékben NaCl nélkül. \*Az utolsó kémcső összerázása után eltelt idő.

| Idő*/perc | Vonalzó                           |                        | ImageJ                            |                        |
|-----------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|           | $x_{\text{CO}_3^{2-},\text{max}}$ | sztoichiometriai arány | $x_{\text{CO}_3^{2-},\text{max}}$ | sztoichiometriai arány |
| 15        | $0,47 \pm 0,01$                   | 1 : $0,88 \pm 0,05$    | $0,45 \pm 0,03$                   | 1 : $0,81 \pm 0,09$    |
| 30        | $0,48 \pm 0,01$                   | 1 : $0,91 \pm 0,04$    | $0,47 \pm 0,01$                   | 1 : $0,89 \pm 0,05$    |
| 45        | $0,49 \pm 0,01$                   | 1 : $0,96 \pm 0,03$    | $0,48 \pm 0,01$                   | 1 : $0,94 \pm 0,03$    |
| 60        | $0,49 \pm 0,01$                   | 1 : $0,97 \pm 0,03$    | $0,49 \pm 0,01$                   | 1 : $0,97 \pm 0,03$    |
| 90        | $0,50 \pm 0,01$                   | 1 : $0,99 \pm 0,03$    | $0,50 \pm 0,01$                   | 1 : $0,99 \pm 0,04$    |
| 120       | $0,50 \pm 0,02$                   | 1 : $0,99 \pm 0,07$    | $0,49 \pm 0,01$                   | 1 : $0,97 \pm 0,04$    |
| 180       | $0,49 \pm 0,01$                   | 1 : $0,96 \pm 0,03$    | $0,48 \pm 0,01$                   | 1 : $0,94 \pm 0,04$    |

miatt). Ennek következtében a mért magasságok nagyobb hibával terheltek, mint az *ImageJ*-vel történő kiértékelés esetén. A NaCl nélküli kísérletsorozat vonalzóval, illetve *ImageJ*-vel mért értékei alapján meghatározott sztoichiometriai arányok a 4. táblázat alapján összehasonlíthatók. Azt látjuk, hogy ezen reaktív rendszer esetén mindkét módszer megfelelően pontos eredményt szolgáltat.

Noha a várt sztoichiometriai arányt sikerült meghatároznunk, megvizsgáltuk azt is, hogy az elegy összetételétől függően minden esetben ugyanazt az összetételű és kristályszerkezetű terméket kaptuk-e? Ehhez mindkét kísérletsorozat során (NaCl-al és anélkül) vett mintákon



13. ábra.  $\text{BaCO}_3$  PXRD diffraktogramja különböző  $[\text{Ba}^{2+}] : [\text{CO}_3^{2-}]$  arányok esetén NaCl jelenlétében (9 : 1 —, 5 : 5 — és 1 : 9 —), illetve anélkül (9 : 1 —, 5:5 — és 1 : 9 —). A ●-al jelölt reflexiók a  $\text{BaCO}_3$ -ra jellemző értékeket jelölik a POW\_COD [22] adatbázis alapján.

röntgen diffrakciós méréseket végeztünk. A mérések bebizonyították, hogy az általunk vizsgált csapadék diffraktogramján található reflexiók ott helyezkednek el, ahol az adatbázisban rögzített  $\text{BaCO}_3$  csúcsai. Az általunk használt ingyenesen hozzáférhető adatbázis a POWCOD [22] volt, ahol a  $\text{BaCO}_3$  azonosítója: 00-901-0928. Továbbá a különböző kémcsővekből vett minták is megegyeznek egymással, ahogyan a 13. ábrán is látható, azaz minden esetben ugyanazt a terméket kaptuk.

Tapasztalataink szerint a legjobb eredményeket úgy lehet elérni, ha  $\text{NaCl}$ -ot nem alkalmazunk és az oldatkonzentrációk a reagensekre nézve 0,1 M-osak. Ebben az esetben 45 perc várakozási idő után már jó közelítéssel meghatározható a sztöchiometriai arány ( $[\text{CO}_3^{2-}] : [\text{Ba}^{2+}] = 1 : 1$ ) mindkét kiértékelési módszer esetén.

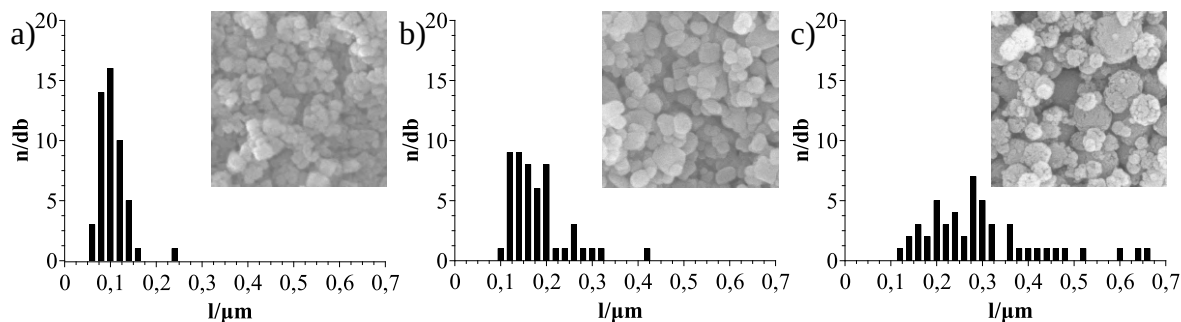
### 6.1.2. Kalcium-fluorid

A  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{F}^-$ -ionok között lejátszódó reakció sztöchiometriájának grafikus úton történő meghatározásához 0,5 M-os  $\text{NaF}$  és  $\text{CaCl}_2$  oldatokat használtunk. A kísérletet négyszer ismételtük meg, 120 percig követve a csapadékok ülepedését. Kipróbáltunk több oldatkonzentrációt a reagensekre nézve ( $\text{NaCl}$  jelenlétében: 0,5 M;  $\text{NaCl}$  nélkül: 0,5 M, 0,7 M és 0,9 M), de a 0,5 M-os,  $\text{NaCl}$  nélküli oldat adta a legpontosabb eredményeket (függelék F2. ábra). A meghatározott maximumok, valamint a sztöchiometriai arányok az 5. táblázatban találhatóak. A vonalzós és az *ImageJ*-vel történő mérésekkel hasonló pontossággal meg lehet határozni a várt sztöchiometriai arányt ( $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{F}^-] = 1 : 2$ ). A  $\text{BaCO}_3$  rendszerhez hasonlóan megfigyelhető, hogy az idő elteltével a kapott eredmények közelebb esnek a valódi sztöchiometriai arányhoz. A legpontosabb eredményeket 90 perc eltelté után kaphatjuk, azonban már 45 perc után is jó közelítéssel meghatározható a reakció sztöchiometriája.

A kísérletek végén mintát vettünk 3 kémcsőből (1., 12. és 17., azaz a két határesetben

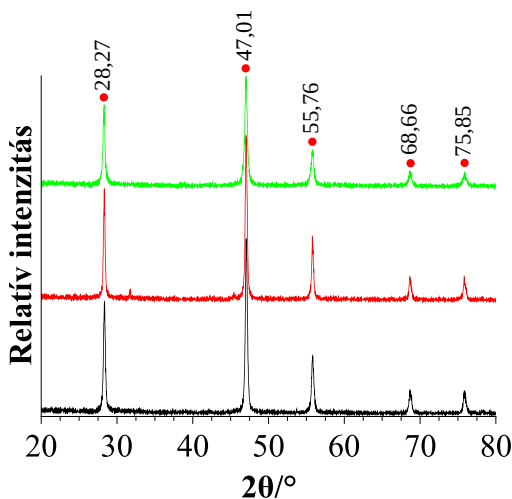
5. táblázat.  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{F}^-]$  arány a termékben. \*Az utolsó kémcső összerázása után eltelt idő.

| Idő*/perc | Vonalzó                      |                       | <i>ImageJ</i>                |                       |
|-----------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|
|           | $x_{\text{F}^-}, \text{max}$ | sztöchiometriai arány | $x_{\text{F}^-}, \text{max}$ | sztöchiometriai arány |
| 15        | $0,65 \pm 0,04$              | $1 : 1,89 \pm 0,37$   | $0,64 \pm 0,04$              | $1 : 1,80 \pm 0,33$   |
| 30        | $0,69 \pm 0,01$              | $1 : 2,18 \pm 0,14$   | $0,69 \pm 0,02$              | $1 : 2,22 \pm 0,18$   |
| 45        | $0,67 \pm 0,01$              | $1 : 2,05 \pm 0,08$   | $0,68 \pm 0,01$              | $1 : 2,12 \pm 0,13$   |
| 60        | $0,67 \pm 0,01$              | $1 : 2,07 \pm 0,09$   | $0,68 \pm 0,01$              | $1 : 2,09 \pm 0,12$   |
| 90        | $0,67 \pm 0,01$              | $1 : 2,03 \pm 0,09$   | $0,67 \pm 0,01$              | $1 : 2,06 \pm 0,10$   |
| 120       | $0,67 \pm 0,01$              | $1 : 2,00 \pm 0,12$   | $0,67 \pm 0,01$              | $1 : 2,05 \pm 0,10$   |



14. ábra.  $\text{CaF}_2$  csapadékrészecskék tipikus morfológiája (SEM felvételek) és méreteloszlása ( $l$  a részecske átmérője)  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{F}^-]$  arány alapján: 9 : 1 (a), 3,5 : 6,5 (b) és 1 : 9 (c).

