



# **SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi és Informatikai Kar**

**Kémiai Doktori Iskola**

**Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék**

## **DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS**

**Néhány, hiperalkalikus körülmények között  
képződő Ca(II)-komplex oldategyensúlyainak és  
szerkezetének jellemzése**

**KÉSZÍTETTE:**

**Gácsi Attila**

**okleveles vegyész**

**TÉMAVEZETŐK:**

**Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár**

**Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár**

**Szeged**

**2017**

## Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék .....	2
Rövidítések jegyzéke .....	5
1. Bevezetés .....	6
2. Irodalmi előzmények .....	8
2.1. Kalcium tartalmú vegyületek alkalmazásai ipari alap- és adalékanyagként .....	8
2.1.1. A CaO és a Ca(OH) <sub>2</sub> szerepe a Bayer-féle timföldgyártásban .....	9
2.2. Bayer-eljárás során képződő szilárd fázisok és jelentőségük .....	10
2.2.1. Trikálcium-aluminát (TCA) .....	10
2.2.2. Réteges kettős hidroxidok (LDH) .....	11
2.2.3. CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O rendszerekből kiváló szilárd fázisok .....	13
2.2.4. Az LDH-k alkalmazásai a Bayer-eljárásban .....	15
2.3. Az ionpárok képződése .....	18
2.3.1. Lúgos közegben képződő Na <sup>+</sup> ionpárok aluminát jelen- és távollétében .....	19
2.3.2. Ca <sup>2+</sup> ionok hidrolitikus tulajdonságai erősen lúgos vizes oldatokban .....	20
2.4. A Ca <sup>2+</sup> és egyszerű szerves ligandumok erősen lúgos közegben képződő komplexei .....	22
2.4.1. Kis molekulatömegű szerves ligandumok előfordulása a Bayer-folyamatban .....	22
2.4.2. A tartarát (Tar <sup>2-</sup> ) Ca <sup>2+</sup> ionokkal képzett komplexei .....	24
2.4.3. A citrátion (Cit <sup>3-</sup> ) Ca <sup>2+</sup> ionokkal képzett komplexei .....	26
3. Célkitűzés .....	28
4. Kísérleti rész .....	29
4.1. Felhasznált anyagok .....	29
4.1.1. Oldhatósági mérések során felhasznált vegyszerek .....	29
4.1.2. Oldhatósági mérésekhez használt oldatok és anyagok előállítása .....	29
4.1.2.1. Tömény NaOH-oldat készítése és koncentrációjának meghatározása .....	29
4.1.2.2. Tömény NaAl(OH) <sub>4</sub> -oldat készítése és koncentrációjának meghatározása .....	30
4.1.2.3. A kalcium-oxid előállítása .....	30
4.1.3. Kis molekulatömegű szerves ligandumokkal végzett kísérleteknél használt anyagok és a szövegben használt rövidítésük .....	31
4.1.4. Kis molekulatömegű szerves ligandumokkal végzett kísérleteknél használt oldatok és anyagok előállítása .....	31

4.1.4.1. Tetrametilammónium-tartarát és citrát ( $\text{TMA}_2\text{Tar}$ és $\text{TMA}_3\text{Cit}$ ) oldatok készítése.....	31
4.1.4.2. A kalcium-tartarát ( $\text{CaTar}$ ) előállítása.....	32
4.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek és műszerek.....	32
4.2.1. Oldhatósági mérőberendezés.....	32
4.2.2. Induktív csatolású plazma emissziós spektroszkópia (ICP-OES).....	33
4.2.3. Röntgendiffraktometria (XRD).....	34
4.2.4. Magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR).....	34
4.2.5. Potenciometria.....	34
4.2.6. Fagyáspontcsökkenés mérése.....	35
4.2.7. Konduktometria.....	35
5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük .....	36
5.1. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósága tömény lúgos oldatokban .....	36
5.1.1. A mérési eredmények értékeléséhez alkalmazott összefüggések.....	39
5.1.2. A $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ oldhatósági szorzatának és az oldatban képződő spícieszek képződési állandóinak meghatározása.....	40
5.1.3. A $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-$ rendszer termodinamikai paramétereinek meghatározása .....	47
5.1.4. Az 5.1. fejezet fő eredményeinek összefoglalása .....	49
5.2. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósága alumínát oldatokban.....	50
5.2.1. A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{OH}^-$ rendszerben képződő szilárd fázisok azonosítása.....	51
5.2.2. A $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$ ionpár képződési állandójának becslése .....	55
5.2.3. A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ oldhatósági szorzatának meghatározása.....	61
5.2.4. Az 5.2. fejezet fő eredményeinek összefoglalása .....	64
5.3. A $\text{Ca}^{2+}$ ionok kis molekulatömegű szerves ligandumokkal tömény lúgos közegben képzett komplexei .....	65
5.3.1. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Tar}^{2-}$ közötti komplexképződés .....	65
5.3.1.1. A komplexképződés bizonyítására szolgáló mérések .....	65
5.3.1.2. A $\text{Na}^+$ és $\text{Tar}^{2-}$ közötti ionpár képződés bizonyítása és számolása .....	67
5.3.1.3. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Tar}^{2-}$ közötti komplexképződés semleges közegben .....	70
5.3.1.3.1. A $\text{CaTar}_{(s)}$ oldhatósági szorzatának meghatározása.....	70
5.3.1.3.2. A $\text{Ca}^{2+}/\text{Tar}^{2-}$ komplexek jellemzése Ca-ISE elektróddal.....	74
5.3.1.4. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Tar}^{2-}$ részvételével erősen lúgos közegben képződő komplexek. 76	
5.3.2. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Cit}^{3-}$ részvételével erősen lúgos közegben képződő komplexek .....	85
5.3.2.1. A komplexképződés bizonyítására tett kísérletek .....	85

5.3.2.2. $\text{Na}^+$ és $\text{Cit}^{3-}$ részvételével képződő ionpárok képződési állandóinak meghatározása .....	90
5.3.2.3. Az erősen lúgos közegben képződő $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ komplex szerkezete.....	93
5.3.3. Az 5.3. <i>fejezet</i> fő eredményeinek összefoglalása .....	95
6. Összefoglalás .....	97
6. Summary .....	100
Irodalomjegyzék .....	103
Köszönetnyilvánítás.....	115

## Rövidítések jegyzéke

TCA	-	Trikalcium-aluminát, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
LDH	-	Réteges kettőshidroxid, az angol Layered Double Hydroxide kifejezésből.
TMA	-	Tetrametilammónium-ion
HC	-	Hidrokalumit
$\text{Tar}^{2-}$	-	Tartarát-ion
$\text{Cit}^{3-}$	-	Citrát-ion
ICP-OES	-	Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektroszkópia
XRD	-	Röntgendiffraktometria
NMR	-	Magmágneses rezonancia spektroszkópia

## 1. Bevezetés

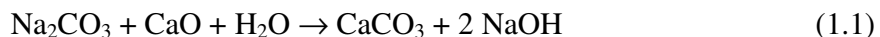
A kalcium az ötödik leggyakoribb elem a Földön. A kalcium ionok vizes oldatbeli tulajdonságait szinte megszámlálhatatlanul nagyszámú irodalmi forrás tárgyalja. Az adatok túlnyomó többségükben a kísérletileg viszonylag könnyen kezelhető  $\text{pH} < 12$  tartományra vonatkoznak. Ez egyrészt érthető, hiszen az erősen lúgos (hiperalkalikus) oldatok mind elméleti, mind kísérleti szempontból igen nehezen kezelhetők. Ugyanakkor valamelyest meglepő is, hiszen a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok extrém magas pH-jú oldatokban mutatott fizikai-kémiai viselkedésének (pl. hidrolízis, komplexképzés, csapadékképzés, stb.) ismerete számos, gyakorlati szempontból is fontos területen (pl. cementipar, alumíniumipar, papíripár, stb.) kiemelt jelentőségű.

Doktori munkámat az Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoportban végeztem, ahol néhány éve több olyan alapkutatás jellegű kutatási projekt zajlik, amelynek középpontjában az erősen lúgos vizes oldatok állnak. Témaválasztásom a fenti szempontrendszer figyelembevételével történt, és ennek megfelelően kalcium ionok és a lúgos oldatok állnak kutatási területem középpontjában.

Munkám során először a legegyszerűbb biner rendszerben, vagyis a csak  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{OH}^-$  ionokat tartalmazó vizes oldatokban lejátszódó hidrolitikus reakciók kvantitatív leírását kíséreltük meg. A kalcium ionok hiperalkalikus oldatokban számos reakcióban vehetnek részt: az oldatban lévő  $\text{OH}^-$  ionokkal különböző ionpárokat, valamint rosszul oldódó  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  csapadékot képezhetnek. E folyamatokat már az 1920-as évek óta kutatják, ennek ellenére a képződő ionpár(ok) összetétele mind a mai napig vitatott, így azok képződési/disszociációs állandóira vonatkozóan sem tekinthetjük lezártnak a rendelkezésre álló adatokat. A biner rendszer leírásához leginkább a  $\text{CaOH}^+_{(aq)}$  ionpár képződését javasolták, ám néhány irodalmi hivatkozásban a  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0_{(aq)}$  ionpár jelenlétét is feltételezték [1-6]. Munkám első részében, oldhatósági mérésekből, a biner rendszerekben képződő ionpárok összetételéről és képződési állandóiról gyűjtöttünk információkat.

Mivel a Bayer-féle timföldgyártás során számos részlépésben  $\text{Ca}^{2+}$  ionokat adagolnak az reakcióelegyhez [7], értelemszerű volt e kutatásainkat lúgos aluminát oldatok irányába továbbfejleszteni. A timföldgyártásnál használt tömény lúgos oldat a levegő  $\text{CO}_2$ -tartalmával reakcióba lépve a lúg elkarbonátosodik, emiatt jelentős veszteség keletkezik. Ennek kiküszöbölésére  $\text{Ca}^{2+}$ -ot adagolnak a rendszerhez  $\text{CaO}$  formájában, így a keletkezett

$\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{NaOH}$ -dá visszaalakítható miközben  $\text{CaCO}_3$  csapadék válik ki az oldatból. Ez a folyamat a kausztifikáció, melyet a következő egyenlet szerint zajlik:



A Bayer-oldatokban az alumíniumionok alumínát ( $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ) formában vannak jelen. A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok és az alumínát közötti reakciókról, a szilárd fázisok egymásba történő átalakulásáról vizes közegben jelentős mennyiségű irodalmi adat áll rendelkezésre [8-11]. Oldatkémiai szempontból a  $[\text{CaAl}(\text{OH})_4]^+$  ionpár esetlegesen képződéséről nem találtunk irodalmi adatokat. Rosenberg és munkatársai részletesen tanulmányozták a Bayer-oldatokban  $\text{Ca}^{2+}$  ionok adagolásának hatására kialakuló szilárd fázisokat [12], amelyek lehetnek hidrokalumitszerű réteges kettős hidroxidok ( $\text{Ca}_2[\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$ ), és/vagy trikalcium-alumínát ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , TCA). Munkánk során oldhatósági mérések segítségével kíséreltük meg az oldatfázisban még nem ismert  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+_{(\text{aq})}$  ionpár kimutatását és képződésének jellemzését, valamint a szilárd fázist alkotó hidrokalumitszerű réteges kettős hidroxidok oldhatósági szorzatának meghatározását.

Az ilyen szilárd fázisok kialakulását sokféle tényező befolyásolja. A fizikai paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, stb.) mellett figyelembe kell venni a kémiai tényezőket is, vagyis a direkt és indirekt módon a rendszerbe kerülő szerves és szervetlen anyagokat. Ilyenek pl. a korábban már említett  $\text{CO}_2$ , valamint a bauxitban előforduló állati és növényi maradványok. Ezekből képződnek az olyan szerves vegyületek, mint pl. az oxalát-, a formiát-, a citrát-, a tartarát-, a malát-, a huminsav származékai, stb. [13]. E vegyületek hatással vannak a timföldgyártás technológiai folyamatának különböző részlépéseire, ezért kölcsönhatásaikat az oldatban jelenlévő egyéb komponensekkel fontos megismernünk.

Az oldatokban lévő szerves ligandumok és a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok között lúgos közegben komplexképződés játszódhat le. Kísérleteimhez olyan  $\alpha$ -hidroxi-karbonsav anionokat választottam ki, melyek a Bayer-oldatokban is jelen vannak, mint pl. a citrát és a tartarát. A semleges közegben a  $\text{Ca}^{2+}$  ionokkal képződő komplexeiket jól ismerjük, viszont ipari szempontból jelentős erősen lúgos közegű oldatokban lejátszódó folyamatokról szinte semmit nem tudunk. Munkám harmadik fázisában e ligandumok lúgos közegű  $\text{Ca}^{2+}$ -komplexxépződésének jellemzését tűztem ki célul.

## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. Kalcium tartalmú vegyületek alkalmazásai ipari alap- és adalékanyagként

A kalcium különböző vegyületeit az ipar számos területén alkalmazzák. A mészkő ( $\text{CaCO}_3$ ) és a dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) széles körben használatos építőanyagok, mindkettőt világszerte óriási mennyiségben bányásszák. A kalcium-karbonát fontos vegyipari szempontból is. Az égetett mész ( $\text{CaO}$ ) és az oltott mész ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) előállításának kiindulási anyaga, nélkülözhetetlenek a vegyipar, fémkohászat és az építőipar számos területén. Nagy mennyiségben állítják elő ezeket a kalciumtartalmú alapanyagokat, a világ mészgyártása évente több százmillió tonna. Egyedül az építőiparban használt portlandcementből világszerte 4200 millió tonnát (2015-ös adat) állítanak elő [14].

Nagy mennyiségű meszet fogyaszt az acélipar, ahol, mint salakképzőt, különböző szennyeződések, mint például foszfor, kén, szilícium eltávolítására használják. Alkalmazzák az előállítási folyamat során meszet kenőanyagként, pl. acéldrótok húzásánál, valamint kénsavalapú hulladékok, páclevék közömbösítésére is.

A meszet legnagyobb mennyiségben az ivó- és ipari vizeket szolgáltató vízművekben használják. Alumínium- vagy vas sókkal együtt elsősorban a szuszpendált szilárd anyagok koaguláltatására és a zavarosság megszüntetésére alkalmazzák, valamint használják vízlágyításra is. A mész gázmosókban, a fosszilis üzemanyaggal működtetett erőművek füstgázaiából a  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$  eltávolítására, is alkalmazható.

A papír- és cellulózipar szintén nagy mennyiségű  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ot és csapadék formájában leválasztott  $\text{CaCO}_3$ -ot használ. A cellulózgyártásban a meszet legnagyobb mennyiségben, mint kausztifikáló szert használják.

Itt az elhasználandó (hulladék)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldatot reagáltatják mésszel, és így módon visszanyerik az eljárásban elhasznált nátrium-hidroxidot az (1.1) egyenlet alapján. A  $\text{CaCO}_3$ -iszapnak kb. 95%-át megszáritják, és forgó kemencében újra kalcinálják, így visszanyerik a kalcium-oxidot. A nyerspapír fehérítésére kalcium-hipoklorit fehérítő levet használnak, amelyet oltott mész és klór reakciójával nyernek [15].

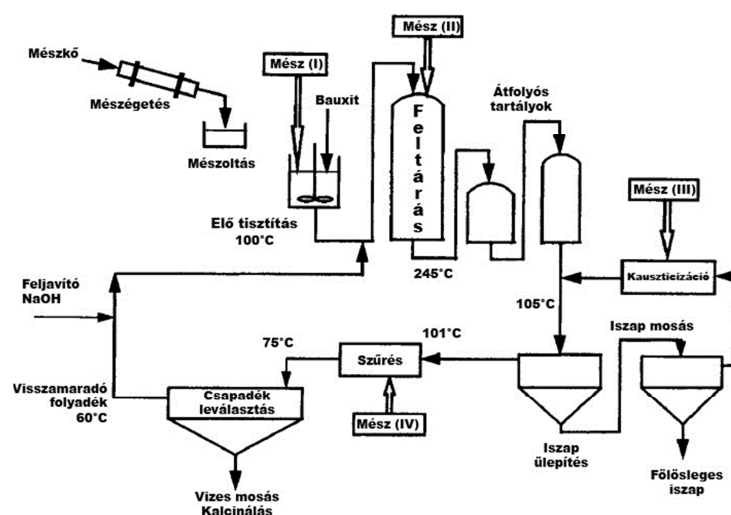
Az élelmiszeriparban is változatos módokon alkalmazzák a meszet. A tejiparban gyakran adnak meszes vizet a tejszínhez, amikor azt a pasztörözés és a vajkészítés előtt a tejből elválasztják, így módon csökkentve annak savasságát. A maradék lefőzött tej (savó)

fermentációját mész hozzáadása követi, ami kalcium-laktátot eredményez. Ezt vagy gyógyszerként használják, vagy újrásavanyítással laktonsavat nyernek belőle.

Hasonlóképpen, a cukoripar is erősen „mészfüggő”. A nyers cukorlevet mésszel reagáltatva a kalcium-karbonát csapadék formájában kiválik, ezzel lehetővé válik a cukorlé foszfát- és egyéb szerves szennyeződésektől való megtisztítása. A reakcióval tisztított, magas cukortartalmú cukorlevet kapunk [16].

### 2.1.1. A CaO és a Ca(OH)<sub>2</sub> szerepe a Bayer-féle timföldgyártásban

A Bayer-féle timföldgyártás első lépése a bauxit feltárása. A feltárás során a megfelelő szemcseméretre őrölt ércet kb. 40 m/m%-os NaOH oldattal, 4-6 bar nyomáson kezelik. A lúgban, amfoter jellege miatt, többnyire csak az Al(III) oldódik, így az alumínátlúgtól (Bayer-oldattól) a többi, szennyezőanyagként jelenlévő fém, legfőképpen a vas, vörösiszap formájában elválasztható. Ezután a kikeverés történik, amikor a leszűrt alumínátlúgot vízzel hígítják és oltókristályokkal „beoltják”. Ennek eredményeként az alumínátlúgból Al(OH)<sub>3</sub> csapadék válik ki. Ezután az Al(OH)<sub>3</sub> kristályokat szűrik, az anyalúgot pedig újra felhasználják, melyhez töményítés céljából tömény NaOH-ot adagolnak. A leszűrt Al(OH)<sub>3</sub>-ot 1300 °C-on, forgó csökemencében kalcinálják, ekkor képződik a timföld (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A Bayer-folyamat folyamatábráját a 1. ábrán mutatom be.



1. ábra: A Bayer-folyamat sematikus ábrája [7]

Általában a CaO-t helyben, a Bayer-finomítóban állítják elő CaCO<sub>3</sub> kalcinálásával. CaO vízben való oldása, illetve szuszpendáltatása Ca(OH)<sub>2</sub> szuszpenziót (mésztejet)

eredményez, melyet a Bayer-folyamat számos pontján hozzá lehet adni az oldathoz (*1. ábra Mész (I-IV) feliratok*). Egy alternatív eljárás az elhasznált oldathoz való CaO-adagolás, amikor kezdetben  $\text{Ca(OH)}_2$  keletkezik, de ez később reagál az oldatban jelenlévő alumínáttal és trikálcium-aluminát-hexahidrátot (TCA,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), valamint más kalcium-aluminátokat képez.

A CaO-t és  $\text{Ca(OH)}_2$ -t számos, a különböző technológiai részlépések során felmerülő probléma kezelésére alkalmazzák. Például a CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> adagolása közvetlenül növeli a timföld kinyerését bauxitból (böhmitből ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ), diaszporból ( $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ) és aluminogoethitből). A mész a Bayer-oldatban lévő szennyeződések mennyiségének csökkentésére is alkalmazható, pl. karbonátot, szilíciumot és foszfort távolítanak el segítségével olyan formában, hogy azokat nehezen oldódó kalcium-karbonáttá (kauszticizáció; *1. ábra, Mész(III) felirat*), hidrogarnetté ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-y}(\text{OH})_{4y}$ ; szilikátmentesítés, *1. ábra Mész(I-II) felirat*), illetve karbonát-apatittá ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ ; *1. ábra, Mész (I) felirat*) alakítják át. A nátrium-aluminát oldathoz adott mész (*1. ábra, Mész (III) felirat*) egy „szűrési segédanyagot” eredményez (ami lényegében trikálcium aluminát, TCA), melyet az anyalúg szennyezők eltávolításának elősegítésére alkalmaznak a Bayer-folyamatban [17] (további részleteket lásd a 2.2.1 alfejezetben). Az előtisztítási és a feltárási folyamatban hozzáadott mész (*1. ábra, Mész (I-II) felirat*) a nátrium-karbonát veszteséget csökkentheti [7].

## **2.2. Bayer-eljárás során képződő szilárd fázisok és jelentőségük**

### **2.2.1. Trikálcium-aluminát (TCA)**

A trikálcium-aluminát-hexahidrát (TCA) a kalcium-alumino-szilikát sorozat első, szilíciumtól mentes tagja, képlete  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . TCA közvetlenül keletkezik, ha kalcium-oxidot vagy kalcium-hidroxidot adunk nátrium-aluminát-oldathoz. Az alumíniumipar számára nagyon fontos ennek a folyamatnak a visszaszorítása, mivel a TCA keletkezése jelentős alumínium és CaO veszteséget okoz, ami nyilvánvalóan nem kívánatos. Ugyanakkor egyes részlépésekben bizonyos mennyiségű TCA képződés akár hasznos is lehet pl. szűrés, illetve szilícium eltávolítás során. TCA szűrési segédanyagként használható, mivel csökkenti a még jelen lévő szennyező komponensek koncentrációját (szilikát, szerves vegyületek). A szűrési segédanyagok fontos tulajdonsága a szemcseméret.

A TCA kristályainak mérete igen jól szabályozható az egyes komponensek koncentrációival. A méreten kívül fontos az is, hogy a szilikátiont képes megkötni: a  $\text{SiO}_3^{2-}$ -ionokkal reagálva végül hidrogarnetté ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ) alakul [17, 18].

A TCA képződése és szerkezetének vizsgálata már a század eleje óta foglalkoztatja a kutatókat [19]. A TCA oldhatósági tulajdonságai vizsgálatával már jelentek meg közlemények [20], illetve a mi kutatásainkkal egy időben egy ausztrál kutatócsoport közleményt jelentetett meg TCA képződéséről és oldhatóságáról [21]. Méréseiket a 35-95 °C hőmérséklettartományban végezték, az egyensúlyi állandó (K) és a hőmérséklet (T, Kelvinben kifejezve) közötti összefüggést a  $\log K = 80.56 - 0.105T$  egyenlettel írták le, a következő egyenlet alapján (2.2.1):

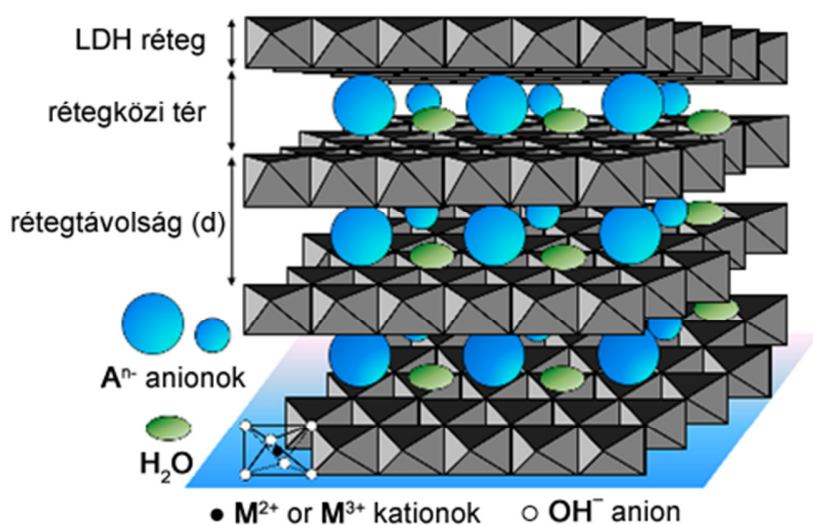
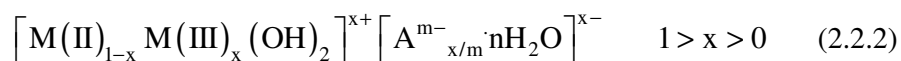
$$K = \frac{\left(a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}\right)^2 \cdot \left(a_{\text{H}_2\text{O}}\right)^4 \cdot \left(a_{\text{CaCO}_3}\right)^3}{\left(a_{\text{H}^+}\right)^4 \cdot \left(a_{\text{CO}_3^{2-}}\right)^3} \quad (2.2.1)$$

### 2.2.2. Réteges kettős hidroxidok (LDH)

Az elmúlt évek egyik jelentős mértékben kutatott és sokféle területen felhasznált anyagai közé tartoznak a réteges kettős hidroxidok (layered double hydroxides, LDH). Az LDH-kat szerkezetük teszi különlegessé, az, hogy a rétegeket kettő- és háromértékű fémionok alkotják, rétegek közti távolság nagymértékben változtatható, valamint a rétegekbe különböző ionok építhetők be anélkül, hogy a szerkezet megváltozna. Emiatt pl. katalizátorként próbálják felhasználni különféle reakciókhoz [22-26]. Ezen kívül a rétegek közé anionok vihetők be, illetve azok több-kevesebb nehézséggel cserélgethetők. A hidrotalcitot példának véve, a rétegekben lévő egyes  $\text{Mg}(\text{II})$ -ionokat  $\text{Al}(\text{III})$ -ionokkal helyettesítve a rétegek pozitív töltésűvé válnak, amelyet a rétegek közt elhelyezkedő anionok (hidroxid, karbonát, stb.) egyenlítenek ki. A természetben LDH-k elég nagy számban és gyakorisággal fordulnak elő, azonban felhasználásra általában laboratóriumban állítják elő. Szintetikus előállításuk sokféleképpen megvalósítható: többek között az úgynevezett együttes lecsapásos, (a két- és a háromértékű fémionokat tartalmazó oldatokat lúgos oldathoz adagolnak) [27], szonokémiai [28], valamint mechanokémiai [29] módszerekkel. TCA hidratálásával pl.  $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ -tartalmú LDH (hidrokalumit) állítható elő [30, 31]. A természetben előforduló LDH-k egyik legszélesebb körben tanulmányozott

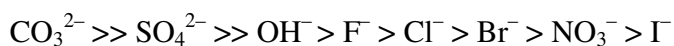
képviselője a  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ -tartalmú LDH, a hidrotalcit ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ). A hidrotalcitot nagy mennyiségben alkalmazzák a gyógyászatban antacidként [32, 33].

A mesterséges úton szintetizált LDH-kban ezek a két- és háromértékű fémionok szinte szabadon változtathatók, így változatos formákban és összetétellel állíthatók elő. A természetben és mesterségesen előállított LDH-k általános összegképlete leírható a következő egyenlettel (2.2.2):



**2. ábra:** A réteges kettőshidroxidok általános szerkezete [34]

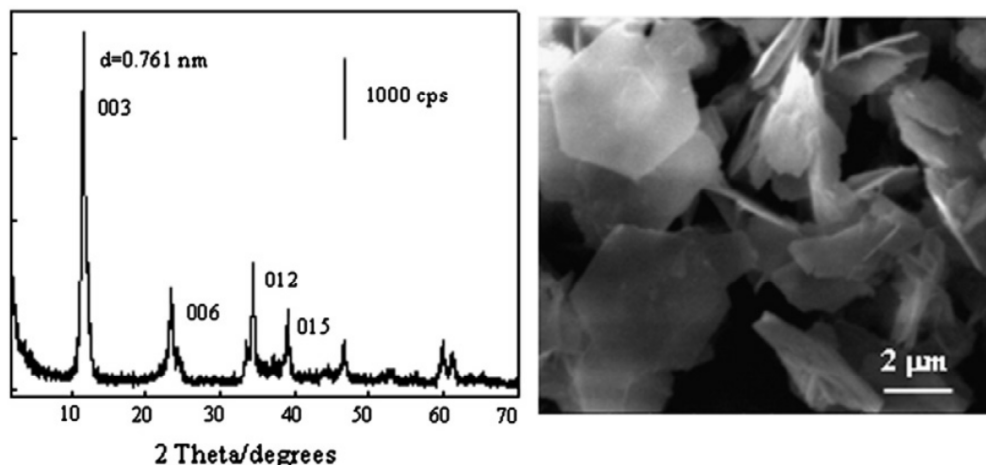
Az LDH-k szerkezetét a 2. ábra szemlélteti. A rétegekben lévő  $\text{M(II)}$ , illetve  $\text{M(III)}$  kationokat a hidroxidionok oktaéderes elrendeződéssel veszik körül. A rétegek közt elhelyezkedő (ún. interkalált) anionokat a 2. ábrán kék körök reprezentálják. A rétegek között általában szervesetlen anionok találhatók, ezek az anionok megkötődésük erőssége szerint sorba rendezhetők:



Az LDH-kra jellemző rétegvastagság  $d = 6\text{-}10 \text{ \AA}$  közötti érték, ami változtatható az interkalált anion méretétől függően ( $d$  a rétegek közti távolság és az egyik réteg vastagságának az összegéből tevődik össze).

Az LDH-k jellemzésére leggyakrabban a röntgendiffrakciós módszert alkalmazzák. A LDH-k könnyen azonosíthatók az „ujjlenyomat” szerű reflexiók alapján. Ezek a (003), (006) és (009)-es Miller indexel ellátott reflexiók. Periodikus megjelenésük a

diffraktogramon annak a következménye, hogy a rétegek szabályosan követik egymást. Ennek szemléltetésére a 3. ábrán mutatunk be egy LDH-ra jellemző diffraktogramot, valamint egy elektronmikroszkópos felvételt az LDH hexagonális kristályairól.



**3. ábra:** Egy Ni(II)Fe(III)-LDH röntgendiffraktogramja (balra) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képe [35]

A Bayer-folyamat szempontjából nagy jelentőségűek a hidrokalcit típusú LDH-k, melyeknek fő jellemzője, hogy a kalcium- és alumínium ionokat sztöchiometrikus, 2:1 arányban tartalmazzák. A hidrokalcit szerkezete eltér a hidrotalcittól annyiban, hogy a hidroxidrétegek jelentősen torzultak a brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) szerkezetéhez képest, viszont a kalcium- és alumíniumrétegek igen rendezettek [34, 36, 37].

### 2.2.3. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ rendszerekből kiváló szilárd fázisok

Nem sokkal a Bayer-eljárás szabadalmaztatása után megnőtt az érdeklődés a lúgos közegben képződő kalcium- és alumíniumtartalmú szilárd részecskék iránt. Már az 1920-as évek végén tanulmányozták a négy kalcium-aluminát vegyület vízben való oldásának mechanizmusát [8]. A korábban már definiált TCA gyorsan reagál vízzel. A többi kísérletileg megfigyelt a TCA-nál nagyobb alumíniumtartalmú kalcium-aluminát vízzel reagálva kezdetben metastabilisnak bizonyult, és az oldat monokalcium-aluminátra ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nézve túltelítetté vált. A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koncentrációjának növelése azt eredményezte, hogy hidratált tetrakalcium-aluminát ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) képződött, ez a folyamat csak  $\text{pH} > 12$  oldatokban következett be.

Ipari vonatkozásokat szem előtt tartva, az 1940-es években tovább tanulmányozták az előzőekhez hasonló rendszereket 21 és 90°C közötti hőmérsékleteken [10]. A vonatkozó cikkben közölt adatok alapján részletes képet kapunk a különböző szilárd komponensek oldhatósági tulajdonságairól a vizsgált hőmérsékleteken. A képződő komponensek szerkezetére vonatkozóan röntgendiffrakciós mérésekből nyertek információkat, és a különböző komponensek szobahőmérsékleten való átalakulásait is leírták. A hexagonális kristályszerkezetű di- és tetrakalcium-aluminát metastabilisak 21 és 90 °C között, oldatbeli tulajdonságaikról emiatt kevés információval rendelkezünk. Megfigyelték, hogy a hőmérséklet emelésével ezek a hexagonális kalcium-aluminátok egyre instabilisabbá válnak. A vizsgált rendszer termodinamikailag stabilis fázisai a gibbszit ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), a TCA és a Ca(OH)<sub>2</sub> voltak.

Egy fázisegyensúlyok vizsgálatát taglaló tanulmány írta le először először a CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O rendszert 1°C-on [38]. Azt várták, hogy az oldatból kicsapódó szilárd fázisból Al(OH)<sub>3</sub>, tetrakalcium-aluminát és Ca(OH)<sub>2</sub> kiválását figyelhetik meg, de az oldhatósági mérési eredményei nem bizonyultak sikeresnek, mivel ezen a hőmérsékleten az Al(OH)<sub>3</sub> reakcióképessége rendkívül kicsi. Viszont ilyen körülmények között a TCA metastabilisnak bizonyult, és más, hexagonális szerkezetű kalcium-aluminátokká alakult át. Emellett a mono- és dikalcium-aluminátok (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·8 H<sub>2</sub>O) is metastabilisnak bizonyultak az egyensúlyi szilárd fázisban. A dikalcium-aluminát diffraktometriás vizsgálata során megfigyelték, hogy a levegő CO<sub>2</sub>-jét megkötve összetételében más vegyület, ún. karboaluminát keletkezik. Ez tekinthető a későbbi Ca<sub>2</sub>Al-LDH-k kutatások egyfajta megalapozásának.

A hőmérséklet változtatásával járó kísérletek körét tovább szélesítették, szintén ipari körülményeket figyelembe véve. Tovább vizsgálva az előbbieken bemutatott rendszereket, az 50 és 250 °C közötti hőmérséklettartományban további stabilis vegyületeket fedeztek fel [11]. A TCA 215 °C-ig volt észlelhető, 215 és 250 °C között pedig a tetrakalcium-aluminát bizonyult stabisnak. Ahogy korábban is tapasztalták, a hexagonális hidratált kalcium-aluminátok metastabilis vegyületek, amelyek oldhatósága csökken a növekvő hőmérséklettel 100 °C-ig, e fölött pedig már csak nagyon kis ideig léteznek. Két stabilis alumíniumtartalmú fázist detektáltak, 150 °C-ig a gibbszitet és 150°C felett a böhmitet.

#### 2.2.4. Az LDH-k alkalmazásai a Bayer-eljárásban

A Bayer-folyamat során az LDH-kat a szennyező ionok, jellemzően a karbonátionok és szerves komponensek (pl. huminsavak) megkötésére használják már több évtizede [39-42]. A huminsavak a talajban fordulnak elő, és különféle szerves vegyületek biodegradációja során keletkeznek (lásd később). Ezek az anyagok elkerülhetetlenül kerülnek a Bayer-oldatokba a bauxit feldolgozása során. Legtöbb esetben magnézium- ( $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), vagy kalciumvegyületeket ( $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) adnak az oldathoz, amelynek hatására meglehetősen gyorsan LDH képződik alumínát jelenlétében, így kihasználva az LDH-k adszorpciós és abszorpciós tulajdonságait, a szennyezőanyagok részben eltávolíthatók.

Az LDH-k kutatására már az 1970-es évektől kezdve nagy figyelmet fordítottak. Főként ipari jellegű kutatásoknál áttörést jelentett az LDH-k szennyezéssel távolító képességének felfedezése, amely javítja a termék minőségét. Ennek eredményeként nagyszámú szabadalom is született. Német kutatók megfigyelték, hogy szennyezett Bayer-oldathoz magnéziumvegyületeket adva, az oldatból barna csapadék vált ki. Megállapították, hogy a kivált csapadék magnézium- és alumínium-hidroxidokat tartalmazott, valamint feltételezték, hogy ez a barna csapadék lényegében szennyezett hidrotalcit. A különböző magnéziumvegyületek hozzáadásának növelésével elérték, hogy az oldat zavarossága csökkenjen. Így a lúgos, alumíniumtartalmú oldatokban képződő LDH a szennyezők eltávolítására alkalmas adszorbensként viselkedik [43].

Tíz évvel később egy amerikai kutató kiegészítette ezt a felfedezést azzal, hogy ha  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -t reagáltat Bayer-oldattal, akkor is szennyezett hidrotalcit keletkezése figyelhető meg. Azonban ha kalcinált  $\text{MgO}$ -t adott az oldathoz, akkor nagy tisztaságú hidrotalcit képződött. Feltételezése szerint, a korábbi és a saját kísérletekben leírtakból csak felületi adszorpcióra lehet következtetni, a rétegek közti interkalációval való huminsav eltávolítás nem magyarázható [44, 45].

Amerikai kutatóknak nem csupán a szerves szennyezők, hanem szervetlen, színes szennyezők, mint pl. ferrát, eltávolítása is sikerült réteges szerkezetű anyagokkal. Különböző hőmérsékleteken hőkezelt hidrotalcit mintákat állítottak elő, és vizsgálták adszorpciós tulajdonságaikat. Azt találták, hogy a 450-500 °C között hőkezelt hidrotalcitok rendelkeztek a legnagyobb felülettel, így a legnagyobb adszorpciós képességet a színes

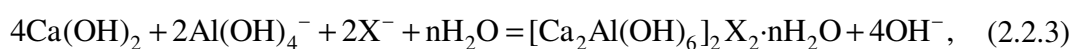
komponensek megkötésére is ezek az anyagok mutattak. Ezen felül tanulmányozták a rendszerben lévő karbonát ionok hatását is. A karbonát ionok koncentrációjának csökkentésével nagyobb adszorpciós hatást értek el, mivel a rétegek közé interkalálódhat a karbonát ion, ezzel csökkentve annak hatékonyságát [46].

További kísérletekben, a hatékonyabb tisztítás érdekében, karbonát mentes hidrotalcitot állítottak elő Grubbs és munkatársai, melyből egy újabb szabadalom született. Ezt CO<sub>2</sub>-mentes környezetben kalcinált MgO és nátrium-aluminát-oldat reagáltatásával érték el, amellyel az oldatban lévő szennyező anionokat hatékonyan eltávolították. Ennek az eljárásnak egyetlen hátránya az, hogy ezekben a kísérletekben kis koncentrációban alkalmaztak szennyező anyagokat; a valós Bayer-oldatokban a szennyező anionok ennél jóval nagyobb koncentrációban vannak jelen [47].

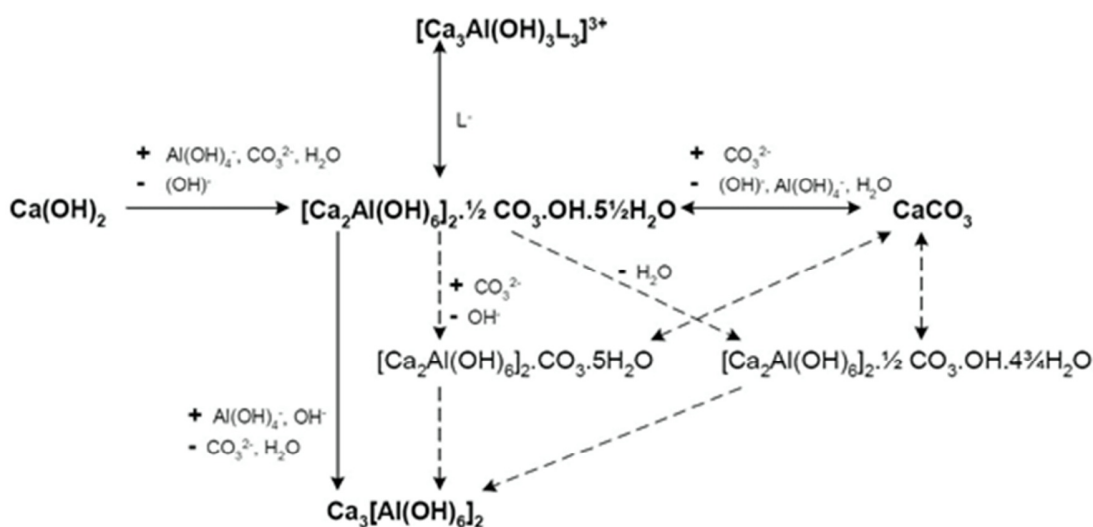
Az eddig megismert irodalmi adatok alapján példákkal illusztráltam az LDH-k hasznosságát a Bayer-eljárás során. A folyamat során nagy mennyiségben képződhetnek kalcium-alumínium tartalmú LDH-k (hidrokalumitok) is. Ezek képződése különféle paraméterek (pl. hőmérséklet) változtatásával irányítható. Perotta és Williams megfigyelték, hogy a hidrokalumit képződése 60 °C -ig csökkenti az oxalátion (a Bayer-folyamat kristályosítási „mérge”) mennyiségét az oldatban. Magasabb hőmérsékleten azonban a TCA a főtermék, amely viszont már nem csökkenti az oxalátion koncentrációját [48, 49]. Ebből adódóan, ipari szempontból a TCA képződése problematikus.

A TCA képződés visszaszorítására az egyik megoldás az, hogy a folyamatot az LDH képződés irányába toljuk el. Rosenberg és munkatársai olyan segédanyagokat találtak, amivel ez megoldható lenne. Ezáltal változatosabb körülmények között is használható az LDH anélkül, hogy TCA megjelenne a rendszerben. Míg a hatékony szennyezés eltávolítás LDH-k segítségével megvalósítható, az újrahasznosítás és az alumínium kinyerése az LDH-ból még igen költséges [12, 37].

Rosenberg és munkatársai közleményükben [12] részletes leírást adtak a valós ipari körülmények között képződő kalcium-aluminát tartalmú komponensek képződésére. A Ca(OH)<sub>2</sub> az aluminátoldatokban nem stabil, ezért gyorsan elreagál és egy- vagy többfajta metastabilis LDH-vá alakul a (2.2.3) egyenlet alapján.



ahol  $X^-$  a töltés kiegyenlítő anionokra utal, amelyek a rétegek közt helyezkednek el. Az  $X^-$  minősége az oldatösszetételtől függ, azonban, a Bayer-folyamat során, leggyakoribb a karbonátion. A rétegek közt lévő karbonátion mennyisége gyakran változó, azonban két különböző változat egyértelműen elkülöníthető: a hemikarbonát  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CO}_3 \cdot \text{OH} \cdot 5\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (rétegei közti távolság  $\sim 8.2 \text{ \AA}$ ) és a monokarbonát  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (rétegei közti távolság  $\sim 7.6 \text{ \AA}$ ). Bayer-oldatokban mindkettő képződhet, sőt ezek dehidratált polimorf változatai is. A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reakciója során először hemikarbonátot képez. A hemikarbonát azonban a legkevésbé stabilis ilyen körülmények között, és gyorsan más formákká alakul át. Az átalakulás sebessége a hőmérséklet növekedésével igen jelentősen megnő. A hőmérsékletet  $20^\circ\text{C}$  alá csökkentve a hemikarbonát stabilizálható, azonban  $20^\circ\text{C}$  felett átalakulhat egy másik dehidratált formába. A folyamatoknak lejátszódásának szemléltetésére egy „reakciótérképet” mutatok be a 4. ábrán.



