Kalciumiontartalmú csapadékok mintázatképződése

Doktori (Ph.D.) értekezés

Bohner Bíborka

Témavezető: Dr. Horváth Dezső, egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2017

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	10
2.1. Időben periodikus struktúrák	10
2.2. Térben periodikus struktúrák	12
2.2.1. Frontreakciók, hullámok és Turing-mintázatok	12
2.2.2. Csapadékmintázatok kialakulása oldatfázisból	15
2.2.3. Csapadékmintázatok előállítása gélben	16
2.2.4. Áramlásvezérelt csapadékmintázatok	19
2.2.5. A csapadékmintázatok összehasonlítása	23
2.3. A kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát	24
3. Célkitűzés	27
4. Kísérleti rész	28
4.1. Oldatkészítés	28
4.1.1. Az áramlásvezérelt kísérletekhez	28
4.1.2. Az enzimreakcióhoz	28
4.2. Kísérleti elrendezés	29
4.2.1. A csapadékmintázatok tanulmányozása	29
4.2.2. Az enzimreakció tanulmányozása	30
4.3. Alkalmazott műszerek és eszközök	31
4.3.1. Termogravimetria	31
4.3.2. Infravörös spektroszkópia	31
4.3.3. Raman-spektroszkópia	31
4.3.4. Spektrofotometria	32
4.3.5. Mikroszkópiás vizsgálatok	32
4.3.6. A sűrűség és a viszkozitás meghatározása	33
4.4. Kiértékelési módszerek	33
4.4.1. Az áramlásvezérelt csapadékmintázatok esetén alkalmazott módszerek	33
4.4.2. Az enzimreakciók során alkalmazott módszerek	37
4.5. Ábrázolás	37

4.6. Egyensúlyi számítások	38
5. Kalcium-oxalát csapadékmintázat	39
5.1. A koncentrációeloszlás számítása	39
5.2. A reaktánsok koncentrációjának változtatása	41
5.2.1. A csapadékkorong területének változása az időben	44
5.3. A nátrium-oxalát-oldat kémhatásának változtatása	46
5.4. A közegmozgás mintázatképződésre gyakorolt hatása	47
5.4.1. A kalcium-klorid-oldat térfogat-áramlási sebességének változtatása	47
5.4.2. A viszkozitás és a sűrűség hatása a mintázatképződésre	48
5.5. Termogravimetriás analízis	51
5.6. Infravörös spektroszkópiás vizsgálat	54
5.7. Raman-spektroszkópiás vizsgálat	55
5.8. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek	59
6. Kalcium-karbonát csapadékmintázat	62
6.1. A koncentrációeloszlás számítása	62
6.2. A mintázat jellemzése	64
6.3. A külső csapadékkör méretének változása a reakció időtartama alatt	67
6.4. Termogravimetriás analízis	68
6.5. A mikroszerkezet és a méretelezlés vizsgálata	69
6.6. Raman-mikroszkópiás vizsgálatok	74
7. Kalcium-oxalát–kalcium-karbonát mintázatok	76
7.1. A koncentrációeloszlás számítása	76
7.2. Az oldatok koncentrációinak változtatása	78
7.3. Pásztázó elektronmikroszkópiás és Raman-mikroszkópiás analízis	81
8. Kalcium-karbonát csapadék előállítása a karbamid–ureáz enzimreakcióban	84
8.1. A karbamid és az ureáz enzim között lejátszódó órareakció	84
8.1.1. A karbamid–ureáz enzim órareakció nyílt és zárt edényben	85
8.1.2. A karbamid–ureáz enzim órareakció kalciumionokkal	86
8.2. Lépcsőzetes kalcittermelés és az oszcilláló karbamid–ureáz enzimreakció .	92
8.2.1. A kialakult csapadék pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálata . .	97
8.2.2. A kialakult csapadék Raman-mikroszkópiás vizsgálata	98
8.2.3. Az oszcilláló kémiai reakció kontrollkísérlete	98
8.3. Az órareakció és az oszcilláció együttes megjelenése	100
9. Összefoglalás és diszkusszió	101
10 Summary and Discussion	106

Irodalomjegyzék	111
Függelék	120
I. A mintázatképződés illusztrálására szolgáló kísérletek leírása	120
I.1. Spirálok képződése a Belouszov–Zsabotyinszkij-reakcióban	120
I.2. Az alumínium-hidroxid mozgó csapadékmintázat	120
I.3. Szilikátnövények	121
I.4. Réz-oxalát szálas csapadékmintázat	121
II. Termogravimetriás számítások	122
III. Számítások a Wolfram Mathematica Programmal	123
III.1. Egyensúlyi számítások bemeneti adatai	123
III.2. Háromparaméteres egyenlet illesztése a csapadékkör külső sugarának növe- kedésére	124
III.3. A pH számítása kalciumionok és ammónium-karbonát mellett	125
IV. A karbamid–ureáz–kalciumion oszcilláló kémiai reakció modellezésének előzetes eredménye	127
Köszönetnyilvánítás	128

1. fejezet

Bevezetés

Sokan szembesültek azzal tanulmányaik során, hogy a természetben lejátszódó legtöbb jelenség nem írható le lineáris változásokkal. Ezek miatt nem is meglepő, hogy a nemlineáris dinamika tudományterülete interdiszciplináris sajátosságokkal bír: a feltárt elméleteket sikeresen alkalmazták sok egymástól alapjaiban eltérő folyamat jellemzésében. A bevezetésben ezért olyan szemléletes példákon keresztül ismertetem a dolgot szempontjából releváns jelenségeket, melyek hasonló elméleti alapokon nyugszanak, de a legkülönbözőbb tudományok és a művészetek területéről származnak.

Ha szabályos időközönként ugyanaz az esemény megismétlődik, és ezáltal egy későbbi állapot jósolhatóvá válik, akkor **időben periodikus** jelenségről, azaz *oszcillációról* beszélünk. Emlékezzünk csak vissza korai fizika tanulmányainkra, amikor kisiskolásként elbűvölt az ingák periodikus, oszcilláló mozgása! Lapozzunk fel egy-egy zenei akusztika jegyzetet vagy könyvet, mely a levegő részecskéinek mozgását tanulmányozza. Amint beleolvasunk, az 1.1. ábrához hasonló görbék figyelhetünk meg. Itt egy hegedűn, trombitán, fuvalán, és oboán megszólaltatott 440 Hz frekvenciájú A' hang amplitúdója látható az idő függvényében ábrázolva. Ezen megfigyelhetjük, hogy bárhol is választjuk ki T periódusidő kezdőpontját, minden T időegység elteltével ugyanazon értéket fogjuk leolvasni a diagramról. Sokszor elegendő csupán a lineáris összefüggéseket figyelembe venni bizonyos problémák megoldásához, mint például ahhoz, hogy fúvós hangszereken a hanglyukak elhelyezkedését és a rezgő részek rezonanciáját meghatározzuk. Ha azonban elég kitartóak vagyunk és tovább kutakodunk az irodalomban, akkor nem kell csalódnunk. Akadnak olyan területek, mint például a hangszerek megszólaltatásának mechanizmusa, melyek a legkevésbé sem jellemezhetők a nemlineáris dinamika eszköztára nélkül. Fletcher bemutatta, hogy a kisugárzott hangerőt, a felhangok intenzitását és a hangszínnek a különböző paraméterektől – többek között a játékos fúvástechnikájától vagy a befúvás szögétől való függését – megértsük, a hangszerek nemlineáris viselkedését kell tanulmányoznunk például a klarinét esetében a térfogatáram–nyomás függését [1]. Ha a közönség soraiban ülő nézőknek tetszett a hangszeres játék vagy az előadás, akkor elégedettségüket hangos tapsolással fejezik ki. A tapsolás dinamikája szintén leírható a nemlineáris dinamika eszköztárával felfegyverkezve. Bara-