és a sztöchiometriai aránynál), amikről SEM (függelék F3. ábra) és PXRD felvételeket készítettünk. A SEM felvételek alapján részecskeméret-eloszlást határoztunk meg mintánként összesen 50 részecske mérete alapján (14. ábra). Itt azért nem tartottuk fontosnak több száz részecske méretét megmérni, mivel az ülepedésben nem figyeltünk meg jelentős különbséget, nem úgy mint a  $\text{BaCO}_3$  esetében. A SEM felvételekből és a részecskeméret-eloszlásból látszik, hogy a részecskék alakja és mérete változik a feleslegben lévő ion függvényében.  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok feleslegében leginkább kockára hasonlító, és a vizsgált minták közül a legkisebb méretű részecskék keletkeztek.  $\text{F}^-$ -ionok feleslegében láthatjuk a legnagyobb, gömbökre hasonlító részecskéket. A sztöchiometriai arányhoz legközelebb lévő kémcsőből vett minta esetében méretben és alakban is a kettő közé eső, amorf részecskék láthatók. A PXRD felvételeken az általunk vizsgált csapadék reflexiói ott helyezkednek el, ahol a POW-COD [22]



15. ábra.  $\text{CaF}_2$  PXRD diffraktogramja különböző  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{F}^-]$  arány esetén: 9 : 1 —, 3,5 : 6,5 — és 1 : 9 —. A •-al jelölt reflexiók a  $\text{CaF}_2$ -ra jellemző értékeket jelölik a POW\_COD [22] adatbázis alapján.

adatbázisban rögzített  $\text{CaF}_2$  értékei, melynek azonosítója: 00-900-9005. Továbbá a különböző kémcsövekből vett minták is megegyeznek egymással, ahogyan a 15. ábrán is látható, azaz a reakcióelegy összetételétől függetlenül ugyanazt a terméket kaptuk.

$\text{CaF}_2$  csapadék grafikus úton történő sztöchiometriai arányának meghatározásához az optimális oldatkoncentráció a reagensekre nézve 0,5 M. A sztöchiometriai arányhoz legközelebbi értékek eléréséhez 90 percet kell várnunk a csapadék ülepedésére. Amennyiben elegendő az arány közelítő meghatározása, vagy kevés a rendelkezésre álló idő, akkor 45 perc ülepedési idő is elegendő lehet.

### 6.1.3. Ezüst-szulfát

Ezüst-szulfát csapadék leválasztásakor az oldatok reagensre nézett koncentrációja 1 M volt, a reakcióhoz az aniont nátrium-szulfát, a kationt ezüst-nitrát oldat szolgáltatta. Továbbá tartalmaztak az ionerősség beállítására és az aggregáció elősegítésére szolgáló nátrium-nitrátot, melynek koncentrációja 0,5 M volt. Az ezüst-nitrát feloldása után az oldat láthatóan halvány barna színű volt, ami arra utalt, hogy az  $\text{Ag}^+$ -ionok kis része kolloidális  $\text{AgOH}$ -á vagy  $\text{Ag}_2\text{O}$ -á alakult. Annak érdekében, hogy az oldat kitisztuljon és ne keletkezzen más ( $\text{AgOH}$  vagy  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) csapadék,  $100\ \mu\text{l}$  térfogatú  $\sim 1\text{M}$ -os  $\text{HNO}_3$ -at adtunk a  $100\ \text{cm}^3$  térfogatú oldathoz. További oldatkoncentrációkkal (függelék F4. ábra) és  $\text{NaNO}_3$  nélkül is végeztünk kísérleteket, azonban ezek kiértékelése után nem kaptuk meg a várt ( $[\text{Ag}^+] : [\text{SO}_4^{2-}] = 2 : 1$ ) eredményt megfelelő pontossággal. A reagensek közül csak az aniont ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) szolgáltató só változtatásával ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  helyett  $\text{KHSO}_4$ ) is végeztünk kísérleteket. Kezdeti kísérleteink esetén azt figyeltük meg, hogy az oldatok összerázása és a csapadék leülepedése után a folyadék felszínén és a kémcső falán még folytatódott a kristályok növekedése. Ez arra utal, hogy a gőcnövekedés viszonylag lassú a vizsgált rendszerben. A 15 percnél való magasságmérés-kor ez nehézségeket okozott, mivel a később képződött csapadék lehullott a már tömörödő csapadékoszlopra, ezzel egy egyenetlen felszínt eredményezve. Ezt a problémát a további kísérletek során azzal küszöböltük ki, hogy az utolsó kémcső összerázása után 1 perc elteltével ismét összeráztuk a kémcsövek tartalmát. Az ülepedés során így egyenes felszínt kaptunk, amelynek köszönhetően a csapadékoszlop magassága könnyen meghatározható volt. Ilyen módon 4 kísérletet végeztünk el, amelyek során a csapadék ülepedését 90 percig követtük.

A maximális oszlopmagasságokhoz tartozó móltörtök és az ezekből meghatározott sztöchiometriai arányok a 6. táblázatban találhatóak. Látható, hogy ennél a rendszernél az ülepedési idő és az eredmények pontossága között egészen 60 percig nincs összefüggés. A 90. percben meghatározott arányok esetében kisebb romlás figyelhető meg, azonban ettől függetlenül jó közelítéssel meghatározható a reakció sztöchiometriája.

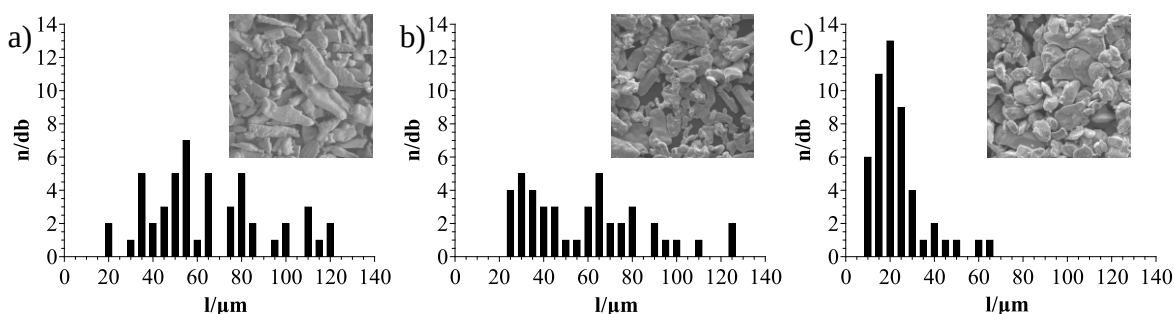
A képződött csapadék további vizsgálatához 90 perc után mintát vettünk 3 kémcsőből (1., 6., és 17., azaz a két határesetben és a sztöchiometriai aránynál). A mintákról SEM (függelék

6. táblázat.  $[Ag^+] : [SO_4^{2-}]$  arány a termékben. \*Az utolsó kémcső összerázása után eltelt idő.

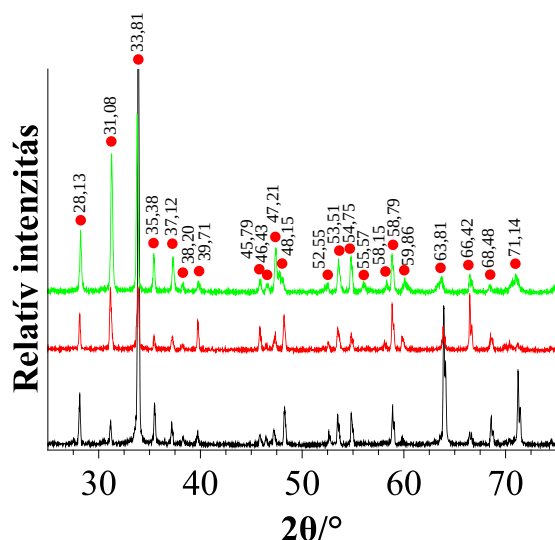
| Idő*/perc | Vonalzó             |                        | ImageJ              |                        |
|-----------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
|           | $x_{SO_4^{2-},max}$ | sztoichiometriai arány | $x_{SO_4^{2-},max}$ | sztoichiometriai arány |
| 15        | $0,33 \pm 0,01$     | 2 : $0,99 \pm 0,06$    | $0,33 \pm 0,01$     | 2 : $0,97 \pm 0,05$    |
| 30        | $0,32 \pm 0,01$     | 2 : $0,95 \pm 0,02$    | $0,32 \pm 0,01$     | 2 : $0,96 \pm 0,06$    |
| 45        | $0,32 \pm 0,01$     | 2 : $0,95 \pm 0,02$    | $0,32 \pm 0,02$     | 2 : $0,96 \pm 0,10$    |
| 60        | $0,33 \pm 0,01$     | 2 : $0,99 \pm 0,06$    | $0,32 \pm 0,02$     | 2 : $0,95 \pm 0,08$    |
| 90        | $0,32 \pm 0,01$     | 2 : $0,93 \pm 0,05$    | $0,31 \pm 0,02$     | 2 : $0,91 \pm 0,08$    |

F5. ábra) és PXRD felvételeket készítettünk. A SEM felvételek alapján a részecskeméret-eloszlást is meghatároztunk 50 részecske méretét figyelembe véve (16. ábra). Itt sem tartottuk fontosnak több száz részecske méretét megmérni, mivel az ülepedésben nem figyeltünk meg jelentős különbséget, nem úgy mint a  $BaCO_3$  esetében. Továbbá a részecskék méretében és alakjában jelentős különbség nem látható az 1. és 6. kémcsőből vett minták esetében. Noha a 17. kémcsőből vett minta eltér mind méretben, mind alakban a másik kettő mintától, ez nem okozott észrevehető különbséget az ülepedésben. A PXRD felvételek alapján elmondható, hogy mind a 3 esetben ugyanazt a végterméket kaptuk (17. ábra). A diffraktogramokon elhelyezkedő reflexiók megegyeznek az adatbázisban (POW-COD [22]) rögzített  $Ag_2SO_4$  csúcsaival, amelynek azonosítója 00-810-3403.