**4. ábra:** Kalciumvegyületek kialakulásának „reakciótérképe” Bayer oldatokban [42]

Körülbelül  $80^\circ\text{C}$  feletti hőmérsékleten a rendszerben jelenlévő LDH-k egyre instabilisabbá válnak, átalakulásaik felgyorsulnak és pl. karbonát ionokkal reakcióba lépve  $\text{CaCO}_3$ -ot képeznek. Ez a folyamat megfordítható, vagyis a hemikarbonát visszanyerhető, ha az oldatot lehűtjük. A hemikarbonát aluminnal reagálva TCA-t is képezhet. A TCA képződési mechanizmusa még nem teljesen ismert, azonban már annyi kiderült, hogy

diffúzió vezérelt, sebessége az alumínát és lúgkoncentrációval nő, valamint a karbonát koncentráció növekedése a TCA képződését gátolja [42].

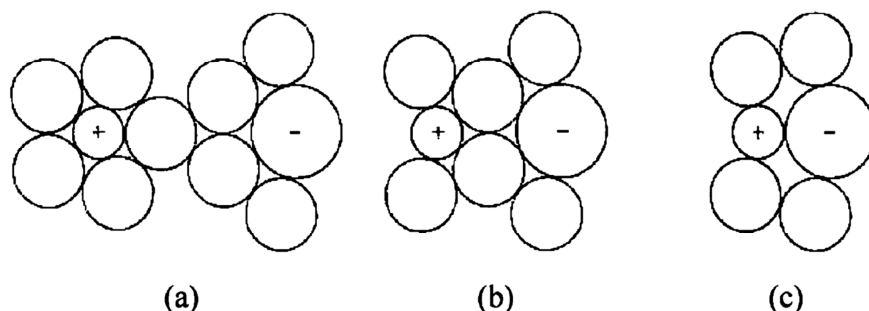
A TCA képződés gátlására az egyes oldatbeli komponensek koncentrációjának egyidejű és szabályozott változtatása megoldás lehet, viszont ez valós körülmények között meglehetősen bonyolult feladat. A 4. ábrán látható, hogy egy útirányon lehet az LDH-k szerkezetét stabilizálni TCA keletkezése nélkül, ez pedig komplexképződési reakción alapul, valamilyen szerves ligandum (ábrán:  $L^-$ ) rendszerhez való adagolásával. Ilyen ligandum lehet valamilyen kis molekulatömegű szerves vegyületek, cukorszármazékok, stb. Ezek rendszerhez való adagolásuk lehet direkt, vagy indirekt (lásd 2.4. fejezet).

### 2.3. Az ionpárok képződése

A kémiában az ionok asszociációján olyan reakciókat értünk, melyek során az ellentétes töltésű ionok összekapcsolódnak az oldatban különálló kémiai egységet alkotva. Az ionok asszociációját a képződő termékek szerkezete alapján különféle módokon csoportosíthatjuk.

A Debye-Hückel elmélet értelmében az elektrolitok végtelen híg oldatának viselkedése eltér a véges koncentrációjú oldatokétól. Az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás miatt ez az eltérés növekszik az ionerősség növekedésével. Az elmélet alapja az, hogy az elektrosztatikus ionos kölcsönhatás energiája sokkal kisebb, mint a kinetikus energia egy termikus folyamat során. Mindez igaz, ha az ionok közötti távolság elég nagy. Mindazonáltal, az ionok közötti csökkenő távolsággal az elektrosztatikus kölcsönhatás energiája növekszik, és egyre jobban megközelíti a termikus kölcsönhatások energiáját.

Az 5. ábra egyszerűsítve szemlélteti az ellentétes töltésű ionok közötti asszociátumok kialakulásának módjait.



**5. ábra:** Ionpárok típusai: a.) kétszeresen oldószer szeparált, b.) egyszeresen oldószer szeparált és c.) kontakt ionpárok [50]

A nagy hatótávolságú elektrosztatikus erők, amelyek az ionpár alkotóit tartják együtt, nem irányítottak. Az ionpárok különböznek a koordinációs komplexektől. Az előbbi csak egy aniont és kationt foglal magában, míg utóbbiak koordinatív kötéssel képződnek, és úgy jönnek létre, hogy az anion (ligandum) elektrópárja a kation (fémion) szabad elektron pályájára köt be [50].

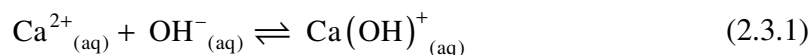
### 2.3.1. Lúgos közegben képződő $\text{Na}^+$ ionpárok alumínát jelen- és távollétében

A szakirodalomban található olyan publikációk, melyek tömény lúgos oldatokban a  $\text{Na}^+$  és az  $\text{OH}^-$  ill.  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ionok közötti ionpár képződést tárgyalják. Az ionpár-képződés bizonyítására találhatók érvek, a képződési állandók értékére azonban igen kevés irodalmi adat áll rendelkezésre [51-56]. Ipari szempontból megközelítve is találhatunk olyan irodalmi adatokat [57, 58], amelyek a különböző összetételű „nátrium-alumínát” komponensek megjelenését bizonyították magas nyomáson és hőmérsékleten pl. oldhatósági mérések alapján. Ezek értelmezéséhez egy korábbi, sűrűségmeghatározáson alapuló modellt használtak [54]. A rendelkezésre álló adatokat összegezve megfigyelhető, hogy a  $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0_{(\text{aq})}$  ionpár képződési állandója jelentősen meghaladja a  $\text{NaOH}^0$ -ét, mintegy 3-6 szoros mértékben [55, 59].

$\text{NaOH}^0_{(\text{aq})}$  és a  $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0_{(\text{aq})}$  ionpárok képződéséről és képződési állandóinak meghatározásáról részletes információk állnak rendelkezésre [60]. Az ott bemutatott mérésekkel a tömény vizes oldatokban lejátszódó ionpárképződést vizsgálták, ebből következik, hogy rendkívül nagy ionerősségen ( $I \leq 5 \text{ M}$ ). Na/Hg elektróddal végzett potenciometriás mérésekből meghatározható volt a képződési állandók értéke állandó ionerősségen (4 M TMACl):  $K_{\text{NaOH}} = 0,55 \pm 0,05 \text{ M}^{-1}$  és  $K_{\text{NaAl}(\text{OH})_4} = 2,5 \pm 0,5 \text{ M}^{-1}$  [55, 61].

### 2.3.2. $\text{Ca}^{2+}$ ionok hidrolitikus tulajdonságai erősen lúgos vizes oldatokban

A  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  heterogén és homogén fázisú vizes oldatbeli egyensúlyait már a 19. század óta vizsgálja sok kutatócsoport mind kísérleti, mind elméleti alapokon [1, 62-65]. Ennek ellenére még a mai napig sem tisztázódott, hogy az oldatbeli  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  alaprészcseke mellett milyen más részecskék képződnek ezekben a rendszerekben. Izaak Maurits Kolthoff 1923-ban írt közleményében [1] a  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  mellett már egy újabb részecske, a  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}_{(aq)}$  képződését is feltételezi, erre potenciometriás méréseik értelmezéséhez volt szükség. A  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}_{(aq)}$  képződése a következő reakcióegyenlettel írható le:

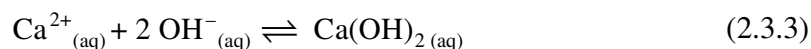


amely alapján felírható egyensúlyi állandó:

$$K(\text{Ca}(\text{OH})^{+}_{(aq)}) = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})^{+}_{(aq)}]}{[\text{Ca}^{2+}_{(aq)}] \cdot [\text{OH}^{-}_{(aq)}]} \quad (2.3.2)$$

Ezen egyenletek figyelembevételével Kolthoff a  $\text{CaOH}^{+}_{(aq)}$  képződési állandójára  $\lg K = 0.87$  értéket határozott meg. Az ezt követő munkákban nagyszámú adat található a  $\text{CaOH}^{+}_{(aq)}$  képződési állandójára különféle analitikai módszerekkel (oldhatósági- [3, 15, 64, 66-68], potenciometriás- [69, 70], valamint kinetikai mérésekkel [2, 71]) meghatározva. Ezekben a publikációkban a képződési állandó értéke 0 M ionerősségre extrapolálva 25 °C-on a  $\lg K = 1.0 - 1.6$  közötti tartományban mozog. Az eddig említetteken felül sok mérési eredményt publikáltak változó, 0-tól különböző ionerősségen, valamint változó, a szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleteken [4, 72-76]. A  $\text{CaOH}^{+}_{(aq)}$  képződésének leírásáról az eddig megadottakon kívül igen változatos kísérleti körülmények között megmért adatok alapján számos további közleményben találhatunk információkat [5, 6, 77-84]. Lényeges megemlíteni, hogy a legtöbb publikációban a  $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^{-}$  rendszer jellemzésére a  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  mellett kizárólag a  $\text{CaOH}^{+}_{(aq)}$  részecske jelenlétét feltételezik.

Néhány analitikai kézikönyvben a  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  és a  $\text{CaOH}^{+}_{(aq)}$  részecskék mellett felvetették a semleges töltésű  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$  komplex képződésének lehetőségét is [85, 86], amelynek képződését a következő egyenlettel adhatjuk meg:

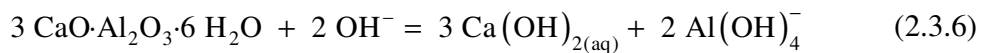


A (2.3.3) egyenlet alapján felírhatóak mind lépcsőzetes stabilitási állandót (2.3.4) mind a komplex szorzatot (2.3.5) kifejező egyenletek:

$$K(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}) = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}{[\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]} \quad (2.3.4)$$

$$\beta(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}) = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}{[\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]^2} \quad (2.3.5)$$

Oldott  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecske jelenlétét Malanin és munkatársai is feltételezik a  $\text{CaF}_2$  lúgos közegben meghatározott oldhatóságának pontos leírásához [87]. Ezen kívül egy olyan publikáció is született, amelyben a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  szimultán képződését is feltételezik. Guinomar és munkatársai [5] egy számítógépes programot fejlesztettek ki a pH, pOH, a szabad hidroxidion-koncentráció, a részecskék megoszlási hányadosainak, ion aktivitási együtthatóinak, az ionerősség, puffer kapacitás, az oldhatósági szorzat számolására, valamint a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  két lépésből álló disszociációjából eredő disszociációs állandók kiszámítására. A cikkben részletes leírást láthatunk az egyes paraméterek származtatásáról, valamint a számítógépes program folyamatábráját is bemutatják. A programot alkalmazva a kapott eredményeket összehasonlították a független irodalmi adatokkal, és a legtöbb függetlenül meghatározott adattal jó egyezést kaptak. A számításokból ugyanakkor az is kiderült, hogy a lehető legjobb modellhez a szabad  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  és a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  részecskék mellett a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  oldott részecske jelenlétét is fel kell tételezni a rendszerben. Arra a következtetésre jutottak számításaikkal, hogy egy  $\text{pH} = 12.454$  oldatban a kalcium ionok közel 30%-a a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  formában van jelen. A 2.2.1. fejezetben említett trikálcium-aluminát képződésének leírására Salimi és munkatársai [21] elengedhetetlennek tartják a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  oldatbeli részecskének feltételezését, amelyet a következő egyenlet (2.3.6) alapján értelmeznek:



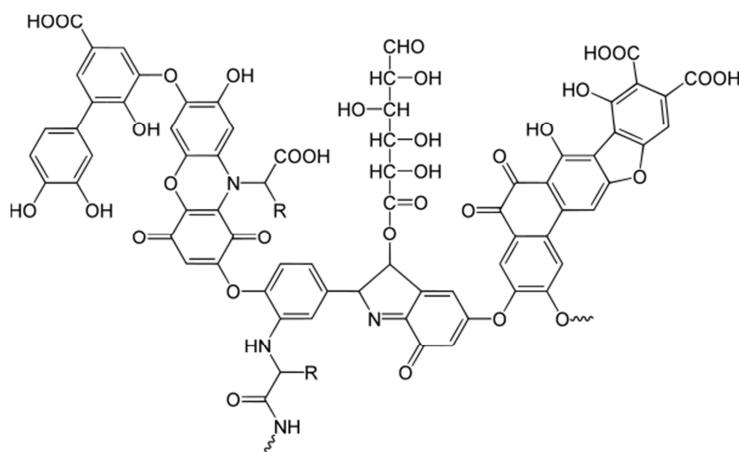
Egy korábbi közleményünk [76] célkitűzése a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  oldhatóságának meghatározása volt 25 °C-on változó lúgkoncentráció beállításával, 1 M ionerősségen. Ezeknek az eredményeknek az értékeléséhez elegendőnek tűnt csak a  $\text{Ca}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$  részecske jelenlétének feltételezése. Az értelmezéshez felállított modellt egy linearizált egyenlettel teszteltük, amely alapján a kísérleti eredmények leírásához a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  alap részecske mellett

csak egy további oldatbeli részecske, a  $\text{Ca(OH)}^+_{(\text{aq})}$  figyelembevétele volt szükséges. Ezzel szemben, ha a kiértékeléshez nem-lineáris illesztést alkalmaztunk, a fentiekől eltérő eredményeket kaptunk, és a kétrészecskés modell alapján számított és mért adatok között is a kísérleti hibát meghaladó mértékű szisztematikus eltéréseket figyeltünk meg. Ez a megfigyelés szintén azt sugallta, hogy a kétrészecskés modell továbbfejlesztésre szorulhat és hogy a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  és  $\text{Ca(OH)}^+_{(\text{aq})}$  alaprészecskék mellett további oldatrészecskék is jelen lehetnek a rendszerekben.

## 2.4. A $\text{Ca}^{2+}$ és egyszerű szerves ligandumok erősen lúgos közegben képződő komplexei

### 2.4.1. Kis molekulatömegű szerves ligandumok előfordulása a Bayer-folyamatban

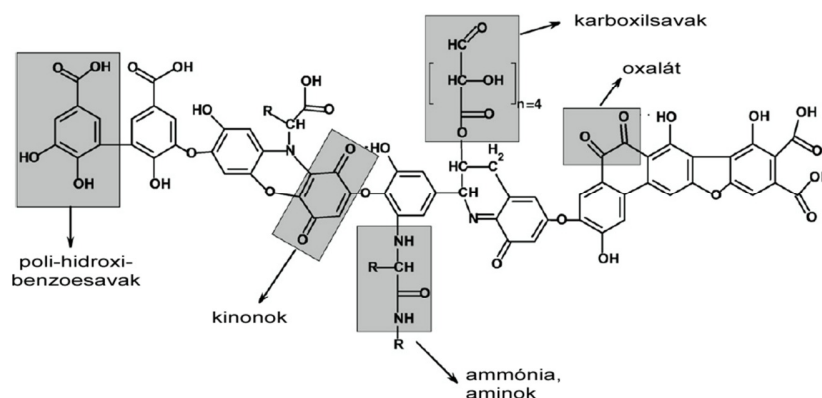
A timföldgyártás során különböző szerves anyagok direkt, vagy indirekt módon kerülhetnek a Bayer-oldatokba. Indirekt módon a bauxit bányászata során a földben lévő állati- és növényi maradványokból, valamint a talajban (természetben) előforduló huminsavakból (6. ábra). A huminsavak lúgos közegben lejátszódó degradációjából adódóan sokféle szerves vegyület jelenlétével kell számolni az Bayer-oldatokban, ezzel kapcsolatban a szakirodalomban több példát is találunk [13, 88-92].



6. ábra: Példa egy tipikus huminsav kémiai szerkezetére [93]

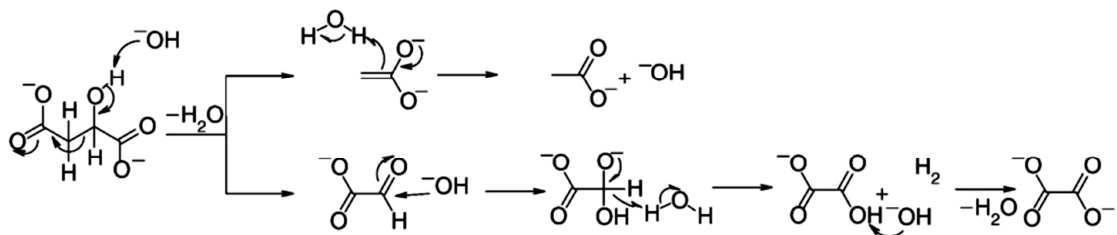
A szerves szennyezők a huminsavak egyes funkciós csoportjaiból származnak [90]. Ezek lehetnek különböző polihidroxi-benzoésavak, kinonok, aminok, oxalát vagy hidroxikarbonsavak (7. ábra). Számos kutatási eredmény számol be az egyes komponensek azonosításáról. Ezeket a kísérleteket legfőképpen kromatográfiás vagy tömegspektrométrás módszerekkel végezték, de találhatunk példát NMR spektroszkópián alapuló kvalitatív

meghatározásokra is [88-91, 94, 95]. A teljesség igénye nélkül hadd említsek néhány kísérletileg is detektált kis molekulatömegű ( $M_r < 200$ ) komponenst: formiát, acetát, propanoát, butanoát, oxalát, laktát, valerát, malonát, szukcinát, benzoát, glutarát, tartarát, malát, citrát, glükonát, stb.



**7. ábra:** A huminsav degradációjából származó komponensek forrásai az egyes funkcióscsoportokat kiemelve [90]

A szerves szennyezők mennyisége a Bayer-oldatokban függ az aktuális körülményektől, így például a lúgkoncentrációtól. Egyes komponensek, mint például a hidroxi-karbonsavak koncentrációja a lúgos közegben való folyamatos átalakulása miatt változhat, amelyet befolyásol az egyes jelenlévő fémionokkal való kölcsönhatásuk. Részletesen tanulmányozták a malát [13] és a tartarát [89] átalakulását a Bayer-eljárásban alkalmazottakhoz hasonló körülmények között. Egy meghatározott idő alatt az átalakulás fő terméke az oxalát- és az acetátion. A folyamat mechanizmusát a 8. ábra mutatja be. Hasonló mechanizmussal írható le a tartarát bomlása is. Az oxalátion jelenléte jelentősen befolyásolja a timföld kristályosodását: közismerten ez az egyik legnehezebben kontrollálható kristályosodási méreg [96-98]. Ezt az is jól demonstrálja, hogy szűkebb szakmai körökben a Bayer féle timföldgyártást a gibbszit nagy mennyiségű oxalátion jelenlétében történő ipari méretű átkristályosításaként definiálják.



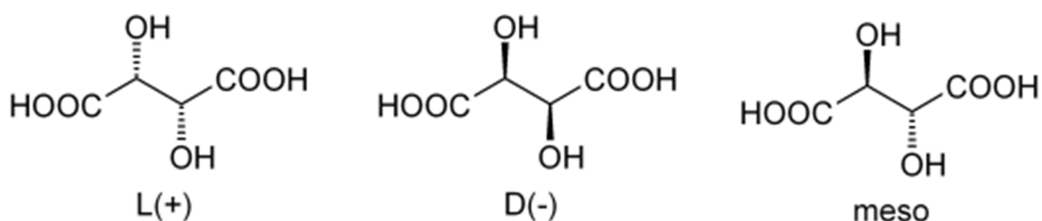
**8. ábra:** A malátion átalakulásának ionos mechanizmusa oxalát- és acetáttionná [13]

Az Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, ahol a doktori munkámat végeztem, egyik fő kutatási területe különböző fémionok, mint például  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , stb., különféle kis molekulatömegű szerves ligandummal erősen lúgos oldatokban képződő komplexeinek jellemzése. A kutatócsoport publikációiban találhatunk példát arra, hogy különböző cukorkarboxilát típusú vegyületek, mint például D-glükonát [83], vagy D-heptaglükonát [84], erősen lúgos körülmények között meglepően nagy stabilitású egy és/vagy több magvú komplexeket képez  $\text{Ca}^{2+}$  ionokkal. A  $\text{Ca}^{2+}$  a karboxilát csoportok mellett egy vagy két alkoholát ionhoz is kötődhet, a fémion jelenlétében végbemehet az egyébként gyengén savas alifás alkohol csoport deprotonálódása.

Kutatásaimban különös figyelmet szenteltünk két hidroxikarbonsav anionnak, a tartarát-, illetve citrátionnak.

#### 2.4.2. A tartarát ( $\text{Tar}^{2-}$ ) $\text{Ca}^{2+}$ ionokkal képzett komplexei

A borkősav  $\alpha$ -hidroxikarbonsavak közé sorolható kis molekulatömegű szerves vegyület. A természetben sok növényben megtalálható, de nagy mennyiségben a szőlőben fordul elő. Legjelentősebb vegyülete a dinátrium-tartarát ( $\text{Na}_2\text{Tar}$ ), amely a borkészítés során alakul ki. Az élelmiszeriparban emulgeálószerként, savanyúságot szabályozó anyagként és antioxidánsként alkalmazzák.

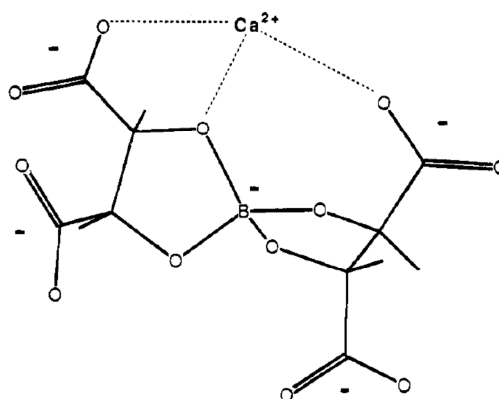


**9. ábra:** Az L-, a D- és a meso-borkősav szerkezeti képletei

A borkősavat kémiai szempontból legtöbb esetben kétértékű savként ismerik. Az irodalmi adatok alapján a két karboxilcsoportjának átfedő deprotonálódása a pH skála közepén zajlik le [85, 99-108], és a két savi disszociációs állandójának ( $pK_1$  és  $pK_2$ ) értéke is ismert a tartarát ion konfigurációjától függően. Például a racemát forma  $pK$  értékei alacsonyabbak, mint a meso formáé. Ennek értelmében feltételezhető, hogy a borkősav enantiomer formája is jelentősen befolyásolja a stabilitási állandó értékét [103-105]. Meglehetősen kevés figyelem fordul a tartarát két gyengén savas alkoholos hidroxilcsoportjának savi tulajdonságaira, amelyek csak rendkívül nagy pH-n képesek deprotonálódni. Ebben a témában csupán egyetlen közleményt sikerült azonosítanunk [109]. Polarimetriás mérések alapján megállapították, hogy a két alkoholos hidroxilcsoport savi disszociációs állandói ( $pK_3$  és  $pK_4$ ) 13,94 és 15,60 NaOH-ban, valamint 13,84 és 15,50 KOH-ban.

Szilárd kalcium-tartarátról ( $CaTar_{(s)}$ ) ismert, hogy vízben gyengén oldódó só ( $L = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$ ,  $I = 0 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [85]). A oldatbeli komplex részecskéket illetően az irodalmi adatok alapján a semleges,  $CaTar^0_{(aq)}$  [99, 107, 110-113], és az egyszeres pozitív töltésű, protonált  $CaTarH^+_{(aq)}$  [107, 111-113] komplexek képződése feltételezhető. A hivatkozott közleményekben fellelhető adatok mindegyike az egyensúlykémiaiában szokásosan alkalmazott pH-tartományban ( $pH = 2-12$ ) végzett kísérleteken alapszik.

Viszonylag kevés ismeretünk van az erősen lúgos közegű oldatokban jelentkező  $Ca^{2+}$  és  $Tar^{2-}$  ionok között fellépő lehetséges kölcsönhatásokról. Lúgos borátoldatokban a poli-hidroxi-karboxilátokkal, ilyen pl. a  $Tar^{2-}$  is, jelentős  $Ca^{2+}$ -kötő képesség figyelhető meg [114]. Az ebben a rendszerben képződő terner komplexben a  $Ca^{2+}$  a  $Tar^{2-}$  két karboxilcsoportjához valamint az oxigénhez kötődik, osztózva a  $B^{3+}$ -ionnal (9. ábra).

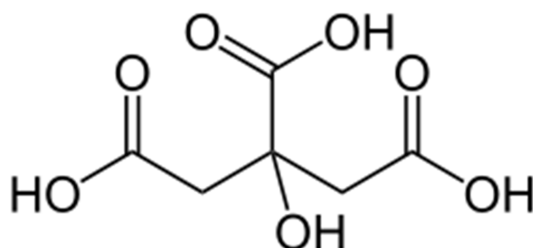


**10. ábra:**  $\text{Ca}^{2+}/\text{B(OH)}_3/\text{Tar}^{2-}$  rendszerben, lúgos közegben képződő komplex szerkezete [114]

Shao és munkatársai [115] megfigyelték, hogy 4 M-os KOH oldathoz  $\text{Tar}^{2-}$ -ot adagolva a  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  oldhatósága fokozatosan növekszik. Habár ezt a jelenséget tovább nem vizsgálták, ebből a tényből arra következtettek, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  és a  $\text{Tar}^{2-}$  között fellépő kölcsönhatás a tiszta alumínium korróziójának gátlásában előnyösen felhasználható tömény lúgos oldatokban [115]. A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  közötti kölcsönhatás vizsgálatai erősen lúgos közegben jelentős figyelmet kaptak timföldgyártásban alkalmazott Bayer-eljárás vonatkozásában is, hiszen a technológiában felhasznált oldatok jelentős koncentrációban tartalmazhatnak  $\text{Tar}^{2-}$ -ionokat [88, 90].

#### 2.4.3. A citrátion ( $\text{Cit}^{3-}$ ) $\text{Ca}^{2+}$ ionokkal képzett komplexei

A citromsav egy háromértékű  $\beta$ -hidroxi-karbonsav. A citromsavat az élelmiszeriparban antioxidánsként, savanyúságszabályzó anyagként, valamint ízesítőszerként használják. A természetben a citrusfélékben lelhető fel a legnagyobb mennyiségben. A citrusfélék szabad citromsavat tartalmaznak, míg kálium- vagy kalciumsó formában savanyú gyümölcsökben, valamint a tejben találhatók meg. A citrátot gyakran alkalmazzák a gyógyászatban véralvadásgátlóként, általában trinátrium-citrát formájában. Antikoaguláló szerként viselkedik, ugyanis a citrát kelátkomplexet képez a vérben lévő kalciummal, így megakadályozza a koagulálást, azaz gátolja a vér alvadását, mivel a véralvadást jelentősen befolyásolja a vérplazma szabad kalciumkoncentrációja. Ezen kívül a vas(II)-vel képzett komplexét étrend-kiegészítőként alkalmazzák, kihasználva azt, hogy a komplex vízzoldhatósága jobb, mint a vas(II) egyéb sóié [116]. A citrátionok segítik a rosszul oldódó kalcium sók oldódását is a szervezetben.



**11. ábra:** A citromsav szerkezeti képlete

A citromsav három karboxilcsoportja deprotonálódási állandóinak értékéről sok irodalmi adatot találhatunk [117-125], viszont az alifás, gyengén savas hidroxilcsoport sav-bázis tulajdonságairól kevés információ áll rendelkezésünkre. Három irodalmi adatot emelek ki ezzel kapcsolatban. Az első pH potenciometriás méréseken alapszik, ahol a méréseket  $\text{pH} < 11$  oldatokban végezték, és ennek alapján  $\text{pK}_4 = 13,0 \pm 0,3$  disszociációs állandó értéket javasolták [122]. (Meg kell említeni, hogy  $\text{pH} = 11$ -en a közölt  $\text{pK}_4$  érték alapján a javasolt  $\text{Cit}^{4-}$  részecske elhanyagolható mennyiségben van jelen az oldatban.) Egy másik hivatkozásban  $^{13}\text{C}$  NMR mérések alapján  $\text{pK}_4 = 14,4 \pm 0,3$  értéket javasoltak [126], egy harmadik munkában, szintén potenciometriás mérésekre alapozva,  $\text{pK}_4 = 16,0$  értéket kapták  $5^\circ\text{C}$ -on és  $0,1\text{ M}$  ionerősségen, amit  $\text{NaNO}_3$ -tal állítottak be [127].

A  $\text{Ca}^{2+}$  és a  $\text{Cit}^{3-}$  ionok között lejátszódó komplexképződés vizsgálatairól számos példát találunk a szakirodalomban [3, 100, 118-120, 124, 128-133], viszont az ezeknél a kísérleteknél az alkalmazott pH minden esetben 12 alatt volt. Ilyen körülmények között elfogadott, hogy az oldatban a  $\text{CaCit}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{CaCitH}^0_{(\text{aq})}$  és  $\text{CaCitH}_2^+_{(\text{aq})}$  komplexek képződnek, és ezek képződési állandói is ismertek. A  $\text{CaCitHL}_1^{2-}_{(\text{aq})}$  és a  $\text{Ca}_2\text{CitHL}_2^-_{(\text{aq})}$  komplexek lehetséges képződését csupán egy irodalmi forrásban említik [131]. Ilyen típusú komplexek valószínűleg csak erősen lúgos közegben képződhetnek, viszont a [131] hivatkozásban leírtak szerint, a pH-potenciometriás mérések során a maximális  $\text{pH} = 11,3$  volt. További irodalmi információkat gyűjtve találhatunk olyan mérési eredményeket, amikor lúgos közegben, a citrát és egyéb fémionok között lejátszódó komplexképződési folyamatokat vizsgálva azt tapasztalták, hogy a citrát négyszeresen deprotonált formában is jelen lehet. A különféle eddig vizsgált fémionok ( $\text{Cd}^{2+}$  [125],  $\text{Pb}^{2+}$  [134, 135],  $\text{Cu}^{2+}$  [136],  $\text{Ni}^{2+}$  [137],  $\text{Zn}^{2+}$  [117],  $\text{Al}^{3+}$  [122, 138, 139], stb.) ilyen körülmények között képesek az alkoholos hidroxilcsoport deprotonálódását indukálni.

### 3. Célkitűzés

Doktori munkám során céлом volt, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok lúgos oldatokban való, oldatkémiai szempontból fontos viselkedését vizsgáljam. Munkám három fázisból áll.

Az első fázisban a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok extrém lúgos oldatokban lejátszódó hidrolízisének vizsgálatát tűztem ki célul. Ebben a részben oldhatósági mérések alapján határoztuk meg az oldatban képződő ionpár(ok) képződési állandóját, valamint a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oldhatósági szorzatát állandó ionerősségen és különböző hőmérsékleteken.

A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lúgos közegben való oldhatóságának ismeretében munkám második fázisában a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aluminát oldatokban való oldhatóságának kvantitatív leírása volt a cél. Munkámnak ebben a részében az aluminát tartalmú oldatokkal egyensúlyban lévő szilárd fázisok azonosítása és szilárd fázis egyik jellemző komponense, a hidrokalumit réteges kettőshidroxid oldhatósági szorzatának meghatározása volt a cél. További célunk volt lehetséges oldatbeli  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár kimutatása és képződési állandójának meghatározása, hiszen e részecske képződése a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oldhatóságának jelentős növekedését kellene, hogy okozza.

Munkám harmadik fázisában a  $\text{Ca}^{2+}$  és kis molekulatömegű hidroxikarbonsavak között erősen lúgos oldatokban lejátszódó komplexképződési reakciók leírása volt a cél. Ez a fázis két részre osztható. Először  $\text{Ca}^{2+}$  és a tartarát ( $\text{Tar}^{2-}$ ), másodszer a citrát ( $\text{Cit}^{3-}$ ) ionok, mint ligandumok közötti komplexképződés jellemzését tűztük ki célul. Mindkét ligandum esetén a komplexképződés bizonyítása mellett kísérletet tettünk a képződő komplexek kvalitatív és kvantitatív jellemzésére, majd kvantumkémiai számításokkal az optimális geometriák számolására.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

#### 4.1.1. Oldhatósági mérések során felhasznált vegyszerek

Anyag neve	Gyártó	Minőség	CAS szám
Kalcium-karbonát ( $\text{CaCO}_3$ )	Reanal	analitikai	471-34-1
Nátrium-hidroxid ( $\text{NaOH}$ )	VWR	analitikai	1310-73-2
Alumíniumhuzal (Al)	–	99,99%	471-34-1
Nátrium-klorid ( $\text{NaCl}$ )	Sigma Aldrich	analitikai	231-598-3

#### 4.1.2. Oldhatósági mérésekhez használt oldatok és anyagok előállítása

##### 4.1.2.1. Tömény NaOH-oldat készítése és koncentrációjának meghatározása

Egyes kísérletek elvégzéséhez nélkülözhetetlen volt a tömény, ~50 m/m%-os NaOH-oldat elkészítése, melyből később hígított oldatokat készítettem. A tömény oldat készítéséhez szilárd NaOH-ot használtam, 800 cm<sup>3</sup> desztillált vízben 800 g szilárd NaOH-ot oldottam föl, amit kis részletekben adagoltam a vízhez. Az oldatot folyamatos kevertetés mellett készítettem, közben az oldat hűtése is szükséges volt. Az összes szilárd NaOH hozzáadása után az oldatot egy napon keresztül hagytam kevertetni, így elegendő idő állt rendelkezésre a jelen lévő nátrium-karbonát ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kiválásához. Ezt követően az oldatot néhány órán, esetleg napon keresztül állni hagytam, hogy a kivált  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  leülepedjék az oldat aljára. A kevertetés után az elkészült oldatot lúgszűrésre alkalmas vákuumszűrő berendezéssel szűrtem, amihez 0,45  $\mu\text{m}$  pórusméretű (*PALL Versapor®-450 47 mm 0,45  $\mu\text{m}$  Supported Membrane*) szűrőmembránt használtam. Az elkészített oldatot jól zárható, lúgálló Pyrex üvegben tároltam.

A szűrt oldatnak meghatároztam a pontos koncentrációját. Ehhez egy sűrűségmérésen alapuló koncentráció meghatározást alkalmaztam, amihez korábbi irodalmi adatok már rendelkezésre álltak [140]. Az oldat sűrűségét piknométerrel határoztam meg, majd a kapott sűrűségadat ismeretében a már rendelkezésre álló kalibrációs görbe alapján visszaszámoltam a NaOH-oldat pontos koncentrációját.

#### 4.1.2.2. Tömény $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ -oldat készítése és koncentrációjának meghatározása

Az oldat elkészítése az előzőekben bemutatott  $\text{NaOH}$ -oldat készítéséhez hasonló lépésekből állt, ám ez a folyamat kissé hosszadalmasabb. Irodalmi adatok alapján [141], ha a törzsoldat mintegy 4 M koncentrációjú  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ -ot és 4 M  $\text{NaOH}$  felesleget tartalmazott, akkor az így kapott oldat (bár az alumíniumra túltelített), hosszú ideig csapadékképződés nélkül eltartható. Az aluminátoldatot teflon edényben készítettük el. Az előkészületek illetve az oldatkészítés során a részlépésekhez szükséges eszközök, illetve anyagok mindegyikének (ahol erre mód volt) a pontos tömegét lemértük.

A száraz tárolóedény pontos tömegének lemerése után belemértünk kb.  $500 \text{ cm}^3$  térfogatú, pontosan ismert tömegű 8 M-os  $\text{NaOH}$  oldatot, melybe mintegy 54 g (szintén pontosan ismert tömegű)  $\text{Al}$ -huzalt oldottunk fel. Az oldat állandó kevertetését mágneses keverő segítségével értük el, felső kivezetéséhez visszafolyós hűtőt csatlakoztattunk, így az oldódás során képződő  $\text{H}_2$ -gáz szabadon távozhatott az edényből. Az  $\text{Al}$ -drótot is kis részletekben adtuk az oldathoz. Az általunk összeállított rendszert elszívófülke alatt tartottuk, és a visszafolyós hűtő felső kivezetését  $\text{CO}_2$  megkötésére alkalmas nátronmeszes pipával is elláttuk. Az  $\text{Al}$  teljes feloldódásához, az általunk beállított körülmények között, kb. 3-5 napra volt szükség.

Az  $\text{Al}$  teljes feloldódását követően ismételten megmértük az edény össztömegét. A tömegvesztéseget figyelembe véve kiszámoltuk a képződő  $\text{H}_2$ -gáz tömegén felül a feltárás során eltávozott víz tömegét (ez sikeres előállítás során kevesebb volt 1 g-nál). Ezt követően a kapott oldatot leszűrtük az erre alkalmas lúgálló vákuumszűrő segítségével. A kapott oldat sűrűségének meghatározása piknométeres módszerrel történt. Az oldat  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -koncentrációját és a szabad  $\text{NaOH}$ -koncentrációt a kapott sűrűség és a szintén rendelkezésre álló tömegek segítségével számoltuk vissza. Az előzőekhez hasonlóan az oldatot lúgálló Pyrex üvegben tároltuk.

#### 4.1.2.3. A kalcium-oxid előállítása

Kalcium-oxid ( $\text{CaO}$ ) legegyszerűbben kalcium-karbonát ( $\text{CaCO}_3$ ) hevítésével állítható elő, és amint az irodalmi áttekintésben már bemutattam, ipari méretekben is hasonlóképpen végzik ezt a műveletet. Egy nagyobb méretű kvarc csónakba  $\text{CaCO}_3$ -ot helyeztem, majd egy csőkemencében egy napon keresztül  $900^\circ\text{C}$ -on hevítettem. A

csökemencébe a hevítés ideje alatt kis áramlási sebességgel nitrogéngázt (*Linde*, 5.0 tisztaságú) vezettem, mellyel kizártam annak a lehetőségét, hogy a kihevített CaO visszaalakuljon CaCO<sub>3</sub>-tá. A hevítés végeztével az elkészült CaO-t exszikkátorban, levegő kizárása mellett tároltam. A minta fázistisztaságát röntgendiffrakciós méréssel rendszeresen ellenőriztem.

#### 4.1.3. Kis molekulatömegű szerves ligandumokkal végzett kísérleteknél használt anyagok és a szövegben használt rövidítésük

Anyag neve	Gyártó	Minőség	CAS szám
Tetrametil-ammónium-klorid (TMACl)	Amresco	≥ 95 %	75-57-0
Tetrametil-ammónium-hidroxid (TMAOH)	Sigma Aldrich	25 w/w % oldat	75-59-2
Citromsav mohohidrát (H <sub>3</sub> Cit·H <sub>2</sub> O)	Spectrum 3D	analitikai	5949-29-1
L-(+)-borkősav (H <sub>2</sub> Tar)	Schuchardt München	analitikai	87-69-4
Trinátrium-citrát dihidrát (Na <sub>3</sub> Cit·2H <sub>2</sub> O)	Sigma Aldrich	≥ 99%	6132-04-3
Dinátrium-tartarát (Na <sub>2</sub> Tar)	VWR	≥ 99%	6106-24-7
Kalcium-klorid dihidrát (CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Sigma Aldrich	≥ 99%	10035-04-8
EDTA	Spektrum 3D	analitikai	6381-9-6
Sósav (HCl)	VWR	~37 % oldat	7647-01-0

#### 4.1.4. Kis molekulatömegű szerves ligandumokkal végzett kísérleteknél használt oldatok és anyagok előállítása

##### 4.1.4.1. Tetrametilammónium-tartarát és citrát (TMA<sub>2</sub>Tar és TMA<sub>3</sub>Cit) oldatok készítése

TMA<sub>2</sub>Tar- és TMA<sub>3</sub>Cit-oldatokat borkősav és citromsav semlegesítésével állítottuk elő ismert koncentrációjú TMAOH-oldat segítségével.

A titrálások megkezdése előtt ellenőriztük a törzsoldatok Na<sup>+</sup>-tartalmát. Azt találtuk, hogy a TMAOH-oldat kis mennyiségben tartalmazott Na<sup>+</sup>-ionokat, amely az előállításához

használt NaOH-ból származott. A titrálási eredmények értékelésénél ezt az adatot figyelembe vettük.

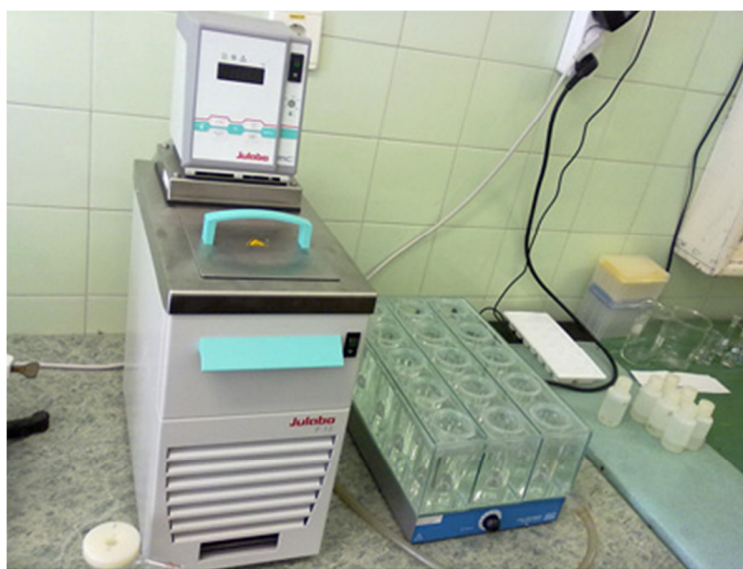
#### **4.1.4.2. A kalcium-tartarát (CaTar) előállítása**

Szilárd CaTar csapadék előállításához  $\text{Na}_2\text{Tar}$ -ot és  $\text{CaCl}_2$ -ot 1:1 mólarányban oldottunk fel desztillált vízben. A teljes feloldódást követően pár perc múlva a csapadék kivált az oldatból. A teljes kiválást követően a csapadékot szűrtük, majd 24 órán keresztül  $120^\circ\text{C}$ -on szárítottuk. Az elkészített csapadék fázistisztaságát röntgendiffraktometriás módszerrel ellenőriztük.