bási és munkatársai Romániában valamint Magyarországon színházi- és operaelőadásokat tanulmányoztak. Megfigyelték, azt követően pedig modellszámításokkal is alátámasztották, hogy random tapsolásból – periódus-kettőződés után – lassabb, periodikus tapsolás (vastaps) alakul ki [2].

1.1. ábra. Periodikus jelenségek (T periódusidővel): a 440 Hz frekvenciájú A' hang megszólaltatása hegedűn, trombitán, fuvolán és oboán [3].

Mosolyt csal az arcunkra, amikor ázott kutyánk – testének periodikus oszcillációjával – pillanatok alatt megszárítja bundáját [4]. Ha ezt a mozgást a nemlineáris dinamika szemszögéből vizsgáljuk, akkor megadhatjuk például az oszcilláció periódusidejét, ami meglepően kis érték: 0,2 másodperc, azaz rendkívül gyors mozgás egy felnőtt labrador esetén. További érdekes összefüggések tárulnak fel előttünk, ha figyelembe vesszük az emlősök méretét és szőrük hosszát is.

Vegyük most szemügyre a gazdasági változásokat, ahogyan azt Nyikolaj Dmitrijevic Kondratyjev szovjet–orosz közgazdász is tette [5]. A vagyongyarapodást az idő függvényében ábrázolva Kr. u. 1800-tól öt csúcst különböztethetünk meg, amelyeket a I. gőzgép, II. a vasútépítés, III. az elektromosság és a nehézipar, IV. az olajipar és az autógyártás, valamint V. az informatika és a lézertechnika elterjedése idézett elő. Ezeket a hosszú, kb. 50 éves periódusidejű ciklusokat Kondratyjev-ciklusoknak (más néven K-hullámoknak) nevezzük, amelyek új technológiák bevezetése, elterjedése és kifutása során alakultak ki. A periodicitás előnye, hogy a következő ciklus és periódusideje jósolható, amelyben – az előrejelzések szerint – a nanotechnológiáé és a biotechnológiáé lesz a főszerep.

Műszaki tudományok területén ez az időbeli ismétlődés például oszcilláló termékképződésként, vagy katalizátor felületén végbemenő oszcillációként jelentkezik [6].

Ha egy hideg téli estén karácsonyi hangulatban pislákoló gyertyák lángját kémleljük, nekünk is megakadhat a tekintetünk a következő nemlineáris jelenségen [7]: amikor háromszög alakzatban három égő gyertyát egymástól egyenlő (3–6 cm) távolságban elhelyezünk, akkor külső zavarás nélkül – ilyen lehet például a légfuvallat – lángjuk szinkronizálódik, azaz pislákolásuk egymástól függeni fog. Ha a fényerőt az idő függvényében ábrázoljuk, akkor a lángok lobogása közben oszcillációt detektálhatunk. Az égés folyamán négyféle szakaszt különíthetünk el: elsőként mindhárom láng azonos fázisban van, azaz ugyanolyan hullámformával és periódusidővel oszcillálnak. Ez az állapot azonban instabil. A második módban az oszcilláció hullámformája azonos, de időben eltolódik az egyik gyertya lángjának lobogása. A harmadikban mindhárom gyertya lángjának pislákolása egy konstans időértékkel későbbi fázisban található. Az utolsó esetben pedig a gyertyák stabilan égnek, pislákolás és oszcilláció nélkül. Kettő, négy, öt, nyolc és tíz láng együttes vizsgálatkor további érdekes eredményekre lehetünk figyelmesek, például ha egy gyertyát központi helyre teszünk, lángját együttesen erősítik a körülötte lévő lángok. A lángok szinkronizációját azzal magyarázták, hogy amikor a gyertyák által felmelegített levegő kisebb sűrűségűvé válik, az felfelé halad, ezáltal légörvényeket generál, melyek az összes gyertya esetén kölcsönösen hatnak egymásra [8].

Az oszcilláció kémiai rendszerekben akkor következik be, ha a köztitermékek koncentrációja periodikusan váltakozik a reakció időtartama alatt. Ha ezeknek a komponenseknek nincs utánpótlása, akkor az oszcilláció előbb-utóbb csillapodik, majd véget ér. Már a 17. század végén felfigyelt a jelenségre Robert Boyle, aki foszfor oxidációja közben lumineszcens felvillanásokat tapasztalt [9]. Az első oldatfázisú oszcilláló kémiai reakciót azonban csak 1921-ben publikálta Bray, de a reakció mechanizmusának felderítésében Liebafsky munkásságát tekintjük úttörőnek. A Bray–Liebafsky-reakció során a hidrogénperoxid jódatión hatására oxigénre és vízre bomlik [10, 11]. A több napos periódusidejű oszcillációt a jódmolekulák koncentrációjában figyelhetjük meg. Az 1950-es években már Beluszov is észlelte az oszcilláció jelenségét, miközben a sejtbeli oxidáció leegyszerűsített, kémiai modelljét próbálta megalkotni szervesetlen oxidálószer jelenlétében. Az általa vizsgált cérium(III)/cérium(IV)ion–bromátion–citromsav reakcióban az oldat színtelen és sárga szín közötti periodikus váltakozását tapasztalta. Felfedezését azonban nem tudta a tudományos közösséggel megismertetni, mert a folyóiratok szerkesztői nem fogadták el a publikációt, arra hivatkozva, hogy a reakció a leírt módon nem mehet végbe, hiszen nem tesz eleget a termodinamika II. főtételeinek. Eredményeit ezért csak 1959-ben, egy moszkvai orvoskonferenciáról szóló beszámolóban közölhette. Zsabotyinszkij 1961-ben kísérleteivel nem csak igazolta Beluszov eredményeit, hanem a reaktánsok módosításával a bromátion–malonsav–ferroin reakcióban a piros–kék szín periodikus változását hozta létre [12]. Ma már Beluszov–Zsabotyinszkij-reakciónak (BZ) tekintünk minden olyan kémiai reakciót, amely

során valamilyen szerves anyagot savas közegben átmenetifémion katalizátor mellett bromationnal oxidálunk.