A kísérlet megfelelő reprodukálhatóságához és a sztoichiometriai arány pontos meghatározásához az oldatok koncentrációjának reagensekre nézve 1 M-osnak kell lennie és tartalmazniuk kell 0,5 M  $NaNO_3$ -ot. Amennyiben a feloldott  $AgNO_3$  halvány barnás színű, adni kell az oldathoz  $HNO_3$ -at, ameddig az ki nem tisztul. Az oldatok összekeverése és a



16. ábra.  $Ag_2SO_4$  csapadékrészecskék tipikus morfológiája (SEM felvételek) és méreteloszlása ( $l$  a részecske hossza)  $[Ag^+] : [SO_4^{2-}]$  arány alapján: 9 : 1 (a), 6,5 : 3,5 (b) és 1 : 9 (c).



17. ábra.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  PXRD diffraktogramja különböző  $[\text{Ag}^+] : [\text{SO}_4^{2-}]$  arányok esetén: 9 : 1 —, 6,5 : 3,5 — és 1 : 9 —. A •-al jelölt reflexiók az  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -ra jellemző értékeket jelölik a POW\_COD [22] adatbázis alapján.

csapadék ülepedése után kb. 1 percet várni kell, majd újból össze kell azt rázni a később keletkezett kristályok lehullása és a heterogén gócképződés elősegítése érdekében. Ezen rendszer esetében elegendő 15 percet várni a csapadék ülepedésére, ugyanis ekkor kapjuk a legjobb eredményeket. Ugyanakkor a később meghatározott arányok alapján is jó közelítéssel megadható a reakció sztöchiometriája.

#### 6.1.4. Cink-foszfát

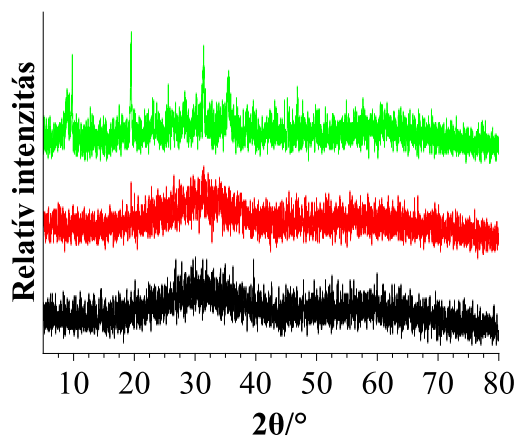
Cink-foszfát csapadék leválasztásakor először 0,1 M, majd 0,05 M-os  $\text{ZnCl}_2$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  oldatokat használtunk. A nagyobb koncentráció alkalmazása esetén egy géles–membrános csapadékréteg keletkezett, mely akadályozta a keveredést. Ebből adódóan a kisebb koncentrációjú oldatpáros összeöntése után ülepedett gyorsabban a csapadék. A kísérleteket elvégeztük olyan oldatokkal is, amelyek tartalmaztak 1 M-os koncentrációban  $\text{NaCl}$ -ot is, azonban ez lényegesen nem befolyásolta a csapadék ülepedését (függelék F6. ábra). A legjobb eredményeket a 0,05 M-os  $\text{NaCl}$  nélküli oldatokkal kaptuk, ezért ezzel az összetétellel 4 kísérletet végeztünk el, 120 percig követve a csapadék ülepedését. Az eredményeket a 7. táblázatban foglaltuk össze. A meghatározott sztöchiometriai arányok az idő elteltével kis mértékben, de egyre jobban eltérnek a várt  $[\text{Zn}^{2+}] : [\text{PO}_4^{3-}] = 3 : 2$  aránytól, szórásuk pedig csökken. Ezek alapján az optimális idő, amikor a sztöchiometriai arány a legpontosabban meghatározható, a 30–45 perc. Meg kell jegyezni, hogy ezen az időtartományon kívül is közelítőleg meg lehet határozni a reakció sztöchiometriáját.

A kísérletek végén 3 kémcsőből mintát vettünk (1., 11., és 17., azaz a két határesetben

7. táblázat.  $[\text{Zn}^{2+}] : [\text{PO}_4^{3-}]$  arány a termékben. \*Az utolsó kémcső összerázása után eltelt idő.

| Idő*/perc | Vonalzó                         |                       | ImageJ                          |                       |
|-----------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
|           | $x_{\text{Zn}^{2+},\text{max}}$ | szttöchiometria arány | $x_{\text{Zn}^{2+},\text{max}}$ | szttöchiometria arány |
| 15        | $0,60 \pm 0,02$                 | 3 : 2,01 $\pm$ 0,18   | $0,61 \pm 0,02$                 | 3 : 1,96 $\pm$ 0,18   |
| 30        | $0,61 \pm 0,01$                 | 3 : 1,90 $\pm$ 0,01   | $0,61 \pm 0,02$                 | 3 : 1,95 $\pm$ 0,14   |
| 45        | $0,62 \pm 0,01$                 | 3 : 1,88 $\pm$ 0,03   | $0,61 \pm 0,01$                 | 3 : 1,92 $\pm$ 0,10   |
| 60        | $0,62 \pm 0,01$                 | 3 : 1,86 $\pm$ 0,01   | $0,61 \pm 0,01$                 | 3 : 1,90 $\pm$ 0,09   |
| 90        | $0,62 \pm 0,01$                 | 3 : 1,85 $\pm$ 0,02   | $0,61 \pm 0,01$                 | 3 : 1,89 $\pm$ 0,07   |
| 120       | $0,62 \pm 0,01$                 | 3 : 1,86 $\pm$ 0,04   | $0,62 \pm 0,01$                 | 3 : 1,87 $\pm$ 0,05   |

és a szttöchiometria aránynál) a csapadék további vizsgálatához. A mintáról SEM és PXRD felvételeket készítettünk. A SEM felvételeken (függelék F7. ábra) látszik a csapadék membrános szerkezete, különálló részecskék ritkán fordulnak elő a mintákban, ezért ebben az esetben részecskeméret-eloszlást nem tudtunk meghatározni. A PXRD felvételeken (18. ábra) nem láthatóak reflexiók, így a csapadék kristályszerkezetét nem tudtuk beazonosítani; a termék a diffraktogramok és a SEM felvételek alapján is amorfnek látszik. Fontos megemlíteni, hogy egyik minta esetében sem látható lényeges reflexió, ezért elmondható, hogy mind a 3 minta megegyezik.



18. ábra.  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  PXRD diffraktogramja különböző  $[\text{Zn}^{2+}] : [\text{PO}_4^{3-}]$  arányok esetén: 1 : 9 —, 6 : 4 — és 9 : 1 —.

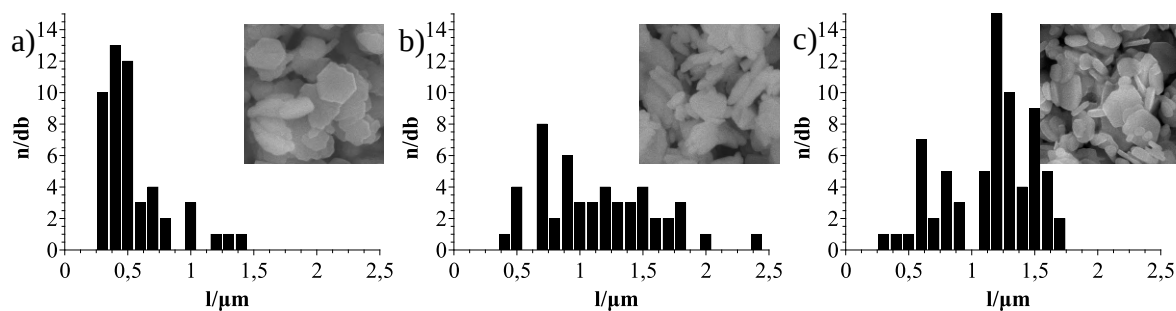
### 6.1.5. Ezüst-pirofoszfát

Az  $\text{Ag}^+$  és  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ionok között lejátszódó reakció sztöchiometriájának meghatározásához  $\text{AgNO}_3$  és  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  oldatokat használtunk. A csapadék ülepedését egyszer 90, háromszor pedig 120 percig követtük. Több oldatkoncentrációval (0,15 M, 0,125 M és 0,1 M) is próbáltuk meghatározni a reakció sztöchiometriáját, azonban a legpontosabb eredményt a 0,1 M-os oldatpáros adta (függelék F8. ábra). A meghatározott sztöchiometriai arányok a 8. táblázatban találhatóak. Az eredmények pontossága szempontjából a csapadékok ülepedési idejének nincs jelentősége. Az egyetlen kiugró érték az *ImageJ*-vel történő kiértékelés esetében a 15 perces mérés szórása. Ez azonban nem meglepő, mivel ekkor a csapadéknak kevés ideje volt ülepedni.