### **4.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek és műszerek**

#### **4.2.1. Oldhatósági mérőberendezés**

Az oldhatósági mérések elvégzéséhez egy olyan berendezés elkészítése vált szükségessé, amellyel megfelelő biztonsággal, megbízhatósággal és az alapkritériumoknak megfelelően, azaz állandó, egyenletes hőmérséklet biztosítása és folyamatos kevertetés mellett végezhetőek el a mérések. A kritériumoknak megfelelő épített oldhatósági berendezést a 12. ábrán mutatjuk be.



**12. ábra:** A mérésekhez alkalmazott oldhatósági berendezés fotója

A berendezés áll egy 15 pozíciós termosztálható üvegedényből, ami lehetővé teszi, hogy egyidejűleg több mintát lehessen elkészíteni. A folyamatos kevertetést egy 15-

csatornás *Velp Multistirrer 15* típusú mágneses keverő biztosította. Az üvegedényekben helyezkedtek el a polietilénből készült 50 cm<sup>3</sup>-es reakcióedények. A reakcióedény és az üvegedény között víz helyezkedik el, ezzel biztosítva a megfelelő hőcserét. Az állandó hőmérsékletet 25,0 ± 0,05 °C-on egy *Julabo F12-MB* típusú hűtő-fűtő termosztát, 50,0 ± 0,1 és 75,0 ± 0,1 °C-on végzett mérésekhez pedig egy *MLW U2C* típusú termosztát biztosította. A szobahőmérsékletnél nagyobb hőmérsékleteken végzett mérésekhez a termosztálható üvegedény és az környezet között jelentős hőcsere, illetve hőingadozás minimalizálására a termosztálható üvegedény köré egy polisztirolból készült hőszigetelést helyeztünk el.

#### **4.2.2. Induktív csatolású plazma emissziós spektroszkópia (ICP-OES)**

Az induktív csatolású plazmagerjesztésű optikai emissziós (ICP-OES) módszer 70-80 elem kimutatását, illetve mennyiségi meghatározását teszi lehetővé a plazmában keletkező, gerjesztett szabad atomok, illetve ionok fényemissziójának felhasználásával. A mintaoldatot porlasztással aeroszollá alakítva, gázárammal juttatjuk a plazmába, ahol a minta komponensei elpárolognak, atomizálódnak, a keletkező szabad atomok, illetve ionok gerjesztődnek, és az elemre jellemző frekvenciájú (hullámhosszú) fotonokat bocsátanak ki. A plazma fényemisszióját spektrálisan felbontjuk, és az egyes elemek adott hullámhosszú spektrumvonalának intenzitását detektorok segítségével mérjük. Az elemek mennyiségét ismert koncentrációjú oldatok segítségével végzett kalibrálással határozzuk meg. Az oldatkoncentráció és a vonalintenzitás között széles tartományban lineáris összefüggés van. A módszerrel a vizsgált elemeket egyidejűleg, illetve egymást követően lehet meghatározni.

A mérésekhez használt ICP-OES készülék egy UNICAM által forgalmazott *IRIS Intrepid II XSP Duo* készülék, mely az axiális és radiális nézetet is lehetővé teszi a plazmára. A minták porlasztása egy ködkamrán keresztül történt. Ebben a készülékben lévő plazma égőtest három koncentrikus kvarccsőből állt, melyben Ar-gáz áramlik. A mérésekhez 1350 MHz gerjesztési rádiófrekvenciát használtunk, 1 L/perc gázáramlási sebességgel. A mérésnél a látható fény tartományába eső hullámhosszakat pásztázta a detektor, a plazmára radiálisan eső nézetből. A mérésekhez belső sztenderdként ittriumot használtunk.

#### 4.2.3. Röntgendiffraktometria (XRD)

Méréseimet egy *Rigaku Miniflex II* típusú röntgendiffraktométer segítségével végeztem, amely  $\text{CuK}\alpha$  sugárforrással ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) van felszerelve. Minden mintát  $4^\circ/\text{perc}$ -es sebességgel mértem.

#### 4.2.4. Magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR)

Méréseinkhez egy *BRUKER Avance DRX 500 NMR* készüléket használtunk. A  $^1\text{H}$  NMR méréseknél 128, míg  $^{13}\text{C}$  NMR méréseknél 256 interferogramot gyűjtöttünk a spektrumok előállításához.

#### 4.2.5. Potenciometria

A potenciometria az elektrolitoldatba merülő elektród felületén kialakuló potenciál mérésén alapuló elektroanalitikai módszer, ami alkalmas a detektált potenciálváltozásból az elektródpotenciált megszabó anyagféleség egyensúlyi koncentrációjának meghatározására. Mivel lúgos közegben kíséreltünk titrálásokat végezni, így a közönséges (kombinált) üvegelektrod pH-mérésre nem alkalmazható. Ezért a mérésekhez állandó nyomású  $\text{H}_2$  gázzal érintkező platinázott platina indikátor elektródot (a továbbiakban  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektród) alkalmaztunk. Ez az elektród az üvegelektrodoknál megszokott  $1 < \text{pH} < 13$  tartományon túl is megbízhatóan alkalmazható, így ezzel erősen lúgos ( $\text{pH} > 13$ ) közegben végrehajtott titrálások kivitelezése is lehetséges. A  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektróddal végzett titrálásokat egy *Metrohm 888 Titrando* műszer segítségével végeztük el. A referencia elektród egy kereskedelmi forgalomban kapható kettős diffúziós határretegű  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektród (*Metrohm 6.0750.100*) volt.

Vizsgált kis molekulatömegű szerves ligandumok semleges közegben képződő komplexeinek meghatározására kereskedelmi forgalomban kapható kombinált  $\text{Ca}^{2+}$  ionszelektív elektródot (Ca-ISE) használtunk (*Metrohm 6.0510.100*). Az elektród kalibrálása minden esetben semleges pH-n történt, a kezdeti  $\text{Ca}^{2+}$ -koncentrációként  $10^{-4} \text{ M}$ -t alkalmaztunk, állandó ionerősségen.

Na-ionpárok meghatározására szintén egy kereskedelmi forgalomban kapható polimer membrános  $\text{Na}^+$  ionszelektív elektródot (Na-ISE) alkalmaztunk (*Metrohm*

6.0750.100), referenciaelektrodnak pedig a már említett Ag/AgCl elektródot. Az elektród kalibrálását szintén semleges pH-n végeztük el, állandó ionerősség mellett, amit TMACl-dal állítottunk be. A kalibráció során a kezdeti Na<sup>+</sup>-koncentráció 10<sup>-3</sup> M volt.

#### **4.2.6. Fagyáspontcsökkenés mérése**

Fagyáspontcsökkenés mérésére Beckmann-hőmérőt használtam. A hőmérő kismértékű hőmérsékletváltozás mérésére használható, mely +2 - -4 °C közötti tartományban képes a hőmérsékletváltozás  $\pm 0,01$  °C pontossággal történő meghatározására. A fagyáspontcsökkenés számításakor mérési adatinkat a desztillált víz fagyáspontjára vonatkoztattuk. A hűtőközeg csapvíz és konyhasó keveréke volt.

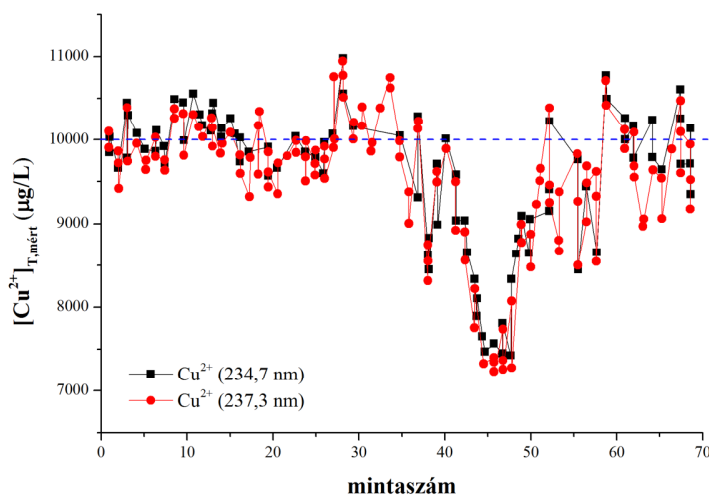
#### **4.2.7. Konduktometria**

Konduktometriás módszerrel elektrolitoldatok elektromos vezetőképességét mérjük, és ebből, illetve ennek kémiai reakciók, elsősorban komplexképződési reakciók hatására bekövetkező változásaiból származtattunk különböző kémiai információkat. Méréseinkhez egy *Jenway 3540* konduktométert használtunk.

## 5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

### 5.1. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósága tömény lúgos oldatokban

A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tömény lúgos oldatokban való oldhatóságának megállapítására a 4.2.1 fejezetben bemutatott berendezéssel végeztünk el oldhatósági méréseket. Növekvő koncentrációjú  $\text{NaOH}$  oldatokhoz ( $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaCl}$ )) kihevített, karbonátmentes  $\text{CaO}$ -ot adagoltunk, majd az elkészített mintákat különböző hőmérsékleteken ( $T = 5, 25, 50$  és  $75^\circ\text{C}$ ) 24 órán át kevertettük a termodinamikai egyensúly teljes beállása érdekében. A 24 órás kevertetés után az elkészített mintákat szűrtük, a szűrleteket  $\text{HCl}$  oldattal savanyítottuk, hogy a minták  $\text{HCl}$  tartalma  $0,1 \text{ M}$  legyen, majd minden mintához belső standardként ismert mennyiségű  $10 \text{ mg/L}$  koncentrációjú  $\text{CuCl}_2$ -oldatot adtunk. Az így elkészített mintáknak az összes  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Cu}^{2+}$ -tartalmát ICP-OES módszerrel határoztuk meg. Az analízis során a  $\text{Ca}^{2+}$ -ra vonatkozó adatokat  $315,8$  és  $317,9 \text{ nm}$  hullámhosszokon,  $\text{Cu}^{2+}$  esetén pedig  $324,7$  és  $237,3 \text{ nm}$  hullámhosszokon gyűjtöttük. A nagy ionerősség alkalmazása miatt mérés közben kismértékű sókiválás volt megfigyelhető az ICP fáklyába érkező mintaadagoló cső nyílásában. Ez azt eredményezte, hogy a műszer kondíciója a meghatározás idejének előrehaladásával folyamatosan változott, amit a 13. ábra szemléltet.



**13. ábra:** Az ICP-OES mérésben tapasztalt  $\text{Cu}^{2+}$  koncentráció változása a vizsgált hullámhosszokon a mérések előrehaladtával.

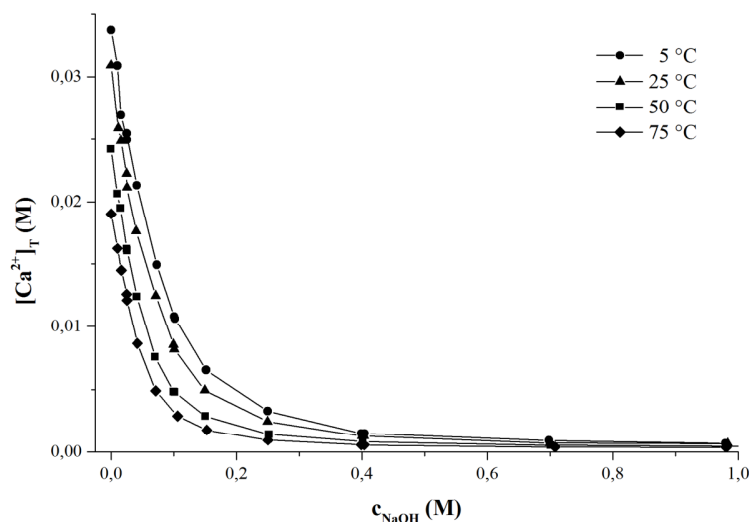
Ezek tudatában az ICP-OES mérésekből származó összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségének meghatározására vonatkozó mérési hibát lényegesen csökkenteni tudtuk a mintában lévő

$\text{Cu}^{2+}$  mennyiségének ismeretében. Így az összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségének normalizált értékeinek számolásához a következő egyenletet használtuk (5.1.1):

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T,ICP}} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T,ismert}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T,ICP}}} \quad (5.1.1)$$

A későbbi mérések kiértékeléséhez szükséges volt tudni 4 M ionerősségen a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{OH}^-$  ionok között képződő ionpárok képződési állandóit 25 °C-on. Hasonló oldhatósági méréseket végeztünk el, ahol az ionerősséget 4 M-ra állítottuk be NaCl-dal, a szűrletek összes  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmát potenciometriás úton határoztuk meg Ca-ISE elektródot alkalmazva.

A mérési eredmények értékeit az 1. táblázatban foglalom össze, a mérési eredmények grafikus ábrázolása pedig a 14. ábrán látható. Az eredményekből megfigyelhető, hogy adott hőmérsékleten az oldatban lévő összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége csökken a NaOH analitikai koncentrációjának növelésével. Hasonló a helyzet, ha a hőmérsékletet növeljük, ami arra utal, hogy a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  oldhatósági szorzata a hőmérséklet növelésével csökken és egy exoterm oldódási folyamat játszódik le. A mérésekből az is megállapítható, hogy  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció változásának ~90%-a 0,25 M NaOH koncentrációig zajlik le minden vizsgált hőmérsékleten, ennél nagyobb NaOH koncentrációknál már igen kismértékű a változás. Ez a megfigyelés az irodalmi előzményekkel is összhangban van [6, 15, 76].



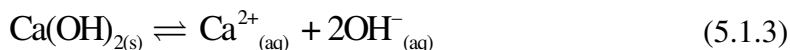
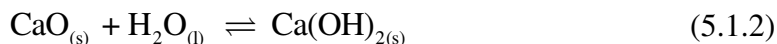
**14. ábra:** ICP-OES mérésekből származó összes  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció mennyisége az oldatok analitikai NaOH koncentrációjának függvényében különböző hőmérsékleteken ( $T = 5\text{--}75$  °C) és 1 M (NaCl) ionerősségen.

**1. Táblázat** Tapasztalt összes  $\text{Ca}^{2+}$  átlagkoncentráció értékek (a  $\text{Cu}^{2+}$  belső standard koncentrációval normalizálva az (5.1.1) egyenlet alapján) az 5–75 °C hőmérséklettartományon és állandó ionerősségen.

T = 5 °C I = 1 M		T = 25 °C I = 1 M		T = 25 °C I = 4 M		T = 50 °C I = 1 M		T = 75 °C I = 1 M	
$c_{\text{NaOH}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (mM)	$c_{\text{NaOH}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (mM)	$c_{\text{NaOH}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (mM)	$c_{\text{NaOH}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (mM)	$c_{\text{NaOH}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (mM)
0.0000	33.725	0.0000	30.923	0.0000	21.352	0.0000	24.207	0.0000	19.015
0.0102	30.897	0.0115	25.865	0.0099	17.850	0.0102	20.631	0.0101	16.231
0.0158	26.911	0.0158	24.854	0.0148	16.328	0.0152	19.478	0.0165	14.499
0.0252	24.955	0.0250	22.242	0.0247	13.466	0.0252	16.205	0.0249	12.599
0.0252	25.438	0.0253	21.144	0.0400	10.126	0.0257	16.060	0.0254	12.102
0.0409	21.320	0.0400	17.630	0.0750	5.116	0.0411	12.411	0.0420	8.635
0.0732	14.925	0.0711	12.471	0.0989	3.589	0.0703	7.569	0.0712	4.895
0.1009	10.805	0.0998	8.544	0.1484	2.025	0.1002	4.814	0.1060	2.891
0.1020	10.652	0.1010	8.182	0.2473	1.002	0.1018	4.776	0.1528	1.788
0.1020	10.647	0.1496	4.921	0.3998	0.615	0.1504	2.877	0.2500	0.956
0.1517	6.542	0.2498	2.460	0.7007	0.380	0.2521	1.423	0.3991	0.580
0.2498	3.289	0.4004	1.288	0.9974	0.308	0.4015	0.845	0.4038	0.559
0.3990	1.517	0.4033	1.287	2.0031	0.236	0.4016	0.825	0.7082	0.397
0.4044	1.514	0.6998	0.719	3.0005	0.277	0.7008	0.534	0.9808	0.369
0.6986	0.927	0.9836	0.683	3.9900	0.254	1.0173	0.462	0.9808	0.370
0.9797	0.701								

### 5.1.1. A mérési eredmények értékeléséhez alkalmazott összefüggések

Az irodalmi előzményekben említett (2.3.1–5) egyenleteken kívül további alapvető kémiai reakciókat is figyelembe kell venni. Az egyik a  $\text{CaO}_{(s)}$  hidrolízise (5.1.2) és a másik a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  disszociációja (5.1.3).



Egyensúlyi rendszerben kvantitatívan az (5.1.3) egyenletet az oldhatósági szorzattal lehet kifejezni, mely a következőképpen adható meg (5.1.4):

$$L(\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}) = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \quad (5.1.4)$$

A jelölések egyértelművé tételéért, a továbbiakban a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  jelölés a szilárd, míg a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$  jelölés az oldott  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  részecskéket fogják jelölni. A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{OH}^{-}$  ionok mellett további két  $\text{OH}^{-}$ -tartalmú  $\text{Ca}^{2+}$  ionpár tételezhető fel a vizsgált egyensúlyi rendszer leírásához.

Ehhez ismerjük az oldatokban lévő NaOH analitikai koncentrációját ( $c_{\text{NaOH}}$ ), valamint az ICP-OES meghatározásból az oldatok összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségét ( $[\text{Ca}^{2+}]_T$ ). Ehhez a  $[\text{Ca}^{2+}]_T$  mennyiségét kell megadni a  $c_{\text{NaOH}}$  függvényében és ezt alkalmazni a további számolásokhoz. Ehhez a  $[\text{OH}^{-}]_T$  és  $[\text{Ca}^{2+}]_T$  anyagmérleg egyenleteit definiálni kell (5.1.5 és 5.1.6).

$$[\text{OH}^{-}]_T = [\text{OH}^{-}] + [\text{CaOH}^{+}] + 2[\text{Ca}(\text{OH})_2] \quad (5.1.5)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^{+}] + [\text{Ca}(\text{OH})_2] \quad (5.1.6)$$

A CaO hidrolíziséből, valamint a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  oldódásával az oldatban egy  $\text{Ca}^{2+}$  ion mellett két  $\text{OH}^{-}$ -ion is jelen van, így az oldat összes  $\text{OH}^{-}$  tartalma mindig nagyobb lesz, mint az oldatokhoz adott NaOH analitikai koncentrációja. Így az  $[\text{OH}^{-}]_T$  mennyiségét a következő egyenlettel is felírható (5.1.7):

$$[\text{OH}^{-}]_T = c_{\text{NaOH}} + 2[\text{Ca}^{2+}]_T \quad (5.1.7)$$

Az (5.1.5) és (5.1.6) egyenletekben található egyes részecskék egyensúlyi koncentrációi kifejezhetők az adott részecske képződési állandó egyenletével (2.3.2 és 2.3.5), megkapjuk a  $[\text{OH}^{-}]_T$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_T$  és  $[\text{OH}^{-}]$  közötti összefüggéseket. Továbbá felhasználva a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  oldhatósági szorzatának egyenletét (5.1.4), a heterogén és homogén egyensúlyok közötti összefüggést is megkaphatjuk.

$$\begin{aligned}
[\text{OH}^-]_{\text{T}} &= [\text{OH}^-] + K[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] + 2\beta[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \\
[\text{OH}^-]_{\text{T}} &= [\text{OH}^-] + L \left( \frac{K}{[\text{OH}^-]} + 2\beta \right)
\end{aligned}
\tag{5.1.8}$$

$$\begin{aligned}
[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} &= [\text{Ca}^{2+}] + K[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] + \beta[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \\
[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} &= L \left( \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K}{[\text{OH}^-]} + \beta \right)
\end{aligned}
\tag{5.1.9}$$

Az (5.1.8) és az (5.1.9) egyenleteket behelyettesítjük (5.1.7) egyenletbe, az alábbi egyenletet tudjuk kifejezni az oldatban lévő szabad  $[\text{OH}^-]$  koncentrációra (5.1.10):

$$[\text{OH}^-]^3 - c_{\text{NaOH}}[\text{OH}^-]^2 - KL[\text{OH}^-] - 2L = 0
\tag{5.1.10}$$

A Descartes szabályt alkalmazva egy pozitív valós gyöke létezik az egyenletnek ( $[\text{OH}^-]$ ), és alkalmazva a Newton-Raphson módszert, ennek a gyöknek az értékét meg tudtuk határozni, így a (5.1.9) egyenlet alapján az összes  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció értéke is kiszámolható. A megfelelő matematikai összefüggések ismeretében célunk volt, hogy a számolásokból és a mérésből származó  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  értékek között minimalizálni a különbséget és meghatározni a lehetséges egyensúlyi állandók értékét.

### 5.1.2. A $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ oldhatósági szorzatának és az oldatban képződő spécieszek képződési állandóinak meghatározása

Az oldhatósági mérések eredményeinek kiértékeléséhez a ZITA (új nevén: ChemMech) elnevezésű programcsomagot használtuk [142]. A mérések kiértékeléséhez és a rendszer pontos leírásához szükséges modell kiválasztásához négy modellt alkalmaztunk:

- Csak az oldhatósági szorzat ( $L$ ) paramétert illesztettük. Ez azt jelenti, hogy az oldatban a szabad  $\text{Ca}^{2+}$  mellett nem feltételeztünk fel további részecskéket.
- Az  $L$  és a  $K$  értékeket együtt illesztettük, azaz a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  részecske képződését is figyelembe vettük.
- $L$  és  $\beta$  paramétereket illesztettük, azaz a szabad  $\text{Ca}^{2+}$  mellett a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecske képződését feltételeztük, de a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  részecskét nem.
- $L$ ,  $K$  és  $\beta$  értékeit együttesen illesztettük, vagyis minden lehetséges részecske képződését figyelembe vettük.

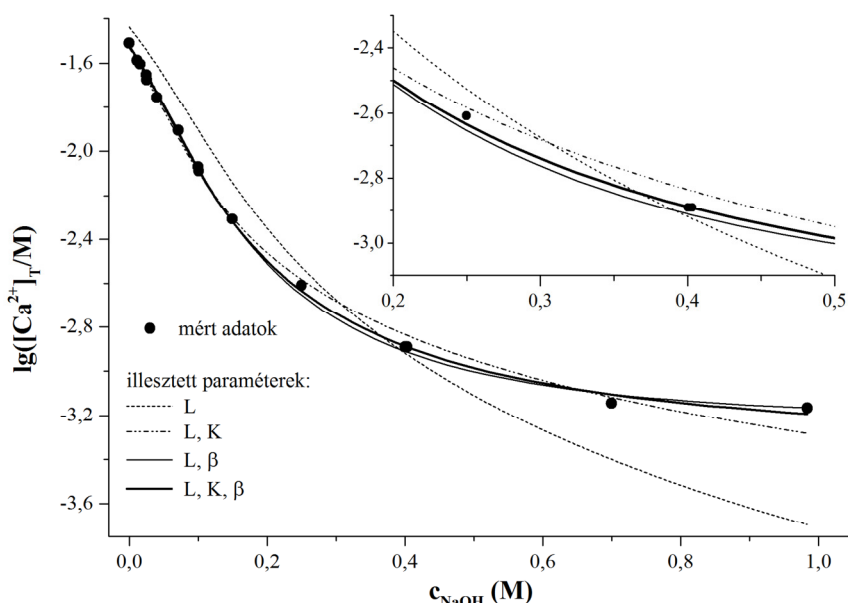
Az illesztéseket, függetlenül a mérések hőmérsékletétől külön-külön végeztük el, megadva a  $L$ ,  $K$  és  $\beta$  értékeket az 5, 25, 50 és 75 °C-on végzett mérésekre.

A hőmérsékletfüggő oldhatósági mérések eredményére együttes illesztést tudtunk elvégezni, melyből a rendszerre jellemző termodinamikai paramétereket tudtunk számolni. A számításokhoz a következő összefüggést feltételeztük:

$$\ln(X) = -\frac{\Delta G^\circ(X)}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ(X)}{RT} + \frac{\Delta S^\circ(X)}{R} \quad (5.1.11)$$

Az (5.1.11) egyenletben az  $X$  érték lehet a meghatározott  $L$ ,  $K$ , vagy  $\beta$  érték,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  és  $\Delta S^\circ$  paraméterek pedig sorban az adott reakcióra vonatkozó sztenderd Gibbs-féle energia, entalpia és entrópia paraméterek. Ezek a termodinamikai adatok az illesztésből megkapott egyensúlyi állandók alapján is kiszámolhatóak numerikus úton. Az illesztések során azt a modellt kerestük, amelyre a négyzetösszegek értéke a mért és a számolt  $\lg([Ca^{2+}]_T/M)$  értékek között a legkisebb, és amelyre a kettő között a legkisebb mértékű a szisztematikus eltérés.

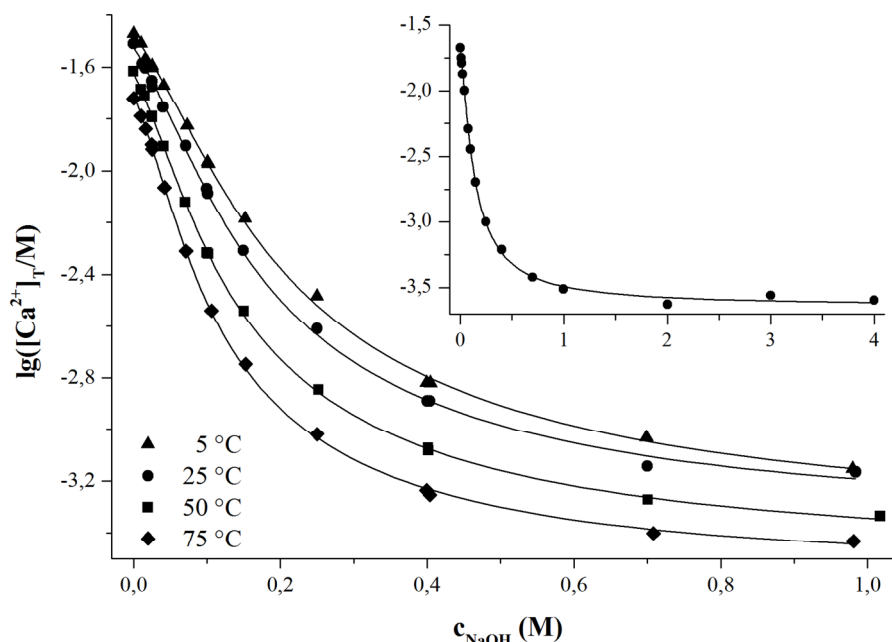
Így az előzőekben említett modellek közül modellszelekciót végeztünk, a 25°C-on végzett kísérletekre kapott illesztések eredményét a 15. ábrán mutatom be. Az (a) modell alkalmazásával lehetetlen leírni bármilyen kísérleti változást, így a  $[Ca^{2+}]_T = [Ca^{2+}]$  összefüggés feltételezése nem valósul meg. A (b) modell esetében az illesztett és számolt adatok csak a  $c_{NaOH} = 0 - 0,15$  M koncentráció tartományon illeszkednek, e fölött lényeges és szisztematikus eltérés tapasztalható. Ez azt jelenti, hogy ha csak a  $CaOH^+_{(aq)}$  részecskének a képződését feltételezzük a vizsgált rendszerben, akkor ez a feltételezés csak a  $pH < 13$  tartományon érvényesül. A (c) modell alkalmazásával, ahol csak a  $Ca(OH)_2^0_{(aq)}$  részecske képződését vettük figyelembe (a  $Ca^{2+}_{(aq)}$  mellett  $CaOH^+_{(aq)}$  részecskét nem vettük számításba), meglepően sokkal meggyőzőbb eredményhez vezetett a számítás, az eltérés a mért és a számolt adatok között szinte elhanyagolható. Kismértékű különbség figyelhető meg 0,7 M NaOH koncentráció fölött. Ebből az következik, hogy a  $Ca(OH)_2^0_{(aq)}$  részecskének a feltételezése a vizsgált rendszerben nagyobb jelentőséggel bír, mint a  $CaOH^+_{(aq)}$ . Figyelembe véve mindkét lehetséges részecskét, a (d) modell alkalmazásával az előbbieken tapasztalt eltérés mértéke jelentősen lecsökkent, a mért és a számolt adatok közötti egyezés a mérés bizonytalanságának mértékén belülre került.



**15. ábra:** A kalcium ionok hidrolízisére vonatkozóan négy különböző kémiai modell alkalmazásával számolt eredmények 25 °C-on és  $I = 1\text{ M}$  ionerősségen. A belső ábrán látható az a tartomány, ahol a különböző modellekből származó különbségek a legjobban megfigyelhetők.

A számításainkból adódó eredmények némileg ellentmondanak a korábban bemutatott irodalmi adatoknak, ugyanis az általunk kapott modell szerint a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  részecske képződése kevésbé jelentős egyensúlyi állapotban. Ezt az eredményt az 1. táblázatban bemutatott adatok is alátámasztják: megfigyelhető, hogy minden adatsorozatban egyre kisebb mértékű a csökkenés a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  értékeiben a lúg koncentráció növekedésével (1. táblázat 5–6 és 9–10 oszlopok adataiban pl. látható, hogy a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  értéke elér egy közel állandó, nem zérus értéket). Hogyha csak a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  képződne a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  mellett, akkor a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  értéke gyakorlatilag nulla értékig kellene csökkennie nagyobb NaOH koncentrációknál. Ennek megértéséhez az (5.1.9) egyenletet vegyük segítségül. Az egyenletben szereplő három tagból az első kettő érvényesül, akkor a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  értéke a  $[\text{OH}^-]^2$  és  $[\text{OH}^-]^{-1}$  értékeivel arányos. A második tag, mely az oldatban lévő  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  jelenlétét fejezi ki, kismértékű, de jelentős csökkenést okoz az oldott  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció értékében. A harmadik tag, mely konstans ( $\beta \cdot L$ ) értéként jelenik meg a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  kifejezésében, ami a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecske képződéséből adódik. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  koncentrációja egy állandó értéket vesz fel kellően nagy koncentrációjú lúgos oldatokban, ez pedig az oldatban lévő  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecske képződésének következménye. Ezzel összhangban van az a korábbi megfigyelésünk, hogy a (c) és a (d) modellek alkalmazásával megfelelő illeszkedés mutatkozott a mérési pontokra.

Oldhatósági méréseket 4 M ionerősségen is elvégeztük, a mérések eredményeit sikeresen értelmezte annak a modellnek az alkalmazása, ahol mind a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$ , mind a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  képződését együttesen feltételeztük a vizsgált rendszerben. A 16. ábrán és a 2. táblázatban foglalom össze a (d) modell alkalmazásával kapott eredményeket.



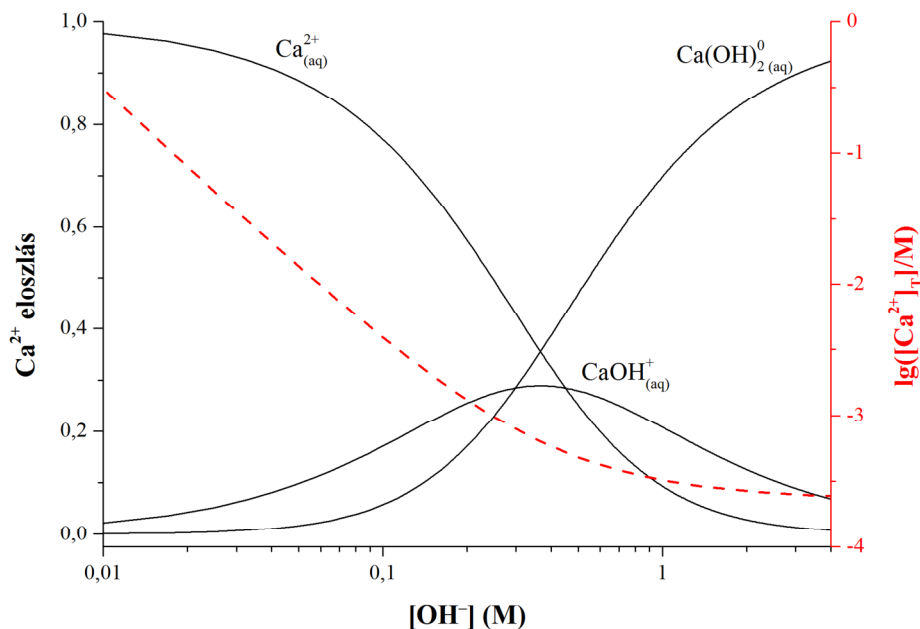
**16. ábra:** A kísérleti (szimbólumok) és a (d) modell alkalmazásával számolt (vonalak)  $\lg([\text{Ca}^{2+}]_r/\text{M})$  értékek az oldatok analitikai NaOH koncentrációjának függvényében 5–75 °C-on  $I = 1 \text{ M}$  (fő ábra) és  $I = 4 \text{ M}$  (belső ábra) ionerősségen.

A legfontosabb következtetés a kísérletekből nem csak a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecskének jelenlétének és képződésének bizonyítása, hanem hogy túlnyomó többségben ez a részecske képződik  $\sim 0,2 \text{ M}$  egyensúlyi NaOH koncentráció fölött, ahogy ezt a 17. ábrán látható eloszlási diagram is szemléltet. Ennek a részecskének a képződését a korábbi munkákban nem vették figyelembe, mint egy befolyásoló komponenst a  $\text{Ca}^{2+}$  ionokkal telített oldatokban (kivétel ez alól Guiomar és mtsai. által közölt munka [5]). Számos korábbi publikációban a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  képződési állandójának értékére közel egy nagyságrenddel nagyobb értéket adtak, mint ami a 2. táblázatban található számolt értékek. Ez a szembetűnő különbség annak a következménye lehet, hogy ezek az értékek végtelen híg oldatokra jellemző extrapolált értékek. Ezek a kísérletek alacsony ionerősségen és hidroxid koncentrációk alkalmazásával készültek, ezen a tartományon a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  részecskének a feltételezése elengedhetetlen a mérési pontok megfelelő leírásához (15. ábra). A különbség másik lényeges oka az, hogy az oldott  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecskét nem feltételezték a rendszer pontos leírásához. Ennek a részecskének a

feltételezése nélkül a  $K$  képződési állandó értéke magában foglalja a dihidroxó részecskét is, azaz a  $[Ca^{2+}]_T$  értékének teljes változása jobban leírható nagyobb képződési állandó értékkel, akár nagyobb ionerősségeken is [4, 76]. A (b) modell alkalmazásával számolt képződési állandó értéke 25 °C-on  $(9,2 \pm 0,6) M^{-1}$ , mely kitűnő egyezést mutat egy korábbi publikációnk képződési állandó értékével,  $9,3 \pm 0,4 M^{-1}$  [76].

**2. Táblázat:** Az oldhatósági szorzat és képződési állandók számolt értékei és azok szórásai 5–75 °C-on az ICP-OES módszerrel kapott eredmények ( $I = 1 M$ ), valamint 25 °C-on ( $I = 4 M$ ) a potencimetriás mérésekből származó eredmények alapján.

$T (^{\circ}C) / I (M)$	$L (M^3)$	$K (M^{-1})$	$\beta (M^{-2})$
5 / $I = 1$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$1.2 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.1$
25 / $I = 1$	$(8.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$1.5 \pm 0.1$	$4.7 \pm 0.1$
25 / $I = 4$	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$2.2 \pm 0.6$	$7.5 \pm 0.4$
50 / $I = 1$	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$2.7 \pm 0.2$	$7.2 \pm 0.1$
75 / $I = 1$	$(2.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$3.0 \pm 0.1$	$11.1 \pm 0.1$

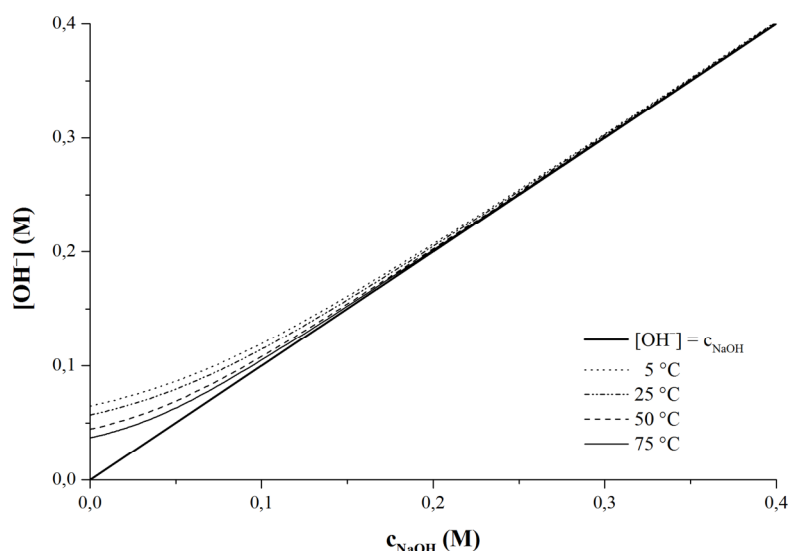


**17. ábra:**  $Ca^{2+}$ -tartalmú részecskék eloszlása (bal tengely, fekete vonal) és a  $Ca^{2+}$  teljes koncentrációja logaritmikus egységben (jobb tengely, piros szaggatott vonal) az  $OH^-$  koncentráció függvényében 25 °C-on és 4 M ionerősségen heterogén egyensúlyt feltételezve.

Ezen a ponton meg kívánom jegyezni, hogy a 2. táblázatban feltüntetett értékeket megfigyelve, a második lépcsőzetes képződési állandó, ami a  $Ca(OH)_2(aq)$  képződését

írja le  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$ -ból a (2.3.4) egyenlet alapján, nagyobb, mint az első lépcsőzetes képződési állandó értéke a (2.3.2) egyenlet alapján, minden vizsgált hőmérsékleteken. Az ionpárok/komplexek képződésének statisztikai megfontolásait figyelembe véve, az ellenkezőt kellene tapasztalnunk. Ugyanakkor ez a jelenség nem szokatlan a töltés nélküli komplexek képződésére, mint amilyen pl. a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  is. Erre a legalkalmasabb példák az irodalmi adatok alapján a  $\text{ZnBr}_{2(\text{aq})}$  [143-145],  $\text{PbBr}_{2(\text{aq})}$  [146],  $\text{MnBr}_{2(\text{aq})}$  [147],  $\text{Zn}(\text{CN})_{2(\text{aq})}$  [148-150],  $\text{NiCl}_{2(\text{aq})}$  [151],  $\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$  [152-154],  $\text{CdCl}_{2(\text{aq})}$  [155],  $\text{ZnI}_{2(\text{aq})}$  [156], és  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  [157], és ez a lista még folytatható. Számos esetben ezek a semleges töltésű komplexek [143-147, 151-156] kis stabilitásúak és nagy ligandum és/vagy háttérelktrolit koncentrációknál képződnek, amint ez a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  esetén is tapasztalható volt. A Kutatócsoportban tapasztalt korábbi eredmények szintén azt mutatják, hogy az oldatokban képződő semleges töltésű részecskék nagyobb stabilitással bírnak nagy koncentrációjú, hiperalkalikus oldatokban [83, 84]. Ezek ismeretében elmondható, hogy a tapasztalt szokatlan viselkedés a lépcsőzetes stabilitási állandók értékében nem meglepő és indokolható a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  képződésének esetében.

Egy egyszerű megfontolást alkalmazva, miszerint a mérések kiértékeléséhez lineáris összefüggést alkalmazhatunk a  $\text{OH}^-$  analitikai és egyensúlyi koncentrációját illetően (azaz  $[\text{OH}^-] \approx c_{\text{NaOH}}$ , ahogy ez a korábbi munkákban is tették), ez a feltételezés ellentmond az általunk kapott eredményeknek. Ezt a 18. ábrán mutatjuk be. A teljes és az egyensúlyi  $\text{OH}^-$  koncentráció között a legnagyobb mértékű különbség a 0 – 0,25 M NaOH koncentrációtartományon észlelhető, ahol a legtöbb mérést is végeztük. Ez az eltérés pedig egyre nagyobb mértékű a hőmérséklet csökkenésével. A teljes  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációjának változásának közel 90%-a ezen a koncentráció tartományon következik be, ez a szisztematikus változás a közelítő és a „legjobb” kémiai modell között minden valószínűség szerint egy „rejtett” részecske (mint pl.  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ ) jelenlétének a következménye. Ebből adódóan a lineáris feltételezés (amit korábbi munkánkban [76] mi is alkalmaztunk) hibás megközelítésekhez és pontatlan eredményekhez vezetett.



**18. ábra:** A szabad hidroxidion koncentrációja az oldatok analitikai NaOH koncentrációjának függvényében különböző hőmérsékleteken és  $I = 1$  M ionerősségen.