Ezzel szemben azokat a szabálytalan vagy véletlenszerű viselkedéseket, amelyek időben nem ismétlik önmagukat, és így nem is jelezhetőek előre, *kaotikusnak* tekintjük [13]. Bifurkációt és determinisztikus káoszt mutat a harangok, a gongok, és a réztányérok nemlineáris rezgése fortissimo ütéseknel, de a hangszalagok rezgése is, például amikor az emberi hang váratlanul magasabb lesz – többnyire izgalom vagy feszültség hatására. Képzeljük el, hogy milyen nagy eséllyel hallathat a hangszer rikácsoló, sípoló hangot, ha egy meg nem nedvesített náddal játszik az oboista! Hiszen ha a zenész a hangindításkor túl erősen fújja meg a hangszert, akkor visszavert hullámok hiányában jóval magasabb frekvenciájú nádhang is képződhet. A nemlineáris nádrezgés ugyanis nagyon érzékeny a perturbációra. Vagy ha a koncert közben folyamatosan melegszik a levegő – bizony változik a hangszerek csövének az átmérője, így a megszólaltatott hang már nem azon a frekvencián szól, mint az előadás elején. Ebből is látszik, hogy zenészként nincsen könnyű dolgunk! Alkalmas kezdeti feltételeket kell választanunk hangszerünk megszólaltatásához, és folyamatos paraméterkorrekciót kell végrehajtanunk annak érdekében, hogy elkerüljük a kaotikus rendszerműködést vagy esetleg szabályozzuk azt. Hogy hogyan? Sok éves vagy évtizedes gyakorlás, tapasztalat és „jó” hallás segítségével [14].

Jogosan gondolhatnánk, hogy kémiai rendszerekben a káosz nem szabályozható, hiszen piciny zavarásokkal csak azt érnénk el, hogy rendszerünk egy újabb kaotikus, megjósolhatatlan állapotba jusson... A fent említett BZ-reakcióban létrejöhet az oszcilláció mellett a kiindulási feltételekre extrém érzékeny determinisztikus káosz is, melyet Showalter és munkatársai azonban „megszelídítettek” [15, 16], azaz, kísérletileg egy (vagy több) paramétert folytonosan perturbáltak, amivel előre jelezhető, azaz periodikus viselkedést tudtak előidézni.

Térbeli periodicitásra figyelhetünk fel, ha szervesetlen vegyületek csapadékképződési reakciója során kialakuló közetek színpompás mintázatában vagy akár az állatok jellegzetes pöttyös, foltos, csíkos kültakarójában gyönyörködünk. Ekkor különféle színek periodikus megjelenése vagy szimmetriája az, ami magával ragadja a szemlélőt, de a természettudóst is.

Kondot is elbűvölte a bársony és színváltó császárrhalak csíkokkal borított mintázata, ezért elhatározta, hogy megvizsgálja ezeknek a színes sávoknak a kialakulását [17]. Munkatársával arra a következtetésre jutottak, hogy a mintázatot kialakító jelenség a reakció–diffúzió hullám, majd modellszámításaikkal meg is jósolták az állatok kültakaróján bekövetkező változásokat.

Kémiai rendszerekben ilyen mintázatok megjelenését kémiai reakciók és *transzportfolyamatok* együttes hatása biztosítja. Mindezek megértéséhez ismernünk kell a jelenséget befolyásoló folyamatokat. Transzportfolyamatok akkor jelentkeznek, ha anyag, energia, impulzus vagy töltés elmozdulása következik be [18]. Az anyagi részecskék leggyakrabban háromféle úton: diffúzió, konvekció vagy migráció segítségével képesek helyváltoztatásra. Diffúzió esetében a részecskék elmozdulása koncentrációgradiens hatására, annak ellenében

történik. A töltéssel rendelkező részecskék elektromos potenciálkülönbség okozta helyváltoztatását migrációnak, míg a makroszkopikus közegáramlás útján létrejövőt konvekciónak nevezzük. A természetben járva lépten-nyomon azonosítani tudjuk ezeket a folyamatokat, hiszen szerepet játszanak a felhők és az áramlatok kialakulásában, valamint a vízi élővilág számára elengedhetetlen oxigénmolekula transzportját is biztosítják a légkörből a vizekbe. Továbbá sejteink működésében, a sejthártyán történő energiabefektetés nélküli passzív anyagtranszportban is szerephez jutnak, amely vagy koncentrációgradiens hatására, vagy töltések kiegyenlítődése végett következik be. Érdekes kísérlet a transzportfolyamatok hatásával kapcsolatban, hogy a nagy koncentrációgradiens következtében a *Physarum polycephalum* nyálkagomba megtalálja a legrövidebb utat egy labirintus útvesztőiben [19], de képes erre egy mikrofluidikai rendszerben lévő folyadék [20] és a plazmakisülés is [21]. A transzportjelenségek pontos ismerete az ipari eljárások során sem hanyagolható el, fontos szerepük van például a hőátadási folyamatokban és a fluidumok áramlásában. Sajnos ezen transzportfolyamatok a környezeti katasztrófák esetében is működésbe lépnek, és segítségükkel a szennyezések nagy távolságokra eljuthatnak. Gondoljunk csak a mezőgazdasági területekről a folyóvizekbe kerülő nagy mennyiségű foszfátion-, és nitrátion-tartalmú műtrágyák eutrofizációs hatásaira. Említhetnénk még a baleset következtében radioaktív anyag emissziójával járó 1986. április 26-án hajnalban bekövetkezett csernobili katasztrófát [22], és a 2010. október 4-ei ajkai vörösiszap-katasztrófát is, amely nem csak iszap, de később por formájában egyaránt igen káros hatással volt az élő és élettelen környezetre [23]. A transzportfolyamatok tehát befolyásolják mindennapi életünket, ezért fontos, hogy minél jobban megismerjük és kísérletileg is tanulmányozzuk őket.

A körülöttünk lévő világban mindenütt jelen vannak, érzékszerveinkkel érzékelhetők, hallhatóak és láthatóak ezek a nemlineáris jelenségek. Közös jellemzőjük az egyensúlytól távoli állapot és a pozitív visszacsatolás. A reakciók kinetikája – időbeli lefolyása és mechanizmusa –, a heterogén rendszerben képződött mintázatok esetében pedig a csapadékképződés folyamata bír autokatalitikus tulajdonságokkal. Doktori munkám során mind térbeli, mind időbeli periodicitást vizsgáltam kalcium-oxalát és kalcium-karbonát csapadékok képződése közben.