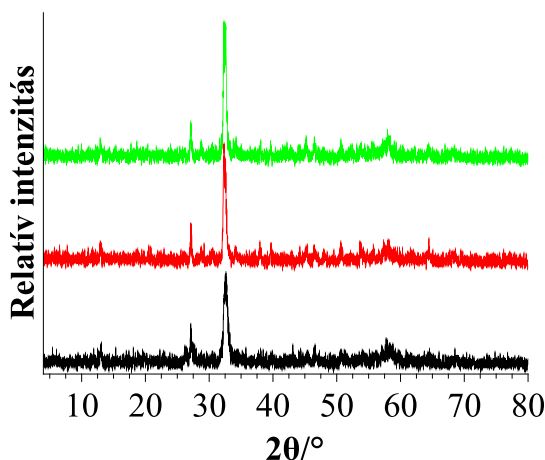
Ezen kísérletek végén is mintát vettünk a 3 kémcsőből (1., 15., és 17., azaz a két határesetben és a sztöchiometriai aránynál), majd SEM és PXRD felvételeket készítettünk a mintákról. A SEM felvételeken (függelék F9. ábra) látható, hogy a részecskék alakja mind a 3 mintában megegyezik; lemezes, hatszögre hasonlító alakzatokat figyelhetünk meg. A felvételek alapján mintánként összesen 50 részecske átmérőjét mértük meg (19. ábra).  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ionok feleslegében a részecskék kisebb méretűek, mint a sztöchiometriai aránynál. A legnagyobb méretű részecskéket pedig az  $\text{Ag}^+$ -ionok feleslegében találhatjuk. Noha a részecskék mérete különböző, ülepedésbeli különbségeket nem okozott a kísérleteink során, valamint a sztöchiometriai arány is jól meghatározható. A PXRD diffraktogramok (20. ábra) alapján a csapadék kristályszerkezetét nem sikerült beazonosítanunk, azonban a 3 minta diffraktogramja közel azonos, így elmondható, hogy mind a 3 esetben hasonló csapadék keletkezett.

8. táblázat.  $[\text{Ag}^+] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$  arány a termékben. \*Az utolsó kémcső összerázása után eltelt idő.

| Idő*/perc | Vonalzó                       |                       | <i>ImageJ</i>                 |                       |
|-----------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
|           | $x_{\text{Ag}^+, \text{max}}$ | sztöchiometriai arány | $x_{\text{Ag}^+, \text{max}}$ | sztöchiometriai arány |
| 15        | $0,78 \pm 0,02$               | 4 : 1,13 $\pm$ 0,11   | $0,79 \pm 0,03$               | 4 : 1,09 $\pm$ 0,19   |
| 30        | $0,78 \pm 0,02$               | 4 : 1,13 $\pm$ 0,11   | $0,79 \pm 0,01$               | 4 : 1,04 $\pm$ 0,08   |
| 45        | $0,77 \pm 0,02$               | 4 : 1,19 $\pm$ 0,13   | $0,79 \pm 0,01$               | 4 : 1,06 $\pm$ 0,08   |
| 60        | $0,78 \pm 0,01$               | 4 : 1,16 $\pm$ 0,08   | $0,79 \pm 0,01$               | 4 : 1,08 $\pm$ 0,07   |
| 90        | $0,78 \pm 0,02$               | 4 : 1,15 $\pm$ 0,13   | $0,79 \pm 0,01$               | 4 : 1,09 $\pm$ 0,07   |
| 120       | $0,78 \pm 0,02$               | 4 : 1,15 $\pm$ 0,13   | $0,79 \pm 0,01$               | 4 : 1,09 $\pm$ 0,09   |



19. ábra.  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  csapadékreszecskek tipikus morfológiája (SEM felvételek) és méreteloszlása ( $l$  a részecske átmérője)  $[\text{Ag}^+] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$  arány alapján: 1 : 9 (a), 8 : 2 (b) és 9 : 1 (c).



20. ábra.  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  PXRD diffraktogramja különböző  $[\text{Ag}^+] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$  arányok esetén: 1 : 9 —, 8 : 2 — és 1 : 9 —.

## 6.2. Hallgatók által elvégzett gyakorlatok

A hallgatói gyakorlat leírásának elkészítése után olyan önkéntes hallgatókat kerestünk, akik még nem végezték el a *Fizikai és kolloidkémiai laboratóriumot*. Ez azért volt fontos, mert ezzel is igazolni szerettük volna, hogy olyan hallgatók is el tudják végezni a gyakorlatot, akik még előtte nem találkoztak hasonló laboratóriumi munkával. Összesen 22 elsőéves vegyész és vegyészmérnök hallgató jelentkezett. Előzetesen nem sok laboratóriumi tapasztalatuk volt, mindössze 5 laboratóriumi gyakorlaton vettek részt az eddigi képzésük során, ahol főként oldatkészítési és sav-bázis titrálási feladatokat végeztek el.

A hallgatók a gyakorlatot egy rövid dolgozat sikeres megírása után kezdhették el, amely felmérte a felkészültségüket. A számonkérés minden kérdése előre ki volt adva és a leírás alapos elolvasásával könnyen megválaszolható volt. A sikeres dolgozatok után a hallgatók egy eligazításon vettek részt, amely után elkezdhették a munkát. Két hallgató a gyakorlat

során súlyos hibát ejtett, így nem tudtak tovább dolgozni. A további 20 hallgató sikeresen elvégezte a gyakorlatot, valamint az utána következő kiértékelést is. A gyakorlatra összesen 3 óra állt a rendelkezésükre, ami kevésnek bizonyult a térfogatmérésben (manuális pipettázás) való kis jártasságuk miatt, így néhányuknak a kiértékelést otthon kellett elvégeznie. Ez a későbbiek során nem probléma, mivel a *Fizikai és kolloidkémiai laboratórium* időtartama 5 óra. A korábban bemutatott rendszerek mindegyike tesztelésre került, ezek alapján is optimálisnak bizonyultak az általunk kiválasztott oldatkonzentrációk és ülepedési idők.

A kiértékelés során a hallgatók önállóan dolgoztak, azonban ha valamilyen hibát ejtettek, vagy ha többszöri próbálkozás után sem sikerült valamelyik lépés, akkor segítséget kérhettek a gyakorlatvezetőtől. A kiértékelés során a legnagyobb hibaforrás a kalibráció sikeretlenségéből származott, amelyet 4 hallgató sikertelenül végzett el. Ennek fényében a gyakorlat leírását módosítottuk, hogy mindig bizonyosodjanak meg a kalibráció sikerességéről, ezzel elkerülve ezt a hibát. Több hallgató is segítséget kért a numerikus differenciálásban a kiértékelés során, ezért a leíráshoz tartozó kérdéssort kiegészítettük egy olyan kérdéssel, amely már a gyakorlatra való készülés során felkészíti őket erre.

A hallgatói visszajelzések és a gyakorlatok lebonyolítása közben szerzett tapasztalatok alapján módosítottuk a laboratóriumi gyakorlat leírását és sikeresen publikáltuk egy oktatási folyóiratba [23]. Továbbá a csapadékmagasság-mérésen alapuló, sztöchiometriai arány meghatározására szolgáló gyakorlatot azóta sikeresen beépítettük a *Fizikai és kolloidkémiai laboratórium* tananyagába. Az elmúlt félév tapasztalatai alapján a gyakorlat 5 óra időtartama alatt a hallgatók sikeresen elvégezték mind a csapadékreakciókra, mind az oldatfázisú komplexképződési reakciók fotometriás vizsgálatára vonatkozó méréseket. A beadott jegyzőkönyvek is azt tükrözik, hogy az általunk kidolgozott gyakorlat megfelelően didaktikus és eléri a célját.

## 7. Összefoglalás és értelmezés

Fő célunk volt egy képelemzésen alapuló, sztöchiometriaarány-meghatározásra alkalmas módszer beillesztése új részgyakorlatként egy már meglévő hallgatói gyakorlatba. Erre a célra olyan csapadékképző reakciókat kerestünk, amelyek sztöchiometriáját ilyen módon meg lehet határozni. Továbbá ki kellett dolgoznunk egy olyan eljárást, amelyet az összes rendszerre együttesen alkalmazhatunk. Kísérleteinket egy házilag készített kémcsőállványba helyezett 17 db kémcsőben végeztük el. Az általunk vizsgált rendszerek a  $\text{BaCO}_3$ , a  $\text{CaF}_2$ , az  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  és az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  voltak. A reagenseket tartalmazó oldatokat adott arányban pipettáztuk a kémcsővekbe, majd bizonyos időközönként megmértük a képződött csapadékoszlopok magasságát, mely a keletkezett termék mennyiségével arányos mérőszámként volt használható.