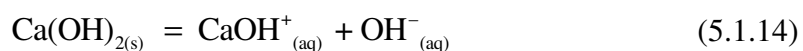
Egy másik következtetés a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  részecske jelenlétére az a váratlan változás a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  mennyiségében, ami a 17. ábrán is megfigyelhető: ez egy állandó, nem nulla értékhez tart. A (b) modell alkalmazásával a következő egyenlet írható fel, mely a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  mennyiségének kifejezésére érvényes:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = \frac{L}{[\text{OH}^{-}]^2} + \frac{L \cdot K}{[\text{OH}^{-}]} \quad (5.1.12)$$

Az (5.1.12) egyenlet állítása alapján az oldatban lévő teljes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége csökken a NaOH koncentrációjának növelésével. A nagyobb NaOH koncentrációknál bekövetkező  $\text{Ca}^{2+}$  oldhatóságának számolásainál a 4 M ionerősségen kapott állandók értékét vettük figyelembe. Meglehetősen téves értéket kapunk, ha a (b) modellt alkalmazzuk, mely esetében a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  oldhatósági szorzatára  $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$ , míg a  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  képződési állandóra  $99 \text{ M}^{-1}$  értékeket kapunk. Feltételezve a lehetséges legnagyobb NaOH koncentrációt ( $\sim 20 \text{ M}$ )  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, az oldatban lévő összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ -nak adódott. Ez a kísérleti úton tapasztalt értéktől (mely  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), közel egy nagyságrenddel kisebb. A (d) modell és az (5.1.9) egyenlet alkalmazásával, telített NaOH oldatban az oldott összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a számolások alapján. Arra a következtetésre juthatunk, hogy  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  mennyiség nem csökken  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  alá a teljes lúg koncentrációjának növelésével. Ez a határérték a következő egyenlet alapján számolható:

$$\lim_{[\text{OH}^-] \rightarrow \infty} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = \lim_{[\text{OH}^-] \rightarrow \infty} L \left( \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K}{[\text{OH}^-]} + \beta \right) = L \cdot \beta \quad (5.1.13)$$

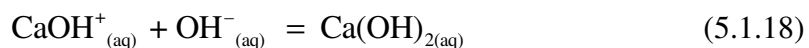
Ezekkel az egyensúlyi állandók ismeretével további, a rendszerben lejátszódó reakciók is jellemezhetők termodinamikailag, mint például a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  képződése  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ -ból, az egyensúly az oldatbeli és a szilárd  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  között, és a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  képződése  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$ -ból.



$$[\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}][\text{OH}^-_{(\text{aq})}] = L \cdot K \quad (5.1.15)$$



$$[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] = L \cdot \beta \quad (5.1.17)$$



$$\frac{[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}{[\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}][\text{OH}^-_{(\text{aq})}]} = \frac{\beta}{K} \quad (5.1.19)$$

Ezen a ponton kihangsúlyoznám, hogy az 1 M ionerősségen elvégzett oldhatósági méréseknél, a NaCl-ot szisztematikusan NaOH-ra cseréltük az oldatokban. A közepes aktivitási koefficiens ( $\gamma_{\pm}$ ) értéke 0,657 1 mol/kg NaCl és 0,679 1 mol/kg NaOH oldatokban irodalmi adatok alapján [158], mely a két oldat tetszőleges arányban való összekeverése során közel 3%-os változást eredményez szigorúan állandó ionerősségű oldatokban. A molalitás közel azonos a molaritással és az ionerősséggel ebben az esetben. A méréseink során a képződő  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmú részecskék ionerősség hozzájárulása elhanyagolható, így az oldhatósági és stabilitási állandók értékeit valós koncentrációjú állandóknak tekinthetjük. 4 M ionerősségen (ahol a  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalom meghatározásához potenciometriát alkalmaztunk) a  $\gamma_{\pm}$  változása közel 22% NaOH/NaCl oldatkeverékekben [159]. Így ezt a 22%-os értéket figyelembe vettük a képződési állandó számításánál.

### 5.1.3. A $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-$ rendszer termodinamikai paramétereinek meghatározása

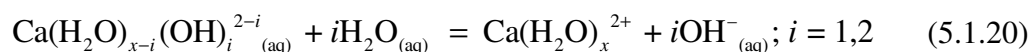
A hőmérsékletfüggő mérésekből származó adatok felhasználásával a számolt különböző, a rendszerben lejátszódó reakciók sztenderd entalpia és entrópia változásait a 3. táblázatban foglalom össze. A számolásokhoz a korábban említett (5.1.11) egyenletet használtuk fel. A  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  disszociációjára ((a) reakció) számolt sztenderd

entalpia változás értéke jó egyezést mutat a [77]-es hivatkozásban található értékkel, viszont a [160]-as és a [161]-es hivatkozásban szereplő értékektől különbözik. Legtöbb esetben a entrópia értékek egyeznek az irodalomban található adatokkal, kivételt képez a [77]-es hivatkozásban található érték. A szilád  $\text{Ca(OH)}_2$  disszociációja exoterm folyamat és ez negatív entrópia változást eredményez. Csak a disszociációt vesszük figyelembe, pozitív entrópia változást kellene tapasztalnunk, habár a képződő ionoknak a hidratációja növeli a rendszer rendezettségét, ami nagy negatív entrópia változást eredményez. Ezt a hasonló megfigyelést tapasztalhatjuk, ha a (b) reakciót vesszük figyelembe (a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  feltételezett képződése  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})}$ -ből), de az entrópia változásának mértéke ebben a reakcióban kisebb.

**3. Táblázat:** A jelen munkában számolt sztenderd entalpia és entrópia változások és ezek összehasonlítása az irodalmi adatokkal.

	Reakció	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Hivatkozás
(a)	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	$-20 \pm 2$	$-146 \pm 5$	jelen munka
		-18	-160	[77]
		-14	-145	[160]
		-13	-142	[161]
(b)	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	$-8 \pm 3$	$-103 \pm 8$	jelen munka
(c)	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$	$-6 \pm 2$	$-85 \pm 5$	jelen munka
(d)	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	$-2 \pm 2$	$-18 \pm 6$	jelen munka
(e)	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	$-14 \pm 1$	$-61 \pm 1$	jelen munka
(f)	$\text{CaOH}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	$-12 \pm 2$	$-43 \pm 6$	jelen munka
		-5	-44	[66]
		-5	-47	[69]

A  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})}$  közvetlen oldódása exoterm folyamat, valamint az elsődleges koordináció szféra képződése miatt tapasztalhatunk jelentős csökkenést az entalpia értékében ( $\Delta S^\circ = -85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Az oldatban lévő  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  disszociációs reakciója is exoterm folyamat, viszont a hidratált  $\text{Ca}^{2+}$  képződését ((e) reakció) összehasonlítjuk a  $\text{CaOH}^+$  képződésével ((d) reakció), sokkal negatívabb  $\Delta S^\circ$  értéket tapasztalhatunk ((5.1.20) egyenlet).



A  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  disszociációs reakciója esetén ((f) reakció), a képződési állandók közötti különbség, a jelen munkában és az irodalomban található értékek között, alapozható az entalpia értékek közötti változására, míg az entrópia értékek gyakorlatilag nem változnak. A 3. táblázatban megadott  $\Delta H$  és  $T\Delta S$  értékek azt mutatják, hogy a rendszerben lejátszódó reakciók entrópia vezérelt folyamatok.

#### 5.1.4. Az 5.1. fejezet fő eredményeinek összefoglalása

$\text{Ca}^{2+}$ -mal telített NaOH oldatok összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége alapján, melyet ICP-OES módszerrel 1 M ionerősségen, 4 M ionerősségen pedig Ca-ISE alkalmazásával potenciometriásan határoztunk meg, bizonyítottuk, hogy a rendszer a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  és  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  részecskék együttes figyelembevételével írható le legjobban a kísérleti pontosságon belül.

Az irodalomban a  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  létezése általánosan elfogadott a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  mellett, azonban az oldott  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  csak néhány irodalmi előzményben említik, akkor is pontosan meghatározott állandó nélkül. Az oldott  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  képződésének következménye, hogy a lúgkoncentráció növelésével nem lehetséges a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  koncentrációt tetszőlegesen csökkenteni, ez az érték aszimptotikusan tart egy minimális koncentrációhoz (pl.,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T,min}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T=25^\circ \text{C}$ ).

Növekvő lúgkoncentrációval az összes oldott  $\text{Ca}^{2+}$  egyre nagyobb hányadban lesz  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  formában jelen, ennek a részecskének a részesedése  $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 1 \text{ M}$  koncentrációnál a kalcium ionok ~70%, míg  $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 4 \text{ M}$  koncentrációnál minimum 90%.

Az a feltételezés miszerint a vizsgált rendszerben a NaOH analitikai és egyensúlyi koncentrációja megegyezik, érvénytelen a kis lúg koncentrációjú oldatokban. Ez a hibás feltételezés számos pontatlan adatot eredményezett a korábban publikált képződési állandó értékekben.

Az egyensúlyi rendszert kvantitatívan leíró egyensúlyi állandókat ( $L$ ,  $K$ ,  $\beta$ ) meghatároztuk 1 és 4 M ionerősségen. Az állandók hőmérsékletfüggésének ismeretében a termodinamikai adatokat ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) is meghatároztuk 1 M ionerősségen. A termodinamikai állandók értékeiből megállapítottuk, hogy a rendszerben lejátszódó folyamatok entrópia vezérelt folyamatok.

## 5.2. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósága alumínát oldatokban

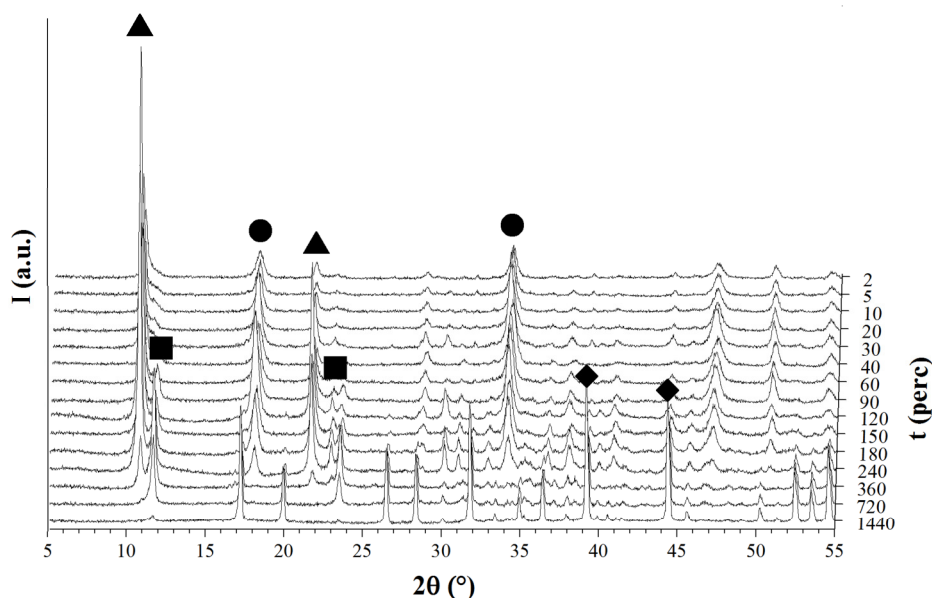
A  $\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaAl}(\text{OH})_4$  keverékoldatokban létrejövő egyensúlyi folyamatokat a rendszerben jelenlévő szilárd fázis(ok) határozzák meg. A pozitív töltésű alaprészcscék ( $\text{M}^{n+}$ ) jelen esetben  $\text{Na}^+$  és  $\text{Ca}^{2+}$ , míg a negatív töltésű részcscék ( $\text{X}^-$ ) a  $\text{OH}^-$  és  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ionok. Az ionpár képződés ebben az esetben is bekövetkezik, a legvalószínűbb képződő részcscék a  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}^0$ , a  $\text{NaAl}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^0$  és a  $\text{CaOH}_{(\text{aq})}^+$ . Ezeknek a részcscéknek a képződési állandói ismertek a szakirodalomból, az állandók értékei a  $K_{\text{NaOH}^0} < K_{\text{NaAl}(\text{OH})_4^0} < K_{\text{CaOH}^+}$  sorrendet követik (4. táblázat). Kellően nagy alumínium koncentrációknál az  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  egy dimer oldatbeli részcscét képez, melynek képlete  $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3^{2-}$  [204]. Ezek ismeretében feltételezhető az ionpár képződés a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ionok között, ez a lehetséges ionpár a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$ . Az ionpárok stabilitásait ismerve feltételezhetjük a  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} > K_{\text{CaOH}^+}$  összefüggés érvényesülését. Ebben a fejezetben ennek az ionpárnak a képződésének bizonyítására tett kísérleteket és ezek eredményeit foglalom össze.

**4. Táblázat:** A fejezet témakörébe tartozó lúgos közegben képződő 1:1 komplexek/ionpárok képződési állandói (irodalomban fellelhető képződési állandók és saját adatok).

Kation	Anion	$K$ ( $\text{M}^{-1}$ )	Meghatározás körülményei és módszere	Hivatkozás
$\text{Na}^+$	$\text{OH}^-$	0,3	25 °C, I = 1 M NaCl, potenciometria	[51]
		0,55	25 °C, I = 5 M TMACl, potenciometria	[55]
		0,26	25 °C, I = 4 M NaCl, potenciometria	[56]
$\text{Na}^+$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,9	25 °C, I = 0,1 M $\text{NaClO}_4$ , potenciometria	[51]
		0,8	75 °C, I = 0,25 M NaCl, potenciometria	[59]
		2,5	25 °C, I = 5 M TMACl, potenciometria	[55]
		1,0	25 °C, I = 8 M $\text{NaClO}_4$ , potenciometria	[56]
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{OH}^-$	2,3	25 °C, I = 1 M NaCl, potenciometria	[51]
		1,5	25 °C, I = 1 M NaCl, oldhatóság	jelen munka

### 5.2.1. A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{OH}^-$ rendszerben képződő szilárd fázisok azonosítása

A doktori munkám második fázisának ötletét egy korábban az irodalomban publikált [12] mérés reprodukálása során tapasztalt jelenségek adták. A [12] irodalmi forrásban az alumínium iparban alkalmazott oldatösszetétel mellett ( $[\text{NaOH}]_0 = 2,45 \text{ M}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_T = 0,58 \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , karbonát tartalmú oldatok) vizsgálták a rendszerből kiváló szilárd fázisok összetételét az idő függvényében. A fentiekhez hasonló oldatösszetétel mellett,  $25^\circ\text{C}$ -on, viszont karbonátmentes oldatokban mi is megvizsgáltuk a kialakuló szilárd fázisok összetételét 24 órán keresztül. A szilárd fázisok analízisét XRD módszerrel végeztük. A mérések eredménye a 19. ábrán látható.

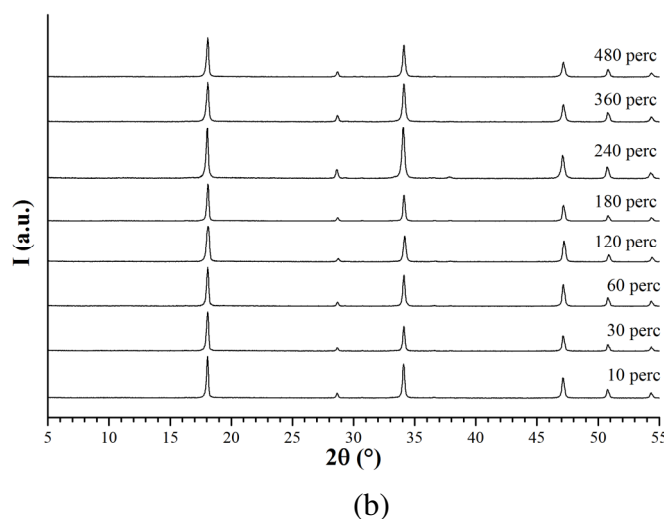
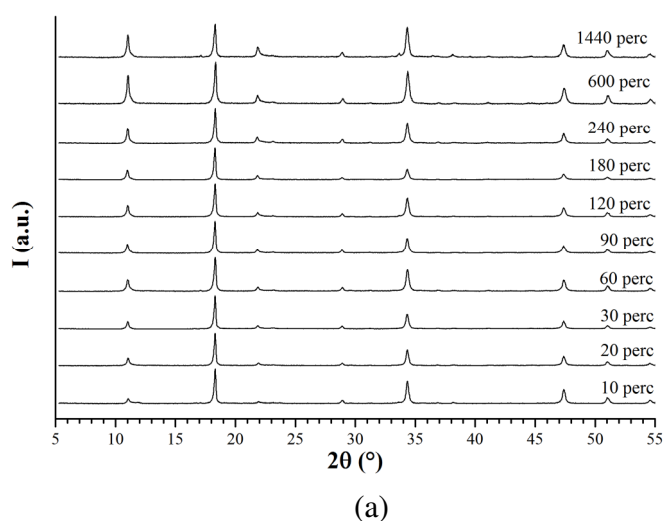


**19. ábra:** A  $\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaAl}(\text{OH})_4$  rendszerből kiváló szilárd fázisok diffraktogramjai az idő előrehaladtával.  $[\text{NaOH}]_0 = 2,45 \text{ M}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_T = 0,58 \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (●:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ▲:  $\text{HC}_1$ , ■:  $\text{HC}_2$ , ◆: TCA).

A 19. ábrán tapasztalt mérésekből következtetni tudunk az egyes szilárd fázist alkotó komponensekre. A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mellett két fajta hidrokalumit típusú LDH megjelenését tapasztaltuk.  $2\theta = 10,8^\circ$ -nál megjelenő reflexió nagyobb rétegtávolsággal rendelkező, hidratált hidrokalumit ( $\text{HC}_1$ ), míg a  $2\theta = 11,6^\circ$ -nál megjelenő reflexió a kisebb rétegtávolságú, dehidratált hidrokalumithoz ( $\text{HC}_2$ ) tartozik. A hidratáltság kifejezés ebben az esetben a rétegek között elhelyezkedő víz mennyiségének különbségéből adódik. Az idő előrehaladtával megjelenő negyedik szilárd fázis a TCA.

A továbbiakban az előzőekben említettekhez hasonló méréseket végeztünk el, viszont mind a  $\text{NaOH}$  és  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  koncentrációját csökkentettük ( $[\text{NaOH}]_T = 1,00 \text{ M}$ ,

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{T}} = 0,01 \text{ M}$ ). Az oldatok szigorúan karbonát mentesek voltak. Miután  $\text{CaO}$ -ot adtunk az oldatokhoz, a diffraktogramokon rögtön megfigyelhető volt a  $\text{HC}_1$  képződése a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mellett és 24 órán keresztül figyelve a szilárd fázisok alakulását elmondható, hogy ez alatt az idő alatt ez az összetétel stabil volt (20. a. ábra), nem képződött más alumínium tartalmú részecske, mint pl. TCA  $25^\circ\text{C}$ -on. A fentivel azonos oldatösszetételnél, viszont a reakció hőmérsékletének  $75^\circ\text{C}$ -ra való emelésével a szilárd fázisok röntgendiffraktogramjain nem tapasztaltuk alumínium tartalmú részecskék kiválását, a szilárd fázist csak a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  alkotta, ami időben stabil volt (20. b. ábra).



**20. ábra:** A  $\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaAl}(\text{OH})_4$  oldatkeverékekből kiváló szilárd fázisok röntgendiffraktogramjai (a)  $25^\circ\text{C}$  és (b)  $75^\circ\text{C}$ -on az idő függvényében. Kísérleti körülmények:  $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 1,0 \text{ M}$ ;  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{T}} = 0,089 \text{ M}$ ;  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{T}} = 0,01 \text{ M}$ . Minden diffraktogramot a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  első reflexiójára normáltuk ( $2\theta = 18,0^\circ$ ).

Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ezen a koncentráció és hőmérséklet tartományon, az oldott részecskék koncentrációja a hidrokalumit oldhatósági

szorzatánál kisebb és az egyensúlyi szilárd fázist a  $\text{Ca(OH)}_2$  alkotja. Nagyobb oldatkonzentrációknál a hidrokalumit képződése tapasztalható és ennek a képződése rendkívül gyors. Az oldat (anyalúg) mennyiségi összetételének a meghatározásával, valamint az egyensúlyi szilárd fázist alkotó részecskék ismeretéből kétféle adatot nyerhetünk:

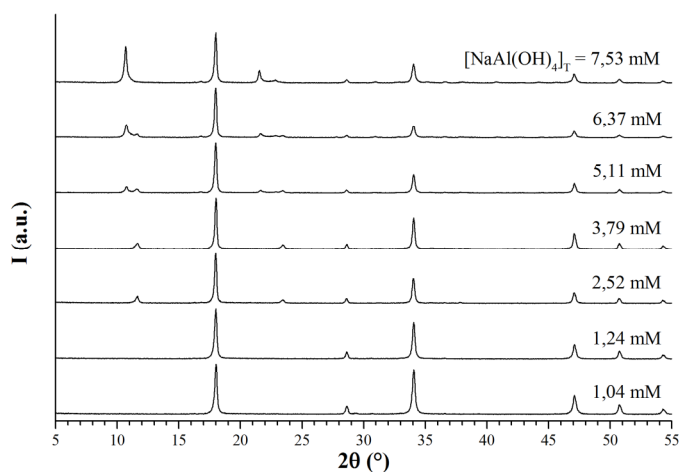
1. Az oldatok összetételétől függően, főként azokban az esetekben, ahol a (pszeudo) egyensúlyi szilárd fázist a  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  alkotja, a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al(OH)}_4^-$  között képződő  $\text{CaAl(OH)}_4^+$  ionpár képződési állandó meghatározható. Ehhez szükséges, hogy az oldatban növelve a  $\text{NaAl(OH)}_4$  koncentrációt, jól detektálható és szisztematikus növekedést tapasztaljunk az oldatban lévő összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségében.
2. Azoknak az oldatösszetételek meghatározásával, ahol a  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  mellett a hidrokalumit is éppen megjelenik a szilárd fázisban, közelítőleg meghatározható a hidrokalumit oldhatósági szorzata.

Először azokat a maximális  $[\text{NaAl(OH)}_4]_T$  koncentrációkat (továbbiakban  $[\text{NaAl(OH)}_4]_{T,\max}$ ) határoztuk meg, amelynél az egyensúlyi szilárd fázist még csak  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  alkotta. A méréseket különböző hőmérsékleteken (25, 50 és 75 °C-on) és a  $0,01 \text{ M} \leq [\text{NaOH}]_T \leq 1,0 \text{ M}$  koncentráció tartományokon végeztük el. A szilárd fázist alkotó  $\text{Ca(OH)}_2$  mellett kicsapódó más, alumínium tartalmú szilárd fázisokat is azonosítottuk. Ezekben a kísérletekben a kezdeti alumínát koncentrációt 0.1 és 20 mM között változtattuk. Az egyensúlyi szilárd fázisok röntgendiffraktogramjai a 21. ábrán láthatók.

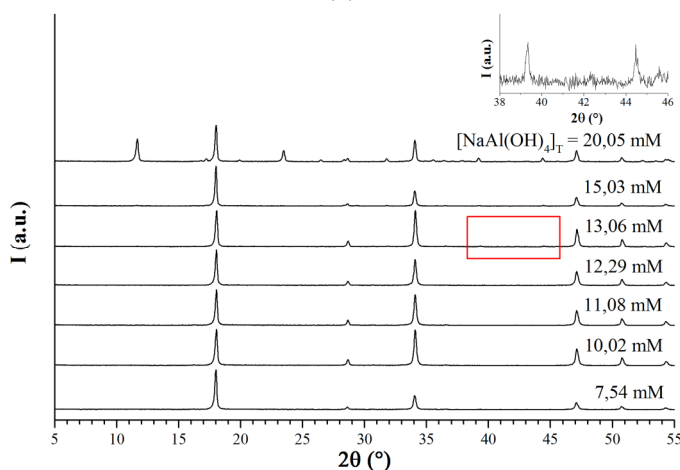
A 21. a. ábrán a 25 °C-on,  $[\text{NaOH}]_T = 1.0 \text{ M}$  körülmények között képződő szilárd fázisok röntgendiffraktogramjai láthatók. Ebben az esetben a  $[\text{NaAl(OH)}_4]_{T,\max}$  értéke 1,25 és 2,5 mM között határozható meg. Megfigyelhető, hogy két fajta hidrokalumit képződik a rendszerben,  $[\text{NaAl(OH)}_4]_T \sim 5 \text{ mM}$  fölött a  $2\theta = 11,6^\circ$ -nál jelentkező (003) Miller-index-szel jellemzett reflexiójú  $\text{HC}_2$ , és a másik ( $\text{HC}_1$ )  $[\text{NaAl(OH)}_4]_T > 7,5 \text{ mM}$  fölötti koncentrációnál. Hasonló eredményt tapasztaltunk az 50 °C-on elvégzett kísérleteinkben is, ebben az esetben a  $[\text{NaAl(OH)}_4]_{T,\max}$  értéke 4.0–5.0 mM. Mint ahogy korábban említettem, ezek a hidrokalumit fajták a rétegek közötti víztartalmukban különböznek, ez okoz a rétegtávolságaikban különbséget. Elmondható, hogy ez a különbség (legalábbis elvben) okozhat oldhatóságbeli változást, és így a  $\text{HC}_1$  és  $\text{HC}_2$  esetén különböző oldhatósági szorzatot is.

A hőmérséklet emelésével, 75 °C-on és  $[\text{NaOH}]_T = 1,0 \text{ M}$  koncentrációnál a  $[\text{NaAl(OH)}_4]_{T,\max}$  értékére 12,3 mM adható meg (21. b. ábra). Összevetve ennek a

mérésnek az eredményét a kisebb hőmérsékleten végrehajtott mérésekkel, a  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{T,max}}$  értéke jelentősen nagyobb, valamint először a TCA képződése volt tapasztalható, majd  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{T}} \geq 20 \text{ mM}$  értékeknél a  $\text{HC}_2$ -re jellemző reflexió jelent meg a diffraktogramon.



(a)

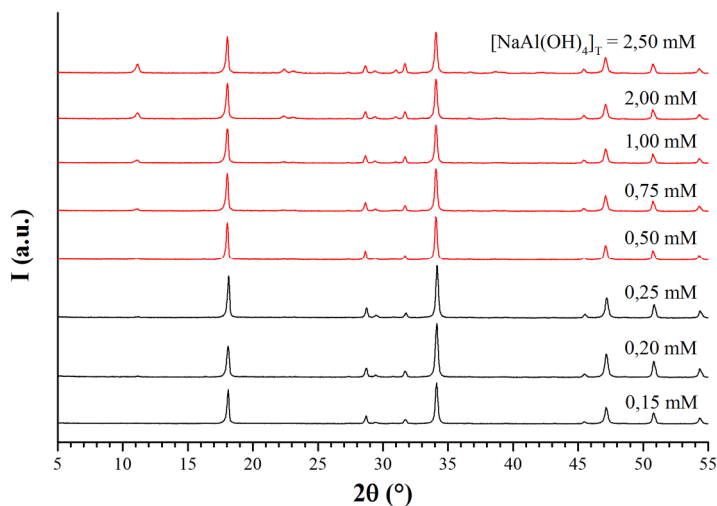


(b)

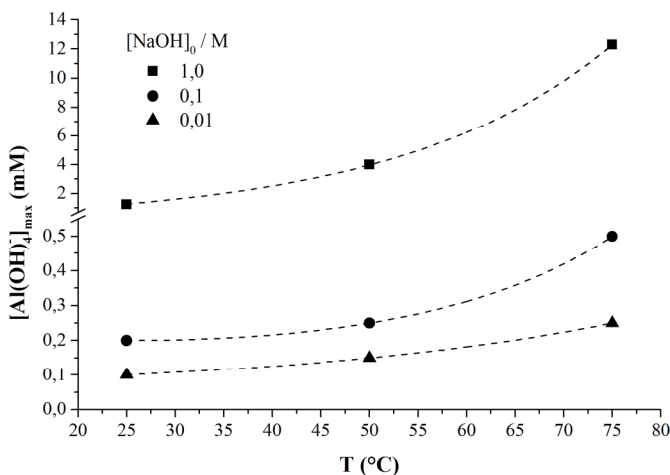
**21. ábra:** Az egyensúlyi szilárd fázisok diffraktogramjaiban történő változások (a) 25 °C és (b) 75 °C-on  $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 1,00 \text{ M}$  koncentrációjú oldatokban a  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{T}}$  koncentrációjának növelésével. A hozzáadott  $\text{CaO}$  mennyisége  $\sim 2 \text{ g/dm}^3$  volt. A (b) ábrán látható nagyított diffraktogramon a TCA-ra jellemző reflexiók megjelenése figyelhető meg. A diffraktogramokat a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  első reflexiójára normáltuk ( $2\theta = 18,0^\circ$ ).

Az előzőekhez hasonló kísérleteket végeztünk el, melyekben a  $\text{NaOH}$  koncentrációt 0,1 és 0,01 M értékekre csökkentettük. Minden mérés esetén az alkalmazott hőmérséklet 25, 50 és 75 °C volt. Ezeket a méréseket jól összefoglaló, egy jellegzetes diffraktogram sorozatot mutatok be a 22. ábrán. Ebben a méréssorozatban minden esetben az egyensúlyi szilárd fázisban a hidratált  $\text{HC}_1$  megjelenését tapasztaltuk a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mellett. Három különböző  $\text{NaOH}$  koncentráció és hőmérséklet

alkalmazásával a meghatározott  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{T,\text{max}}$  értékei szisztematikus növekedést mutatnak a NaOH koncentráció és a hőmérséklet növelésével, ezt a 23. ábrán szemléltetem.



**22. ábra:** Az egyensúlyi szilárd fázisok diffraktogramjaiban történő változások 50 °C-on  $[\text{NaOH}]_T = 0,1 \text{ M}$  koncentrációjú oldatokban a  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_T$  koncentrációjának növelésével. A hozzáadott CaO mennyisége  $\sim 2 \text{ g/dm}^3$  volt. A pirossal jelzett diffraktogramokon a  $\text{HC}_1(003)$  reflexiójának megjelenése volt tapasztalható.

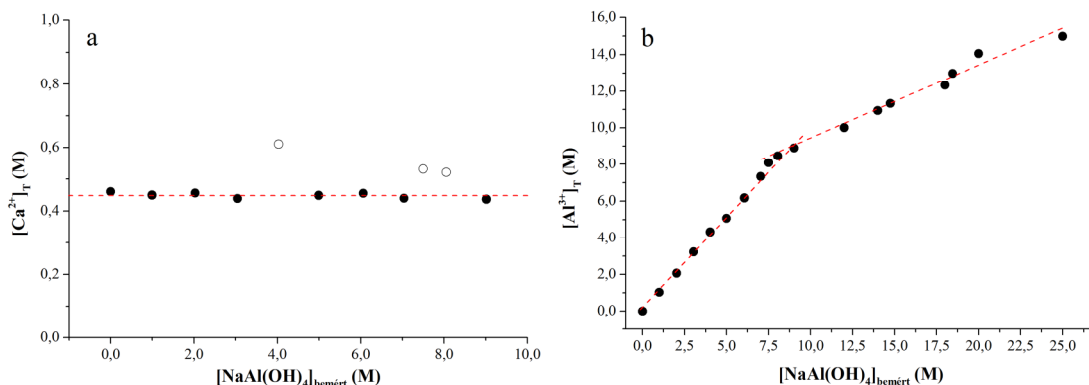


**23. ábra:** A maximális aluminát koncentráció ( $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{T,\text{max}}$ ) értékei, amely alatt a szilárd fázist kizárólag a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  alkotja NaOH/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  tartalmú oldatokban, a hőmérséklet és a teljes NaOH koncentráció függvényében.

### 5.2.2. A $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$ ionpár képződési állandójának becslése

Ahhoz, hogy a lehetséges  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  részvételével létrejövő ionpár képződését leírassuk, a szilárd fázissal (pszeudo) egyensúlyban lévő összes  $\text{Ca}^{2+}$  és

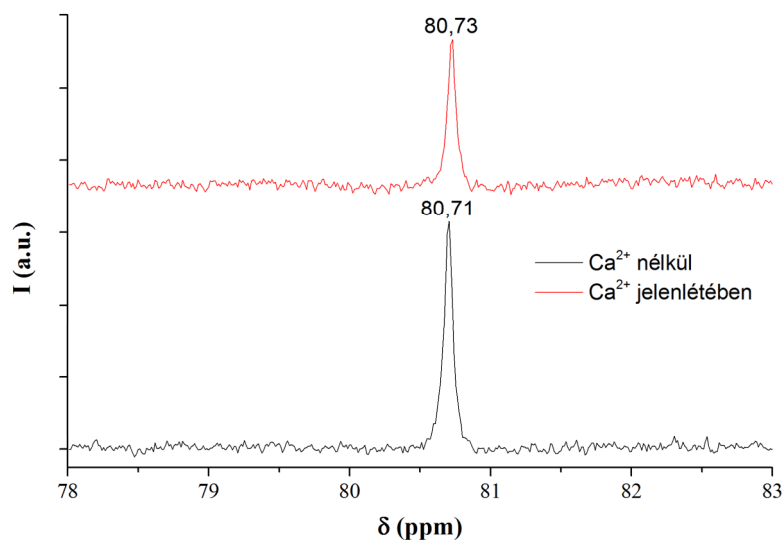
$\text{Al}^{3+}$  mennyiségét meg kellett határozni. A mennyiségi meghatározást ICP-OES módszerrel végeztük. A mintákat három különböző hőmérsékleteken ( $T = 25, 50$  és  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) készítettük el, a NaOH koncentrációja  $1\text{ M}$  volt és az oldatokban lévő alumínát mennyiségét szisztematikusan változtattuk a  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_T \leq [\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{T,\text{max}}$  koncentráció tartományon. Ezekből az oldatokból kiváló egyensúlyi szilárd fázisainak a kvalitatív analízisét is elvégeztük, a röntgendiffraktogramok alapján minden esetben az egyensúlyi szilárd fázist a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  alkotta. A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}^{3+}$  mennyiségi meghatározásának eredményeit a 23. ábrán foglalom össze. A mérési eredményekből látható, hogy nincs jelentős mértékű változás a  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció értékeiben (24.a. ábra) az oldatokban lévő  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  koncentráció növelésével. Továbbá az oldatok alumínát koncentrációi esetében sincs különbség a bemért és meghatározott koncentráció értékei között a  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{T,\text{max}}$  koncentráció értékig (24.b. ábra). E fölött csökkenést tapasztaltunk a mért  $\text{Al}^{3+}$  koncentráció értékeiben, ez annak következménye, hogy a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  mellett további alumínium-tartalmú szilárd fázisok is kiválnak a csapadékból. Hasonló méréseket elvégeztünk  $25$  és  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on is, a megfigyelések hasonlóak voltak: a  $[\text{Ca}^{2+}]_T$  értékei nem változtak a  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  koncentrációjának növelésével,  $\text{Al}^{3+}$  esetében pedig a koncentráció csökkenést a  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{T,\text{max}}$  koncentráció fölött észleltük, ahol már a  $\text{HC}_2$  képződik.



**24. ábra:** A (a)  $[\text{Ca}^{2+}]_T$  és (b)  $[\text{Al}^{3+}]_T$  koncentrációk változása az egyensúlyi oldatfázisban a kezdeti alumínát koncentráció függvényében  $75\text{ }^\circ\text{C}$ -on és  $[\text{NaOH}]_T = 1.0\text{ M}$  koncentráción.

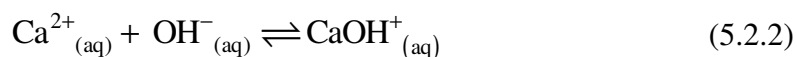
A 24. a. ábrán tapasztaltakat további mérésekkel igazoltuk, úgy, hogy az oldatok  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmát potencimetriásan, Ca-ISE elektród alkalmazásával határoztuk meg. Ezek a mérések megerősítették, hogy a nincs kísérleti úton kimutatható effektus a  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségének változásában olyan alumínát tartalmú oldatokban, ahol az egyensúlyi szilárd fázist a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  alkotta. Továbbá azon oldatok esetében, ahol  $0,1\text{ mM}$

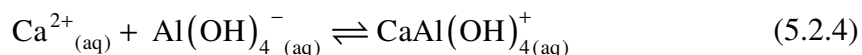
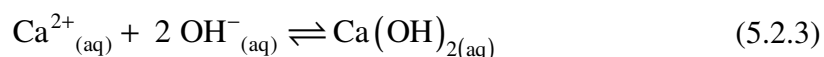
koncentrációban tartalmazott alumínátot, valamint ugyanilyen oldathoz  $\text{Ca}^{2+}$ -ot adagolva, ahol még nincs csapadék kiválás (0,05 mM)  $^{27}\text{Al}$  NMR spektroszkópiás méréseket is elvégeztünk. Ez a módszer alkalmas kontakt ionpárok képződéséről is információt adni. Ahogy a 25. ábrán is látható, kismértékű változás jelentkezik a kémiai eltolódásban a  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmú oldat esetében, viszont ez a változás túl kicsit ahhoz, hogy következtetést vonjunk le a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár képződésére. Ahhoz, hogy kimutatható legyen NMR módszerrel a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár képződése, jelentősen meg kellene növelni a  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségét az oldatokban, viszont ez azt jelentené, hogy oldhatósági okok miatt az alumínát koncentrációt csökkenteni kellene és/vagy fordítva.



**25. ábra:**  $\text{NaOH}/\text{NaAl}(\text{OH})_4$  tartalmú oldatok  $^{27}\text{Al}$  NMR spektrumai  $\text{Ca}^{2+}$  jelen (piros vonal) és távollétében (fekete vonal) a csúcsokhoz tartozó kémiai eltolódás értékek feltüntetésével.

Ahogy a 24. és 25. ábrán alapján látható, és a Ca-ISE mérésekből is az következik, hogy a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár képződési állandója túl kicsi ahhoz, hogy kísérleti úton meghatározható legyen. A meglévő adatokból azonban számolható illetve megbecsülhető ennek az értéke. A számolások levezetését a következőkben ismertetem. A számolásokhoz szükséges felhasználni a korábban már definiált egyenleteket, ezek a (2.3.1–3) és (2.3.5), valamint a (5.1.3–4) egyenletek, de a könnyebb átláthatóság kedvéért ebben a fejezetben is ismertetem ezeket. A  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  disszociációjának, valamint a  $\text{CaOH}^+_{(aq)}$  és  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$  képződésének egyenletein kívül definiálni kell a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+_{(aq)}$  ionpár képződésének az egyenletét is (5.2.4).





A  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  oldhatósági szorzatának, valamint a  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  és  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  képződési állandóinak egyenleteit az alábbiakkal fogom jelölni: (5.2.5–7):

$$L = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \quad (5.2.5)$$

$$K = \frac{[\text{CaOH}^{+}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]} \quad (5.2.6)$$

$$\beta = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2} = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{L} \rightarrow [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \beta \cdot L \quad (5.2.7)$$

Szükséges definiálni a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}_{(\text{aq})}$  ionpár képződési állandójának az definícióját, mely a (5.2.4) egyenlet alapján a következőképpen írható fel:

$$K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}} = \frac{[\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Al}(\text{OH})_4^{-}]} \quad (5.2.8)$$

A számolásokhoz szükséges definiálnunk az oldatban lévő összes  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}^{3+}$  koncentrációt meghatározó összefüggéseket az oldatban feltételezett összes részecske szabad koncentrációinak figyelembe vételével.

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^{+}] + [\text{Ca}(\text{OH})_2] + [\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}] \quad (5.2.9)$$

$$\begin{aligned} [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} &= [\text{Al}(\text{OH})_4^{-}] + [\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}] \\ [\text{Al}(\text{OH})_4^{-}] &= [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} - [\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}] \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

A (5.2.8) egyenletbe behelyettesítve a (5.2.10) egyenletből kifejezett szabad alumínát koncentrációra vonatkozó összefüggést, a következő egyenletet kapjuk (5.2.11):

$$K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}} = \frac{[\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}]}{[\text{Ca}^{2+}][[\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} - [\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}]]} \quad (5.2.11)$$

A (5.2.11) egyenletben szereplő szorzásokat és összevonásokat elvégezve, az egyenlet átalakítható a szabad  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^{+}_{(\text{aq})}$  ionpár koncentrációjának kifejezésévé, melyek további összevonásokkal és egyszerűsítésekkel az összefüggés végleges formája: (5.3.14)

$$[\text{CaAl}(\text{OH})_4^+] = K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \frac{L}{[\text{OH}^-]^2} [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} - K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \frac{L}{[\text{OH}^-]^2} [\text{CaAl}(\text{OH})_4^+] \quad (5.2.12)$$

$$[\text{CaAl}(\text{OH})_4^+] \left( 1 + K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \frac{L}{[\text{OH}^-]^2} \right) = K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot \frac{L}{[\text{OH}^-]^2} [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} \quad (5.2.13)$$

$$[\text{CaAl}(\text{OH})_4^+] = \frac{K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}}}{[\text{OH}^-]^2 K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L} \quad (5.2.14)$$

Az eddig ismertetett egyenletekben észrevehető, hogy a szabad  $\text{OH}^-$  koncentrációjával számolni kell. Ahogy az eddigiekben kiderült, az egyensúlyi szilárd fázist a  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  alkotja, így ennek figyelembevételével a szilárd fázissal egyensúlyban lévő oldat fázis  $\text{OH}^-$  tartalmát is befolyásolja. Így az oldatok egyensúlyi  $\text{OH}^-$  koncentrációja a következőképpen számolható (5.2.15–18):

$$c_{\text{OH}} + 2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{OH}^-] + \frac{KL}{[\text{OH}^-]} + 2\beta L \quad (5.2.15)$$

$$c_{\text{OH}} [\text{OH}^-] + 2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]^2 + KL + 2\beta L [\text{OH}^-] \quad (5.2.16)$$

$$[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-] (2\beta L - 2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} - c_{\text{OH}}) + KL = 0 \quad (5.2.17)$$

A másodfokú egyenlet megoldó képletét alkalmazva és az egyenletben szereplő paraméterek ( $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ ,  $c_{\text{OH}}$ ,  $L$ ,  $K$ ,  $\beta$ ) ismeretében könnyen kiszámolható az oldatok egyensúlyi  $\text{OH}^-$  koncentrációja.

$$[\text{OH}^-] = \frac{2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} + c_{\text{OH}} - 2\beta L + \sqrt{(2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} + c_{\text{OH}} - 2\beta L)^2 - 4KL}}{2} \quad (5.2.18)$$

Az (5.2.9) egyenletbe behelyettesítjük az (5.2.6), (5.2.7) és (5.2.14) egyenleteket, akkor megkapjuk a rendszer összes  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációjára vonatkozó összefüggést, melyben a  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}$  paraméter is szerepel, az egyenletben szereplő egyszerűsítéseket és összevonásokat alkalmazva a következő levezetést lehet elvégezni:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = \frac{L}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{KL}{[\text{OH}^-]} + \beta L + \frac{K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}}}{[\text{OH}^-]^2 K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L} \quad (5.2.19)$$

$$\begin{aligned} \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 &= L + KL \left[ \text{OH}^{-} \right] + \beta L \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + \\ &\frac{K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L \left[ \text{Al}^{3+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2}{\left[ \text{OH}^{-} \right]^2 K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L} \end{aligned} \quad (5.2.20)$$

$$\begin{aligned} &\left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^4 + \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L = \\ &= L \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L^2 + KL \left[ \text{OH}^{-} \right]^3 + K \cdot K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L^2 \left[ \text{OH}^{-} \right] + \\ &+ \beta L \left[ \text{OH}^{-} \right]^4 + \beta K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} L^2 \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L \left[ \text{Al}^{3+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

$$\begin{aligned} &\left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^4 = \\ &= K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \left( L^2 + KL^2 \left[ \text{OH}^{-} \right] + \beta L^2 \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + L \left[ \text{Al}^{3+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 - L \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 \right) + \\ &\beta L \left[ \text{OH}^{-} \right]^4 + L \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + KL \left[ \text{OH}^{-} \right]^3 \end{aligned} \quad (5.2.22)$$

Az (5.2.22) egyenletet átrendezve a  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}$  paraméterre, valamint további egyszerűsítéseket végezve az egyenletben megkapjuk a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár képződési állandójára vonatkozó végleges összefüggést (5.2.24):

$$K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} = \frac{\left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^4 - \beta L \left[ \text{OH}^{-} \right]^4 - L \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 - KL \left[ \text{OH}^{-} \right]^3}{L^2 + KL^2 \left[ \text{OH}^{-} \right] + \beta L^2 \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + L \left[ \text{Al}^{3+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 - L \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2} \quad (5.2.23)$$

$$K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} = \frac{\left[ \text{OH}^{-} \right]^2 \left( \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 - \beta L \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 - L - KL \left[ \text{OH}^{-} \right] \right)}{L \left( L + KL \left[ \text{OH}^{-} \right] + \beta L \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 + \left[ \text{Al}^{3+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 - \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_{\text{T}} \left[ \text{OH}^{-} \right]^2 \right)} \quad (5.2.24)$$

Az (5.2.24) egyenlet ismeretében becsléseket tehetünk a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár képződési állandójának értékére. Mivel kísérleti úton nem tapasztaltunk változást a  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációk értékében az alumínát koncentráció növelésével, így feltételeznünk kell a  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációk változását a számolásokhoz. 1, 5 és 10 %-os változást feltételezünk a számolásoknál (továbbiakban  $\Delta\text{Ca}$ ), valamint az egyenletben az  $[\text{Al}^{3+}]_{\text{T}}$  paraméter helyére a korábban XRD mérésekkel meghatározott  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{T,max}}$  értéket helyettesítettük be.