2. fejezet

Irodalmi áttekintés

2.1. Időben periodikus struktúrák

Ha egy folyamatban a köztitermékek koncentrációjának változása időben periodikus, akkor oszcilláló kémiai reakcióról beszélünk. A kémiai oszcilláció kialakulásának feltételei, hogy a reakció távol legyen a termodinamikai egyensúlyi állapottól, legyenek benne pozitív visszacsatolást tartalmazó (autokatalitikus vagy öninhibíciós) lépések, valamint legalább egy negatív visszacsatolás [24]. Zárt rendszerben kizárólag tranziens, csillapodó oszcilláció jöhet létre, míg a komponensek folyamatos anyagáramlását lehetővé tevő nyílt rendszerben állandó amplitúdójú oszcilláció is megvalósulhat. Ezen rendszerek talán legismertebb példája a BZ-reakció, de számos újabb példát is találunk az irodalomban, ilyenek a bromátion, jodátion, stb. alapú oszcillátorok [25]. Grzybowski és munkatársai egy pH-oszcillátor és ezüst, illetve arany nanorészecskék segítségével hoztak létre oszcilláló reakciót. A folyamat során a töltéssel rendelkező nanorészecskék a kémhatás függvényében periodikusan aggregálódnak és szétválnak, ami kémiai oszcillációt eredményez [26]. Az elmúlt évek eredményei közé tartozik az a kísérletsorozat is, amelyben a bromátion–szulfition–ferrocianidion reakciót a kalciumion etilén-diamin-tetraacetát pH-érzékeny komplexképződésével csatolva, pH-, és termékoszcilláció, ezen túl térbeli kalciumion mintázat is létrehozható [27].

Számos biokémiai oszcillátor ismert, melyben rendkívül bonyolult molekulák meglepően egyszerű mechanizmus szerint viselkednek. Ezek szinte kivétel nélkül enzimkatalizálta folyamatok, melyekben pozitív és negatív visszacsatolások idézik elő az oszcillációt [28]. Az enzimek érzékenyek a környezetükre, így annak kémhatására is. Aktivitásuk jelentősen függ a pH-tól, ami gyakran harang alakú görbét ír le. A karbamid–ureáz enzimreakció is ezek közé tartozik, melynek maximális aktivitása semleges kémhatású ($\text{pH} = 7,0$) környezetben található. Kinetikáját jól jellemzi a Michaelis–Menten-egyenlet. Számításokkal meghatároztak olyan paraméterértékeket, melyek alkalmazásakor oszcilláció alakul ki az ureáz enzimmel töltött membrán vagy sejt szubsztrátoldatba helyezésekor, vagy nyílt reaktorban [29]. Ugyanebben a rendszerben órareakciót sikerült bemutatnia Taylornak és munkatársainak.

Ez a báziskatalizált, hidroxidionra autokatalitikus rendszer rendkívül érzékeny a kiindulási pH-ra. Ha a kiindulási elegyhez savat adnak, akkor kezdetben kis (savas) a pH-t detektálnak. Ahogy az enzimműködés eredményeként ammónia képződik, úgy nő a pH. Eközben a sebesség egyre gyorsul, és az órareakcióknál megfigyelt tipikus szigmoidális görbék detektálhatóak. Ugyanebben a rendszerben folyamatosan kevert tankreaktorban – karbamid, kénsav, és az ureáz enzim beáramoltatásakor – bistabilitást és hiszterézist figyeltek meg a szerzők. Ezen túl, pH-oszcillációt kísérletileg is bemutattak, amely a 2.1. ábrán látható [30].

2.1. ábra. Kísérlet során detektált oszcillációs görbék a karbamid–ureáz reakcióban, áramlásvezérelt reaktorban [30].

Tanszékünk munkatársai közül a nemlineáris dinamika tudományterületével először érintőlegesen *Novák Mihály* és *Visy Csaba* került kapcsolatba, amikor számos szerves anyag (pl. formaldehid, metanol, hangyasav, etanol, stb.) elektrokémiai viselkedését tanulmányozták és potenciál–idő görbéket regisztráltak. A csupán egy szénatomot tartalmazó vegyületek esetén potenciáloszcillációra figyeltek fel [31], és arra a következtetésre jutottak, hogy ha elég nagy mennyiségű szorbát halmozódik fel, akkor a potenciál hirtelen csökkenése az erősen kötődő komponensek oxidatív deszorpciójához és a felületen végbemenő gyors katalitikus reakcióhoz kötődik.

Nagypál István – aki szintén tanszékünk egykori dolgozója – külföldi tanulmányútja során a kloritron–tiosulfáton reakcióval foglalkozott Epstein kutatócsoportjában. Mindketten úgy vélték, hogy ez a rendszer képes órareakcióként viselkedni, de a kísérletekben a klórdioxid termék sárga színe a várakozásokkal ellentétben teljesen rendszertelenül jelent meg az oldatban tíz másodperc és néhány óra eltelte között. Ezen kiszámíthatatlanság miatt az angol terminológiában a „crazy clock reaction” azaz bolondóra-reakció kifejezés terjedt el, mivel megfelelő pufferek hiányában a kis térrészben felszaporodó protontöbblet hirtelen beindítja a hidrogénionra nézve szuperkatalitikus reakciót [32]. (Érdekesség, hogy a magyar terminológiában is a „bolondóra” elnevezés vált ismertté.)

2.2. Térben periodikus struktúrák

Azokat a folyamatokat, amelyekben az anyag rendezettsége spontán növekszik – entrópiája csökken – önszerveződésnek (self-organization) vagy önrendeződésnek (self-assembly) tekintjük [33]. Az önrendeződés egyensúlyi rendszerekre is jellemző, a képződő struktúra mérete, szimmetriája az alkotó elemek méretének és szimmetriájának a függvénye, gondoljunk csak a micellaképződés vagy a kristályosodás folyamatára. Az önszerveződés egyensúlytól távoli rendszerekben valósul meg, szerepet játszanak benne a térbeli gradiensek, és a kialakuló struktúra mérete nem az egyedi alkotókétól, hanem a kölcsönhatástól függ, ilyenek például a reakció–diffúzió rendszerek.

Léteznek olyan kémiai rendszerek, amelyekben makroszkopikus önszerveződés során térben periodikus struktúrák, mintázatok alakulnak ki, és a kezdeti homogén koncentrációeloszlás valamilyen geometriai alakzattá módosul. A nemlineáris kémiai dinamika ezen rendszereket vezérlő fizikai és kémiai mozgástörvények megismerésével is foglalkozik.

2.2.1. Frontreakciók, hullámok és Turing-mintázatok

Bár munkám során mindvégig csapadékot termelő reakciókkal dolgoztam; ahhoz, hogy egy átfogó képet adjak a mintázatokról, nem kerülhetem el a csapadékmentes rendszerben létrejövő struktúrák rövid bemutatását sem. Ha a kémiai reakciót diffúzióval csatoljuk, akkor a térbeli alakzatokat biztosító legegyszerűbb, úgynevezett reakció–diffúzió rendszerek képződnek, amelyekben kémiai hullámok, mintázatok és egyéb geometriai alakzatok jöhetnek létre.