A magasság mérésénél kétféleképpen jártunk el. Először megmértük a csapadékoszlopok magasságát vonalzóval, másodszor a pontosabb mérés érdekében megterveztünk egy digitális képelemzéssel történő magasságmérést. Ehhez a vonalzóval történő méréssel azonos időpontban képeket készítettünk a kémcsővekről. A kémcsőállványon található skála alapján megadtuk a képre vonatkozó képpont/távolság kalibrációt, majd meghatároztuk a csapadékoszlopok magasságát ( $h$ ). A két módszerrel mért magasságokat a Job-módszernek megfelelően ábrázoltuk az oldat összetételének függvényében. Azt a móltörtet ( $x_{\max}$ ) kerestük, melynél a  $h - x$  függvénynek maximuma van. Mivel a  $h - x$  függvény maximumában a deriváltfüggvény értéke nulla, így a  $h - x$  adatpontokat numerikusan differenciáltuk. A derivált értéke az adatsor két pontja között előjelet vált. Ezen pontok között lineáris összefüggést feltételezve, lineáris interpolációval meghatároztuk annak a pontnak a helyét, ahol a derivált értéke 0. Ennek ismeretében megadható a reakció sztöchiometriája.

A különböző sztöchiometria arányokhoz a 9. táblázatban feltüntetett rendszereket használtuk.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  csapadék esetében a reagensek oldatai tartalmaztak 0,5 M koncentrációban  $\text{NaNO}_3$ -ot.  $\text{AgNO}_3$  oldat esetében, amennyiben az halvány barnás színű,  $\text{HNO}_3$  oldatot kell hozzáadni, ameddig ki nem tisztul. Minden esetben az oldatok összeöntése után 1 perc elteltével újra össze kell rázni a kémcsőveket, hogy a később keletkezett kristályok is leülepedjenek. Minden rendszer esetében létezik egy optimális időtartam, amelyen belül a legpontosabban lehet meghatározni a reakció sztöchiometriáját. Azonban egy hallgatói gyakorlat során az a cél, hogy minden egyes kiadható ismeretlent ugyanúgy lehessen kezelni. Ennek tudatában ki kell választani egy olyan időszívet, amikor az összes rendszer egyaránt jól kiértékelhető. Ez a vizsgált rendszerekben kb. 90 perc ülepedési időt jelent. A 90. perc-nél *ImageJ*-vel történő kiértékelések szemléltetéséül szolgál a 21. ábra, mely minden rendszer esetében egy-egy példát mutat. A feltüntetett ábrák alapján meghatározott maximális termékmennyiséghez tartozó móltörtök, és az ebből számítható sztöchiometria arányok a

9. táblázatban kerültek feltüntetésre.

A vonalzós mérés hátránya – mint már korábban említésre került – az, hogy a mm-beosztásról pontatlanul lehet leolvasni a csapadékoszlopok magasságát. Ez a pontatlanság azonban a meghatározott sztöchiometriai arányokban és szórásukban nem okoz számottevő hibát.

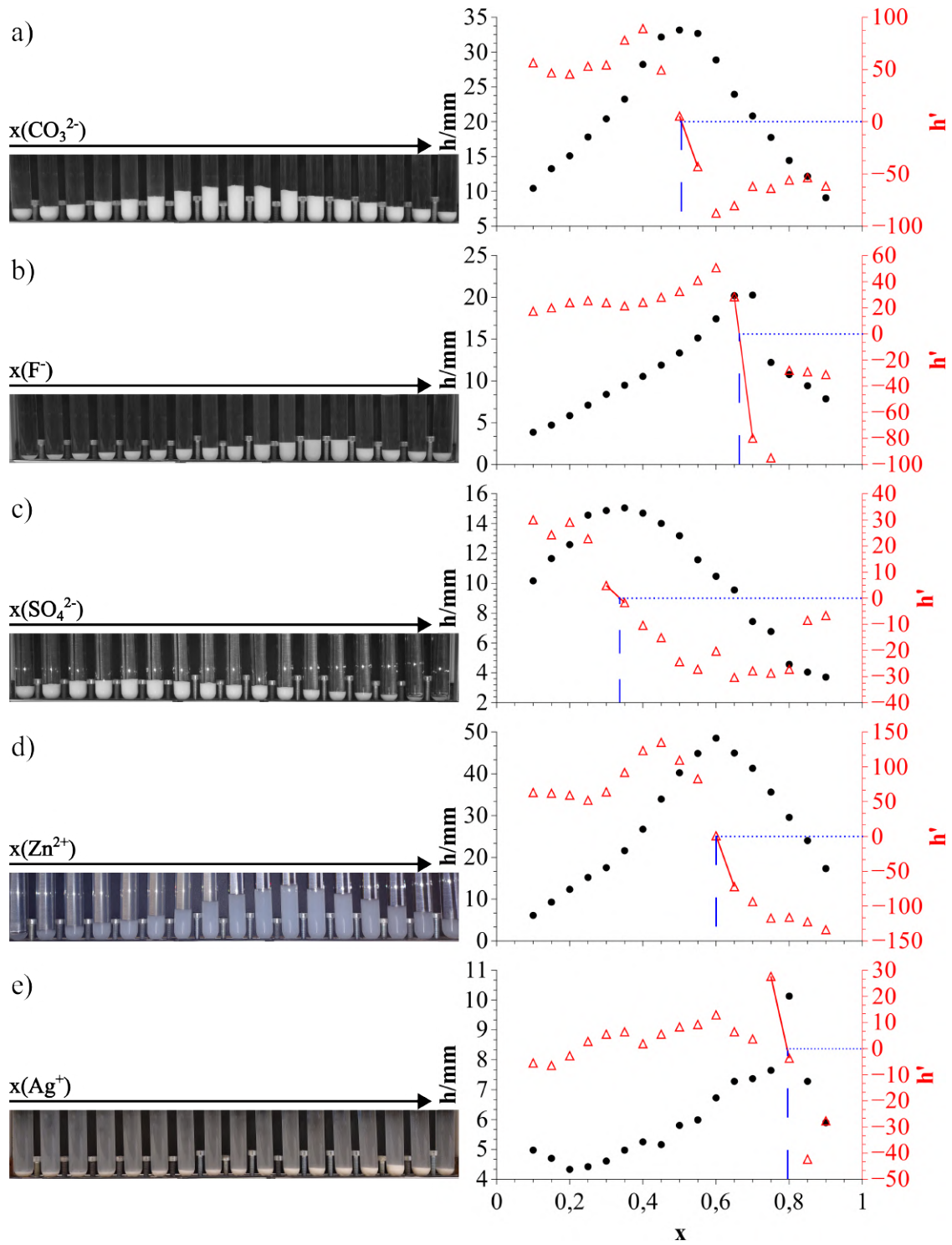
A reprodukálhatóság biztosításához szükséges háttér-információként, a kísérletek során keletkezett csapadékokból mintát véve, vizsgálatokat végeztünk SEM (részecskealak és méret), valamint PXRD (kristályszerkezet) mérések segítségével is. Az oldatokban levő ionok koncentrációjának változása az esetek többségében részecskeméret- és alakváltozással járt. Ez azonban csak a  $\text{BaCO}_3$  rendszerénél okozott ülepedésbeli különbségeket. A PXRD mérések alapján minden esetben, a reakcióelegy összetételétől függetlenül egyféle termék keletkezett. Ez igazolja, hogy a csapadékoszlop magassága valóban a termék mennyiségétől függően változik és nem egy másik termék megjelenése okozza.

A *Sztöchiometriai arány meghatározása abszorbancia mérésével* [1] hallgatói gyakorlat leírását kiegészítettük és sikeresen beépítettük az általunk javasolt kísérleteket. Az általunk tervezett kiegészítés könnyen beilleszthető volt, mivel a gyakorlat elején csak össze kell mérni az oldatokat, ami kb. 20–30 percet vesz igénybe. A várakozási időben a hallgató el tudja végezni a spektrofotometriás méréseket. A készített digitális fénykép kiértékelése pedig kb. 60 percet vesz igénybe.

Jelenleg is folyamatban lévő hallgatói gyakorlatok a *Terner rendszer vizsgálata* [24], *Kétatomos molekulák rezgési-forgási színeke* [25] és *Makroemulziók előállítása és vizsgálata* [26]. Az előbbiben a hallgatók egymással tetszőleges arányban nem elegyedő oldószerek kölcsönös oldhatósági viszonyait tárják fel egy háromkomponensű rendszer vizsgálatával; a gyakorlat (1 alkalom) vegyszerköltsége kb. 2400 Ft. Az utóbbi során makroemulziót állítanak elő, ennek jellegét meghatározzák, majd olaj-víz határfelületi feszültséget mérnek

9. táblázat. A vizsgált csapadékok, a leválasztásukhoz használt sók és oldataik koncentrációja ( $c$ ), valamint 3 kísérlet átlagából meghatározott maximális csapadékoszlop-magassághoz tartozó móltörtek ( $x_{max}$ ) és sztöchiometriai arányok ( $r_1 : r_2$ ).

| Csapadék                          | Reaktánsok                                           | $c / M$ | $x_{max}$                     | $r_1 : r_2$ |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------|---------|-------------------------------|-------------|
| $\text{BaCO}_3$                   | $\text{BaCl}_2$ és $\text{Na}_2\text{CO}_3$          | 0,10    | $x_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,51$ | 1 : 1,02    |
| $\text{CaF}_2$                    | $\text{CaCl}_2$ és $\text{NaF}$                      | 0,50    | $x_{\text{F}^-} = 0,66$       | 1 : 1,97    |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_4$          | $\text{AgNO}_3$ és $\text{Na}_2\text{SO}_4$          | 1,00    | $x_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,33$ | 2 : 1,02    |
| $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$      | $\text{ZnCl}_2$ és $\text{Na}_3\text{PO}_4$          | 0,05    | $x_{\text{Zn}^{2+}} = 0,60$   | 3 : 1,99    |
| $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{AgNO}_3$ és $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,10    | $x_{\text{Ag}^+} = 0,79$      | 4 : 1,04    |