A számolt  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}$  értékeket a 5. táblázatban foglalom össze. Ezek a számolt képződési állandók egy felső határt adnak a  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}$  értékére, vagyis  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}$  feltehetően kisebb, mint a 5. táblázatban leírt értékek. A táblázatban látható, hogy ha pl. 25 °C-on 1%-os változást okozna a  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségében az ionpárképződés ( $\Delta\text{Ca} = 0,01$ ), akkor a  $K$  értéke 73 lenne. Ekkora mértékű változás az alkalmazott mérési módszerekkel nem mutatható ki. 5 %-os változás a mért koncentrációk értékeiben viszont már igen, így a  $\Delta\text{Ca} = 0,05$  értékénél  $K = 372$ . Mivel, a korábbiakban tapasztaltak alapján, kimérhető effektusváltozást nem lehetett kimutatni, így a  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}$  értéke biztos, hogy kisebb, mint  $\sim 370$ , 25 °C-on. Ezt az állítást megerősíti a 4. táblázatban leírt képződési állandók értékeinek összehasonlítása. Ha megfigyeljük, hogy a  $\text{NaOH}^0_{(\text{aq})}$  és  $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0_{(\text{aq})}$ , valamint a  $\text{NaOH}^0_{(\text{aq})}$  és  $\text{CaOH}^+_{(\text{aq})}$  képződési állandó értékeiben lévő különbségeket, akkor elmondhatjuk, hogy a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+_{(\text{aq})}$  képződési állandójának értéke feltételezhetően a  $10\text{--}100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  tartományba várható.

**5. Táblázat:** A  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpárra számolt stabilitási állandó értékek. A számolt adatok a különböző hőmérsékleteken bekövetkező  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációjának változásának feltételezéséből ( $\Delta\text{Ca}$ ) származnak. Az  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{T,\text{max}}$  értékek a XRD mérésekből meghatározott értékek.

T (°C)	$\Delta\text{Ca}$	$[\text{Ca}^{2+}]_T$ (mM)	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{T,\text{max}}$ (mM)	$K$
25	0,01	0,640	0,001	73
	0,05	0,665		372
	0,1	0,697		770
50	0,01	0,456	0,005	22
	0,05	0,474		110
	0,1	0,496		220
75	0,01	0,363	0,012	13
	0,05	0,377		63
	0,1	0,395		126

### 5.2.3. A $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH oldhatósági szorzatának meghatározása

A kísérletileg meghatározott  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{T,\text{max}}$  koncentráció értékek ismeretében, különböző hőmérsékleteken és  $[\text{NaOH}]_T$  koncentrációkon, lehetséges a szilárd fázisban „éppen megjelenő” alumínium tartalmú komponens ( $\text{HC}_1$ ) oldhatósági szorzatának a

meghatározása. A  $HC_1$  (amelynek képlete  $[Ca_2Al(OH)_6]OH$ ) oldhatósági szorzata a következő kifejezéssel adható meg (5.2.25):

$$L_{HC} = [Ca^{2+}]^2 [Al(OH)_4^-] [OH^-]^3 \quad (5.2.25)$$

Az (5.2.25) egyenlet csak akkor érvényes, ha  $[Ca_2Al(OH)_6]OH$  képletet átírjuk  $[Ca_2(Al(OH)_4)](OH)_3$  formába. A 25, 50 és 75 °C-on elvégzett kísérletekből származó oldatok összetételének analízisét ICP-OES módszerrel végeztük el és azokat az alumínát koncentrációkat, amelyek a töréspont közelében voltak, választottuk az  $[NaAl(OH)_4]_{T,max}$  értéknek és helyettesítettük be az (5.2.25) egyenletben az  $[Al(OH)_4^-]$  helyére. Az  $Al^{3+}$  koncentrációinak töréspontjainál lévő oldatok  $Ca^{2+}$  koncentrációját kétféleképpen határoztuk meg: egyik esetben a szabad  $[OH^-]$  számolásával, másik esetben pedig az ICP-OES módszerrel meghatározott  $[Ca^{2+}]_T$  értéket vettük figyelembe. Ezekhez először a  $[Ca^{2+}]_T$  és a  $[NaOH]_T$  anyagmérleg egyenleteket vettük figyelembe:

$$[Ca^{2+}]_T = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [Ca(OH)_{2(aq)}] \quad (5.2.26)$$

$$[NaOH]_T = [OH^-] + [CaOH^+] + 2[Ca(OH)_{2(aq)}] - 2[Ca^{2+}]_T \quad (5.2.27)$$

A (5.2.25) egyenlet a következőképpen alakítható át, ha alkalmazzuk a  $Ca(OH)_2$  oldhatósági szorzatára vonatkozó (5.2.5) egyenletben szereplő összefüggést:

$$L_{HC} = \frac{L_{Ca(OH)_2}^2 [Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} \quad (5.2.28)$$

A  $L_{HC}$  számolásához szükséges meghatározni az egyensúlyi  $OH^-$  koncentrációt. Ehhez szükséges felhasználni az (5.2.9) és (5.2.19) egyenleteket, valamint a (5.2.15) egyenletet, amit  $[Ca^{2+}]_T$  paraméterre kifejezve a következőképpen változik:

$$[Ca^{2+}]_T = \frac{[OH^-] + \frac{KL}{[OH^-]} + 2\beta L - c_{OH}}{2} \quad (5.2.29)$$

$$\begin{aligned} 2 \frac{L}{[OH^-]^2} + 2 \frac{KL}{[OH^-]} + 2\beta L + 2 \frac{K_{CaAl(OH)_4^+} \cdot L [Al^{3+}]_T}{[OH^-]^2 + K_{CaAl(OH)_4^+} L} = \\ = [OH^-] + \frac{KL}{[OH^-]} + 2\beta L - c_{OH} \end{aligned} \quad (5.2.30)$$

A következő lépésben a (5.2.30) egyenletben szereplő nevezőkben lévő paraméterekkel egyszerűsítünk, megkapjuk a (5.2.31) egyenletet, majd a szabad  $OH^-$

rendezve az egyenletet a végleges formájú egyenlet az (5.2.32) egyenlet alapján alakul, mely egy ötödfokú egyenlet.

$$2[\text{OH}^-]^2 + 2K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L^2 + KL[\text{OH}^-]^3 + K \cdot K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L^2 [\text{OH}^-] +$$

$$2[\text{OH}^-]^2 K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L \cdot [\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} = [\text{OH}^-]^3 + \quad (5.2.31)$$

$$K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L[\text{OH}^-]^3 - c_{\text{OH}}[\text{OH}^-]^4 + c_{\text{OH}}K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L[\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^5 - c_{\text{OH}}[\text{OH}^-]^4 + [\text{OH}^-]^3 \left( K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L - KL \right) -$$

$$[\text{OH}^-]^2 \left( c_{\text{OH}}K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+}L + 2K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L[\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} + 2L \right) - \quad (5.2.32)$$

$$[\text{OH}^-] K \cdot K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} L^2 - 2K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} \cdot L^2 = 0$$

Ha feltételezzük, hogy a  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ionpár nem keletkezik a rendszerben, akkor alkalmazva a  $K_{\text{CaAl}(\text{OH})_4^+} = 0$ , és ennek következményével a  $[\text{Al}^{3+}]_{\text{T}} = 0$  kikötéseket, akkor az (5.2.32) egyenlet az (5.2.33) egyenlet szerint módosul:

$$[\text{OH}^-]^3 - c_{\text{OH}}[\text{OH}^-]^2 - KL[\text{OH}^-] - 2L = 0 \quad (5.2.33)$$

Az egyensúlyi  $\text{OH}^-$  koncentráció számolásához a Newton-Raphson módszert alkalmaztuk. A számolt HC oldhatósági szorzat,  $L_{\text{HC}}$  értékeket a 6. táblázatban foglalom össze. A két különböző módszerrel számolt  $L_{\text{HC}}$  értékek gyakorlatilag azonosak. Látható, hogy ezek az  $L_{\text{HC}}$  értékek kismértékű csökkenést mutatnak a hőmérséklet növekedésével a legtöbb esetben. A meghatározott értékekben megfigyelhető egy elég nagy mértékű szórás ( $\pm 0,5$  logaritmusikus egységben), ami általában nem elfogadható oldhatósági szorzat meghatározásánál. Feltehető, hogy ez a jelentős mértékű szórás a mérés nehézségeiből adódik. Amikor a HC megjelenik a rendszerben, először amorf formában van jelen, mely nagyobb oldhatósággal bír, mint a kristályos(abb) formája. Ez a látszólagos oldhatóságbeli változás az Ostwald érés során bekövetkező változásnak is tulajdonítható, mely során a kisebb kristályok, vagy mikrokristályos csapadék idővel feloldódik, és a nagyobb kristályok megnőnek. Ez akár egy nagyságrend változást is eredményezhet a kísérletileg meghatározott oldhatósági szorzatban. A kísérletek során a a képződő HC kristályosság foka nem irányítható, így a számolt oldhatósági szorzat értékében eltérések adódhatnak. Az eredmények összességében egy első közelítésnek tekinthetők a hidrokalumit oldhatósági szorzatára vonatkozóan.

**6. Táblázat:** A hidrokalamit ( $[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot nH_2O$ ) oldhatósági szorzata ( $L_{HC}$ )<sup>a</sup>

T (°C)	lg $L_{HC}$				Átlag (HCa-ra vonatkozóan)
	1,0 M NaOH	0,1 M NaOH	0,01 M NaOH		
25	-11,1 <sup>b</sup>	-11,1 <sup>e</sup>	-12,0 <sup>c</sup>	-10,8 <sup>c</sup>	-11,4 ± 0,5
50	-11,3 <sup>b</sup>	-11,1 <sup>e</sup>	-12,3 <sup>c</sup>	-11,2 <sup>c</sup>	-11,6 ± 0,5
75	d	-11,3 <sup>e</sup>	-12,5 <sup>c</sup>	-11,8 <sup>c</sup>	-12,1 ± 0,5

<sup>a</sup>. Az  $L_{HC}$  értékét az (5.2.25) egyenlet alapján számoltuk, a méréseket különböző NaOH koncentrációkon és hőmérsékleteken végeztük el, az ionerősség 1 M volt NaCl-dal beállítva.

<sup>b</sup>. HC<sub>2</sub>-re vonatkozó adat (HC<sub>1</sub> dehidratált polimorf változata).

<sup>c</sup>. HC<sub>1</sub>-re vonatkozó adat.

<sup>d</sup>. TCA megjelenését tapasztaltuk a Ca(OH)<sub>2</sub> mellett a szilárd fázisban

<sup>e</sup>. A töréspontnál lévő  $[OH^-]$  and  $[Ca^{2+}]$  mennyiségeinek számolásaival kapott adatok (az ICP adatokból származó  $[Ca^{2+}]_T$  mennyiségeinek felhasználása nélkül), az anyagmérleg egyenletek alkalmazásával.

#### 5.2.4. Az 5.2. fejezet fő eredményeinek összefoglalása

NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> elegyekből kiváló szilárd fázisok összetételének meghatározásával, melyet XRD módszerrel végeztünk, kimutattuk, hogy egy adott oldatösszetételig nem tapasztalható alumínium tartalmú (LDH és/vagy TCA) szilárd komponens kiválása az oldatból. Így széles hőmérséklet és NaOH koncentráció tartományban meghatároztuk azokat a maximális NaAl(OH)<sub>4</sub> koncentrációkat ( $[NaAl(OH)_4]_{max}$ ), ahol az oldatból még nem válik ki alumínium tartalmú szilárd komponens és az egyensúlyi szilárd fázis Ca(OH)<sub>2</sub>.

A megfelelő  $[NaAl(OH)_4]_{max}$  értékek ismeretében meghatároztuk a szilárd fázist alkotó  $[Ca_2Al(OH)_6]OH$  réteges kettős hidroxid oldhatósági szorzatát és a  $CaAl(OH)_4^+$  ionpár képződési állandójának felső korlátját. Utóbbi alapján megbecsültük a  $CaAl(OH)_4^+$  ionpár képződési állandóját és megállapítottuk, hogy azt nem szükséges figyelembe venni a NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> elegyek egyensúlyi leírása során.

### 5.3. A $\text{Ca}^{2+}$ ionok kis molekulatömegű szerves ligandumokkal tömény lúgos közegben képzett komplexei

$\text{Ca}^{2+}$  és kis molekulatömegű szerves ligandumok közötti komplexképződésről az irodalomban több száz példát találhatunk. E publikációk közül keveset találunk, amelyek erősen lúgos közegű mérésekkel foglalkoznának. Közismert, hogy  $\text{Ca}^{2+}$  ionok és különböző cukorszármazékok között komplexképződés játszódik le erősen lúgos közegben [83, 84]. A kisebb molekulatömegű hidroxikarbonsavak a cukorsavak modellvegyületeinek is tekinthetők. Ezek alapján olyan kísérleteket végeztünk, amelyek során  $\text{Ca}^{2+}$  és hidroxikarboxilátok között lejátszódó komplexképződést kíséreltük meg bebizonyítani és képződő komplexek stabilitási állandóit meghatározni, szintén erősen lúgos közegben. Ebben a fejezetben a tartarát ( $\text{Tar}^{2-}$ ) és citrát ( $\text{Cit}^{3-}$ ) ionokkal végrehajtott mérések eredményeit ismertetem.

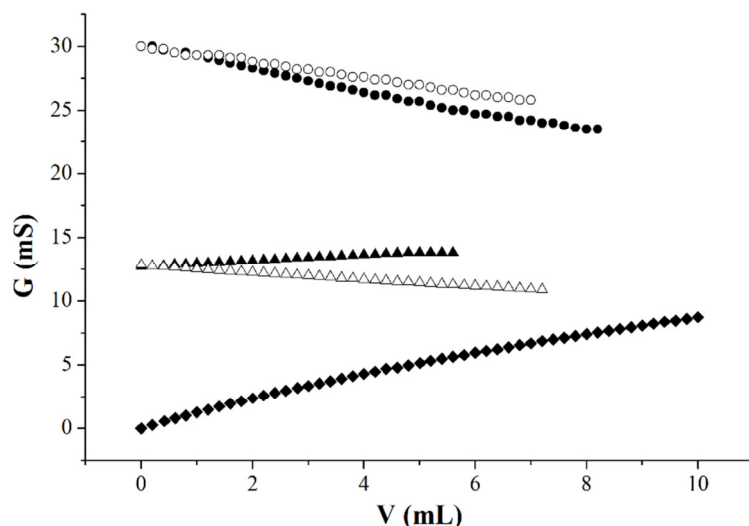
#### 5.3.1. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Tar}^{2-}$ közötti komplexképződés

##### 5.3.1.1. A komplexképződés bizonyítására szolgáló mérések

Első lépésben kémcsőkísérleteket végeztünk el, hogy a komplexképződés okozta szemmel látható oldatbeli változásokat (csapadék megjelenése és eltűnése) megkíséreljük megfigyelni. Ezekhez a méréshez olyan oldatot állítottunk össze, amelyekben a fémion és a tartarát ionok aránya  $\text{Tar}^{2-}:\text{Ca}^{2+} = 2:1$  volt (a kezdeti analitikai koncentrációja a  $\text{Na}_2\text{Tar}$ -nak 0,5 M, a  $\text{CaCl}_2$ -nak 0,25 M volt). Az oldatból az összeállítástól számítva pár percen belül rosszul oldódó  $\text{CaTar}_{(s)}$  csapadék vált ki. Az oldathoz fokozatosan tömény (~4 M)  $\text{NaOH}$ -ot adagoltunk, addig, amíg a csapadék feloldódását tapasztaltuk. A csapadék teljes feloldódása és az oldat kitisztulása akkor volt megfigyelhető, mikor az  $\text{OH}^-:\text{Ca}^{2+} = 2:1$  molarány állt fenn. A legfontosabb következtetés ebből a mérésből, hogy a  $\text{NaOH}$  a rendszerhez való adagolásával a  $\text{CaTar}_{(s)}$  vagy a  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  oldhatósága növekszik és valamilyen vízzoldható komplex részecske/részecskék képződik/képződnek. Ez a folyamat elviekben két különböző módon mehet végbe: (1) a hidroxid-ionokkal koordinált  $\text{Ca}^{2+}$  kötődik a komplexben, vagy (2) a  $\text{Tar}^{2-}$  ion alkoholos OH csoportja(i) deprotonálódik.

A tájékozódó méréseket tovább folytatva, konduktometriás titrálásokat végeztünk el további (kvalitatív) bizonyításokat keresve a komplexképződés kimutatására  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  között erősen lúgos közegben. A titrálások eredményei a 26. ábrán láthatók. A titrálási görbék lefutását megfigyelve, abban az esetben, ahol a minta összetétele  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_T = [\text{NaOH}]_T = 0,057 \text{ M}$  volt és  $[\text{CaCl}_2]_T = 0,15 \text{ M}$  törzsoldattal titráltunk, a

vezetőképesség folyamatosan csökken annak ellenére, hogy vezető,  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Cl}^-$ -tartalmú oldatot adagolunk a mintához. A referenciamérés során  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_{\text{T}} = [\text{NaOH}]_{\text{T}} = 0,057 \text{ M}$  oldatösszetételnél folyamatosan nem vezető desztillált vizet adagoltunk az oldathoz. A kapott görbe a  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmú, de egyébként azonos összetételű oldat titrálási görbéje felett fut. Ez azt jelenti, hogy a vezető  $\text{Ca}^{2+}$  (vagy  $\text{OH}^-$ ) ionok oldatbeli komplex(ek)hez kötődnek, ez(ek) a képződése okozza a mérhető csökkenést az oldat vezetőképességében. Azt is érdemes megemlíteni, hogy semleges közegben, ahol a  $\text{CaTar}^0_{(\text{aq})}$  komplex képződik (lásd 2.4.2. fejezet), a  $\text{Na}_2\text{Tar}$  oldat vezetőképessége  $\text{CaCl}_2$  oldat adagolásával kis mértékben növekszik a referenciatitráláshoz képest.



**26. ábra:**  $\text{Na}_2\text{Tar}$  tartalmú oldatok konduktometriás titrálási görbéi:  $35 \text{ cm}^3$  minta,  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_{\text{T},0} = 0,057 \text{ M}$  oldatok desztillált vízzel (üres szimbólumok) és  $[\text{CaCl}_2]_{\text{T}} = 0,15 \text{ M}$  koncentrációjú oldattal (teli szimbólumok) titrálva,  $\text{NaOH}$  jelen- ( $\circ, \bullet$ ) és távollétében ( $\triangle, \blacktriangle$ ) ( $[\text{NaOH}]_{\text{T},0} = 0,057 \text{ M}$ ).  $T = 25^\circ\text{C}$ , az ionerősség nem volt állandó értékre beállítva. Vak titrálás ( $\blacklozenge$ ): desztillált víz titrálása  $\text{CaCl}_2$ -dal.

Egy további alkalmas módszer a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  között lúgos közegben kialakuló komplexképződés bizonyítására a fagyáspont csökkenés mérése. Egy oldat fagyáspont csökkenését a következő egyenlet alapján számolható (5.3.1):

$$\Delta T_f = K_f \cdot m_B \quad (5.3.1)$$

ahol  $\Delta T_f$  az a fagyáspont csökkenés, vagyis az oldat és az oldószer fagyáspontja közötti különbség ( $\Delta T_f = T_{f,\text{tiszta oldószer}} - T_{f,\text{oldat}}$ ),  $K_f$  a krioszkópos-, vagy molális fagypontcsökkenési állandó (desztillált víz esetén  $K_f = 1,86^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$ ),  $m_B$  pedig az oldat molalitása mol/kg egységben kifejezve. Ha az oldható részecskék száma csökken, pl. komplexképződés következtében, akkor a fagyáspont csökkenés, lévén kolligatív

tulajdonság, mértéke is megváltozik. A  $[\text{NaOH}]_T = [\text{Na}_2\text{Tar}]_T = 0.3 \text{ M}$  és/vagy  $[\text{CaCl}_2]_T = 0.05\text{--}0.15 \text{ M}$  összetételű oldatokban mért fagyáspont csökkenés értékeket a 7. táblázatban foglalom össze.

**7. Táblázat:**  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Tar}^{2-}$ - és  $\text{OH}^-$ -tartalmú oldatokban mért fagyáspont csökkenés adatok.  $\Delta T_{f,elm}$  a számolt fagyáspont csökkenés annak feltételezésével, hogy az oldatban lévő molekulák teljes mértékben disszociált formában vannak;  $\Delta T_{f,mért}$  a kísérletileg mért fagyáspont csökkenés;  $\Delta\Delta T_f = |\Delta T_{f,elm} - \Delta T_{f,mért}|$ .

$[\text{NaOH}]_T$ (M)	$[\text{Na}_2\text{Tar}]_T$ (M)	$[\text{CaCl}_2]_T$ (M)	$\Delta T_{f,elm}$ (°C)	$\Delta T_{f,mért}$ (°C)	$\Delta\Delta T_f$ (°C)
0,30	0	0	1,11	1,09	0,02
0	0,30	0	1,67	1,31	0,36
0	0	0,05	0,28	0,29	0,01
0	0	0,10	0,56	0,55	0,01
0	0	0,15	0,84	0,81	0,03
0,30	0,30	0,05	3,07	2,32	0,75
0,30	0,30	0,10	3,34	2,35	0,99
0,30	0,30	0,15	3,62	2,47	1,15

Látható, hogy azokban az oldatokban, amelyek csak NaOH-ot és  $\text{CaCl}_2$ -ot tartalmaztak, a különbség ( $\Delta\Delta T_f$ ) a teljes disszociációt feltéve számított és kísérletileg mért értékek között a módszer bizonytalanságának (ami tapasztalataink szerint kb. 0,03 °C) értékén belül van. Lúgos oldatokban, ahol a minta  $\text{Tar}^{2-}$ -t és  $\text{Ca}^{2+}$ -ot is tartalmaz, a komplexképződésből adódóan az oldott részecskék számának a jelentős csökkenése figyelhető meg. Így a  $\Delta\Delta T_f$  értéke növekszik a növekvő  $\text{CaCl}_2$  koncentráció növekedésével, ami arra enged következtetni, hogy a komplexképződés mértéke is növekszik.

#### 5.3.1.2. A $\text{Na}^+$ és $\text{Tar}^{2-}$ közötti ionpár képződés bizonyítása és számolása

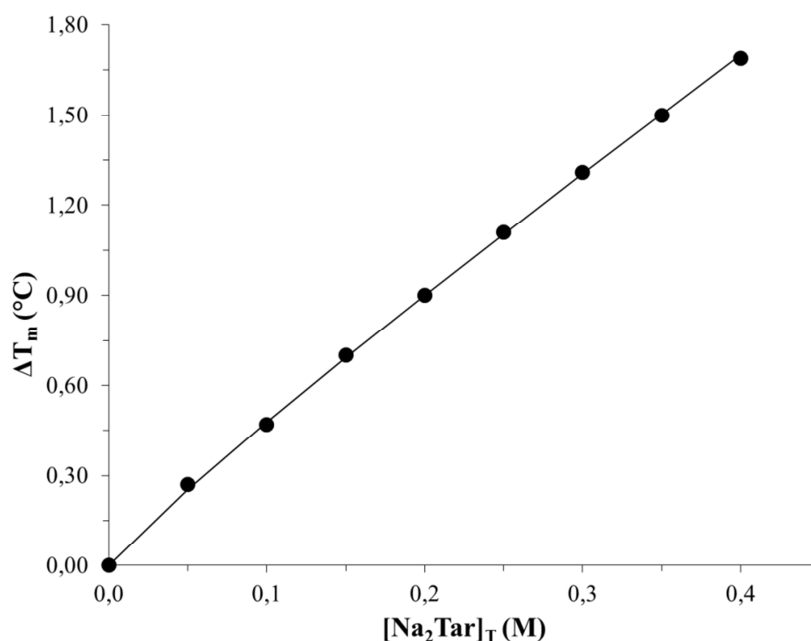
Az előzőekben leírt fagyáspont csökkenés mérésekből egy másik fontos következtetést is levonhatunk le, miszerint jelentős lehet a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Tar}^{2-}$  közötti ionpár képződés, amit  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_T = 0.3 \text{ M}$  oldatra kapott  $\Delta\Delta T_f = 0,36 \text{ °C}$  adat szépen szemléltet. A  $\text{NaTar}^-$  ionpár képződési állandójára vonatkozóan azok irodalmi adatok, melyeket tetrametilammónium-klorid (TMACl) tartalmú közegben határoztak meg, elég széles tartományban változnak ( $\lg K_{11} = 0.28\text{--}0.41$ ,  $T = 25 \text{ °C}$  [162-165]). További információkat gyűjtve a  $\text{Na}^+$  ionok  $\text{Tar}^{2-}$ -tal való ionpár képződésről, egy további

fagyáspont csökkenés mérést végeztünk el, ahol az oldatok összetétele  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_{\text{T}} = 0,05 - 0,40$  M koncentráció tartományban változott. A mérések eredményeit a 8. táblázatban foglalom össze.

**8. Táblázat**  $\text{Na}_2\text{Tar}$  tartalmú oldatokban mért fagyáspont csökkenés adatok.  $\Delta T_{f,\text{elm}}$  a számolt fagyáspont csökkenés annak feltételezésével, hogy az oldatban lévő molekulák teljes mértékben disszociált formában vannak;  $\Delta T_{f,\text{mért}}$  a kísérletileg mért fagyáspont csökkenés;  $\Delta\Delta T_f = |\Delta T_{f,\text{elm}} - \Delta T_{f,\text{mért}}|$ .

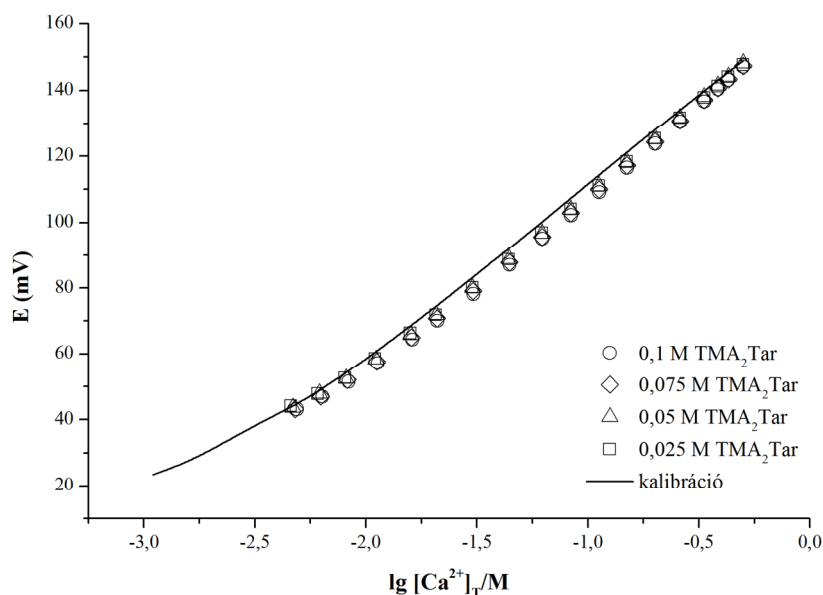
$[\text{Na}_2\text{Tar}]_{\text{T}}$ (M)	$\Delta T_{f,\text{elm}}$ (°C)	$\Delta T_{f,\text{mért}}$ (°C)	$\Delta\Delta T_f$ (°C)
0,05	0,28	0,27	0,01
0,10	0,56	0,47	0,09
0,15	0,84	0,70	0,14
0,20	1,12	0,90	0,22
0,25	1,40	1,11	0,29
0,30	1,67	1,31	0,36
0,35	1,95	1,50	0,45
0,40	2,23	1,69	0,54

A 8. táblázatban feltüntetett adatokból látható, hogy az ionpárképződésből adódó fagyáspont csökkenés változás szisztematikus és jól követhető, és mutatja, hogy az oldatban lévő só koncentrációjának növelésével a képződő ionpár koncentrációja is növekszik. Az ionpár stabilitási állandójának a meghatározásárára, a mért adatokat a PSEQUAD program segítségével értékeltük ki. A mérési-, valamint az illesztésből kapott eredményeket a 27. ábrán mutatom be. Az eredmények azt mutatják, hogy csak az 1:1 összetételű ionpár képződése mutatható ki az oldatban, a számított képződési állandó értéke  $\lg K_{1,1} = 0,69 \pm 0,02$ , a meghatározás átlagos hibája (a számított és a mért  $\Delta\Delta T_f$ -ek közötti eltérés átlaga)  $0,01$  °C-nak adódott. Ez az érték a  $-0,25 - -1,70$  °C hőmérséklet tartományon érvényes. Az így kapott adat összhangban van az irodalomban fellelhető adatokkal, figyelembe véve a hőmérséklet különbség okozta hatásokat. Ezek a megfigyelések arra engednek következtetni, hogy az oldatban lévő  $\text{NaTar}^-_{(\text{aq})}$  ionpár jelenléte fontos figyelembe venni a semleges és lúgos közegben végrehajtott titrálások értelmezésénél, vagyis a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  közötti létrejövő komplexek képződési állandóinak meghatározásánál.



**27. ábra:** Mért (●) és számolt (vonal) fagyáspont csökkenési értékek  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_T = 0\text{--}0,4\text{ M}$  tartalmú oldatokban.

További kísérletekkel próbáltunk a képződő  $\text{NaTar}^-_{(\text{aq})}$  ionpár képződéséről információt gyűjteni 25 °C-on. Ehhez Na-ISE elektróddal végrehajtott potenciometrás méréseket végeztünk el. Ehhez változó koncentrációjú  $\text{TMA}_2\text{Tar}$  oldatokat titráltunk, melyek ionerőssége  $\text{TMACl}$ -dal volt beállítva állandó (4 M) értékre. A mérőoldat 1 M  $\text{NaCl}$  volt, melynek ionerőssége 4 M-ra volt kiegészítve  $\text{TMACl}$ -dal. A mérések eredményét a 28. ábrán mutatom be. A mérések eredményéből látható, hogy a Na-ISE elektród kalibrációs görbéjével a  $\text{Tar}^{2-}$  tartalmú oldatok titrálási görbéi szinte teljes mértékben fedésben vannak. Ebből arra következtetünk, hogy az alkalmazott fém- és ligandum koncentrációknál, ionerősségen és hőmérsékleten a  $\text{NaTar}^-_{(\text{aq})}$  ionpár képződése rendkívül kis mértékű. Mivel a további mérések, így a további mérések értelmezésénél ennek a részecskének a jelenlétét nem vettük figyelembe.



**28. ábra:**  $\text{Na}^+$  és  $\text{Tar}^{2-}$  ionokat tartalmazó oldatok potenciometriás titrálási görbéi Na-ISE elektród alkalmazásával ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 4\text{ M}$ , kezdeti térfogat  $20\text{ cm}^3$ ,  $[\text{Na}^+]_{T,0} = 10^{2,7}\text{ M}$ , titrálószer:  $[\text{Na}^+]_{T,0} = 1\text{ M}$ ).

### 5.3.1.3. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Tar}^{2-}$ közötti komplexképződés semleges közegben

Ahhoz, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  és a  $\text{Tar}^{2-}$  között, erősen lúgos közegben képződő komplexek képződési állandóját és összetételét meghatározzuk, szükséges nagy ionerősség ( $I = 4\text{ M}$ ) alkalmazása a kísérletekhez. Ilyen körülmények között sem a rosszul oldódó  $\text{CaTar}_{(s)}$  csapadék oldhatósági szorzata, sem a semleges közegben képződő  $\text{CaTar}^0_{(aq)}$  komplex képződési állandója nem ismert. A kísérleteink értelmezéséhez ezeknek a paramétereknek ismerete elengedhetetlen.

#### 5.3.1.3.1. A $\text{CaTar}_{(s)}$ oldhatósági szorzatának meghatározása

A  $\text{CaTar}_{(s)}$  csapadékról tudott, hogy vizes oldatokban való oldhatósága csekély (lásd 2.4.2 fejezet). Ahhoz, hogy potenciometriás mérésekkel meghatározható legyen  $\text{CaTar}^0_{(aq)}$  komplex képződési állandója, szükséges az  $\text{CaTar}_{(s)}$  oldhatósági szorzatának ismerete a kísérletek megtervezéséhez.

Az oldhatósági méréseket hasonlóan végeztük el, mint az 5.1. fejezetben leírt méréseknél alkalmaztuk. Ebben az esetben a minták  $\text{Na}_2\text{Tar}$ -ot tartalmaztak  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_T = 0\text{--}0,4\text{ M}$  koncentráció tartományban, ezekhez az oldatokhoz maximum 200 mg előre leválasztott és kiszárított  $\text{CaTar}_{(s)}$  csapadékot adtunk. A mintákat összeállításukat követően az oldatokat 1 napig kevertettük, majd szűrtük. A szűrletek kémhatását pH~6-ra állítottuk sósav oldat segítségével, a pH-t kombinált

üvegelektroddal ellenőriztük. Ezt követően az elkészített minták  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmát Ca-ISE elektroddal mértük. A mérések eredményei a 9. táblázatban láthatók.

**9. Táblázat:** Az  $\text{CaTar}_{(s)}$  oldhatósági méréseknél tapasztalt  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációk összefoglaló táblázata

$[\text{Tar}^{2-}]_{\text{T}} \text{ (M)}$	$E \text{ (mV)}$	$\lg ([\text{Ca}^{2+}]/\text{M})$
0	52,6	-2,034
0,005	47,5	-2,038
0,01	49,2	-2,221
0,015	42,0	-2,159
0,025	37,2	-2,425
0,04	32,6	-2,612
0,065	27,2	-2,799
0,1	21,9	-3,068
0,25	16,7	-3,278
0,4	3,0	-3,538

Az oldhatósági mérések kiértékeléséhez és az oldhatósági szorzat számolásához egy megfelelő matematikai modellt kellett felállítani a rendszer értelmezéséhez. Ehhez először definiálnunk kell a rendszerre jellemző oldhatósági szorzat (5.3.2) és a  $\text{CaTar}^0_{(\text{aq})}$  komplex képződési állandójának (5.3.3) összefüggéseit.

$$L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Tar}^{2-}] \rightarrow [\text{Tar}^{2-}] = \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (5.3.2)$$

$$K = \frac{[\text{CaTar}^0]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Tar}^{2-}]} \rightarrow [\text{CaTar}^0] = K \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (5.3.3)$$

Szükséges definiálni még az oldatban lévő összes  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Tar}^{2-}$ -tartalmat (5.3.4 és 5.3.5). Az (5.3.3) egyenletből kifejezhető  $\text{CaTar}^0_{(\text{aq})}$  komplex koncentrációjának összefüggése, amit behelyettesítve az (5.3.4) egyenletbe kifejezhető a szabad  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció.

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaTar}^0] = K \left( 1 + K \cdot \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} \right) = [\text{Ca}^{2+}] + K \cdot L \rightarrow \\ &\rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} - K \cdot L \end{aligned} \quad (5.3.4)$$

Valamint az (5.3.2) egyenletből kifejezhető a szabad  $\text{Tar}^{2-}$  koncentrációjára vonatkozó kifejezés, az (5.3.2) és (5.3.3) egyenleteket behelyettesítve az (5.3.5)

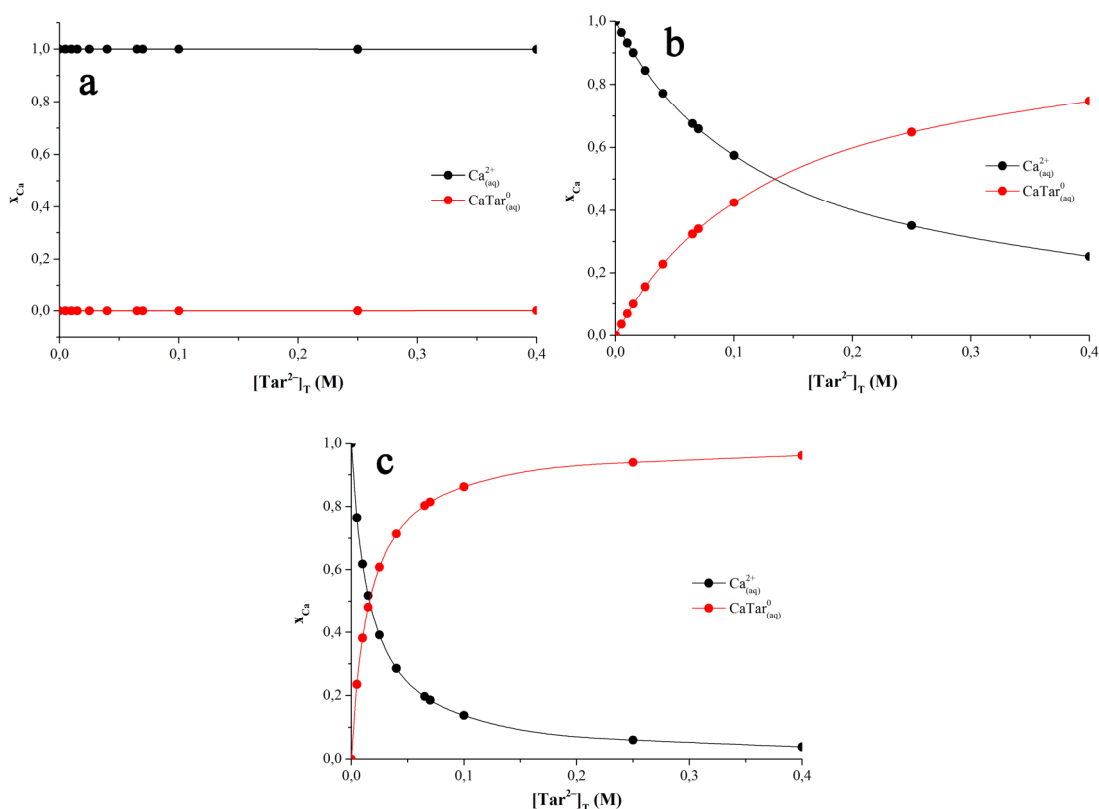
egyenletbe az összes  $\text{Tar}^{2-}$  koncentrációjára vonatkozó kifejezés egyszerűsíthető, valamint a (5.3.5) egyenlet egyszerűbb formában és az összes  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció behelyettesítésével kapjuk az (5.3.6) egyenletet.

$$\begin{aligned} [\text{Tar}^{2-}]_{\text{T}} &= c_{\text{Tar}^{2-}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Tar}^{2-}] + [\text{CaTar}^0] = \\ [\text{Tar}^{2-}] (1 + K \cdot [\text{Ca}^{2+}]) &= \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} (1 + K \cdot [\text{Ca}^{2+}]) = \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} + K \cdot L \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

$$c_{\text{Tar}^{2-}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} - K \cdot L} + K \cdot L \quad (5.3.6)$$

Az (5.3.6) egyenlet alapján felállított modell alapján látható, hogy az oldhatósági mérésekből származó eredményekből a célfüggvény illesztéséből az oldhatósági szorzat ( $L$ ) mellett a komplex képződési állandó ( $K$ ) is származtatható. Ez csak akkor igaz, ha az oldat összes  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmát ismerjük.

Az oldhatósági mérés végeztével az elkészített oldatokat szűrtük, majd az oldatok  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmát Ca-ISE elektród segítségével mértük. Az elkészített mintákat közel semleges ( $\text{pH} \sim 6$ ) kémhatásúra állítottuk az oldatokat, mivel a Ca-ISE elektród semleges közegben alkalmazható a legmegbízhatóbban. Semleges közegben viszont már a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  ionok között komplexképződés játszódik le. Ennek szemléltetésére szimulációkat készítettünk, mely megmutatja az 1:1 arányú komplex képződését, melyhez egy független irodalmi adatot használtunk fel [110], a szimulációkat  $\text{pH} = 1, 3$  és 6 értékek feltételezésével végeztük el a PSEQUAD program segítségével. A számolásokból származó eloszlási diagramok a 29. ábrán láthatóak.