Kémiai front esetében ehhez autokatalitikus reakcióra van szükség, amelynek diffúzióval történő csatolása éles határvonal kialakulását eredményezi a termékek és a reaktánsok között, és az autokatalitikus reakció csupán a vékony térrészben játszódik le jelentős sebességgel. Luther már 1906-ban megfigyelt az oxálsav kálium-permanganáttal történő oxidációja során ilyen dinamikus mintázatot, de sajnos ezt azóta sem sikerült reprodukálni [34]. Megállapításai azonban még ma is érvényesek: homogén oldatfázisú autokatalitikus reakció esetében jelentkezhethet a reakció térbeli tovaterjedése, azaz egy kémiai front kialakulása, ha a sebességi és a diffúzióállandók értékei megfelelőek. A ma ismert frontreakciók száma körülbelül húsz. Ezek közül a klorition–tiosulfátion és a salétromsav–vas(II) reakcióban figyelték meg először Nagypál és munkatársai a közegmozgás hatását [35]. Szegedi munkájának eredménye, hogy a fentiek mellett további savas frontreakciók kivitelezése is tervezhetővé vált [36]. Biokémiai rendszerben is létrejöhet frontreakció, amennyiben a reakció kinetikája megfelelő. Frontreakciót figyeltek meg a karbamid–ureáz enzimreakcióban is, amelynek során a karbamidot az enzim szén-dioxidra és ammóniára bontja. Ekkor a pH-frontok egyenletes sebességgel haladnak, azonban csak korlátozott ideig, ugyanis bizonyos idő eltelte után az egész Petri-csészényi folyadék a stabilabb, végtermék állapotba alakul [37]. Ezt a frontreakciót arra használták, hogy biokompatibilis polimer hidrogélt állítsanak elő. A folyamat tri-

tiol báziskatalizált Michael-addíciója poli(etilén-glikol-diakrilát)-ra. A bázist a frontreakció termeli, és így nincsen szükség gyökökre vagy magas hőmérsékletre a folyamat inicializálásához. Továbbá, a polimer hidrolízis útján degradálódik 10–12 óra alatt, ami a kontrollált gyógyszerhatóanyag-leadást is biztosíthatja a későbbiekben [38].

Ha a klorition–tetratationátion reakciót báriumionok jelenlétében hajtjuk végre, akkor a termékként képződő szulfátion a báriumionnal csapadékot képez a front mögött, jelzi annak haladását. Ezt a reakciót adott összetételű zselatinban, kellően kis hőmérsékleten hajtották végre a konvekció kiküszöbölése érdekében. A zselatin alkalmazásának további funkciója instabilitás létrehozása az autokatalizátor (hidrogénion) karboxilát-csoportokkal való részleges megkötése által. Ennek hiányában ugyanis síkfront alakul ki. Mivel a zselatin hőmérséklet- és pH-érzékeny, bizonyos körülmények között szol–gél átalakulás is történhet. Ennek ellenére a modellszámítások, és a megfigyelt centiméteres hullámhossz bizonyítja, hogy a mintázat kizárólag a diffúzív instabilitás következménye. A csapadék indikátorként betöltött szerepén túl, időben állandó mintázat kialakulását is eredményezi, lásd a 2.2. ábrát [39].

2.2. ábra. Kísérleti felvétel a csapadékkal indikált klorition–tetratationátion reakcióról, a kép mérete 8×8 cm, a körülmények: 3,33 m/V% zselatintartalom és 12°C hőmérséklet (A), valamint a modellszámítások eredménye, a kép mérete 9×9 cm (B). [39]

A kutatócsoportban töltött idő alatt nekem is volt szerencsém bepillantani a reakciófrontok működésébe [40]. A klorition–tetratationátion reakció kiindulási elegyébe arany nanorészecskéket keverve az autokatalizátor (proton) reverzibilis megkötését hajtottuk végre. Így befolyásoltuk a reakciófront stabilitását, azaz a keveredési hosszt és a frontsebességet mind felfelé, mind lefelé haladó front esetén. Azt tapasztaltuk továbbá, hogy a kémhatás változása miatt a nanorészecskék aggregálódnak a termékoldatban.

A *kémiai hullámok* megjelenése az előzőekkel ellentétben egy gerjeszthető kémiai reakcióhoz köthető, amelyben a kezdeti és a végállapot ugyanaz a stabil stacionárius állapot. Zaikin és Zsabotyinszkij 1970-ben mutatták be [41], hogy térben periodikus struktúrák alakulnak ki a gerjeszthető BZ-reakcióelegyben (lásd a 2.3. ábrát): az egyszerűbb céltábla mintázatok mellett spirálok és kettős spirálok is megjelennek.

2.3. ábra. Céltáblamintázat kialakulása a BZ-reakcióelegy vékony rétegében. A kísérlet leírása a Függelék I.1. alfejezetében olvasható.

A fordítók rémálma, hogy a front (front) és hullám (wave) az angol nyelvű szakirodalomban gyakran egymás szinonimájaként szerepel, holott e két jelenség alapvető tulajdonságaiban különbözik egymástól. Míg a front két különböző állapotot különít el a térben, addig a hullám mindkét oldalán ugyanaz az állapot jelenik meg.

Turing angol matematikus már 1952-ben megjósolta, hogy nyílt, homogén rendszerben is lehetséges időben állandósult térbeli szerkezetek kialakulása. Ugyanakkor a jelenség kémiai reakciókkal való kivitelezésére egészen 1990-ig kellett várni, amikor De Kepper és munkatársai kísérletileg is bizonyították a 2.4. ábrán szemléltetett *Turing-mintázatok* létezését a klorition–jodidion–malonsav rendszerben [42]. Turing-mintázatra máig kevés példát találunk [43]: az előző klór-dioxid–jód–malonsav analógján kívül csak a ferrocianid–jodátion–szulfition reakcióban, vagy amikor a BZ-reakció mikroemulzióban játszódik le. A Turing-mintázatok megtervezésében az áttörés is De Kepper és munkatársai nevéhez fűződik, akik nemcsak a tiokarbamid–jodátion–szulfition rendszerben figyeltek meg hatszöges („pöttyös”) elrendezést, csíkokat, valamint labirintusmintázatot [44], hanem az általános eljárást is ismertették. Mára már háromdimenziós Turing-mintázatok is sikerült előállítani a BZ-reakcióban, mikroemulzió alkalmazása mellett, melynek vizsgálata tomográfias módszer segítségével történt [45].

2.4. ábra. Turing-mintázat: csíkok és pöttyök a klorition–jodidion–malonsav kémiai reakcióban [46].

A legfrissebb eredményt talán a bromátion–szulfition–ferrocianidion reakcióban érték el, ahol különféle reakció–diffúzió mintázatok alakulhatnak ki, melyeket a beáramló reaktánsok koncentrációja, a hőmérséklet, és a reaktorban lévő gél vastagsága is jelentősen befolyásol. A kálium-ferrocianid és a kénsav koncentrációjának függvényében pöttyök és labirintusmintázat jön létre. Megállapították azt is, hogy az állandósult mintázatok kisebb ionerősségnél figyelhetők meg [47].