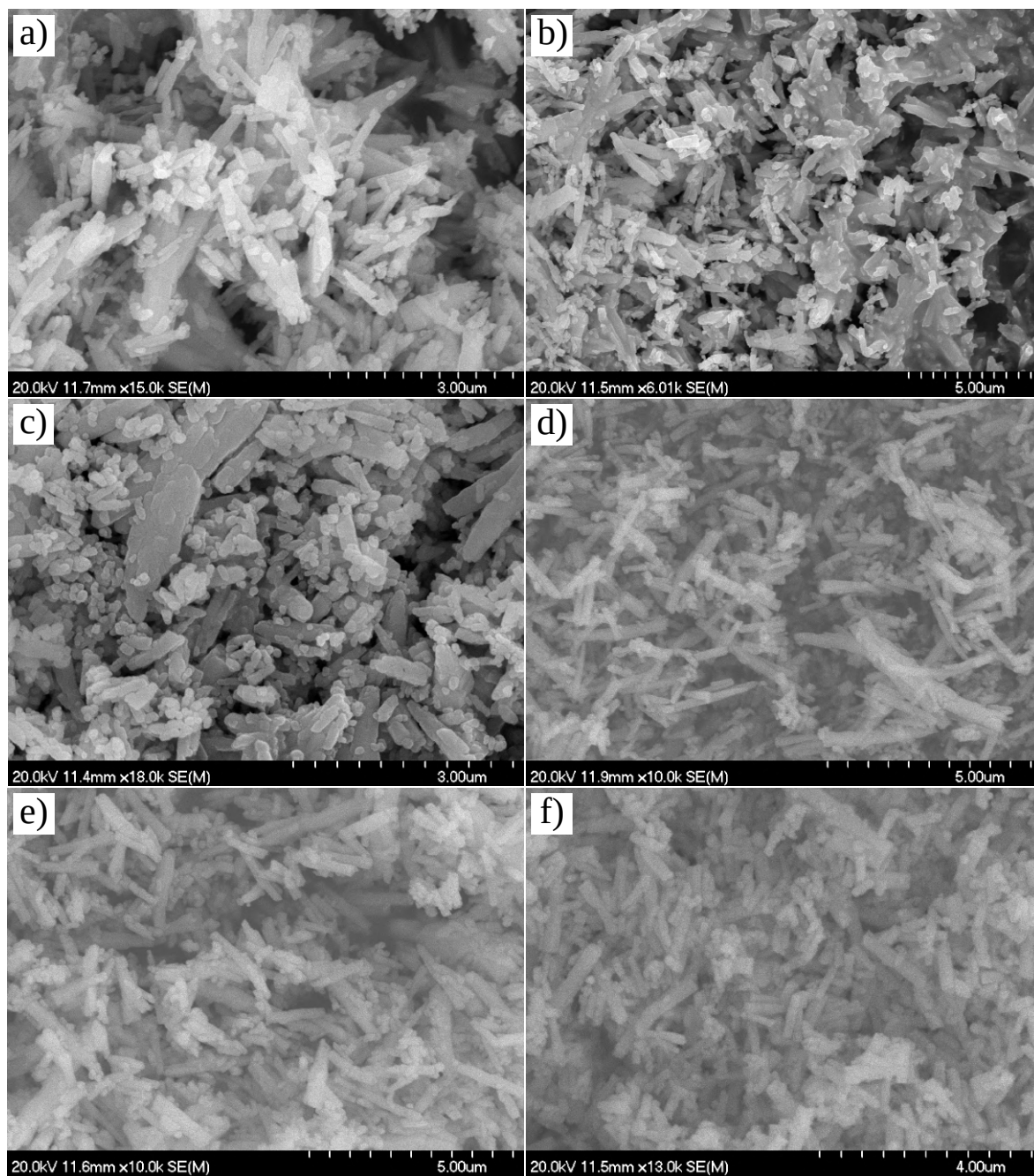
21. ábra. 90 perc után *ImageJ*-vel meghatározott csapadékoszlop magasságok ( $h$ /mm,  $\bullet$ ) és a pontokból számolt numerikus deriváltak ( $h'$ ,  $\triangle$ ) a móltört ( $x$ ) függvényében:  $\text{BaCO}_3$  (a),  $\text{CaF}_2$  (b),  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (c),  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (d) és  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (e). A piros folytonos vonal a deriváltak előjelváltásának tartományát, a kék pontozott és szaggatott vonal metszéspontja pedig a  $h' = 0$  értékét és az ahhoz tartozó móltörtet jelöli.

változó emulgeátor koncentrációk függvényében. A gyakorlat vegyszerköltsége alkalmanként kb. 1000 Ft. A *Kétatomos molekulák rezgési-forgási színeképe* gyakorlat során pedig a hallgatók kénsav és deuterált kénsav segítségével DCl-t és HCl-t állítanak elő NaCl-ból. Ezután a keletkező gázok forgási-rezgési színeképeit rögzítik; kb. 1900 Ft-ba kerülnek a vegyszerek a gyakorlat kivitelezéséhez. Az általunk készített gyakorlat is átlagosan 1900 Ft-ba kerül gyakorlatonként. A költség ebben az esetben változik minden rendszernél (pl.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  kb. 8000 Ft,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  kb. 100 Ft) az eltérő vegyszerárak és oldatkonzentrációk miatt.

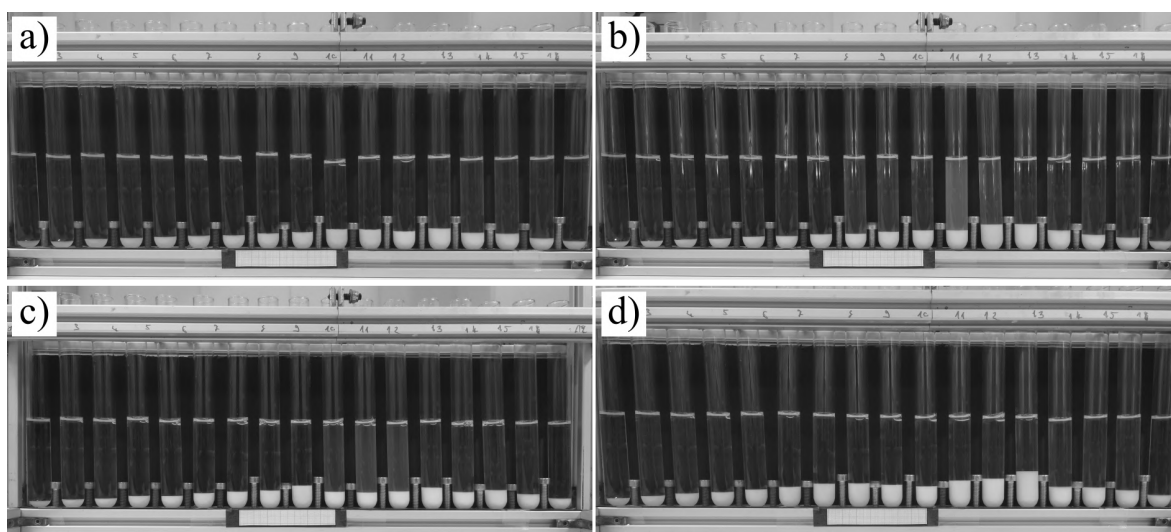
Veszélyesség szempontjából is optimális a gyakorlat, mivel nem a hallgatóknak kell elkészíteni az oldatokat, hanem ők már ismeretlenként kapják meg azokat. A felhasznált sók bevételezve mérgezőek vagy ártalmasak ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), szem- és bőrirritációt okozhatnak ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), oldataikban azonban kevésbé ártalmasak. Összehasonlításképpen a *Megoszlási egyensúly vizsgálata* [27] gyakorlat során a hallgatók tömény ecetsavval és propionsavval dolgoznak, valamint illékony szerves oldószerekkel pl. hexánnal. Ezek tűzveszélyesek; súlyos égési sérülést, szemkárosodást és légúti irritációt okozhatnak, valamint a hexán esetében lenyelve és a légutakba kerülve halálos lehet.

Összességében elmondható, hogy a sztöchiometriai arány meghatározásához készített kiegészítő gyakorlat könnyen kivitelezhető és a többi, már meglévő gyakorlathoz képest nem kiemelkedően költséges vagy veszélyes. A hallgatói gyakorlat tesztelése alapján pedig elmondható, hogy másodéves hallgatók számára helyénvaló mind elméleti, mind gyakorlati szempontból, valamint idő szempontjából beépíthető a jelenlegi gyakorlat mellé.