**29. ábra:** A  $\text{CaTar}^0_{(aq)}$  komplex képződésének simulált eloszlási diagramjai: a)  $\text{pH} = 1$ , b)  $\text{pH} = 3$ , c)  $\text{pH} = 6$

A simulációkból látható, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalom meghatározásánál alkalmazott semleges közegben jelentős a komplex képződés. Ahhoz, hogy a (5.3.6) képlet érvényes legyen, erősen savas közeg alkalmazására lett volna szükséges, ilyen körülmények között viszont nem alkalmazható megfelelően a Ca-ISE elektród. Így ezeknek az információk ismeretében az (5.3.6) egyenlet a következőképpen módosul:

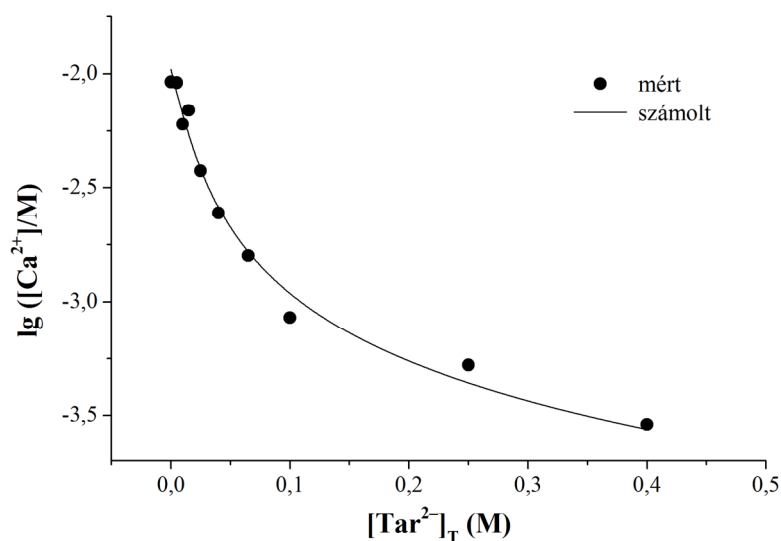
$$c_{\text{Tar}^{2-}} + [\text{Ca}^{2+}] + K \cdot L = \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} + K \cdot L \quad (5.3.7)$$

$$c_{\text{Tar}^{2-}} + [\text{Ca}^{2+}] = \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (5.3.8)$$

Az (5.3.8) egyenletre a másodfokú egyenlet megoldó képletét alkalmazva a szabad  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció kifejezhető:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{-c_{\text{Tar}^{2-}} + \sqrt{c_{\text{Tar}^{2-}}^2 + 4 \cdot L}}{2} \quad (5.3.9)$$

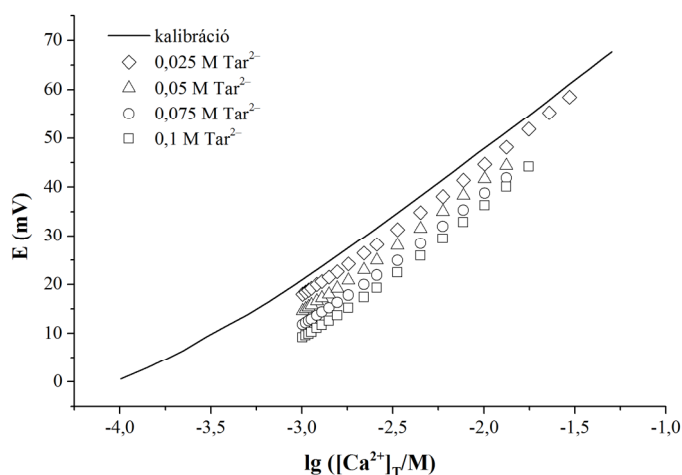
Ennek ismeretében értékeltük ki az oldhatósági mérésekből származó eredményeket. A mért és illesztett adatok a 30. ábrán láthatók. Az illesztés eredményéből az oldhatósági szorzat értéke  $L = (1,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{ M}^2$ .



**30. ábra:**  $\text{CaTar}_{(s)}$  oldhatósági méréseinek eredményei (pont) és az oldhatósági szorzat meghatározásához alkalmazott modell illesztésének eredménye (vonal)

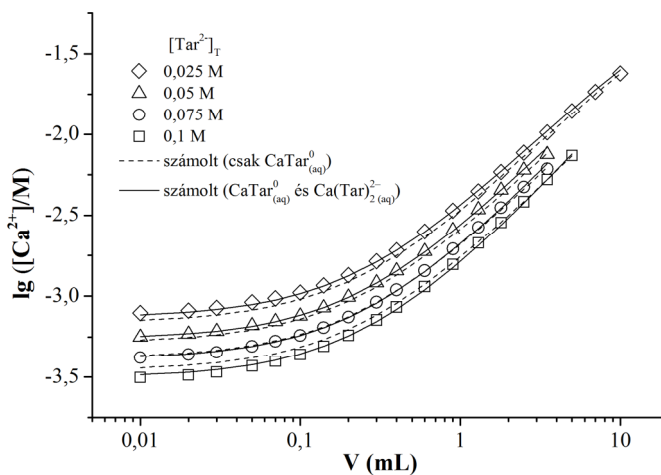
#### 5.3.1.3.2. A $\text{Ca}^{2+}/\text{Tar}^{2-}$ komplexek jellemzése Ca-ISE elektróddal

A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  közötti komplexképződés semleges közegben, Ca-ISE elektróddal, nagy ionerősségű oldatokban végrehajtott vizsgálataihoz a mérések megtervezését lehetővé tette az oldhatósági szorzat értékének ismerete. Figyelembe véve az oldhatósági szorzatot, a számolásokból meghatároztuk azt a maximális  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiséget, amennyit a 0,1 M  $\text{CaCl}_2$  mérőoldatból maximálisan a mintához adagolhatunk. A minták összes  $\text{Tar}^{2-}$  koncentrációját szisztematikusan 0,025–0,1 M között változtattuk, a kezdeti  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció  $10^{-3}$  M volt. Mind a mérőoldat és a minta ionerőssége 4 M volt, az ionerősség beállító só NaCl volt. A mért cellapotenciál értékeket ábrázolva az oldatban lévő, titrálási pontokban számolt összes  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció függvényében a 31. ábrán látható.



**31. ábra:** Különböző kezdeti  $\text{Tar}^{2-}$  koncentrációjú oldatok potenciometriás titrálási görbéi Ca-ISE elektród alkalmazásával a hozzáadott, logaritmikus egységben kifejezett  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció függvényében.

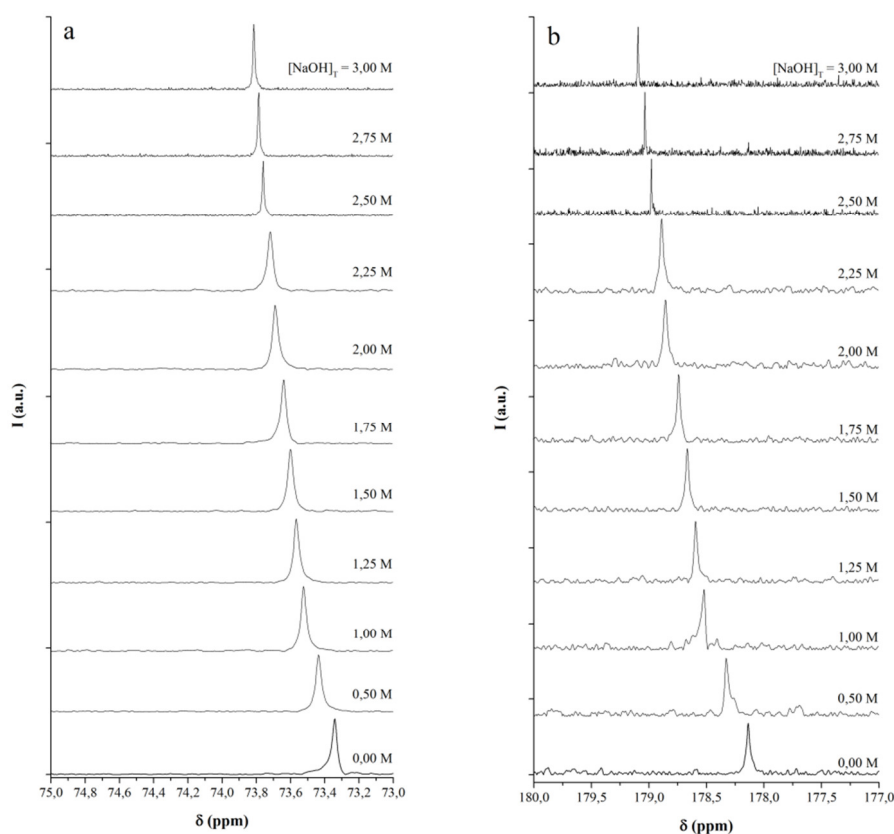
Az 31. ábrán megfigyelhető, hogy a cella potenciál szisztematikusan változik a  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége csökkenésének irányában az oldatban lévő  $\text{Tar}^{2-}$  mennyiségének növelésével. Ez megfigyelhető a 32. ábrán is, ahol a PSEQUAD program segítségével elvégzett illesztések eredményeit is feltüntettük. Az illesztések eredményéből a  $\text{CaTar}^0_{(\text{aq})}$  komplex képződési állandó értéke meghatározható, mely  $\lg\beta_{110} = 1.09 \pm 0.01$  értéknek adódott. Azoknál az oldatösszetételeknél, ahol a  $\text{Tar}^{2-}$  megfelelően nagy feleslegben van jelen a  $\text{Ca}^{2+}$  ionokhoz képest, a  $\text{Ca}(\text{Tar})_2^{2-}_{(\text{aq})}$  képződése is feltételezhető ( $\lg\beta_{120} = 2.01 \pm 0.02$ ). Ha ennek a részecskének a jelenlétét nem feltételezzük az illesztésekhez alkalmazott modellben, szisztematikus eltérés jelentkezik a mért és számolt cella potenciálok értékei között. A mérések és az illesztések eredményei az 32. ábrán láthatóak.



**32. ábra:**  $\text{Ca}^{2+}/\text{Tar}^{2-}$  tartalmú rendszerek Ca-ISE potenciometriás titrálásai: mért adatok (szimbólumok) és számolások (vonalak),  $I = 4 \text{ M}$ .

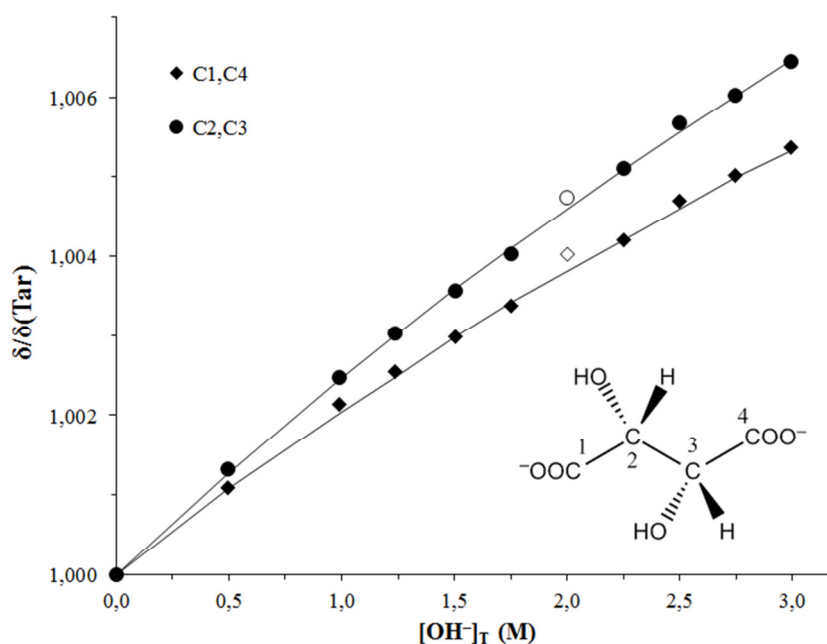
#### 5.3.1.4. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Tar}^{2-}$ részvételével erősen lúgos közegben képződő komplexek

A  $\text{Tar}^{2-}$  deprotonálódásából, valamint a komplexképződésből adódó szerkezeti változások megfigyelésére legalkalmasabb mérési módszer az NMR spektroszkópia. A spektrumok értelmezéséről elmondható, hogy a  $\text{Tar}^{2-}$  szimmetriájából adódóan a  $^1\text{H}$  NMR esetén egy,  $^{13}\text{C}$  NMR esetén pedig két csúcs jelenik meg a spektrumokon. Első lépésben kísérleteket végeztünk a  $\text{Tar}^{2-}$  alkoholos OH csoportja deprotonálódásának kimutatására, valamint ennek állandójának meghatározására.  $\text{Na}_2\text{Tar}$  tartalmú oldatokban a NaOH koncentrációját szisztematikusan változtattuk 3 M koncentrációig, minden esetben a minták ionerőssége állandó (4 M) volt, amihez NaCl-ot használtunk. Az oldatok  $\text{Na}_2\text{Tar}$  koncentrációja 0,20 M volt.  $^1\text{H}$  NMR mérések esetén gyenge minőségű spektrumokat kaptunk, ennek feltehető oka a nagy ionerősség alkalmazása lehet. A  $^{13}\text{C}$  NMR mérésekből viszont jól látható (33. ábra), hogy a NaOH koncentráció növelésével a spektrumokon a kémiai eltolódás szisztematikusan és reprodukálhatóan változik.



**33. ábra:**  $\text{Na}_2\text{Tar}$  oldatok  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumainak változása a (a) hidroximetil és (b) karboxil szenek kémiai eltolódásaiban a hozzáadott NaOH mennyiségének változásával 4 M ionerősségen.

A  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumok kiértékeléséhez ezúttal is a PSEQUAD programcsomagot alkalmaztuk. Ehhez a kémia eltolódás változásait vettük figyelembe. Ehhez a normalizált értékeket használtuk,  $\delta/\delta(\text{Tar})$  összefüggést alkalmazva (34. ábra), ahol  $\delta$  a lúgos  $\text{Tar}^{2-}$  tartalmú oldatokhoz tartozó kísérleti kémiai eltolódások, a  $\delta(\text{Tar})$  pedig a lúgot nem tartalmazó oldat kémiai eltolódása. Az így ábrázolt grafikon a hozzáadott NaOH koncentráció függvényében a látható. Az ábrán a mérési eredmények (szimbólumok), valamint az illesztések eredményei (vonal) is láthatók.



**34. ábra** Mért (szimbólumok) és számolt (vonal)  $^{13}\text{C}$  NMR kémiai eltolódás értékek (semleges tartarát oldat kémiai eltolódás értékére normalizálva) 4 M ionerősségen.  $[\text{Na}_2\text{Tar}]_T = 0,200 \text{ M}$ ;  $[\text{NaOH}]_T = 0\text{--}3 \text{ M}$  C1, C4: karboxil szén; C2, C3: hidroximetil szén. Az üres szimbólummal jelzett kísérleti pontokat a számolásból kihagytuk.

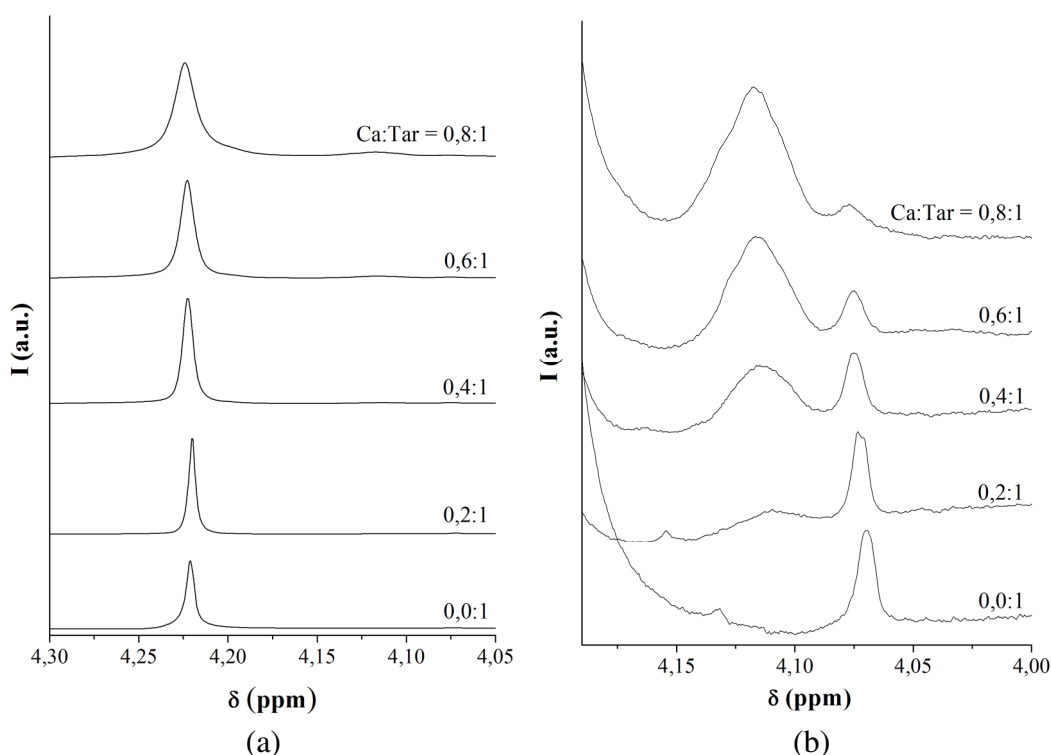
A  $^{13}\text{C}$  NMR mérésekből kapott kémiai eltolódás változás a tartarát molekula alkoholos hidroxil csoportja deprotonálódásából ered, ennek leírására a  $\text{TarH}_{-1}^{3-}$  képződési állandója az alábbi alapján írható le (5.3.10).

$$K_3 = \frac{[\text{TarH}_{-1}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{Tar}^{2-}]} \quad (5.3.10)$$

Ennek a deprotonálódási folyamat leírásához a mérési eredményeket a PSEQUAD programmal értékeltük ki. A  $\text{pK}_w$  értékét irodalmi adatok alapján 14,29-nek vettük [56]. Az illesztésekből a  $\text{pK}_3 = 15,38$  értéket kaptuk. Az átlagos eltérés a mért és a számolt adatok között 0,007 ppm-nek adódott. Ez a hiba nem változott, ha a képződési állandó értékét 15,2–15,7 között állandó értéken tartottuk. Így a  $\text{Tar}^{2-}$  alkoholos OH csoportjának deprotonálódásához tartozó képződési állandó értékére a  $\text{pK}_3 = 15,4 \pm 0,2$

érték javasolható. (Megjegyzendő, hogy az irodalomban fellelhető [109]  $pK_3$  értéktől az általunk kapott eredmény jelentősen eltér, de ebben az irodalmi forrásban az ionerősség nem volt állandó és az oldatok pH-ja az irodalmi megfontolások alapján voltak számolva.) A kapott állandó alapján egy olyan oldatban, ahol a legnagyobb NaOH koncentrációt alkalmaztunk ( $[NaOH]_T = 3\text{ M}$ ), a  $TarH_{-1}^{3-}$  képződése 20%-os mértékű. Ahhoz, hogy az oldatban lévő összes  $Na_2Tar$  koncentrációjának a fele deprotonálódjon, rendkívül nagy koncentrációjú ( $\sim 10\text{ M}$ ) NaOH oldatra lenne szükség.

A továbbiakban a  $Ca^{2+}$  és  $Tar^{2-}$  között lúgos közegben lejátszódó kölcsönhatásokról összegyűjtött eredményeinket ismertetem. Először olyan oldatoknak vettük fel az  $^1H$  NMR spektrumait, amelyekre  $[Na_2Tar]_T = 0,1\text{ M}$  és  $[NaOH]_T = 0,5\text{ M}$ , és a  $Ca^{2+}$  koncentrációt  $[CaCl_2]_T = 0 - 0,080\text{ M}$  között változtattuk. A mérések eredménye a 35. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy a csúcs pozíciója nem változik, viszont a csúcshélesség igen (cserekiszélesedés), ami komplexképződésre utal.



**35. ábra:**  $[Na_2Tar]_T = 0,1\text{ M}$  és  $[NaOH]_T = 0,5\text{ M}$  tartalmú oldatok  $^1H$  NMR spektrumai a hozzáadott  $Ca^{2+}$  mennyiségének változásával ( $[CaCl_2]_T = 0 - 0,08\text{ M}$ ). Az (a) ábrán a 4,05–4,30 ppm tartományú, a (b) ábrán pedig a 4,00–4,19 ppm tartományra nagyított spektrumok láthatóak.

A  $Tar^{2-}$  molekulában lévő C2–C3 szén körül (a jelölés értelmezéséhez lásd az 34. ábrán elhelyezett szerkezeti képletet) elhelyezkedő  $COO^-$  csoportoknak a konformációja transz helyzetű [166]. Ezt az állítást megerősíti  $^1H$  NMR spektrumok

nagyításával láthatóvá válnak a  $^{13}\text{C}$  szatellitek (35. b. ábra). Annak az oldatnak spektrumán, ahol az oldat csak  $\text{Tar}^{2-}$ -ot tartalmazott, megfigyelhető, hogy csak egy csúcs jelenik meg, ami a  $\text{Tar}^{2-}$  molekula transz konformerének jelenléte miatt jelentkezik. A  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációjának növelésével új csúcs jelenik meg a szatellitek tartományában és ennek az új csúcsnak a területe, ami a képződő komplex mennyiségével arányos, folyamatosan növekszik, míg a szabad ligandum jelének területe pedig ezzel párhuzamban csökken. Ez azt mutatja, hogy egyre több komplex képződik a  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségének növelésével. Ebből az is feltételezhető hogy komplexben lévő karboxilát csoportok közelebb kerülnek egymáshoz a szabad ligandumhoz képest. A komplex molekulában lévő  $-\text{CH}$  protonjai kémiai környezetüket nézve ekvivalensek maradnak, ami arra utal, hogy komplex molekula is szimmetrikus marad. A legnagyobb alkalmazott  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációjú oldat esetén, a koordinált és a koordinálatlan ligandum csúcsai 4,12 és 4,075 ppm kémiai eltolódásnál jelennek meg, ami azt engedi feltételezni, hogy a  $-\text{CH}$  protonok gyengén árnyékoltak a komplexben. Ez csökkenő árnyékoltság annak a következménye, hogy a pozitív töltésű  $\text{Ca}^{2+}$  ionok koordinálódnak, valamint hogy a  $\text{Tar}^{2-}$  molekula konformációja a komplexképződés hatására változik. Ezek az adatok bizonyítják a komplexképződést, de ezekből a mérésekből nem lehet megállapítani, hogy a komplexképződés során a  $\text{Tar}^{2-}$  molekula deprotonálódott OH csoportja részt vesz-e vagy nem.

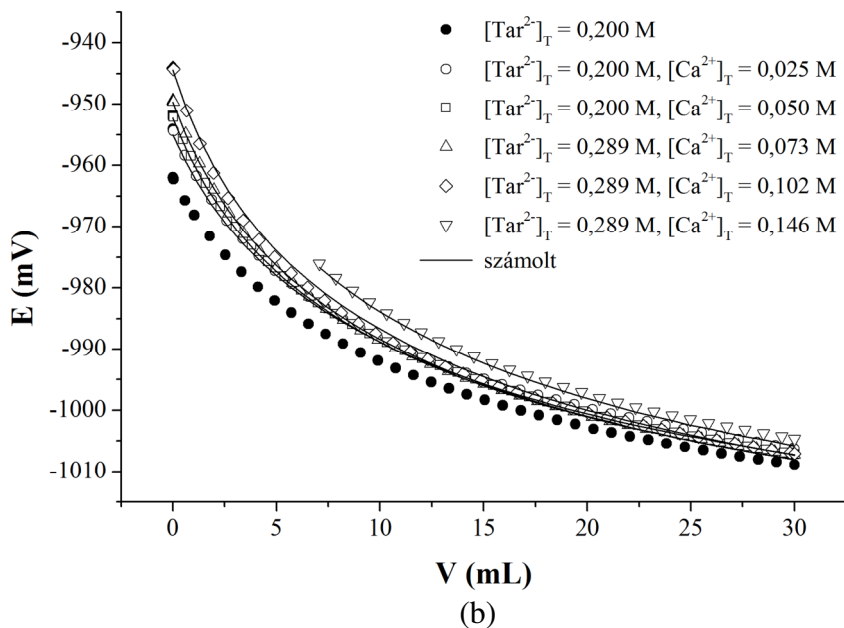
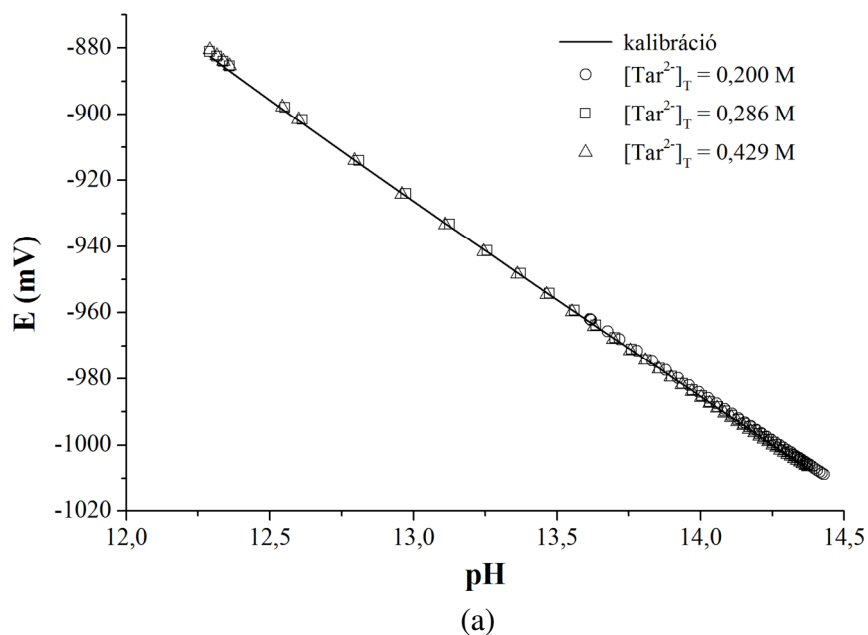
További méréseket végeztünk, hogy potenciometriás módszerrel meghatározzuk az ezekben a rendszerekben erősen lúgos közegben képződő komplexek összetételét és képződési állandóit. Ezekhez a potenciometriás mérésekhez  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektródot alkalmaztunk, mivel ez a fajta mérési módszer lehetővé teszi a rendkívül nagy lúg koncentrációjú ( $[\text{OH}^-] > 1 \text{ M}$ ) oldatokban való mérések kivitelezését. A méréseknél összeállított minták összetételei, valamint a kezdeti cellapotenciál értékeit a 10. táblázatban tüntettük fel. Megfigyelhető, hogy az azonos  $\text{Tar}^{2-}$  koncentrációjú oldatnál a növekvő  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációknál a kezdeti cellapotenciál értékek is növekednek. Ez azzal hozható kapcsolatba, hogy a rendszerben  $\text{Ca}^{2+}$ -megkötés hatására lúgfogyasztó folyamatok játszódnak le.

**10. Táblázat:** A  $H_2/Pt$  potenciometriás titrálásoknál alkalmazott lúgos közegű mintaoldatok kiindulási ligandum és fémion koncentrációi, valamint a titrálás kezdetén mért cellapotenciál ( $E_{start}$ ) értékek. Kísérleti körülmények:  $[OH^-]_{T,0} = 0,2\text{ M}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 4\text{ M}$ .

$[Tar^{2-}]_T\text{ (M)}$	$[Ca^{2+}]_T\text{ (M)}$	$Tar^{2-}:Ca^{2+}$ arány	$E_{start}\text{ (mV)}$
0,200	0		-961,95
0,286	0		-960,93
0,200	0,025	8,00	-954,10
0,200	0,050	4,00	-951,88
0,286	0,050	5,72	-953,16
0,286	0,073	3,92	-949,37
0,286	0,102	2,80	-944,03
0,429	0,072	5,95	-948,42
0,429	0,146	2,94	-931,80

A  $Ca^{2+}$  mentes oldatok titrálási görbéin (36. a. ábra) megfigyelhető, hogy titrálási görbék és az elektród kalibrációs görbéje szinte teljes mértékben fedésben vannak, a mérés bizonytalanságán belül. Ez azt jelenti, hogy azon az  $OH^-$ -koncentráció tartományon ( $[OH^-] \leq 1,3\text{ M}$ ), ahol ezeket a potenciometriás méréseket végeztük, a  $TarH_{-1}^{3-}$  ion képződésének mértéke túl kicsi ahhoz, hogy ezzel a módszerrel kimutatható ill. meghatározható legyen. Ez az állítás összhangban van a korábbi,  $^{13}C$  NMR mérésekből származó eredményekkel (34. ábra), miszerint ezekben a rendszerekben kevesebb, mint 5%-ban van jelen a  $TarH_{-1}^{3-}$  az oldatban. Így a deprotonálódott  $Tar^{2-}$  részecske, vagyis a  $TarH_{-1}^{3-}$  jelenlétének feltételezése a mérések kiértékelése során nem volt szükséges.

A 36. b. ábrán bemutatjuk a lúgos közegű  $Ca^{2+}$ - és  $Tar^{2-}$ -tartalmú oldatokra kapott titrálási görbéket. Az adatok kiértékelését itt is a PSEQUAD programmal végeztük, az illesztések eredményeit az ábrán szintén feltüntettük. Az illesztéshez alkalmazott modellben a  $CaTar^0_{(aq)}$  és  $Ca(Tar)_2^{2-}_{(aq)}$  részecskék stabilitási állandóit állandó értéken tartottuk, melyet a korábbiakban leírtak alapján határoztunk meg, hasonlóan a lúgos közegben jelenlevő  $Ca^{2+}$  hidrolíziséből származó  $CaOH^+_{(aq)}$  és  $Ca(OH)_2^0_{(aq)}$  részecskékre vonatkozó,  $I = 4\text{ M}$  ( $NaCl$ ) ionerősségen meghatározott állandók értékeit is. A  $NaTar^-_{(aq)}$  figyelembe vétele, amint azt korábban leírtuk, nem volt szükséges a számítások során.



**36. ábra:** Erősen lúgos oldatok potenciometriás titrálási görbéi  $H_2/Pt$  elektród alkalmazásával (a) csak  $Tar^{2-}$ , valamint (b)  $Ca^{2+}$  és  $Tar^{2-}$  jelenlétében. A kiindulási oldatösszetételeket feltüntettük az ábrákon. Az (a) ábrán a pH számolásához a  $pH = pK_w - \lg([OH^-]/M)$  összefüggést alkalmaztuk, ahol  $pK_w = 14,29$ , a vonal a tartarát mentes oldatra vonatkozó kalibrációs mérés eredménye. A (b) ábrán a szimbólumok a mért adatok, a vonalak pedig a legjobb kémiai modell alkalmazásával számolt eredmények. Kísérleti körülmények: kezdeti térfogat:  $70\text{ cm}^3$ ;  $[NaOH]_{T,0} = 0,20\text{ M}$ ; mérőoldat:  $[NaOH]_T = 4,00\text{ M}$ ;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

A számolások eredményéből kiderült, hogy lúgos közegben kezdetben a dominánsan képződő részecske az egyszeresen negatív töltésű  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  részecske. A stabilitási állandó a következőképpen adható meg (5.3.10):

$$\beta_{11-1} = \frac{[\text{CaTarH}_{-1}^{-}][\text{H}^{+}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Tar}^{2-}]} \quad (5.3.10)$$

A képződő  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  részecske stabilitási állandója a  $\lg\beta_{11-1} = -11.16 \pm 0.04$  értékkel adható meg, mely a hidroxid ionokkal kifejezett értékkel  $\lg\beta'_{11-1} = 3.13 \pm 0.04$ .

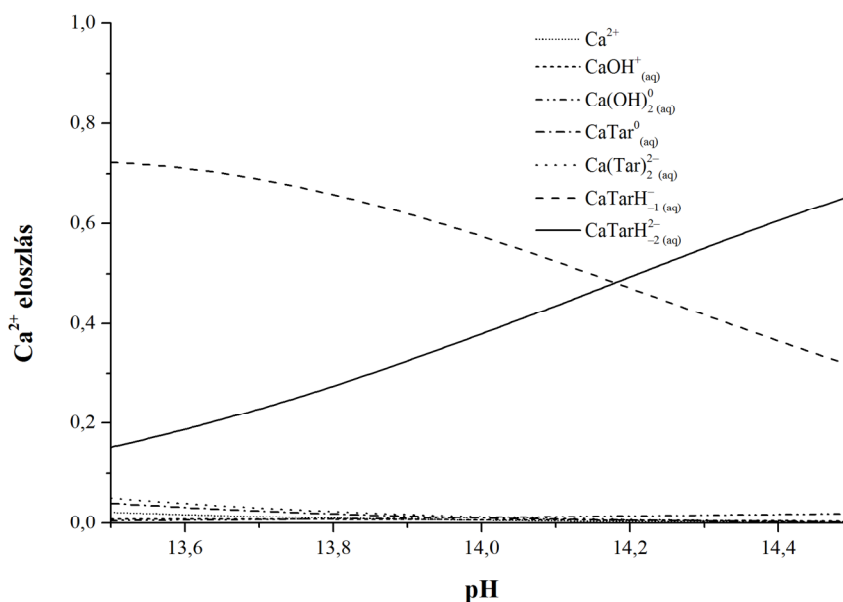
A látszólagos stabilitási állandó értéke hasonló a lúgos közegben a  $\text{Ca}^{2+}$  és glukonát ( $\text{Gluc}^{-}$ ) között képződő 1:1:1 összetételű komplex stabilitási állandójához ( $\text{CaGlucH}_{-1}^0(\text{aq})$ :  $\lg\beta_{11-1} = 2.82$  [84]), valamint  $\text{Ca}^{2+}$  és a heptaglukonát ( $\text{Hglu}^{-}$ ) ugyanilyen összetételű komplexe stabilitási állandójához is ( $\text{CaHgluH}_{-1}^0(\text{aq})$ :  $\lg\beta_{11-1} = 3.41$  [83]).

Az illesztésekből kiderül, hogy a rendszerek pontos leírásához szükséges egy másik, lúgos közegben az 1.1.1 komplexen kívül, annál kisebb mértékben képződő részecske jelenlétét is feltételezni. Ez a részecske a  $\text{CaTarH}_{-2}^{2-}(\text{aq})$ , melynek stabilitási állandóját (5.3.11)

$$\beta_{11-2} = \frac{[\text{CaTarH}_{-2}^{2-}][\text{H}^{+}]^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Tar}^{2-}]} \quad (5.3.11)$$

egyenlettel írható le, melynek értéke  $\lg\beta_{11-2} = -25.34 \pm 0.03$  ( $\lg\beta'_{11-2} = 3.24 \pm 0.03$ ). Ezeknek a részecskéknek a képződéséről további információt az a 37. ábrán látható eloszlási diagram. Látható hogy a  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  és  $\text{CaTarH}_{-2}^{2-}(\text{aq})$  részecskék képződnek többnyire a rendszerben, ezek közül is a legnagyobb lúgkoncentrációknál a  $\text{CaTarH}_{-2}^{2-}(\text{aq})$  részecske a domináns. A vizsgált pH tartományon az oldatban lévő  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségének több, mint 90%-a e két komplexben van jelen, a többi részecskében (a hidrolízisből származó  $\text{CaOH}^{+}(\text{aq})$  és  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0(\text{aq})$  részecskék, valamint a semleges közegben képződő  $\text{CaTar}^0(\text{aq})$  és  $\text{Ca}(\text{Tar})_2^{2-}(\text{aq})$  komplexek) csak elhanyagolható mennyiségben található.

A deprotonálódott  $\text{TarH}_{-1}^{3-}$  képződése jelentéktelen a vizsgált pH tartományon, de feltételezhető olyan komplexek képződése, ahol a  $\text{Ca}^{2+}$  az egyszeresen vagy kétszeresen deprotonálódott  $\text{Tar}^{2-}$  részecskéhez koordinálódik. Ezeknek a részecskéknek képződése a fenti megállapítások értelmében kémiaiag lehetséges, mivel a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok koordinálódása elősegítheti a  $\text{Tar}^{2-}$  molekula deprotonálódását.



**37. ábra:** A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok eloszlása a lúgos oldatokban képződő oldatbeli részecskék figyelembe vételével  $[\text{Tar}^{2-}]_T = 0,2 \text{ M}$  és  $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0,05 \text{ M}$  koncentrációknál.

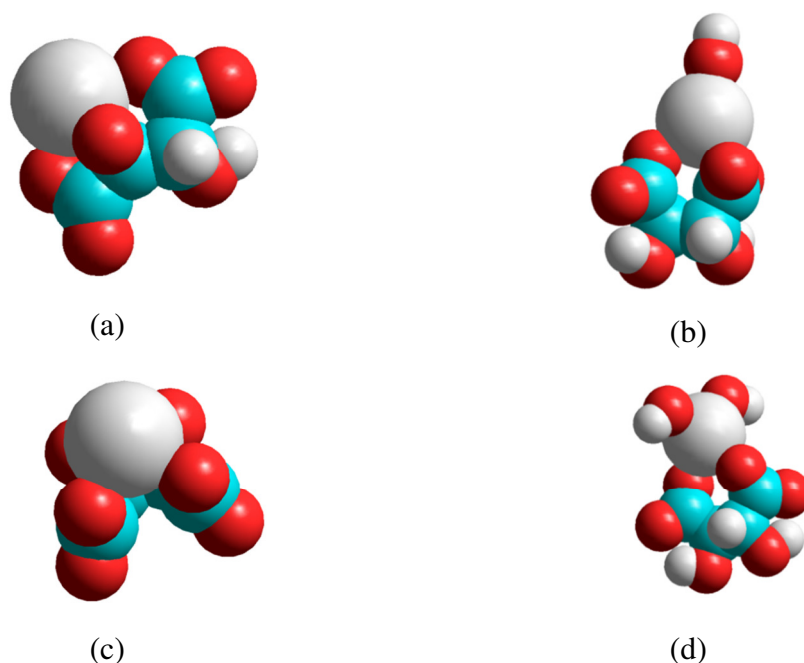
Kvantumkémiai számításokat is végeztünk az egyensúlyi mérések alapján feltételezhetően képződő  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  és  $\text{CaTarH}_{-2}^{2-}(\text{aq})$  komplexek szerkezetére vonatkozóan. Ehhez nagy elméleti szintű (HF/6–31 G\*\*, korlátozások nélkül) geometriai optimalizálást alkalmaztunk. Ahogy a korábbiakban említettem, a mérési adatokból egyértelműen nem adható meg, hogy részt vesz-e a deprotonált  $\text{Tar}^{2-}$  molekula a komplexképződésben, ezért két-két lehetséges szerkezetet mutatok be. Azok a komplexek, amelyekben részt vesz a ligandum alkoholát csoportja, „A” típusú komplexeknek, míg annak a komplexeknek a szerkezete, amelyekben a  $\text{Ca}^{2+}$  ionhoz koordinálódó  $\text{OH}^{-}$ -ionok kötődnek, majd koordinálódik a  $\text{Tar}^{2-}$ -ionhoz, „B” típusú komplexeknek nevezem a továbbiakban. Az optimalizált geometriájú komplexek szerkezetéről készült képeket az 38. ábrán láthatóak.

Az „A” típusú  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  komplexben (38.a. ábra), a  $\text{Ca}^{2+}$  ion a két karboxilát és hidroxil oxigének felett helyezkedik el, körülbelül azonos távolságra (2,41-2,43 Å) a két karboxil csoporthoz képest, megy egyfogú ligandumként kapcsolódik a  $\text{Ca}^{2+}$  ionhoz. A távolság a hidroxil csoport és a  $\text{Ca}^{2+}$  között 2,53 Å, mely sokkal nagyobb, mint az alkoholát és a  $\text{Ca}^{2+}$  ion közötti távolság (2,20 Å). A „B” típusú  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  komplexben (38.b. ábra), egyik a két karboxilát csoportok közül koordinálódik a fémionhoz egyfogú ligandumként. A kötésben részt vevő O és a  $\text{Ca}^{2+}$  közötti távolság 2,28 Å, a nem kötő O és a  $\text{Ca}^{2+}$  között pedig 4,28 Å. A másik, kétfogú ligandumként

kötődő karboxilát csoport  $\text{Ca-O}$  távolságai 2,42 és 2,45 Å. A  $\text{Ca}^{2+}$ -hoz koordinálódó  $\text{OH}^-$ -ionok távolsága 2,12 Å.

Az „A” típusú  $\text{CaTarH}_{-2}^{-2}(\text{aq})$  komplexben (38.c. ábra), a fémion a négy, szimmetrikusan elhelyezkedő O „fészkében” helyezkedik el. A számított távolságok a karboxilát csoportban lévő, egyfogú ligandumként kötődő O esetén 2,32 Å, az alkoholát esetében pedig 2,26 Å. Megjegyzendő, hogy ennek a típusú komplexnek a képződése nem kedvező, mivel ehhez a  $\text{Tar}^{2-}$  molekulának kétszeresen kell deprotonálódnia. A „B” típusú  $\text{CaTarH}_{-2}^{-2}(\text{aq})$  komplexben (38.d. ábra), a  $\text{Ca}^{2+}$  két hidroxid ionnal áll kölcsönhatásban (2,25 Å) és mindkét karboxilát csoportja a  $\text{Tar}^{2-}$  molekulában egyfogú ligandumként kapcsolódik a  $\text{Ca}^{2+}$  ionhoz. Az utóbbiakban említett  $\text{Ca-O}$  kötéstávolságok 2,36 Å-nek adódott. PM3 számításokkal kimutattuk, hogy mindegyik komplex esetében négy vízmolekula közel helyezkedik el  $\text{Ca}^{2+}$  ionokhoz, ebből arra lehet következtetni, hogy ezek a molekulák is rész vesznek a komplexképződésben.