A reakció–diffúzió rendszerek tehát a részecskék transzportját biztosítják, és nem csak nagyméretű struktúrák létrehozására képesek (galaxisok), hanem számos előnnyel rendelkeznek a mikro- és nanostruktúrák kialakításában is. Segítségükkel nagyságrendekkel lecsökkenthető a mintázat, ráadásul a kezdeti koncentrációk, vagy a közeg megválasztásával előre megtervezhető mintázatok is létrehozhatóak [48].

2.2.2. Csapadékmintázatok kialakulása oldatfázisból

Bárium-, és stroncium-karbonátok alkáli-szilikát környezetben primitív szervezetekre hasonlító hexagonális és globuláris alakzatokat vesznek fel [49], ami azért nagy jelentőségű, mert ezek a szilikát/karbonát mintázatok tisztán szervetlen eredetű rendszerben jönnek létre. A mintázat alapja, hogy a bárium-karbonát kristály kialakulása során csökken a karbonátionok mennyisége, és így a pH is változik a növekvő kristály környezetében a következő reakciók szerint:

A bárium-karbonát leválása miatt nő az oxóniumion koncentrációja, ami a kóvasav koncentrációjának a növekedéséhez vezet pH = 9,0-en és pH = 10,7-en a (2.4) és a (2.3) egyenletek szerint:

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

Ha nátrium-szilikát-oldatot bárium-klorid-oldattal, és nátrium-karbonát-oldattal elegyítünk, akkor elsőként globuláris alakzatok fejlődnek, majd vékony lemezek jönnek létre és radiális irányban növekedni kezdenek [50]. Ezt követően a lemezek széle feltekeredik, ezáltal szimpla és dupla hélixek is kialakulnak. Azok hullámhossza, szélessége, és periodikus-sága is bizonyítja a nagymértékű rendezettséget ezekben a struktúrákban. A kétféle csapadék együttes lecsapása önszerveződés révén olyan komplex, háromdimenziós struktúrákat képes létrehozni, melyek korábban csak biológiailag kontrollált kristályosítás során voltak elérhe-

tőek. A mintázatok kialakulásában alapvető szerepe van a pH lokális, periodikus változásának, melyeket a (2.1) és a (2.2) egyenletek írnak le [51]. A hélixek mellett számos más struktúra is kialakulhat karbonátok és szilikátok együttes csapadékképződéséből: rózsák, virágszirmok, korallok, tölcsérek és vázára emlékeztető alakzatok a néhány mikrométeres skálán [52].

2.2.3. Csapadékmintázatok előállítása gélben

Ha mindenféle makroszkopikus közegmozgást szeretnénk elkerülni, akkor az a legegyszerűbb, ha egy alkalmas gél közeget választunk. Így gondolkozott 1896-ban R. E. Liesegang is, aki érdekes, sávos szerkezetű csapadékképződési reakciót figyelt meg az ezüst-dikromát csapadék előállításakor. Kísérleteiben az egyik reaktánst a gélben oszlatta el, és ebbe a közegbe kívülről diffúzióval juttatta a külső elektrolitot, így periodikus mintázat kialakulását figyelte meg [53]. Ezt a mintázatot felfedezője után *Liesegang-mintázatnak* nevezzük, melyben az egyre vastagodó csapadékgyűrűk egymástól egyre távolabb helyezkednek el, és egyre több idő elteltével jelennek meg. A csapadékgyűrűk egymás közti távolsága egy geometriai sort ad, a sávok vastagsága arányos a sávok gélközegtől mért távolságával, és ez a távolság arányos a megjelenés idejének négyzetgyökével. Ezen kísérleti tapasztalatok alapján leírt törvények mellé Lagzi és munkatársai új, nemcsak reakció–diffúzió közegben kialakult csapadékokra érvényes univerzális törvényt javasoltak [54] és levezették, hogy adott időben a levált csapadék tömege arányos a csapadéksáv tömegközéppontjával.

Liesegang eredeti ezüstion–dikromátió reakcióján kívül számos más, vízben oldhatatlan komponens felhasználásával is előállítható ez a csíkos mintázat (2.5. ábra), például ólom-jodid, magnézium-hidroxid, réz-kromát, kobalt-hidroxid, ólom-fluorid, és kobalt-foszfát jelenlétében [55].

2.5. ábra. Liesegang-mintázatok különböző csapadékokból [55].

Az eredeti, ezüst-dikromát Liesegang-mintázat adott körülmények között kétféle sávok szerkezetet is ki tud alakítani. Vannak nagy, szabad szemmel is jól látható sávok, melyek kisebb sávok sokaságából állnak. A csapadékképződési reakció komplex: elsőként ezüst/ezüst-oxid nanorészecskék képződnek a zselatin redukáló sajátságai miatt. Ezek gócként szolgálnak a rosszul oldódó ezüst-kromát részecskék számára, melyek héjszerűen körbeveszik a nanorészecskéket. Ezek a mag-héj struktúrák alkotják a sok kis sávot. Ezt követően pedig ezüst-dikromát csapadék válik le a kisebb sávokra, ami ezáltal egy szélesebb sávot alkot, és teljesen más időskálán jön létre [56].

Kálium-jodid és ólom-nitrát reakciójának vizsgálatakor radiális szimmetriával rendelkező kétdimenziós Liesegang-mintázatot mutattak be, amelynél van egy csapadékot tartalmazó belső rész, és attól távolodva jelennek meg a gyűrűk [57]. Kadmium-klorid és nátrium-szulfid reakciójának vizsgálatakor zselatin gélben azonban nem csupán a szabályos kétdimenziós mintázat alakul ki. Bizonyos koncentrációtartományban ezek a sávok felszakadoznak, és a kiürítési zónákra merőleges kiürítési zónák megjelenésével a csíkokat felváltják a pöttyök [58]. Ezüst-dikromát kétdimenziós mintázatában a gél közeg vastagságának módosításával a mintázat hullámhosszának megváltozását figyelték meg [59]. Amikor a reakciófront egy vékonyabb gélből vastagabbba halad, akkor a kialakuló csapadékgyűrűk görbülete nő, ellentétes esetben csökken. A kétféle magasságú gél között a gyűrűk transzportja a klasszikus optika fénytörés egyenletével kvantitatíven leírható. Mivel a reakció ionok között játszódik le, az elektromos erőter hatással lehet a mintázatra: segítségével gyorsítani, és ellentétes elektromos tér hatására lassítani képesek a front haladását [60]. Továbbá, megfelelő elektromos áram alkalmazásával periodikus és előre megtervezett minták is létrehozhatók, valamint az áramerősséggel a mintázat hullámhossza is szabályozható [61].

Az állandó mintázatok mellett mozgó csapadékmintázatok is léteznek, például a tranziens, újra feloldódó Liesegang-mintázatok. Ilyen esetekben a külső elektrolit diffúziójának irányában (amit a koncentrációgradiens vezérel), gyűrűk kialakulása után, az időben és térben legkorábban kialakult gyűrűk feloldódása következik be [62]. Előfordulhat az is, hogy a terjedő reakciófronttal bizonyos vastagságú csapadékzóna halad végig a csőben [63].