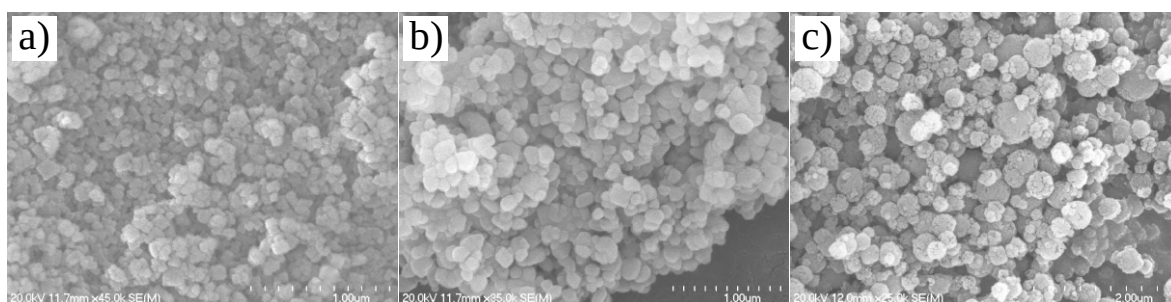
## F. Függelék



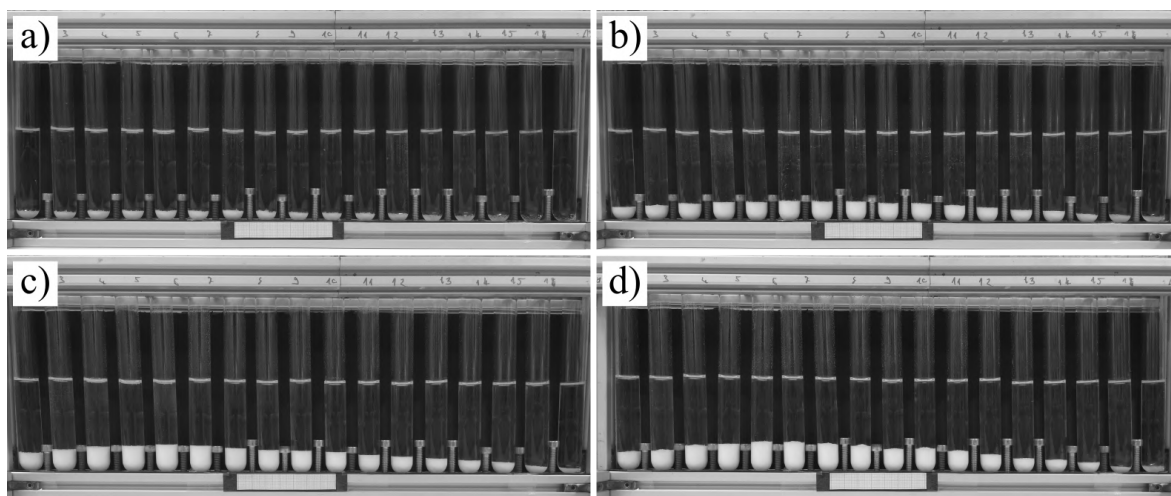
F1. ábra. BaCO<sub>3</sub>-ról készült SEM felvételek NaCl jelenlétében (a–c), illetve anélkül (d–f) különböző [Ba<sup>2+</sup>] : [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] arányok esetén: 9 : 1 (a és d), 5 : 5 (b és e) és 1 : 9 (c és f).



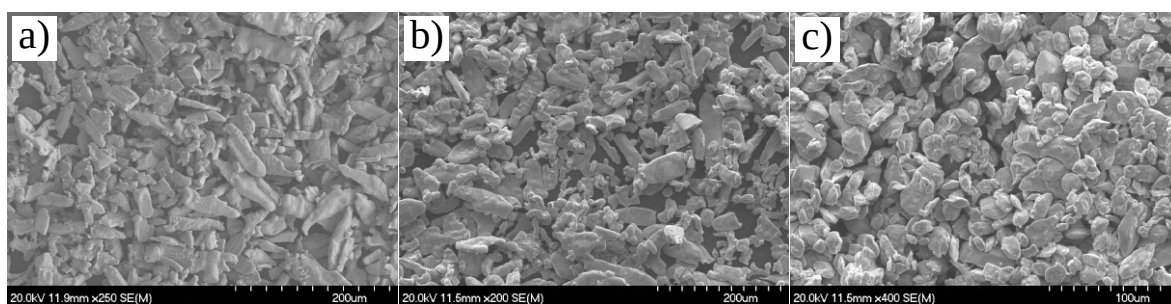
F2. ábra.  $\text{CaF}_2$  csapadék 120 perc ülepedés után NaCl jelenlétében (a), illetve anélkül (b–d); kiindulási oldatkonzentrációk reagensekre nézve 0,5 M (a és b), 0,7 M (c) és 0,9 M (d).



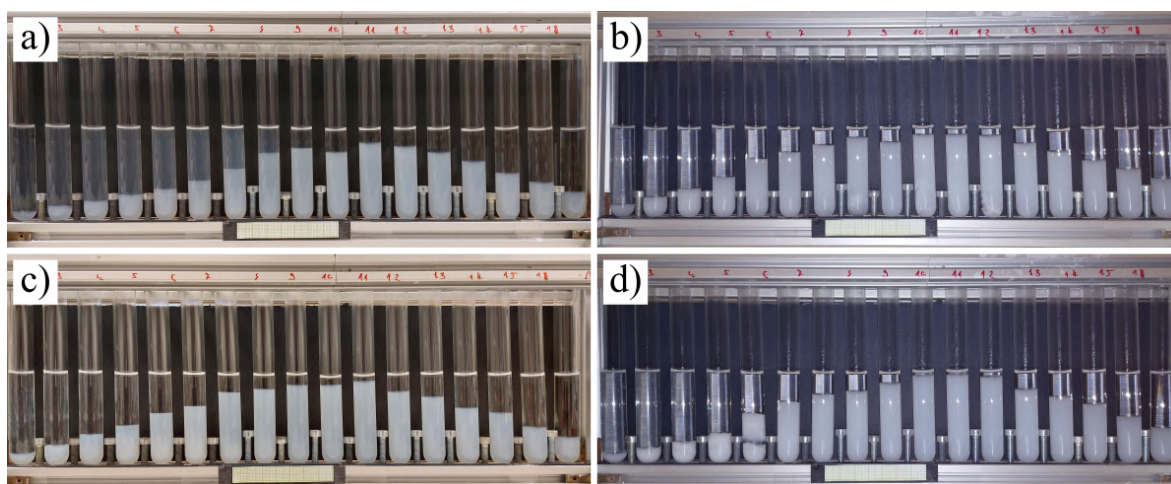
F3. ábra.  $\text{CaF}_2$ -ről készült SEM felvételek különböző  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{F}^-]$  arányok esetén: 9 : 1 (a), 3,5 : 6,5 (b) és 1 : 9 (c).



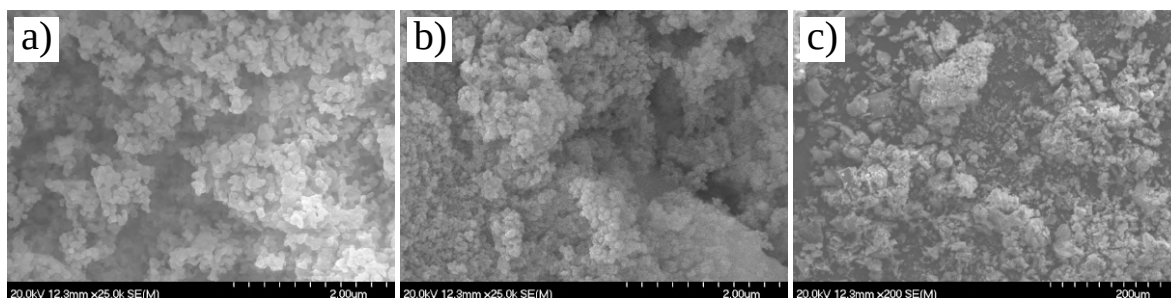
F4. ábra.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  csapadék 15 perc ülepedés után  $\text{NaNO}_3$  nélkül (a–c), illetve  $\text{NaNO}_3$  jelenlétében (d); kiindulási oldatkonzentrációk reagensekre nézve: 0,5 M  $\text{KHSO}_4$  (a), 1 M  $\text{KHSO}_4$  (b) és 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (c és d), és az anion oldatával megegyező koncentrációjú  $\text{AgNO}_3$ .



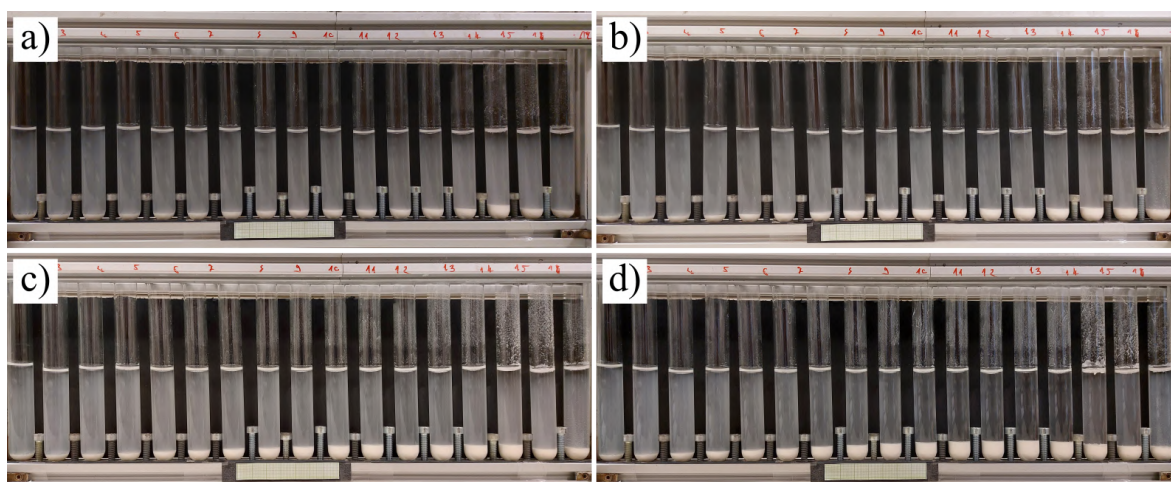
F5. ábra.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -ról készült SEM felvételek különböző  $[\text{Ag}^+] : [\text{SO}_4^{2-}]$  arányok esetén: 9 : 1 (a), 6,5 : 3,5 (b) és 1 : 9 (c).