A  $^1\text{H}$  NMR mérések eredményeiből az a következtetés vonható le, hogy az erősen lúgos pH-jú oldatokban képződő komplex részecskék szimmetrikus felépítésűek. A négy feltételezett szerkezet közül háromra érvényes az optimális geometria meghatározásból származó szimmetria (csak a „B” típusú  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  részecske nem szimmetrikus (38.b. ábra))



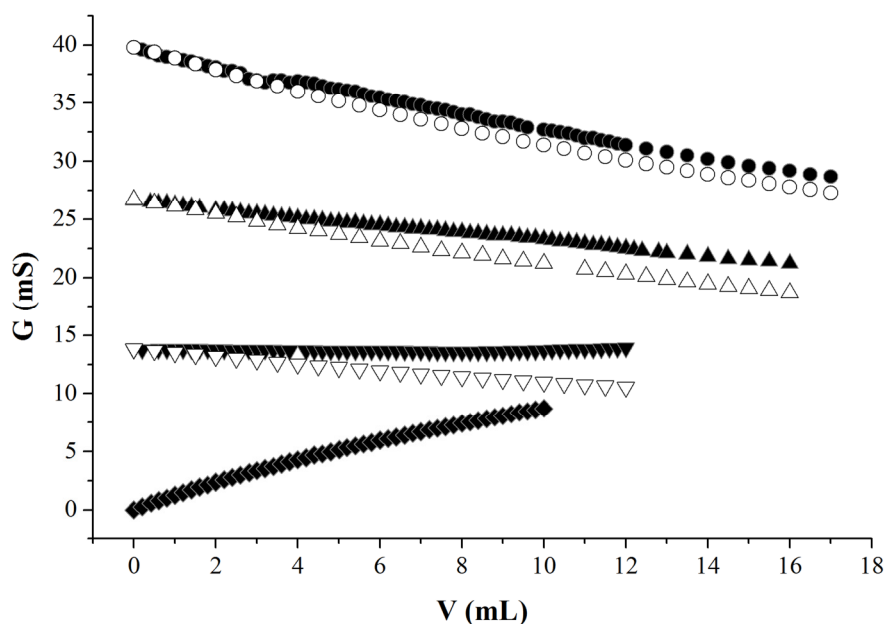
**38. ábra:**  $\text{CaTarH}_{-1}^{-}(\text{aq})$  (a és b) és  $\text{CaTarH}_{-2}^{-2}(\text{aq})$  (c és d) komplexekre számolt optimális geometriák. Az (a) és (c) jelzésű szerkezetekben a koordináció az alkoholát oxigénen (a) vagy oxigénen (c) (a karboxilát csoportok mellett) feltételezhető. Az (b) és (d) jelzésű szerkezetekben a hidroxid ion (b) vagy ionok (d) koordinálódnak a  $\text{Ca}^{2+}$ -hoz és a  $\text{Tar}^{2-}$  ion alkoholos OH csoportja protonált formában van.

### 5.3.2. $\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Cit}^{3-}$ részvételével erősen lúgos közegben képződő komplexek

#### 5.3.2.1. A komplexképződés bizonyítására tett kísérletek

A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  között erősen lúgos közegben lejátszódó komplexképződés leírására szolgáló méréseket a  $\text{Tar}^{2-}$ -tal kapcsolatos kísérletekben bemutatottakkal azonos protokoll szerint végeztük el. Először kémcsőkísérletekkel bizonyítottuk lúgos közegben a komplexképződést. A tapasztalatok hasonlóak voltak, mint a  $\text{Tar}^{2-}$  esetén. A leválasztott, kevésbé oldódó  $\text{Ca}_3\text{Cit}_2$  csapadékhhoz (oldhatósága  $1,9 \cdot 10^{-3}$  M szobahőmérsékleten [167]) NaOH-ot adagolva a csapadék feloldódását tapasztaltuk. A csapadék oldhatóságának megnövekedése komplexképződési folyamatra enged következtetni. Viszont e minták esetében bizonyos idő elteltével újra csapadék (feltehetően  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ ) kiválását tapasztaltuk. Például  $[\text{Cit}^{3-}]_{\text{T}} = 0,2$  M és  $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 0,5$  M tartalmú oldatokban feloldható maximális  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiség 0,03 M: ezek az oldatok hetekig csapadékmentesek maradtak, viszont e felett a kalcium koncentráció fölött már viszonylag rövid idő elteltével csapadék kiválását tapasztaltuk. Ebből megállapítottuk, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  közötti kölcsönhatások tanulmányozására potenciometriás titrálások  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektród alkalmazásával nem végezhetők el (túl kicsi a potenciometriás effektus a kis mennyiségű oldott kalcium miatt.) Így ezzel a módszerrel a képződő komplex(ek) képződési állandó értékeit nem lehetséges meghatározni.

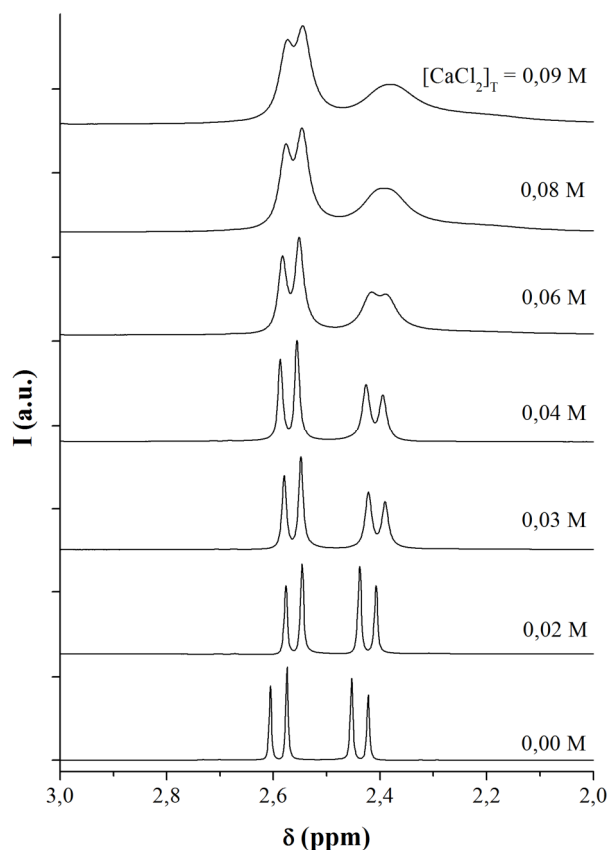
Ahogy a korábbi méréseink alapján megállapítottuk, konduktometriás titrálások alkalmasak lehetnek a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  közötti, lúgos közegben lejátszódó komplexképződés további bizonyítására. Amikor  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{T}} = 0,066$  M és  $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 0,132$  M koncentrációjú oldatokhoz  $[\text{CaCl}_2]_{\text{T}} = 0,15$  M koncentrációjú oldatot adagoltunk, az oldat vezetőképessége folyamatosan csökken annak ellenére, hogy vezető  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cl}^-$  ionokat adagolunk az oldathoz (39. ábra). Ehhez hasonló megfigyeléseket tapasztalunk, ha hasonló koncentrációjú  $\text{Cit}^{3-}$  tartalom mellett 0,066 M koncentrációjú NaOH-ot tartalmaz a rendszer, itt a  $\text{CaCl}_2$  adagolásával az első esethez képest kisebb mértékű csökkenést tapasztalunk a vezetőképességben. Ez azt igazolja, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  és feltehetően az  $\text{OH}^-$  ionok részt vesznek citrát komplex(ek) képződésében.



**39. ábra:**  $\text{Na}_3\text{Cit}$  tartalmú oldatok konduktometriás titrálási görbéi:  $35 \text{ cm}^3$  minta,  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{T},0} = 0,066 \text{ M}$  oldatok desztillált vízzel (üres szimbólumok) és  $[\text{CaCl}_2]_{\text{T}} = 0,15 \text{ M}$  koncentrációjú oldattal (teli szimbólumok) titrálva,  $\text{NaOH}$  távol- ( $\nabla, \blacktriangledown$ ) és jelenlétében ( $[\text{NaOH}]_{\text{T},0} = 0,066 \text{ M}$ :  $\triangle, \blacktriangle$ ;  $[\text{NaOH}]_{\text{T},0} = 0,132 \text{ M}$ :  $\circ, \bullet$ ).  $T = 25^\circ \text{C}$ , az ionerősség nem volt beállítva. Vak titrálás ( $\blacklozenge$ ): desztillált víz  $\text{CaCl}_2$ -dal való titrálása.

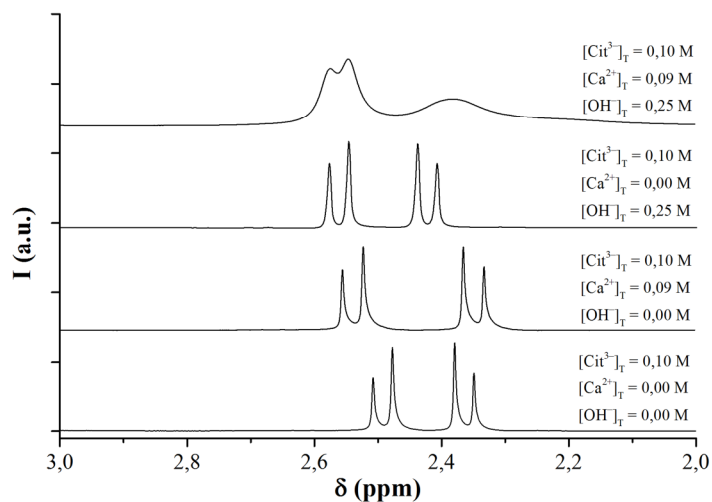
Fontos megjegyezni, hogy a semleges közegben végzett konduktometriás titrálások során a vezetőképesség közel állandó értéken marad  $\text{CaCl}_2$  adagolás hatására. Ez a megfigyelés szintén a (semleges közegben egyébként jól ismert) komplexképződést bizonyítja. Megállapítható azonban, hogy a lúgos oldatokban megfigyelhető vezetőképesség csökkenés jelentősebb, így könnyebben detektálható, mint a semleges oldatokban tapasztaltak.

További méréseket végezve, felvettük az  $^1\text{H}$  NMR spektrumait a lúgos ( $[\text{NaOH}]_{\text{T}} = 0,25 \text{ M}$ ),  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{T}} = 0,1 \text{ M}$  tartalmú oldatoknak, melyekben a  $\text{Ca}^{2+}$  tartalmat szisztematikusan növeltük. Kezdetben méréseinket az ionerősség beállítása nélkül végeztük el (ennek a későbbiekben még lesz jelentősége). A mérések eredményeit a 40. ábrán mutatjuk be. A spektrumok egyértelműen bizonyítják a komplexképződést  $[\text{CaCl}_2]_{\text{T}} \geq 0,05 \text{ M}$  koncentráció fölött, vagyis ahol a  $\text{Ca}^{2+}:\text{Cit}^{3-}$  arány eléri a 1:2 értéket. A csúcs intenzitások csökkenése, valamint a csúcs kiszélesedése arra utal, hogy a citrát molekula OH csoportja részt vesz a komplex képződésben a karboxilát csoport(ok) mellett.



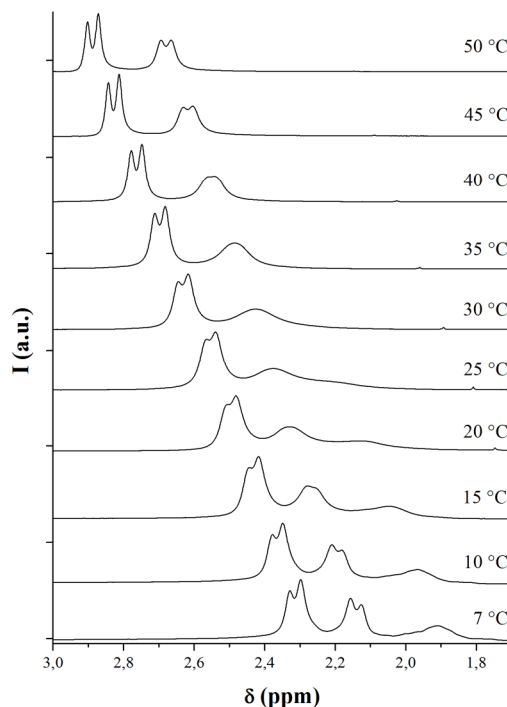
**40. ábra:** Erősen lúgos  $\text{Cit}^{3-}$  tartalmú oldatok  $^1\text{H}$  NMR spektrumai különböző hozzáadott  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiségek mellett. Kísérleti körülmények:  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}]_T = 0,25\text{ M}$ ,  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_T = 0,1\text{ M}$ , az ionerősség nem volt beállítva.

NaOH-ot nem tartalmazó oldatokban ( $\text{pH} \sim 8$ ), ahol az oldatok 1:0,9 arányban tartalmaztak  $\text{Cit}^{3-}$  és  $\text{Ca}^{2+}$  ionokat, a rögzített  $^1\text{H}$  NMR spektrumokon jelentős spektrális változásokat nem tapasztaltunk (összevetve a  $\text{Ca}^{2+}$  mentes citrátoldat spektrumával). Ezt az állítást a 41. ábra alátámasztja. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az erősen lúgos közegben képződő kalcium-citrát komplex szerkezetében különbözik a közel semleges pH-n képződő kalcium-citrát komplex szerkezetétől.



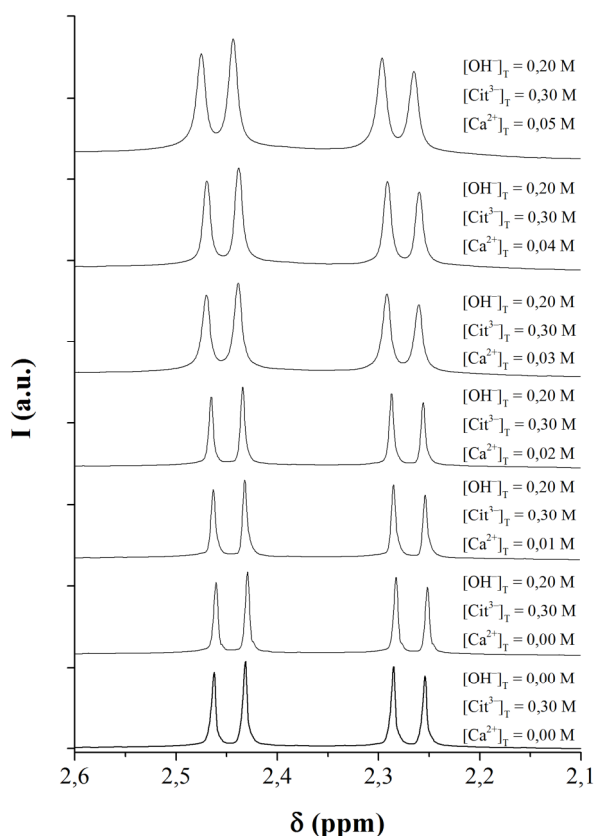
**41. ábra:**  $\text{Cit}^{3-}$  tartalmú oldatok  $^1\text{H}$  NMR spektrumaiban történő változások  $\text{Ca}^{2+}$  és/vagy  $\text{OH}^-$  jelen és távollétében.

Ahogy a 40 és 42. ábrán látható, a két dublett közül a kisebb kémiai eltolódásnál lévő gyors csere folyamatban vesz részt. A legnagyobb elérhető  $\text{Cit}^{3-}:\text{Ca}^{2+}$  arányú oldat esetében hőmérsékletfüggő  $^1\text{H}$  NMR spektrumokat is felvettük, amiből megállapítható, hogy  $15^\circ\text{C}$  alatt a komplexben lévő és a szabad ligandum lassú csere, míg  $45^\circ\text{C}$  felett gyors csere folyamatban vannak egymással.



**42. ábra:**  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Cit}^{3-}$ -tartalmú erősen lúgos oldatok  $^1\text{H}$  NMR spektrumai különböző hőmérsékleteken. Kísérleti körülmények:  $[\text{NaOH}]_T = 0.25\text{ M}$ ,  $[\text{Cit}_3^-]_T = 0.1\text{ M}$  and  $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0.09\text{ M}$ .

Amint azt fentebb már megjegyeztük, potenciometriás módszerrel nem lehet meghatározni a lúgos közegben képződő komplex(ek) összetételét és képződési állandóját, ezért  $^1\text{H}$  NMR méréseket végeztünk el a 43. ábrán feltüntetett mérés alapján, ebben az esetben állandó ( $I = 4 \text{ M}$  ( $\text{NaCl}$ )) ionerősségen. Azt tapasztaltuk, hogy a komplexképződés hatása a spektrumokra ezekben az oldatokban kevésbé látványos (43. ábra), mint a 40. és 42. ábrán látható. Feltételezésünk szerint a nagy  $\text{NaCl}$  koncentráció miatt szorul vissza a kalcium komplex képződése, a tapasztalt jelenség legfőbb oka feltehetően a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Cit}^{3-}$  közötti ionpár képződése.



**43. ábra:** Erősen lúgos  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Cit}^{3-}$ -tartalmú oldatok  $^1\text{H}$  NMR spektrumai  $I = 4 \text{ M}$   $\text{NaCl}$  ionerősség alkalmazásával.

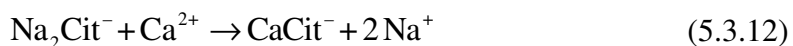
A  $\text{Cit}^{3-}$  és  $\text{Ca}^{2+}$  közötti kölcsönhatások esetén is elvégeztük a fagyáspont csökkenés a méréseket, az eredményeket az 5.3.1.1. fejezetben leírtak alapján értékeltük ki. A mérési eredményeket a 11. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat utolsó három sorában található azoknak a lúgos közegű  $\text{Cit}^{3-}$  tartalmú oldatoknak a fagyáspont csökkenés értékei, melyekben folyamatosan növeltük a  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációt. A fagyáspontcsökkenés mért és számolt adatainak a különbségéből ( $\Delta\Delta T_f$ ) következtettünk arra, hogy az oldatban komplexképződési folyamatok játszódnak le.

**11. Táblázat:**  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Cit}^{3-}$ - és  $\text{OH}^-$ -tartalmú oldatokban mért fagyáspont csökkenés mérések eredményei.  $\Delta T_{f,\text{elm}}$  a számolt fagyáspont csökkenés értékek az alapján, hogy az oldatban lévő molekulák teljes mértékben disszociált formában vannak;  $\Delta T_{f,\text{mért}}$  a kísérletileg talált fagyáspont csökkenés értékek;  $\Delta \Delta T_f = |\Delta T_{f,\text{elm}} - \Delta T_{f,\text{mért}}|$ .

$[\text{NaOH}]_T$	$[\text{Na}_3\text{Cit}]_T$	$[\text{CaCl}_2]_T$	$T_f$	$\Delta T_{f,\text{mért}}$	$\Delta T_{f,\text{elm}}$	$\Delta \Delta T_f$
(M)	(M)	(M)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
0,202	0	0	-0,54	0,77	0,75	0,02
0	0,300	0	-1,57	1,80	2,23	0,43
0	0	0,075	-0,18	0,41	0,42	0,01
0	0	0,101	-0,34	0,57	0,57	0,00
0	0	0,126	-0,47	0,70	0,70	0,00
0,202	0,300	0,075	-2,86	3,09	3,40	0,31
0,202	0,300	0,101	-3,03	3,26	3,55	0,29
0,202	0,300	0,126	-3,27	3,50	3,68	0,18

### 5.3.2.2. $\text{Na}^+$ és $\text{Cit}^{3-}$ részvételével képződő ionpárok képződési állandóinak meghatározása

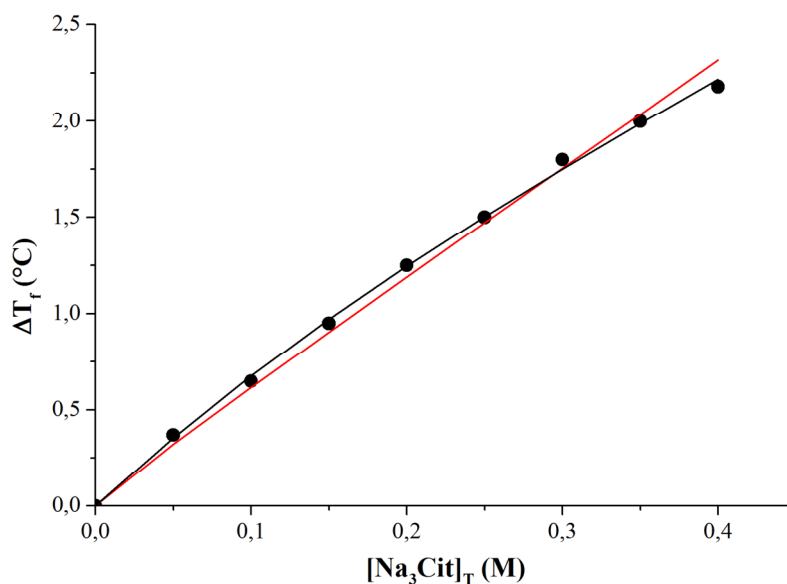
Az 11. táblázatban feltüntetett adatokból látható, hogy azokra az oldatokra, amelyek csak NaOH-t és  $\text{CaCl}_2$ -t tartalmaztak, nem találtunk számottevő különbséget a mért és a számolt fagyáspont csökkenés értékek között. Abban az esetben, amikor az oldat csak  $\text{Na}_3\text{Cit}$ -ot tartalmazott, jelentős változást tapasztaltunk a fagyáspont csökkenés értékekben a teljes disszociáció feltételezése mellett számolt értékhez képest (0,43 °C). Ennek ismeretében elmondható, hogy a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Cit}^{3-}$  ionok között jelentős mértékű ionpár képződés játszódik le. Irodalmi adatok alapján [121, 165, 167-170],  $\text{NaCit}^{2-}_{(\text{aq})}$  ionpár képződési állandójának értéke  $\lg \beta_{1,1} = 1,03$  határoztak meg 25 °C-on és 0,5 M ionerősségen. Kimutatták a  $\text{Na}_2\text{Cit}^{-}_{(\text{aq})}$  ionpár képződését is  $\lg \beta_{2,1} = 1,50$  stabilitási szorzat értékkel. Ezek az ionpárok az általunk alkalmazott körülmények között jelentős mennyiségben képződhetnek és befolyásolhatják a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  között lejátszódó komplexképződést, elsősorban a komplex képződésének a mértékét csökkenthetik. Ezt az állítást a 43. ábrán bemutatott  $^1\text{H}$  NMR spektrum sorozat is alátámasztja. A 11. táblázatban látható fagyáspont csökkenés mérések eredményéből is látható, hogy a tapasztalt  $\Delta \Delta T_f$  értékek esetén a csak  $\text{Na}_3\text{Cit}$  oldatban mért érték nagyobb, mint a lúgos,  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmú oldatok értékei. Ez azt engedi feltételezni, hogy a  $\text{Cit}^{3-}$  ionért való kompetíció a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Ca}^{2+}$  között a részecskeszám növekedését okozza az oldatban, mely a következő reakció (5.3.12) alapján mehet végbe:



**12. Táblázat:**  $\text{Na}_3\text{Cit}$  oldatokban mért fagyáspont csökkenés mérések eredményei.  $\Delta T_{f,elm}$  a számolt fagyáspont csökkenés értékek az alapján, hogy az oldatban lévő molekulák teljes mértékben disszociált formában vannak;  $\Delta T_{f,mért}$  a kísérletileg kapott fagyáspont csökkenés értékek;  $\Delta\Delta T_f = |\Delta T_{f,elm} - \Delta T_{f,mért}|$ .

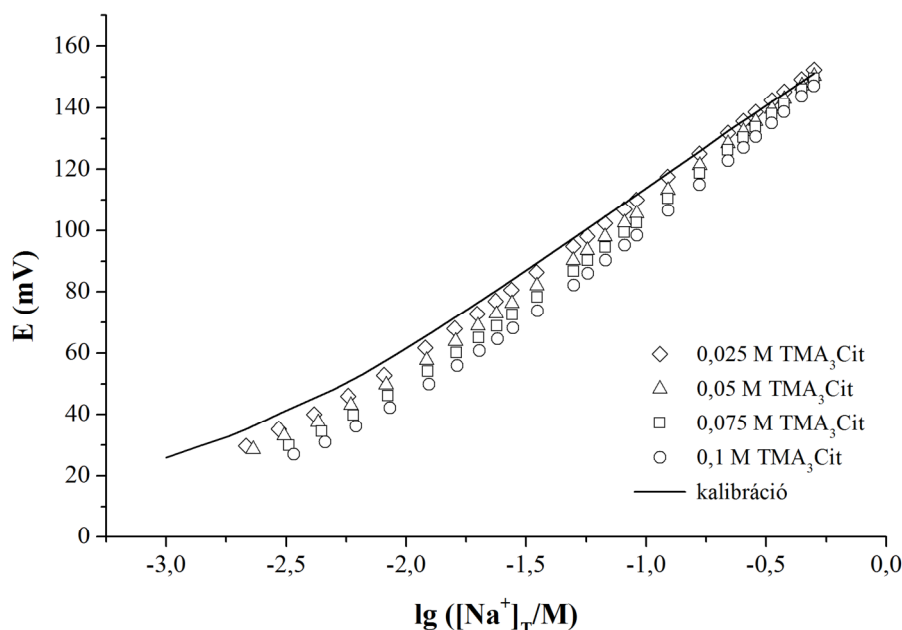
$[\text{Na}_3\text{Cit}]_T$ (M)	$\Delta T_{f,mért}$ (°C)	$\Delta T_{f,elm}$ (°C)	$\Delta\Delta T_f$ (°C)
0,05	0,37	0,37	0,00
0,10	0,65	0,74	0,09
0,15	0,95	1,12	0,17
0,20	1,25	1,49	0,24
0,25	1,50	1,86	0,36
0,30	1,80	2,23	0,43
0,35	2,00	2,60	0,60
0,40	2,18	2,98	0,80

A  $\text{Na}^+$  és  $\text{Cit}^{3-}$  közötti ionpár képződés értelmezéshez fagyáspont csökkenés méréseket végeztünk ahol a  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_T = 0\text{--}0,4$  M koncentráció tartományban. A mérések eredményét a 12. táblázat, valamint a 44. ábra foglalja össze. A Na-ionpár jelenléte jelentős és jól detektálható változást okoz a fagyáspont csökkenés értékeinek a változásában. A mérések kiértékelését a PSEQUAD programmal végeztük el, az számolások eredményeit a 44. ábrán mutatjuk be. A számolások eredményei azt sugallják, hogy önmagában a  $\text{NaCit}^{2-}_{(aq)}$  ionpár feltételezése nem elegendő ahhoz, hogy a rendszer viselkedését leírjuk (44. ábra, piros vonal). A rendszert kielégítően leírni képes kémiai modell felírásához szükséges feltételezni a  $\text{Na}_2\text{Cit}^-_{(aq)}$  ionpár képződését is (44. ábra, fekete vonal), ezt a modellt alkalmazva illesztett görbe jól illeszkedik a mérési eredményekre. Mindkét ionpárt feltételezve az átlagos eltérés a mért és a számolt adatok között  $0,028$  °C, mely a mérés bizonytalanságán belül van ( $0,03$  °C). A számolásokból kapott képződési állandók értékei  $\lg\beta_{1,1} = 0,0 \pm 0,3$  és  $\lg\beta_{2,1} = 0,22 \pm 0,04$ , melyek a  $0$  °C körüli (változó) mérési hőmérsékleten érvényesek.



**44. ábra:** Mért (●) és számolt (vonal) fagyáspont csökkenés értékek a 0–0,4 M koncentrációjú Na<sub>3</sub>Cit oldatokban. A piros vonal annak az illesztésnek eredménye, ahol csak a NaCit<sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> részecske, a fekete vonal pedig NaCit<sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> és Na<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> részecskék együttes képződését tételeztük fel a modellben.

Ahhoz, hogy meghatározzuk a képződő Na-ionpárok képződési állandóit 25 °C-on és állandó ( $I = 4 \text{ M}$  (TMACl)) ionerősségen, potenciometriás titrálásokat végeztünk Na-ISE elektród alkalmazása mellett. A titrálásokat  $-\lg([\text{Na}^+]_T/\text{M}) = 0,3\text{--}3,0$  koncentráció tartományon végeztük, a titrált minták TMA<sub>3</sub>Cit tartalma 0,025 és 0,100 M koncentráció értékek között változtattuk. A mérések eredményeit az 45. ábrán mutatjuk be. Az ábrán látható, hogy a mért potenciál érték szisztematikusan csökken a TMA<sub>3</sub>Cit koncentrációjának növelésével. A titrálások eredményeit a PSEQUAD programmal értékeltük ki. A lineáris kalibrációs tartományon belül csak a NaCit<sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> és Na<sub>2</sub>Cit<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> ionpárokat kell figyelembe venni az illesztéseknél alkalmazott modellhez. Az így meghatározott képződési állandók értéke  $\lg\beta_{1,1} = 1,03 \pm 0,01$  és  $\lg\beta_{2,1} = 1,41 \pm 0,05$ . Összevetve a korábban említett irodalmi adatokat a saját értékeinkkel, jó egyezés állapítható meg. Az ionpárok képződési állandóit meghatározva két független módszerrel (fagyáspont csökkenés és potenciometria), megfigyelhető, hogy a képződési állandók értéke növekszik a hőmérséklet növelésével.

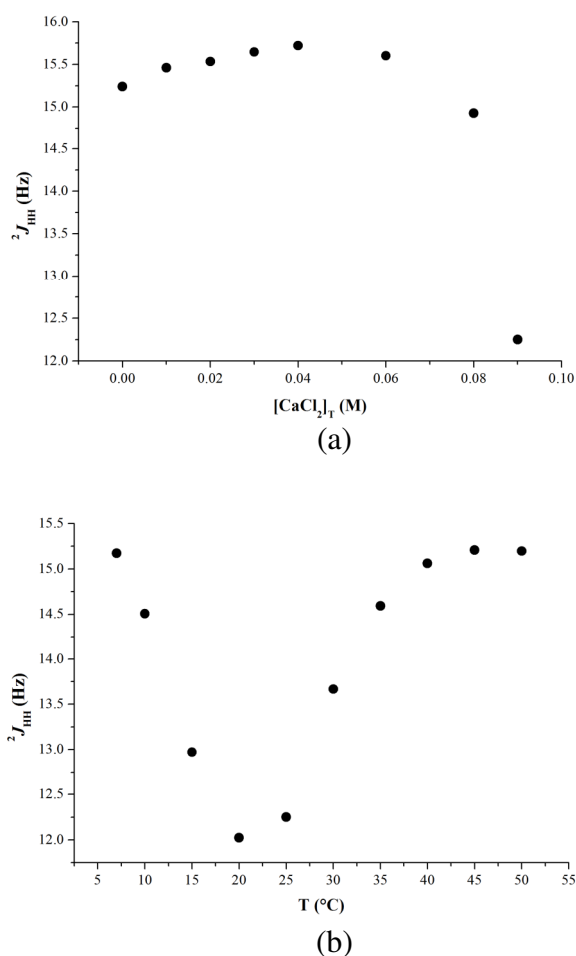


**45. ábra:**  $\text{Na}^+$  és  $\text{Cit}^{3-}$  ionokat tartalmazó oldatok potenciometriás titrálási görbéi Na-ISE elektród alkalmazásával ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 4\text{ M}$ , kezdeti térfogat  $20\text{ cm}^3$ ,  $[\text{Na}^+]_{T,0} = 10^{-3}\text{ M}$ , mérőoldat:  $[\text{Na}^+]_{T,0} = 1\text{ M}$ ).

### 5.3.2.3. Az erősen lúgos közegben képződő $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ komplex szerkezete

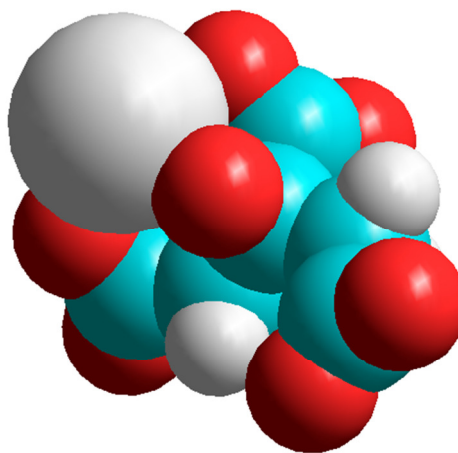
Ahhoz, hogy több információt kapjunk a lúgos közegben,  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  ionok között képződő komplex szerkezetére vonatkozóan, a  $^2J_{\text{HH}}$  geminális proton csatolási állandókat vizsgáltuk meg. Irodalmi hivatkozások alapján [138, 139] ez a csatolási állandó nagyon érzékeny  $\text{Cit}^{3-}$  konformációs változásaira.  $\text{Cit}^{3-}$  ion esetében, a  $^2J_{\text{HH}}$  értékei 15,2 és 15,9 Hz közötti értéket vehetnek fel, pH-tól függően, ami azt jelenti, hogy az átlagosan  $30^\circ$  a diéderes szög a C–R és a C–COO<sup>−</sup> síkjában ( $\text{R} = \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COO}(\text{H})$ ) és a lehető legnagyobb a távolság molekula karboxilát csoportjai között. Abban az esetben, ha a szomszédos karboxilát csoportok közelebb kerülnek egymáshoz, a csatolási állandó  $12 \pm 1\text{ Hz}$  értékre csökken. Semleges közegben a  $^2J_{\text{HH}}$  értéke nem változik jelentős mértékben:  $[\text{Cit}^{3-}]_{\text{T}} = 0,1\text{ M}$  tartalmú oldatban, kalcium jelenléte nélkül a csatolási állandó értéke 15,2 Hz, míg 0,09 M  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiség jelenlétében ez az érték 16,1 Hz. Ez azt mutatja, hogy semleges közegben a komplexképződés  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  között nem okoz jelentős változást a ligandum konformációjában. Az erősen lúgos oldatok esetében tapasztalt  $^2J_{\text{HH}}$  csatolási állandó értékek változásai a hozzáadott  $\text{Ca}^{2+}$  mennyiség és az oldat hőmérsékletének függvényében készített ábrák a 46.a. és b ábrán láthatók (a  $^2J_{\text{HH}}$  csatolási állandó értékeket a 40. és 42. ábrák alapján határoztuk meg). Mindkét ábrán látható, hogy a

$\text{Ca}^{2+}$  ionnal való kölcsönhatásának eredményeként a csatolási állandó értéke csökken, ami a szomszédos karboxil csoportok egymáshoz való folyamatos közeledését jelzi. A  $\text{Cit}^{3-}$  ion konformációja ebben a komplexben különböző, mint a semleges közegben képződő komplexé, ez a változás az erősen lúgos közegben képződő komplex esetében azt jelenti, hogy a deprotonálódott alkoholát csoport is részt vesz a komplex képződésben.



**46. ábra:** A citrát ion lúgos oldatokban és kalcium ionok jelenlétével tapasztalt  $^2J_{HH}$  geminális proton csatolási állandói az (a) oldathoz adott kalcium ionok mennyisége (a 40. ábra adatainak felhasználásával) és (b) a hőmérséklet (a 42. ábra adatainak felhasználásával) függvényében

A előbbieken leírt információk ismeretében, nagy elméleti szintű, *ab initio* 6–31 G\*\* kvantumkémiail számításokat végeztünk el a képződő komplex szerkezetére vonatkozóan, 1:1 sztöchiometriai arányt feltételezve. Az így kapott optimális szerkezetet a 47. ábrán mutatjuk be. A molekulában a  $\text{Ca}^{2+}$  ion a szomszédos karboxilát csoportokhoz, valamint az alkoholát csoporthoz kötődik. A karboxilát oxigénjei egyfogú ligandumként koordinálódnak, a Ca–O kötéstávolság 2,19–2,21 Å. A  $\text{Ca}^{2+}$  ion és az alkoholát O közötti távolság 2,13 Å.



**47. ábra:** A  $[CaCitH_{-1}]^{2-}$  komplexre számolt optimális geometria

### 5.3.3. Az 5.3. fejezet fő eredményeinek összefoglalása

Kísérleteket tettünk a  $Ca^{2+}$  és különböző kis molekulatömegű hidroxikarbonsavak közötti komplexképződés leírására erősen lúgos közegben. A vizsgált ligandumok, azaz az L-tartarát ( $Tar^{2-}$ ) és a citrát ( $Cit^{3-}$ ) ionok esetében sikeresen bizonyítottuk, hogy lúgos közegben  $Ca^{2+}$  ionokkal komplex képződés zajlik le. A bizonyításokhoz konduktometriás titrálásokat, fagyáspontcsökkenés méréseket és NMR spektroszkópiás vizsgálatokat alkalmaztunk.

$H_2/Pt$  potenciometriás titrálásokkal kimutattuk, hogy  $Ca^{2+}$  és  $Tar^{2-}$  között lúgos közegben két új komplex ( $CaTarH_{-1}^{-}(aq)$  és  $CaTarH_{-2}^{-2}(aq)$ ) képződik, melyeknek stabilitási állandói:  $lg\beta_{11-1} = -11,16 \pm 0,04$  és  $lg\beta_{11-2} = -25,34 \pm 0,03$ .

Ezeknek az állandók meghatározásához szükséges volt meghatározni a rosszul oldódó  $CaTar_{(s)}$  oldhatósági szorzatát, a  $TarH_{-1}^{3-}(aq)$  ion és a  $NaTar_{(aq)}^{-}$  ionpár képződési állandóját, valamint a semleges közegben képződő  $CaTar_{(aq)}^0$  és  $Ca(Tar)_2^{2-}(aq)$  komplexek képződési állandóit. Méréseink alapján bizonyítottuk, hogy a  $TarH_{-1}^{3-}(aq)$  és a  $NaTar_{(aq)}^{-}$  részecskéket nem szükséges figyelembe venni a rendszert leíró modellben. A képződő komplexek szerkezetére kvantumkémiai számítások alapján javaslatot tettünk.

Lúgos közegű  $Ca^{2+}$ - és  $Cit^{3-}$ -oldatok túltelítettek, ezt az állítást kémcsőkísérletekkel igazoltuk.  $^1H$  NMR spektroszkópiás mérésekből, valamint a csatolási állandók változásai alapján a  $Ca^{2+}$  és  $Cit^{3-}$  között egy új komplex ( $CaCitH_{-1}^{2-}(aq)$ ) képződését mutattuk ki, ennek szerkezetét meghatároztuk kvantumkémiai számításokkal.

Fagyáspont csökkenés és Na-ISE potenciometriás mérések alapján bebizonyítottuk, hogy jelentős mértékű az ionpár képződés a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Cit}^{3-}$  ionok között. A Na-ionpárok képződése nagy ionerősségeknél teljesen képes visszaszorítani a Ca-komplexek képződését lúgos közegben, amit  $^1\text{H}$  NMR mérésekkel igazoltunk.

## 6. Összefoglalás

Munkám során a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok tömény lúgos oldatokban mutatott oldatkémiai viselkedését tanulmányoztam a képződő komplex oldatrészecskék szerkezete és egyensúlyi állandóinak meghatározása révén. Első lépésként a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok hidrolízisére vonatkozóan oldhatóság mérésen alapuló kísérleteket végeztünk el 5, 25, 50 és 75 °C-on. Megállapítottuk, hogy  $\text{Ca}^{2+}$ -mal telített NaOH oldatok összes  $\text{Ca}^{2+}$  mennyisége csak a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  és  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  oldatbeli részecskék együttes figyelembevételével írhatók le a kísérleti pontosságon belül. Az irodalomban a  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  mellett a  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  létezése általánosan elfogadott már a 19. század vége óta, viszont az oldott  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$ -t csak néhány irodalmi forrásban említik. Az oldott  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  képződésének következménye, hogy a lúgkoncentráció növelésével nem lehetséges a  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$  koncentrációt tetszőlegesen csökkenteni, ez az érték egy minimális koncentráció értékhez tart (pl.  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T,min}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Az a feltételezés, miszerint a vizsgált rendszerben az  $\text{OH}^{-}$  analitikai és egyensúlyi koncentrációja megegyezik, érvénytelennek bizonyult, ugyanis számításaink azt bizonyították, hogy kis lúgkoncentrációjú oldatokban ez a feltétel még közelítőleg sem teljesül.

Az  $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  rendszer kvalitatív leírásának birtokában meghatároztuk az egyensúlyi rendszert kvantitatívan leíró egyensúlyi állandókat ( $L$ ,  $K$ ,  $\beta$ ) 1 és 4 M ionerősségen. Eloszlási diagram segítségével kimutattuk, hogy növekvő lúgkoncentrációval az összes oldott  $\text{Ca}^{2+}$  egyre nagyobb hányadban lesz  $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$  formában jelen, ennek a részecskének a részesedése  $[\text{OH}^{-}]_{\text{T}} = 1 \text{ M}$  koncentrációnál a kalcium ionok ~70%, míg  $[\text{OH}^{-}]_{\text{T}} = 4 \text{ M}$  koncentrációnál minimum 90%. Az egyensúlyi állandók hőmérsékletfüggésének ismeretében a termodinamikai adatokat ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) is meghatároztuk 1 M ionerősségen. A termodinamikai állandók értékeiből megállapítottuk, hogy a rendszerben lejátszódó folyamatok entrópia vezérelt folyamatok.

Munkám második fázisában a  $\text{Ca}^{2+}$  lúgos alumínátoldatokban mutatott viselkedésének vizsgálatait végeztük el. XRD módszer alkalmazásával sikeresen azonosítottuk a szigorúan karbonát mentes  $\text{NaOH}/\text{NaAl(OH)}_4/\text{Ca(OH)}_2$  elegyekből kiváló szilárd fázisok összetételét. A vizsgált rendszer oldatösszetételének változtatásával megállapítottuk, hogy egy jól meghatározott oldatösszetétel tartományban nem tapasztalható alumínium tartalmú (LDH és/vagy TCA) komponens

megjelenése. Így széles hőmérséklet és NaOH koncentráció tartományban meghatároztuk azokat a maximális  $\text{NaAl(OH)}_4$  koncentrációkat ( $[\text{NaAl(OH)}_4]_{\text{max}}$ ), amelynél a  $\text{NaOH/NaAl(OH)}_4/\text{Ca(OH)}$  oldatból még nem válik ki alumínium tartalmú szilárd komponens és az egyensúlyi szilárd fázis  $\text{Ca(OH)}_2$ .