Ha a kémcsövet most Petri-csészére cseréljük, és belső elektrolitot tartalmazó gélre a külső elektrolit oldatából csupán cseppeket helyezünk el, akkor *Voronoi-diagramot* kapunk. A csepp szélétől elindul a reakciófront, és attól távolodva folytonos csapadékzóna jön létre. A két front találkozásánál csapadékmentes terek, azaz kiürítési zónák alakulnak ki [64]. Az egyszerű Voronoi-diagramok mellett egyes mintázatok [55] is létrehoztak a kálium-ferrocianid belső elektrolittal rendelkező gél, valamint a vas-szulfát és a mangán-klorid külső elektrolit oldatcseppeinek reakciójával (2.6. A ábra). Az oldatcseppeket nátrium-klorid kristályokkal helyettesítve, és belső elektrolitként módosított felületű arany nanorészecskéket alkalmazva makroszkopikus méretű mintázat alakul ki a 2.6. B ábrán látható módon [65]. Lagzi és munkatársai kimutatták, hogy a szomszédos kristályok távolsága és a kiürítési zóna vastagsága között lineáris kapcsolat van.

2.6. ábra. Vegyes mintázatú [55] (A), és nátrium-klorid kristályokkal valamint arany nano-részecskékkel kialakított Voronoi-diagram [67] (B).

Gél közegben, periodikus csapadékképződés és feloldódás révén spirál mintázatok is kialakulhatnak. Először poli(vinil-alkohol) gélben, nátrium-hidroxid külső, és egy nagyságrenddel kisebb koncentrációjú réz-klorid belső elektrolit alkalmazása során észlelték a 2.7. A ábrán látható jelenséget [66]. Agaróz gélben az alumínium-klorid és a nátrium-hidroxid reakciója során hasonló mintázat képződik, melynek kísérleti feltérképezésével Lagzi [68], modellezésével pedig Showalter és munkatársai foglalkoztak [69]. A folyamat a következőképpen zajlik: alumínium-kloridot tartalmazó gélbe kívülről nátrium-hidroxid diffundál, csapadék képződik, ami a feleslegben lévő lúg hatására komplexképződés révén feloldódik. Ez a folyamat elegendően vastag gélben a 2.7. B ábrán illusztrált spirálok és dupla spirálok kialakulását okozza.

2.7. ábra. Réz-hidroxid csapadék képződése és feloldódása során keletkező spirálok Petri-csészében [66] (A), és az általam elkészített alumínium-hidroxid csapadékmintázat (B). A kísérlet leírása a Függelék I.2. alfejezetében olvasható.

Abban az esetben, ha agar gélben higany(II)-kloridot diszpergálnak, és kálium-jodid-oldattal indították a reakciót, akkor a sárga színű β -higany-jodid csapadék leválása, annak a termodinamikailag stabilabb piros színű α -módosulattá alakulása, valamint a jodidion feleslegében történő feloldódása az, ami a rendszerben a sok különféle jelenség létrejöttéért felelős. A mintázat a Liesegang-jelenség és a gerjeszthető közegben terjedő hullámok együttes kombinációjaként jelentkezik, így céltáblamintázat és spirál formáját is ölti [70].

2.2.4. Áramlásvezérelt csapadékmintázatok

A komplex geometriájú fraktálszerkezetek kémiai rendszerekben látható legalapvetőbb megjelenési formája a *viszkózus ujjasodás*. A kísérlet megvalósítása során nagy viszkozitású folyadékba kisebb viszkozitású folyadékot áramoltatunk, ekkor a határfelület elveszti stabilitását, és elágazó mintázatok jönnek létre [71]. Ha ezt csapadékképző kémiai reakcióval csatoljuk, akkor a kiindulási koncentrációk egy küszöbértéket történő meghaladását követően a mintázat megváltozik [72]. A kísérletek során Tade és munkatársai nagy viszkozitású folyadékként glicerint, és abban oldott vas(III)-nitrát oldatot, kis viszkozitású folyadékként pedig hexaciano-ferrát(II)-oldatot alkalmaztak. A folyadékok érintkezésekor pillanatszerű csapadékleválást figyeltek meg a határfelületen. Kis koncentrációk esetében a mintázat a csapadékképződés nélküli kémiai reakcióval csatolt viszkózus ujjasodást követte, azonban bizonyos koncentrációtartományban a kis elágazások elnyomását figyelték meg, melyek során a fraktálszerű szerkezet helyett egyenes struktúrák alakultak ki. A legtöményebb oldatok esetében azonban a szál végének közel merőleges elhajlását tapasztalták, melynek oka a csapadék gyors, nagy mennyiségű leválása és felhalmozódása a szál végén, valamint az áramlás ezt követő oldalirányú mozgása (2.8. ábra).

2.8. ábra. Csapadékképződéssel csatolt viszkózus ujjasodás [72].

Talán a legszélesebb körben ismert csapadékmintázat a 2.9. ábrán szemléltetett *szilikátnövény*. A glaubersó felfedezése révén ismertté vált Johann Rudolf Glauber német és holland származású alkimista 1646-ban figyelte meg elsőként, és írta le a jelenséget, melynek német nyelvű fordítása 1661-ben jelent meg [73]. A kert előállítás egyszerű és látványos: víz-üvegbe, azaz nátrium-szilikát vizes oldatába, átmenetifém-sókat helyezve a fémiontól függő színű, üreges, elágazó szerkezetű, függőleges, növényre emlékeztető csapadék alakul ki. Az oldatban elhelyezett sókat bevonja egy féligáteresztő csapadékréteg. A fellépő ozmózisnyomás miatt beáramlik a víz, megnő a nyomás, kiszakad a membrán, és a két oldat találkozásánál újra csapadék képződik. Ennek a folyamatnak az ismétlődése során bontakozik ki a vegyészek virágoskertje.

Mivel így egy adott forrásból több cső is nő, nincs lehetőség hosszabb csapadékcövek kialakítására [74]. Ezt követően ezért inkább a fémsók oldatainak beáramoltatásával állították elő az egyesével növekvő üreges csöveket. Az oldatok közötti sűrűségkülönbséget eli-

2.9. ábra. Szilikátnövények. A kísérlet leírása a Függelék I.3. alfejezetében olvasható.

minálva mikrogravitációs körülmények között [75] is tanulmányozták a jelenséget kalcium-, kobalt-, magnézium-, illetve nikkelsó hozzáadásával. Érdekes szerkezetű üreges részeket, csöveket és ujszerű képződményeket találtak, amely bizonyítja, hogy az ozmózisnak alapvető szerepe van. Az áramlás jelentőségét buborék segítségével is tanulmányozták [76]: nátrium-szilikát-oldatba alulról áramoltattak állandó sebességgel réz-szulfát-oldatot egy vékony csövön keresztül, melynek tetejére egy adott átmérőjű gázbuborékot is elhelyeztek, akkor a buborék nagyságával szabályozható, egységes átmérőjű és egyenes, nem szerteágazó csöveket tudtak létrehozni. Ily módon a technológiailag fontos, fotokatalitikus aktivitást mutató cink-oxid megfelelő átmérőjű és hosszúságú cink-szilikát csövekbe történő szintézise is lehetséges [77], ugyanis a csövek 250 °C-ra történő hevítése során a cink-szilikát mellett a lúgos közegben képződő cink-hidroxid cink-oxiddá alakul, melynek átlagos mérete 10–30 nm.