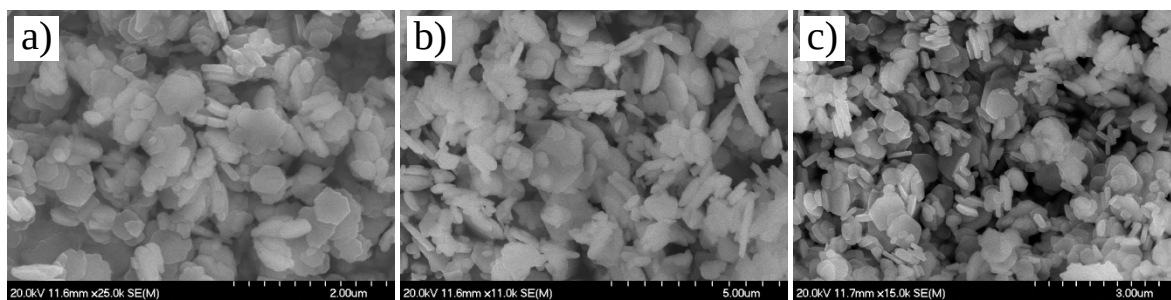
F6. ábra.  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  csapadék 60 perc ülepedés után NaCl nélkül (a és b), illetve NaCl jelenlétében (c és d); kiindulási oldatkonzentrációk reagensekre nézve ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ): 0,05 M (a és c) és 0,1 M (b és d).



F7. ábra.  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -ről készült SEM felvételek különböző  $[\text{Zn}^{2+}] : [\text{PO}_4^{3-}]$  arányok esetén: 1 : 9 (a), 6 : 4 (b) és 9 : 1 (c).



F8. ábra.  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  csapadék 60 perc ülepedés után; kiindulási oldatkonzentrációk reagen-  
sokra nézve ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgNO}_3$ ): 0,1 M (a), 0,125 M (b), 0,15 M (c) és 0,2 M (d).



F9. ábra.  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ről készült SEM felvételek különböző  $[\text{Ag}^+] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$  arányok esetén: 1 : 9 (a), 8 : 2 (b) és 9 : 1 (c).

## Irodalomjegyzék

- [1] [https://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh\\_html\\_files/KBSc\\_sztochiometria.pdf](https://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh_html_files/KBSc_sztochiometria.pdf) (2024.04.24.)
- [2] Brato, N., Henrie, B., Vitz, E., Mattson, B., Job's Analysis of the Range of the "Dalton Syringe Rocket", *J. Chem. Educ.*, **83** (10), 1505–1510 (2006).
- [3] Tatsuoka, T., Shigedomi, K., Koga, N., Using a Laboratory Inquiry with High School Students to Determine the Reaction Stoichiometry of Neutralization by a Thermochemical Approach, *J. Chem. Educ.*, **92** (9), 1526–1530 (2015).
- [4] Carmody, W. R., Demonstrating Job's Method with Colorimeter or Spectrophotometer, *J. Chem. Educ.*, **41** (11), 615–616 (1964).
- [5] Job P., Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution, *Ann. Chim.*, **9**, 113–203 (1928).
- [6] Gil, V. M. S., Oliveira, N. C., On the Use of the Method of Continuous Variations, *J. Chem. Educ.*, **67** (6), 473–478 (1990).
- [7] Hill, Z. D., MacCarthy, P., Novel Approach to Job's Method: An Undergraduate Experiment, *J. Chem. Educ.*, **63** (2), 162–167 (1986).
- [8] Chandrasegaran, A.L., Treagust, D.F., Waldrip, B.G., Chandrasegaran, A., Students' Dilemmas in Reaction Stoichiometry Problem Solving: Deducing the Limiting Reagent in Chemical Reactions, *Chem. Educ. Res. and Pract.*, **10** (1), 14–23 (2009).
- [9] Hayes, S. E., The Stoichiometry of the Neutralization of Citric Acid: An Introductory Laboratory, *J. Chem. Educ.*, **72** (11), 1029–1031 (1995).
- [10] Harris, A. D., The Barium Hydroxide Ammonium Thiocyanate Reaction: A Titrimetric Continuous Variations Experiment, *J. Chem. Educ.*, **56** (7), 477–478 (1979).
- [11] Sáez-Plaza, P., Michałowski, T., Navas M. J., Asuero, A. G., Wybraniec, S., An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part I. Early History, Chemistry of the Procedure, and Titrimetric Finish, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **43** (4), 178–223 (2013).
- [12] Ravera, M., Nucera, A., Gabano, E., Freshening up Old Methods for New Students: A Colorful Laboratory Experiment to Measure the Formation Constants of Ni(II) Complexes Containing Ethane-1,2-Diamine, *J. Chem. Educ.*, **99** (3), 1473–1478 (2022).

- [13] Renny, J. S., Tomasevich, L. L., Tallmadge, E. H., Collum, D. B., Method of Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations in Organometallic Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **52** (46), 11998–12013 (2013).
- [14] Gharib, F., Jabbbari, M., Farajtabar, A., Shamel, A., Solvent Effects on Protonation and Complexation of Glutamic and Aspartic Acids with Molybdenum(VI) in Different Aqueous Solutions of Methanol, *J. Chem. Eng. Data*, **53** (8), 1772–1778 (2008).
- [15] Gharib, F., Zare, K., Majlesi, K., Ionic Strength Dependence of Formation Constants, Complexation of Molybdenum(VI) with Glutamic Acid, *J. Chem. Eng. Data*, **45** (5), 833–836 (2000).
- [16] O’Neal, K. L., Weber, S. G., Molecular and Ionic Hydrogen Bond Formation in Fluorous Solvents, *J. Phys. Chem. B*, **113** (1), 149–158 (2009).
- [17] Furlong, W. R., Rubinski, M. A., Indralingam, R., The Method of Continuous Variation: A Laboratory Investigation of the Formula of a Precipitate, *J. Chem. Educ.*, **90** (7), 937–940 (2013).
- [18] Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G. N., Removal of Phosphate Species from Solution by Adsorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **139** (3), 447–452 (2007).
- [19] Masaguer, J. R., Coto, M. V., Casas, J. S., An Experiment for Introductory College Chemistry. How to Establish a Chemistry Equation, *J. Chem. Educ.*, **52** (6), 387 (1975).
- [20] <https://imagej.nih.gov/ij/download.html> (2024.04.25.)
- [21] [https://github.com/MontpellierRessourcesImagerie/imagej\\_macros\\_and\\_scripts/wiki/MRI\\_Plot\\_Tool](https://github.com/MontpellierRessourcesImagerie/imagej_macros_and_scripts/wiki/MRI_Plot_Tool) (2024.04.25.)
- [22] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C. , Falcicchio, A. , Moliterni, A., Rizzi, R., QU-ALX2.0: A Qualitative Phase Analysis Software Using the Freely Available Database POW\_COD, *J. Appl. Crystallogr.*, **48** (2), 598–603 (2015).
- [23] Olasz, M., Peintler, G., Schuszter, G., Determination of Reaction Stoichiometry by Applying Job’s Method and Digital Image Processing for Precipitation Reactions, *J. Chem. Educ.*, **101** (3), 1280—85 (2024).
- [24] [http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh\\_html\\_files/KBSc\\_terner.pdf](http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh_html_files/KBSc_terner.pdf) (2024.04.25.)

- [25] [http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh\\_html\\_files/KMSc\\_FTIR.pdf](http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh_html_files/KMSc_FTIR.pdf)  
(2024.04.25.)
- [26] [http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh\\_html\\_files/KBSc\\_emulziok.pdf](http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh_html_files/KBSc_emulziok.pdf)  
(2024.04.25.)
- [27] [http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh\\_html\\_files/KBSc\\_KM.pdf](http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/indexh_html_files/KBSc_KM.pdf)  
(2024.04.25.)

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a témavezetőmnek, Dr. Schusztér Gábornak, akihez mindig bizalommal fordulhattam a munkám során. Köszönöm a jó tanácsokat, a sok időt és energiát, amit rám szánt. Köszönöm Dr. Tóth Ágotának és Dr. Horváth Dezsőnek, hogy lehetővé tették a Nemlineáris Dinamika és Kinetika Csoportban való munkám, valamint a kutatócsoport minden tagjának, hogy bármilyen problémával fordulhattam hozzájuk.

Végül szeretném megköszönni Dr. Peintler Gábornak ezen kutatási téma ötletét.