A megfelelő  $[\text{NaAl(OH)}_4]_{\text{max}}$  értékek ismeretében meghatároztuk a szilárd fázist alkotó  $[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6]\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  réteges kettős hidroxid oldhatósági szorzatát és a  $\text{CaAl(OH)}_4^+$  ionpár képződési állandójának felső korlátját. Utóbbi alapján a  $\text{CaAl(OH)}_4^+$  ionpárt nem szükséges figyelembe venni a  $\text{NaOH/NaAl(OH)}_4/\text{Ca(OH)}_2$  elegyek egyensúlyi leírása során.

Munkám harmadik és utolsó fázisában  $\text{Ca}^{2+}$  és kis molekulatömegű hidroxikarbonsavak között erősen lúgos közegben lejátszódó komplexképződési folyamatok leírását tűztük ki célul. A választott ligandumok az L-tartarát és a citrát volt. Sikeresen bizonyítottuk a lúgos közegben lejátszódó komplexképződést a  $\text{Ca}^{2+}$  és a vizsgált ligandumok között, a bizonyításokhoz konduktometriás titrálásokat, fagyáspontcsökkenés méréseket és NMR spektroszkópiás vizsgálatokat alkalmaztunk.

A tartarát ionnal végzett kísérletek során  $\text{H}_2/\text{Pt}$  potenciometriás titrálásokkal kimutattuk, hogy  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Tar}^{2-}$  ionok között két új komplex ( $\text{CaTarH}_{-1}^-(\text{aq})$  és  $\text{CaTarH}_{-2}^{2-}(\text{aq})$ ) képződik, melyeknek stabilitási állandói:  $\lg\beta_{11-1} = -11,16 \pm 0,04$  és  $\lg\beta_{11-2} = -25,34 \pm 0,03$ .

A fenti állandók meghatározásához szükséges volt meghatározni a rosszul oldódó  $\text{CaTar}_{(\text{s})}$  oldhatósági szorzatát, amit oldhatósági mérésekkel kaptunk meg. A teljes kémiai modell megalkotásához a  $\text{TarH}_{-1}^{3-}(\text{aq})$  ion és a  $\text{NaTar}^-(\text{aq})$  ionpár képződési állandóit is szükséges volt meghatározni, előbbinél  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiát, utóbbinál fagyáspontcsökkenés és Na-ISE elektróddal végzett potenciometrias méréseket alkalmaztunk. A kiértékelésekhez szükség volt semleges közegben képződő  $\text{CaTar}^0(\text{aq})$  és  $\text{Ca(Tar)}_2^{2-}(\text{aq})$  komplexek képződési állandóinak értékeire is, melyeket potenciometriás titrálásokkal határoztunk meg Ca-ISE alkalmazásával. Méréseink alapján bizonyítottuk, hogy a  $\text{TarH}_{-1}^{3-}(\text{aq})$  és a  $\text{NaTar}^-(\text{aq})$  részecskéket nem szükséges figyelembe venni a rendszert leíró modellben. A képződő komplexek szerkezetére kvantumkémiai számítások alapján javaslatot tettünk.

Lúgos közegű  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Cit}^{3-}$ -oldatok esetén az oldatok túltelítődése volt tapasztalható, ezt kémcsőkísérletekkel igazoltuk.  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiás mérésekből, valamint a csatolási állandók változásai alapján a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cit}^{3-}$  között egy új komplex

(CaCitH<sub>-1</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>) képződését mutattuk ki, amelynek szerkezetét kvantumkémiai számításokkal határoztuk meg.

Fagyáspont csökkenés és Na-ISE potenciometriás mérések alapján bebizonyítottuk, hogy az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között jelentős mértékű ionpár képződés mutatkozik a Na<sup>+</sup> és Cit<sup>3-</sup> ionok között. A Na-ionpárok képződése elegendően nagy NaCl koncentrációknál teljesen képes visszaszorítani a Ca-komplexek képződését lúgos közegben, melyet a <sup>1</sup>H NMR mérésekkel igazoltunk.

## 6. Summary

The central theme of my Ph.D. work is the experimental study of the structure and equilibria of solution species forming in hyperalkaline aqueous solutions containing  $\text{Ca}^{2+}$  ions. As the first step of my work, the hydrolysis of the  $\text{Ca}^{2+}$  ions was investigated from solubility measurements performed at 5, 25, 50 and 75°C. We have found that the total calcium concentrations of aqueous solutions saturated with  $\text{Ca}^{2+}$  ions can only be described within experimental uncertainty, if the species  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  are simultaneously taken into consideration. From the end of the 19<sup>th</sup> century, the formation of  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  (beside  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) was broadly accepted; only some literature sources mention the possible formation of the neutral  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  solution species. A consequence of the existence of the  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  that with the increase in the bas (*i.e.*, NaOH) concentration, the total  $\text{Ca}^{2+}$  concentration tends to a non-zero, minimum value (*e.g.*,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T,min}}=3 \cdot 10^{-4}$  M at  $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

The assumption that the analytical and equilibrium concentration of  $\text{OH}^{-}$  are equal was proven to be false: as a result of our calculations, we proved, that this assumption is not even approximately valid at the lowest alkaline concentrations.

After constructing the qualitative speciation picture of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  system, we computed the equilibrium constants, such as the solubility product (L) of  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  and the formation constants (K and  $\beta$ ) of the  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  species, respectively, at 1 and 4 M ionic strengths. With the simulation of the distribution of the  $\text{Ca}^{2+}$  ions among the various solution species, it has been shown that in highly caustic solutions the dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  is predominantly in  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  form: in a 1 M NaOH solution, this species account for *ca.* 70 % of the calcium ions present while at 4 M NaOH, this value is at least 90 %. In the knowledge of the equilibrium constants as a function of the temperature, thermodynamic constants ( $\Delta H$  and  $\Delta S$ ) of the system have been calculated at 1 M ionic strength. From the thermodynamic constants obtained it has been shown that the reactions taking place in these systems are entropy controlled.

In the second phase in my work, the complex forming properties and equilibria of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in aluminate solutions was investigated. XRD method was used for identifying the solid phases precipitating from rigorously carbonate free NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> solution mixtures. *Via* systematically changing the composition of the solution, we have found that there is a composition range, within which the precipitating solid phase does not contain aluminium (*e.g.*, it is LDH and/or

TCA). Thus, in wide NaOH concentration and temperature range we have determined the maximum aluminate concentration ( $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{max}}$ ) under which the solid phase comprises only  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ . Hence the solutions species present are in equilibrium with portlandite.

In the knowledge of these  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]_{\text{max}}$  values in presence of various caustic concentrations, the solubility product of the hydrocalumite type  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  layered double hydroxide was determined. Moreover, the upper limit for the  $\text{CaAl}(\text{OH})_4^+$  ion pair has also been computed. The upper limit of this formation constant led us to the conclusion, that for the accurate description of the  $\text{NaOH}/\text{NaAl}(\text{OH})_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$  chemical system the inclusion of this ion pair in the chemical model is not necessary.

In the third and last phase of my work, our aim was to describe the complex formation between  $\text{Ca}^{2+}$  and low molecular weight hydroxyl-carboxylates in hyperalkaline aqueous solutions. The chosen ligands were L-tartrate and citrate. We successfully proved with using conductometric titration, freezing point depression and NMR spectroscopic methods that in highly caustic media complex formation occurs between  $\text{Ca}^{2+}$  and these ligands.

From the experiments carried out using the tartrate ion, potentiometric titrations using  $\text{H}_2/\text{Pt}$  electrode showed there are two new complex species present in these systems,  $\text{CaTarH}_{-1}^-(\text{aq})$  és  $\text{CaTarH}_{-2}^{2-}(\text{aq})$ , and their formation constants are  $\lg\beta_{11-1} = -11,16 \pm 0,04$  and  $\lg\beta_{11-2} = -25,34 \pm 0,03$ , respectively.

For the determination of these constants the solubility product of the sparingly soluble  $\text{CaTar}_{(\text{s})}$  had to be determined; for this solubility measurements were employed. The formation constants of the  $\text{TarH}_{-1}^{3-}(\text{aq})$  ion and the  $\text{NaTar}^-(\text{aq})$  ion pair was obtained from  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic and freezing point depression measurements and potentiometric titration applying Na-ISE electrode, respectively. For the accurate chemical model, the formation constants of the  $\text{CaTar}_{(\text{aq})}^0$  and  $\text{Ca}(\text{Tar})_2^{2-}(\text{aq})$  complexes forming in neutral solutions, respectively, are needed to be established too. Their formation constant values were determined from potentiometric titrations using Ca-ISE electrode. From our measurements it has been proved, that inclusion of the  $\text{TarH}_{-1}^{3-}(\text{aq})$  and the  $\text{NaTar}^-(\text{aq})$  species are not necessary for interpreting the system. The structure of the complexes formed was computed *via* using quantum chemical calculations.

Caustic solutions containing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cit}^{3-}$  ions in certain concentrations were found to be supersaturated; this was proven by test tube experiments. From the  $^1\text{H}$  NMR

spectroscopic measurements and the determination of the variations in the coupling constants, the formation of a novel complex ( $\text{CaCitH}_{-1}^{2-}{}_{(\text{aq})}$ ) was deduced., the structure of which was computed using quantum chemical calculations.

From freezing point depression measurements and from potentiometric titrations using Na-ISE electrode it was shown, that under the experimental conditions used by us, the formation of ion pairs comprising of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cit}^{3-}$  are significant. These ion pairs are responsible for the lack of Ca-complexation by citrate in presence of sufficiently large concentrations of sodium, which is proven by  $^1\text{H}$  NMR measurements.

## Irodalomjegyzék

1. Kolthoff, I.M., *Die Dissoziationskonstante der Erdalkalihydroxyde*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1923. **42**(11): p. 973-979.
2. Bell, R.P. and J.E. Prue, *Reaction-kinetic investigations of the incomplete dissociation of salts. Part I. The decomposition of diacetone alcohol in solutions of metallic hydroxides*. Journal of the Chemical Society, 1949: p. 362.
3. Davies, C.W. and B.E. Hoyle, *The interaction of calcium ions with some citrate buffers: A correction*. Journal of the Chemical Society, 1951: p. 1038.
4. Carell, B., Å. Olin, and K. Leppänen, *Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. Part 36. An Estimate of the Formation Constants of  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  and  $\text{BaOH}^+$  in 3 M  $\text{NaClO}_4$* . Acta Chemica Scandinavica, 1961. **15**: p. 727-734.
5. Guimar, M.J., et al., *Equilibrium in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions: Parameters and dissociation constants*. Journal of Solution Chemistry, 1998. **27**(10): p. 925-933.
6. Yuan, T., J. Wang, and Z. Li, *Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in  $\text{NaOH/KOH}$  solutions*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **297**(1): p. 129-137.
7. Whittington, B.I., *The chemistry of  $\text{CaO}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  relating to the Bayer process*. Hydrometallurgy, 1996. **43**(1-3): p. 13-35.
8. Wells, L.S., *Reaction of water on calcium aluminates*. Bureau of Standards Journal of Research, 1928. **1**(6): p. 951.
9. Brownmiller, L.T. and R.H. Bogue, *System  $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$* . Bureau of Standards Journal of Research, 1932. **8**(2): p. 289.
10. Wells, L.S., W.F. Clarke, and H.F. McMurdie, *Study of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  at temperatures of 21 and 90 °C*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1943. **30**(5): p. 367.
11. Peppler, R.B. and L.S. Wells, *The system of lime, alumina, and water from 50 to 250 °C*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1954. **52**(2): p. 75.
12. Rosenberg, S.P., D.J. Wilson, and C.A. Heath, *Some Aspects of Calcium Chemistry in the Bayer Process*. TMS Light Metals, 2013: p. 210-216.
13. Machold, T., et al., *Decomposition of Bayer process organics: Low-molecular-weight carboxylates*. Hydrometallurgy, 2009. **99**(1-2): p. 51-57.
14. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries – Cement (2013-2014)*. 2015; Available from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2015-cemen.pdf>.

15. Konno, H., Y. Nanri, and M. Kitamura, *Crystallization of aragonite in the causticizing reaction*. Powder Technology, 2002. **123**(1): p. 33-39.
16. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Az elemek kémiája I*. 2004. p. 165-166.
17. Whittington, B.I., T.M. Fallows, and M.J. Willing, *Tricalcium aluminate hexahydrate (TCA) filter aid in the Bayer industry: factors affecting TCA preparation and morphology*. International Journal of Mineral Processing, 1997. **49**(1-2): p. 1-29.
18. Whittington, B.I. and C.M. Cardile, *The chemistry of tricalcium aluminate hexahydrate relating to the Bayer industry*. International Journal of Mineral Processing, 1996. **48**(1-2): p. 21-38.
19. McMurdie, H.F., *Structure of tricalcium aluminate*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1941. **27**(6): p. 499.
20. Hassaan, M.Y., M.M. El-Desoky, and Y.M. Abou Zeid, *Estimation of the solubility limit of iron in tricalcium aluminate using different techniques*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **276**(1-2): p. 147-151.
21. Salimi, R., J. Vaughan, and H. Peng, *Solubility of Tricalcium Aluminate in Synthetic Spent Bayer Liquor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(44): p. 17499-17505.
22. Feitknecht, W., *Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen*. Helvetica Chimica Acta, 1942. **25**(3): p. 555-569.
23. Allmann, R., *Doppelschichtstrukturen mit Brucitähnlichen Schichtionen  $[Me(II)_1-xMe(III)_x(OH)_2]^{x+}$* . Chimia, 1970. **24**: p. 99-108.
24. Reichle, W., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.
25. Drits, V.A., et al., *New Members of the Hydrotalcite-Manasseite Group*. Clays and Clay Minerals, 1987. **35**(6): p. 401-417.
26. Sato, T., et al., *Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties*. Reactivity of Solids, 1988. **5**(2-3): p. 219-228.
27. Sertsova, A.A., E.N. Subcheva, and E.V. Yurtov, *Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015. **60**(1): p. 23-32.
28. Szabados, M., et al., *Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **31**: p. 409-416.
29. Ferencz, Z., et al., *Mechanochemical synthesis and intercalation of Ca(II)Fe(III)-layered double hydroxides*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **233**: p. 236-243.

30. Zhang, P., et al., *Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism*. J Colloid Interface Sci, 2012. **367**(1): p. 264-71.
31. Zhang, P., et al., *Organo-LDH synthesized via tricalcium aluminate hydration in the presence of Na-dodecylbenzenesulfate aqueous solution and subsequent investigated by near-infrared and mid-infrared*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2014. **125**: p. 195-200.
32. Watters, K.J., et al., *An evaluation of the bile acid binding and antacid properties of hydrotalcite in hiatus hernia and peptic ulceration*. Current Medical Research and Opinion, 1979. **6**(2): p. 85-87.
33. Parashar, P., et al., *Rapid synthesis of hydrotalcite with high antacid activity*. Materials Letters, 2012. **74**: p. 93-95.
34. Duan, X. and D.G. Evans, eds. *Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding*. Vol. 119. 2006, Springer-Verlag: Berlin.
35. Li, Y., et al., *Topochemical synthesis of  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  layered double hydroxides with large size*. Applied Clay Science, 2011. **52**(1-2): p. 51-55.
36. Rousselot, I., et al., *Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Sc}^{3+}$ ) by X-Ray Powder Diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **167**(1): p. 137-144.
37. Rosenberg, S.P. and L. Armstrong, *Layered Double Hydroxides in the Bayer Process: Past, Present, and Future*. TMS Light Metals, 2005: p. 235-239.
38. Carlson, E.T., *The system lime-alumina-water at 1 °C*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1958. **61**(1): p. 1-11.
39. Shigeo, M., *Properties and Adsorption Characteristic of Hydrotalcites*. Gypsum & Lime, 1983. **187**: p. 333-339.
40. Schulthess, C.P. and C.P. Huang, *Humic and Fulvic Acid Adsorption by Silicon and Aluminum Oxide Surfaces on Clay Minerals*. Soil Science Society of America Journal, 1991. **55**(1): p. 34.
41. Seida, Y. and Y. Nakano, *Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron*. Water Research, 2000. **34**(5): p. 1487-1494.
42. Gasser, M.S., H.T. Mohsen, and H.F. Aly, *Humic acid adsorption onto Mg/Fe layered double hydroxide*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **331**(3): p. 195-201.
43. Schepers, B., et al., *Method for removing harmful organic compounds from aluminate liquors of the Bayer process*. 1977, US Patents 4,046,855.
44. Misra, C., *Adsorbent and substrate products and method of producing same*. 1987, US Patents 4,656,156.

45. Misra, C., *Synthetic hydrotalcite*. 1990, US Patents 4,904,457.
46. Nigro, W.A. and G.A. O'Neill, *Method for reducing the amount of colorants in a caustic liquor*. 1991, US Patents 5,068,095.
47. Grubbs, D.K. and P.E. Valente, *Direct synthesis of anion substituted hydrotalcite*. 1994, US Patents 5,362,457.
48. Perotta, A.J. and F. Williams, *Hydrocalumite Formation in Bayer Liquor and Its Promotional Effect on Oxalate Precipitation*. TMS Light Metals, 1995(77-78).
49. Perotta, A.J. and F. Williams, *Layered Double Hydroxide Formation in Bayer Liquor and Its Promotional Effect on Oxalate Precipitation*. TMS Light Metals, 1996: p. 17-28.
50. Marcus, Y. and G. Hefter, *Ion Pairing*. Chemical Reviews, 2006. **106**(11): p. 4585-4621.
51. Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*. 1976: Wiley.
52. Corti, H., R. Crovetto, and R. Fernandez-Prini, *Aqueous solutions of lithium hydroxide at various temperatures: Conductivity and activity coefficients*. Journal of Solution Chemistry, 1979. **8**(12): p. 897-908.
53. de Robertis, A., S. Sammartano, and C. Rigano, *WECO: A computer program for calculating thermodynamic parameters of simple weak complexes. Temperature and ionic strength dependence of the ionic product of water and of hydrolysis constants of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$* . Thermochimica Acta, 1984. **74**(1-3): p. 343-355.
54. Castet, S., et al., *Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90–350°C): Experimental study and modeling*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993. **57**(20): p. 4869-4884.
55. Sipos, P., et al., *Formation of  $\text{NaOH}^{0(aq)}$  and  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]^{0(aq)}$  Ion Pairs in Concentrated Alkaline Aluminate Solutions*. Progress in Coordination and Organometallic Chemistry - Monograph Series, 1997. **3**: p. 303-308.
56. Sipos, P., et al., *Chemical speciation in concentrated alkaline aluminate solutions in sodium, potassium and caesium media. Interpretation of the unusual variations of the observed hydroxide activity*. Dalton Trans, 2006(15): p. 1858-66.
57. Anderson, G.M., *Is there alkali-aluminum complexing at high temperatures and pressures?* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995. **59**(11): p. 2155-2161.
58. Anderson, G.M., *Addendum to G. M. Anderson (1995) "Is there alkali-aluminum complexing at high temperatures and pressures?"* Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 2155–2161. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995. **59**(19): p. 4103-4104.
59. Diakonov, I., et al., *An experimental and computational study of sodium-aluminum complexing in crustal fluids*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(2): p. 197-211.

60. Sipos, P., *Elektrolitok tömény vizes oldataiban képződő hidroxokomplexek és ionpárok egyensúlyai és szerkezete, különös tekintettel az alumínátokra (MTA Doktori értekezés)*, in *Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék*. 2008, Szegedi Tudományegyetem: Szeged.
61. Sipos, P., *The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions — A review*. Journal of Molecular Liquids, 2009. **146**(1-2): p. 1-14.
62. Tilden, W.A. and W.A. Shenstone, *On the Solubility of Calcium Sulphate in Water in the Presence of Chlorides*. Proceedings of the Royal Society of London, 1884. **38**(235-238): p. 331-336.
63. Shenstone, W.A. and J.T. Cundall, *The influence of temperature on the composition and solubility of hydrated calcium sulphate and of calcium hydroxide*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1888. **53**: p. 544.
64. Johnston, J. and C. Grove, *The Solubility of Calcium Hydroxide in Aqueous Salt Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1931. **53**(11): p. 3976-3991.
65. Yeatts, L.B. and W.L. Marshall, *Aqueous systems at high temperature. XVIII. Activity coefficient behavior of calcium hydroxide in aqueous sodium nitrate to the critical temperature of water*. The Journal of Physical Chemistry, 1967. **71**(8): p. 2641-2650.
66. Bell, R.P. and J.H.B. George, *The incomplete dissociation of some thallos and calcium salts at different temperatures*. Transactions of the Faraday Society, 1953. **49**: p. 619.
67. Davies, C.W., 56. *The extent of dissociation of salts in water. Part VI. Some calcium salts of organic acids*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1938: p. 277.
68. Kilde, G., *Ein Verfahren zur Bestimmung der Calciumionenkonzentration und ihre Anwendung zur Bestimmung der Dissoziation des Calciumhydroxyds*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1934. **218**(2): p. 113-128.
69. Gimblett, F.G.R. and C.B. Monk, *E.m.f. studies of electrolytic dissociation. Part 7. Some alkali and alkaline earth metal hydroxides in water*. Transactions of the Faraday Society, 1954. **50**: p. 965.
70. Bates, R.G., et al., *The dissociation constant of  $\text{CaOH}^+$  from 0° to 40°C*. Transactions of the Faraday Society, 1959. **55**: p. 2062.
71. Bell, R.P. and G.M. Waind, *Reaction-kinetic investigations of the incomplete dissociation of salts. Part II. The hydrolysis of carbethoxymethyltriethylammonium iodide and of ethyl acetate by solutions of metal hydroxides*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1950: p. 1979.
72. Childs, C.W., *Potentiometric study of equilibria in aqueous divalent metal orthophosphate solutions*. Inorganic Chemistry, 1970. **9**(11): p. 2465-2469.

73. Forsberg, O., et al., *Equilibrium studies of L-ascorbate ions. VI. Calcium complexes. Strategy and experiments. Weak complex formation.* *Chemica Scripta*, 1973. **3**: p. 153-158.
74. Martynova, O.I., L.G. Vasina, and S.A. Pozdniakova, *Dissociation constants of certain scale forming salts.* *Desalination*, 1974. **15**(3): p. 259-265.
75. Daniele, P.G., et al., *Calcium acetate, succinate, maleate and phthalate complexes in aqueous solution. Potentiometric determination of stability constants and their dependence on ionic strength.* *Annali di Chimica (Rome)*, 1983. **73**: p. 619-633.
76. Pallagi, A., et al., *The solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in extremely concentrated NaOH solutions at 25°C.* *Central European Journal of Chemistry*, 2012. **10**(2): p. 332-337.
77. Hopkins, H.P. and C.A. Wulff, *The Solution Thermochemistry of Polyvalent Electrolytes. I. Calcium Hydroxide.* *The Journal of Physical Chemistry*, 1965. **69**(1): p. 6-8.
78. Langmuir, D., *Stability of calcite based on aqueous solubility measurements.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968. **32**(8): p. 835-851.
79. Duchesne, J. and E.J. Reardon, *Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions.* *Cement and Concrete Research*, 1995. **25**(5): p. 1043-1053.
80. Pokrovsky, O.S., et al., *Surface Speciation Models of Calcite and Dolomite/Aqueous Solution Interfaces and Their Spectroscopic Evaluation.* *Langmuir*, 2000. **16**(6): p. 2677-2688.
81. Reardon, E.J. and R. Fagan, *The calcite/portlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at high pH.* *Applied Geochemistry*, 2000. **15**(3): p. 327-335.
82. Granholm, K., et al., *Determination of Calcium with Ion-Selective Electrode in Black Liquor from a Kraft Pulping Process.* *Electroanalysis*, 2009. **21**(17-18): p. 2014-2021.
83. Pallagi, A., et al., *Multinuclear complex formation in aqueous solutions of  $\text{Ca}(\text{II})$  and heptagluconate ions.* *Dalton Trans*, 2013. **42**(23): p. 8460-7.
84. Pallagi, A., et al., *Multinuclear complex formation between  $\text{Ca}(\text{II})$  and gluconate ions in hyperalkaline solutions.* *Environ Sci Technol*, 2014. **48**(12): p. 6604-11.
85. Meites, L., *Handbook of analytical chemistry.* 1963: McGraw-Hill.
86. Huntz-Aubriot, A.-M., *Équilibres acido-basiques, pH.* 1975, Masson, Paris.
87. Malinin, S.D. and N.A. Kurovskaya, *Experimental study of the solubility of fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) in aqueous solutions of hydrogen chloride-sodium chloride under the temperature 25 to 90 °C.* *Geokhimiya*, 1979. **5**: p. 693-703.

88. Busetti, F., et al., *Physicochemical Characterization of Organic Matter in Bayer Liquor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(15): p. 6544-6553.
89. Loh, J.S.C., et al., *Wet oxidation of precipitation yield inhibitors in sodium aluminate solutions: Effects and proposed degradation mechanisms*. Hydrometallurgy, 2010. **104**(2): p. 278-289.
90. Power, G. and J. Loh, *Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina*. Hydrometallurgy, 2010. **105**(1-2): p. 1-29.
91. Power, G., J.S.C. Loh, and C. Vernon, *Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process*. Hydrometallurgy, 2012. **127-128**: p. 125-149.
92. The, P.J. and T.J. Sivakumar, *The effect of impurities on calcium in Bayer liquor*. TMS Light Metals, 1985: p. 209-222.
93. Stevenson, F.J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 1994: Wiley.
94. Wilson, M.A., et al., *Low molecular weight species in humic and fulvic fractions*. Organic Geochemistry, 1988. **12**(1): p. 7-12.
95. Smeulders, D.E., M.A. Wilson, and L. Armstrong, *Insoluble Organic Compounds in the Bayer Process*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(10): p. 2243-2251.
96. Calalo, R. and T. Tran, *Effects of sodium oxalate on the precipitation of alumina trihydrate from synthetic sodium aluminate liquors*. TMS Light Metals, 1993: p. 125-133.
97. Watling, H., *Gibbsite crystallization inhibition*. Hydrometallurgy, 2000. **55**(3): p. 289-309.
98. Loh, J.S.C., et al., *Mechanisms of degradation of hydrate yield inhibitors by wet oxidation*. Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop, 2008: p. 199-205.
99. Lugg, J.W.H. and B.T. Overell, *"One-" and "Two-dimensional" Partition Chromatographic Separations of Organic Acids on an Inert Sheet Support*. Australian Journal of Chemistry, 1948. **1**(1): p. 98.
100. Schubert, J. and A. Lindenbaum, *Stability of Alkaline Earth—Organic Acid Complexes Measured by Ion Exchange*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(14): p. 3529-3532.
101. Rajan, K.S. and A.E. Martell, *Equilibrium studies of uranyl complexes—II*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(11): p. 1927-1944.
102. Simeon, V., K. Voloder, and A. Weber, *Complex formation in the copper(II)-tartaric acid system*. Analytica Chimica Acta, 1969. **44**(2): p. 309-313.

103. Ramamoorthy, S. and P.G. Manning, *Equilibrium studies of metal-ion complexes of interest to natural waters—I*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1972. **34**(6): p. 1977-1987.
104. Ramamoorthy, S. and P.G. Manning, *Equilibrium studies of metal-ion complexes of interest to natural waters—II*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1972. **34**(6): p. 1989-1996.
105. Purdie, N. and M.B. Tomson, *Thermodynamics of ionization of diastereoisomeric forms of 2,3-dicarboxylic acids*. Journal of the American Chemical Society, 1973. **95**(1): p. 48-50.
106. Grases, F., G. Melero, and J.G. March, *Kinetics of calcium tartrate crystal growth from supersaturated solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **71**(1): p. 115-121.
107. Zelenina, T.E. and O.Y. Zelenin, *Concentration and Thermodynamic Stability Constants of Magnesium(II) and Calcium(II) Tartrate Complexes in Aqueous Solutions*. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2005. **31**(9): p. 623-626.
108. Berto, S., et al., *Thermodynamic, spectroscopic and DFT description of oxidovanadium(IV) complexes with malate and tartrate in aqueous solution*. Inorganica Chimica Acta, 2014. **414**: p. 105-114.
109. Beck, M.T., B. Csiszár, and P. Szarvas, *Acidic Dissociation Constants of Alcoholic Hydroxyls of Hydroxycarboxylic Acids: Tartaric Acid*. Nature, 1960. **188**(4753): p. 846-847.
110. Cannan, R.K. and A. Kibrick, *Complex Formation between Carboxylic Acids and Divalent Metal Cations*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(10): p. 2314-2320.
111. Hirokawa, T. and Y. Kiso, *Complex-forming equilibria in isotachophoresis*. Journal of Chromatography A, 1982. **242**(2): p. 227-243.
112. Ponizovskii, A.A., T.A. Studenikina, and E.V. Mironenko, *Complex Formation in Solutions of Copper and Calcium Tartrates*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1997. **42**(4): p. 558-536.
113. Nagy, N.M., J. Kónya, and I. Kónya, *Ion-exchange processes of lead and cobalt ions on the surface of calcium-montmorillonite in the presence of complex-forming agents II. The effect of DTPA, tartaric acid and citric acid on the sorption of lead ions on calcium-montmorillonite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **137**(1-3): p. 243-252.
114. Pizer, R. and P.J. Ricatto, *Ternary Alkaline Earth Metal Complex Ions in the  $M^{2+}$ /Borate/Tartrate System As Studied by  $^{11}\text{B}$  NMR*. Inorganic Chemistry, 1994. **33**(22): p. 4985-4990.
115. Shao, H.B., et al., *The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(2): p. 305-309.

116. Apelblat, A., *Solubilities of organic salts of magnesium, calcium, and iron in water*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1993. **25**(12): p. 1443-1445.
117. Okáč, A. and Z. Kolařík, *Potentiometrische untersuchung der zitratkomplexe des zinks*. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1959. **24**(1): p. 1-8.
118. Campi, E., et al., *Stability of the complexes of tricarballic and citric acids with bivalent metal ions in aqueous solution*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(4): p. 553-564.
119. Field, T.B., et al., *Composition and stability of some metal citrate and diglycolate complexes in aqueous solution*. Analytica Chimica Acta, 1975. **74**(1): p. 101-106.
120. Pearce, K.N., *Formation constants for magnesium and calcium citrate complexes*. Australian Journal of Chemistry, 1980. **33**(7): p. 1511-1517.
121. Cucinotta, V., et al., *The formation of proton and alkali-metal complexes with ligands of biological interest in aqueous solution. Potentiometric and PMR investigation of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  complexes with citrate*. Inorganica Chimica Acta, 1981. **56**: p. L45-L47.
122. Rajan, K.S., et al., *Studies on the chelation of aluminum for neurobiological application*. Journal of Inorganic Biochemistry, 1981. **14**(4): p. 339-350.
123. Daniele, P.G., C. Rigano, and S. Sammartano, *Ionic strength dependence of formation constants—I. Protonation constants of organic and inorganic acids*. Talanta, 1983. **30**(2): p. 81-87.
124. Hirokawa, T., et al., *Table of isotachophoretic indices*. Journal of Chromatography A, 1983. **271**(2): p. D1-D106.
125. Grenthe, I., P. Wikberg, and E.R. Still, *Solution studies of systems with polynuclear complex formation. 3. The cadmium(II) citrate system*. Inorganica Chimica Acta, 1984. **91**(1): p. 25-31.
126. Warner, R.C. and I. Weber, *The Cupric and Ferric Citrate Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(20): p. 5086-5094.
127. Silva, A.M., X. Kong, and R.C. Hider, *Determination of the pKa value of the hydroxyl group in the alpha-hydroxycarboxylates citrate, malate and lactate by  $^{13}\text{C}$  NMR: implications for metal coordination in biological systems*. Biometals, 2009. **22**(5): p. 771-8.
128. Heinz, E., *Untersuchungen über die Komplexverbindungen des Calciums*. Biochemische Zeitschrift, 1951. **321**(4): p. 314-342.
129. Li, N.C., A. Lindenbaum, and J.M. White, *Some metal complexes of citric and tricarballic acids*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959. **12**(1-2): p. 122-128.
130. Meyer, J.L., *Formation constants for interaction of citrate with calcium and magnesium ions*. Analytical Biochemistry, 1974. **62**(1): p. 295-300.

131. Blaquiere, C. and G. Berthon, *Speciation studies in relation to magnesium bioavailability. Formation of Mg(II) complexes with glutamate, aspartate, glycinate, lactate, pyroglutamate, pyridoxine and citrate, and appraisal of their potential significance towards magnesium gastrointestinal absorption*. Inorganica Chimica Acta, 1987. **135**(3): p. 179-189.
132. Głab, S.w., et al., *Ion-selective electrode control based on coulometrically determined stability constants of biologically important calcium and magnesium complexes*. Analytica Chimica Acta, 1993. **273**(1-2): p. 493-497.
133. Apelblat, A., *Citric Acid*. 2014: Springer International Publishing.
134. Still, E.R. and P. Wikberg, *Solution studies of systems with polynuclear complex formation. 1. The copper(II) citrate system*. Inorganica Chimica Acta, 1980. **46**: p. 147-152.
135. Still, E.R. and P. Wikberg, *Solution studies of systems with polynuclear complex formation. 2. The nickel(II) citrate system*. Inorganica Chimica Acta, 1980. **46**: p. 153-155.
136. Ekstrom, L.-G. and Å. Olin, *On the complex formation between lead(II) and citrate ions in acid, neutral and weakly alkaline solution*. Chemica Scripta, 1978/79. **13**(1): p. 10-15.
137. Strouse, J., S.W. Layten, and C.E. Strouse, *Structural studies of transition metal complexes of triionized and tetraionized citrate. Models for the coordination of the citrate ion to transition metal ions in solution and at the active site of aconitase*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(2): p. 562-572.
138. Bodor, A., I. Bányai, and I. Tóth, *<sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR as tools to study aluminium coordination chemistry—aqueous Al(III)–citrate complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2002. **228**(2): p. 175-186.
139. Bodor, A., et al., *Slow dynamics of aluminium-citrate complexes studied by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy*. Coordination Chemistry Reviews, 2002. **228**(2): p. 163-173.
140. Sipos, P.M., G. Hefter, and P.M. May, *Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ( $M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$ ) at 25.0 °C*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2000. **45**(4): p. 613-617.
141. Sipos, P., et al., *Viscosities and Densities of Concentrated Aqueous NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub> Mixtures at 25 °C*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001. **46**(3): p. 657-661.
142. Peintler, G., *ZITA, A comprehensive program package for fitting parameters of chemical reaction mechanisms*. 1989–2012: Department of Physical Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary.
143. Fedorov, V. and M. Kuznetchikhina, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 1978. **4**: p. 42.

144. Yellin, W. and R.A. Plane, *A Raman Study of the Bromide Solutions of Zinc and Cadmium*<sup>1a</sup>. Journal of the American Chemical Society, 1961. **83**(11): p. 2448-2452.
145. Shchukarev, S., L. Lilich, and V. Latysheva, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1956. **1**: p. 225.
146. Mironov, V.K., F. and V. Fedorov, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1963. **8**: p. 2524.
147. Fedorov, V. and T. Koneva, Russian Journal of Coordination Chemistry, 1975. **1**: p. 836.
148. Beck, M.T., *Critical survey of stability constants of cyano complexes*. Pure and Applied Chemistry, 1987. **59**(12).
149. Yuchi, A., H. Wada, and G. Nakagawa, *Use of a silver ion selective electrode for the determination of stability constants of metal complexes*. Analytical Sciences, 1985. **1**(5): p. 409-412.
150. Persson, H., et al., *The Complex Formation in the Zinc Cyanide and the Cadmium Cyanide Systems*. Acta Chemica Scandinavica, 1971. **25**: p. 543-550.
151. Kivalo, P. and R. Luoto, Suomen Kemistilehti, 1957. **B30**: p. 163.
152. Kutuzova, M., L. Leschinina, and V. Fedorov, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1975. **20**: p. 817.
153. Fedorov, V., et al., Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1975. **20**: p. 2912.
154. Ashurst, K. 1974, Nat. Inst. Met. Johannesburg.
155. Scibona, G., F. Orlandini, and P.R. Danesi, *Extraction of zinc chloride from aqueous chloride solutions by hydrocarbon solutions of quaternary ammonium chloride salt Attempt to evaluate the zinc chloride complexes by means of the extraction data*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966. **28**(5): p. 1313-1318.
156. Shchukarev, S., L. Lilich, and V. Latysheva, Uchenye Zapiski (Leningrad University), 1957. **15**: p. 211.
157. Ramos, G., *Graphical representation of polynuclear acid-base and complex equilibria*. Talanta, 1983. **30**(10): p. 777-781.
158. Harned, H.S. and B.B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*. 1950: Reinhold Pub. Corp.
159. Harned, H.S. and J.M. Harris, *The Activity Coefficients of Sodium and Potassium Hydroxides in Their Corresponding Chloride Solutions at High Constant Total Molality*. Journal of the American Chemical Society, 1928. **50**(10): p. 2633-2637.

160. Greenberg, S.A. and L.E. Copeland, *The Thermodynamic Functions for the Solution of Calcium Hydroxide in Water*. The Journal of Physical Chemistry, 1960. **64**(8): p. 1057-1059.
161. Latimer, W.M., P.W. Schutz, and J.F.G. Hicks, *The Heat Capacity and Entropy of Calcium Oxalate from 19 to 300° Absolute. The Entropy and Free Energy of Oxalate Ion*. Journal of the American Chemical Society, 1933. **55**(3): p. 971-975.
162. Frei, V., *Dimerisation der + Weinsäure und ihre Dissoziation als schwache Base*. Journal für Praktische Chemie, 1965. **27**(3-4): p. 133-139.
163. Dunsmore, H.S. and D. Midgley, *Sodium glass electrode studies of sodium tartrate complexes*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1971: p. 3238.
164. Dunsmore, H.S. and D. Midgley, *Thermodynamics of (+)-tartaric acid and its sodium and potassium complexes*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1972(1): p. 64.
165. Daniele, P.G., et al., *Weak alkali and alkaline earth metal complexes of low molecular weight ligands in aqueous solution*. Coordination Chemistry Reviews, 2008. **252**(10-11): p. 1093-1107.
166. Ascenso, J. and V.M.S. Gil, *The conformations of tartaric acids in aqueous solution studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. **58**(13): p. 1376-1379.
167. De Robertis, A., A. Gianguzza, and S. Sammartano, *Solubility of some calcium-carboxylic ligand complexes in aqueous solution*. Talanta, 1995. **42**(11): p. 1651-1662.
168. Rechnitz, G.A. and S.B. Zamochnick, *Application of cation-sensitive glass electrodes to the study of alkali metal complexes—II Use of a potential comparison method*. Talanta, 1964. **11**(7): p. 1061-1065.
169. Anet, F.A.L. and J. Park, *Proton chemical shift assignments in citrate and trimethyl citrate in chiral media*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(2): p. 411-416.
170. De Robertis, A., P. Di Giacomo, and C. Foti, *Ion-selective electrode measurements for the determination of formation constants of alkali and alkaline earth metals with low-molecular-weight ligands*. Analytica Chimica Acta, 1995. **300**(1-3): p. 45-51.

## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék elsősorban köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Sipos Pál és Dr. Pálinkó István egyetemi tanároknak, megköszönve a sok éves közös munkát és a rengeteg segítséget, türelmet, megértést és támogatást, mind emberi, mind szakmai téren. A tőlük kapott tudást és ismereteket teljes mértékben kamatoztatni tudom a további szakmai életben.

Rendkívül nagy köszönettel tartozok Dr. Peintler Gábor egyetemi docensnek, hogy méréseim kiértékelésében nyújtott rendkívül hasznos segítségével nagymértékben elősegítette munkámat, valamint a témavezetőim mellett a kutatói gondolkodásra megtanított.

Köszönettel tartozok az Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport korábbi és jelenlegi Ph.D. hallgatói, munkatársaim és barátainak: Ádám Adél, Dr. Ádok Mónika, Dr. Bajnóczi Éva, Buckó Ákos, Dr. Bugris Valéria, Dr. Csankó Krisztián, Dr. Csendes Zita, Dudás Csilla, Ferencz Zsolt, Hung Truong, Kutus Bence, Dr. Srankó Dávid, Mészáros Rebeka, Muráth Szabolcs, Dr. Pallagi Attila, Szabados Márton, Timár Zita, Varga Gábor, Ziegenheim Szilveszter; akik megteremtették a megfelelő légkört és hangulatot mind a laboratóriumban és a Ph.D. szobában, számos alkalommal szakmai és emberi segítséget nyújtottak. Valamint további munkatársaimnak: Baji Ádám, Kása Zsolt, Kiss Anita, Kozmér Zsuzsanna, Metzinger Anikó, Mótyán Gergő, Simon Gergő; akikkel a jó hangulat mindig adott volt Tanszékeken belül és kívül is.

Köszönetet mondok Csáti Miklósnak, az Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi és Természetvédelmi Felügyelőség munkatársának az ICP-OES mérésekben nyújtott segítségével, valamint az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék munkatársainak, hogy lehetőséget adtak számos mérés kivitelezéséhez.

Rendkívül nagy köszönet illeti Halasiné Varga Ilona vegyésztechnikust, akinek a segítsége nélkül nem jöhetett volna létre ez a munka.

Köszönöm a munkájukat és segítségüket tártémavezettjeimnek: Bárdos Enikő, Bélteki Rita, Bruszel Bella, Cseh Attila, Faragó Tünde, Gyulavári Tamás, Suba Nelli és Tunyogi Tímea.

Köszönöm barátaimnak, hogy az elmúlt évek alatt végig támogattak és mellettem álltak. Köszönöm Deák Józsefnek, Gellérfi Bencének, Havasi Viktornak, Lázár Dénesnek, Pataki Zoltánnak, Puskás Jánosnak, Takács Gergőnek, Tóth Lászlónak, Vágvölgyi Máténak és Varga Tamásnak, hogy a barátaim és mindig kitartottak

mellettem. Köszönöm leendő feleségemnek, Kotán Bernadettnek, hogy nyugodt és szerető háttérrel biztosított a munkám elvégzéséhez, biztatott és támogatott.

Külön köszönettel tartozok édesanyámnak, hogy az egyetemi és doktori tanulmányaim során végig emberfeletti segítséget nyújtott, támogatott, biztatott és nyugodt háttérrel biztosított.