Steinbock és munkatársai nátrium-szilikát-, és réz-szulfát-oldatokkal végeztek olyan kísérleteket, amelyekben a réz-szulfát- vagy nátrium-szilikát-oldattal feltöltött agaróz gyöngyöket a másik reaktáns oldatába helyezték. A mikrogöngy körül egy növekvő kolloid réteg alakult ki, melyből függőleges irányban csövek képződtek. A gyöngy sugarának – a felület térfogathoz viszonyított arányának – és az oldatok koncentrációjának változtatása is nagymértékben befolyásolta a csőképződést [78]. A szilikátnövényeket fordított módszerrel is előállították [79], amikor a réz-szulfát-oldatba helyeztek nátrium-szilikát kristályt, vagy felülről áramoltattak vékony csőben nátrium-szilikát-oldatot. Az ellenkező sűrűséggradiensnek megfelelően a csapadék az oldatban függőlegesen lefelé nőtt.

Réz-szulfát-oldat áramoltatása nátrium-foszfát-, vagy szilikát-oldatba szintén üreges csövek kialakulását eredményezi [80]. A koncentrációviszonyoktól függően az edény alján frontként terjedő csapadékot, vagy csőképződést figyeltek meg. Kis réz-szulfát koncentráció esetén pedig csak 1–2 cm hosszúságú cső keletkezett, és a további oldat beáramoltatására adott időközönként kisebb csapadékcseppek keletkeztek, melyek a nátrium-foszfát-oldatban függőlegesen felfelé haladtak (a sűrűségviszonyoknak megfelelően). A csövek képződésében sikerült kimutatni az ozmózis szerepét, mikrostruktúrájának vizsgálata során pedig újszerű nanovirágok meglétét igazolták.

Ha állandó áramlási sebességen nátrium-karbonát-oldatot áramoltatunk kalcium-klorid-oldatba zárt edényben, akkor a koncentrációktól, a sűrűségviszonyoktól, és az áramlási sebességtől függő, különféle kalcium-karbonát mintázatok fejlődnek a szabályos körtől egészen a membrános jellegű, virágra emlékeztető formáig. A szerzők a kísérlet kiértékelése során nagy előrelépést értek el azáltal, hogy kifejlesztettek egy új kiértékelési módszert: szűrkeségi skála intenzitás alapján a világos és sötét területek arányából megbecsülték a szilárd fázis mennyiségét a beáramló, elfogyasztott reaktáns mennyiségéhez viszonyítva [81]. Érdekes módon, azon kísérletek során, melyekben a reaktánsok koncentrációja, és az áramlási sebesség is a legnagyobb volt – ahol a legtöbb csapadékot várnánk – alig jelent meg szilárd fázis. Ekkor a beáramló karbonátió szűz folyosókat alakít ki, ahol keveredés hiányában csapadék sem képződik [82]. Ha kalciumionokat báriumionokra cseréljük, amely kémiaiag hasonló rendszert fog alkotni (pl. a kinetikát tekintve), akkor az a mintázatképződés szempontjából nem jelent problémát. Létrehozható teljesen hasonló mintázat, csak a megfelelő kísérleti paramétereket kell meghatározni. Ha azonban porózus közegben megy végbe e fent említett reakció, és a részecskeméret a pórusmérettel közel azonos nagyságú, akkor az rendkívül eltérő csapadékképződést fog kialakítani [83].

Réz-szulfát-oldat vékony csövön, állandó sebességgel, adott térfogatú nátrium-foszfát-oldatba történő áramoltatása a sűrűségkülönbségtől függő, különböző mintázatok kialakulását eredményezi [84]. Amennyiben a réz-szulfát-oldat sűrűsége nagyobb volt a nátrium-foszfát-oldaténál, akkor a csapadék a Petri-csésze alján képződött kupolaszerű mintázatot alkotva, vagy szokatlan geometriájú, négyszögletes, éles sarkokkal rendelkező mintázatok keletkeztek (lásd a 2.10. A ábrát). Ellenkező esetben, ha a nátrium-foszfát-oldat sűrűsége volt nagyobb, a kialakuló csapadék az oldat tetejéig növe, függőleges csövekből állt, majd elérve a felszínt, ott vízszintes irányban terjedt tovább. A 2.10. B ábrán is látható, hogy az egyes csövek periodikusan szelvényezettek voltak.

2.10. ábra. A réz-foszfát csapadékban különböző sűrűségviszonyok esetén kialakuló mintázatok [84].

Szintén szokatlan geometriájú csapadékokat tapasztaltak a réz(II)-oxalát csapadék vizsgálatakor [85], attól függetlenül, hogy a nátrium-oxalát-oldatba réz-szulfát pasztillát helyeztek, vagy állandó térfogat-áramlási sebességgel táplálták be a réz-szulfát-oldatot. A pasztilla vagy az oldat betáplálási helye körül kialakult egy vízszintesen terjedő gyűrű, és sugárirányban növekvő méretű szálak képződését figyelték meg. Ez a mintázat is az edény alján képződött, mivel a réz-szulfát-oldatnak nagyobb a sűrűsége, mint az edényben lévő nátrium-oxalát-oldaté. A sűrűségviszonyok mellett a létrejött alakzat függött a kezdeti koncentrációtól, valamint a térfogat-áramlási sebességtől is. A kiszáritott csapadék mikrostruktúráját pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányozták: a szálakból vett csapadék 3 mikrométer átmérőjű és milliméter hosszúságú fonalakból, míg a gyűrűből vett, 7 mikrométer átmérőjű gömbökből állt. Az áramlás hatására tehát nemcsak a makro-, hanem a mikroszerkezet is jelentős eltéréseket mutatott. Mivel az áramlás mindkét esetben ugyanolyan nagyságrendben volt jelen, más jelenségnek is befolyásolnia kell a mintázatképződést. A réz-oxalát csapadék képződése mellett komplexképződési reakciókat is figyelembe kell vennünk. Csoportunk ezért a réz-oxaláthoz hasonló csapadék- és komplexképződési reakciókkal rendelkező kobalt-oxalát csapadékmintázat kialakulását is feltérképezte [86]. Ugyanis a kobalt-oxalát csapadék képződése mellett a kobaltion hasonló komplexképződési reakciói is lejátszódnak. A 2.11. ábrán a hasonló struktúrájú kobalt-oxalát csapadék és a réz-oxalát csapadék fényképe látható. A beáramlás helyét egy csapadékmentes kör övezi, majd egy rózsaszín csapadékgyűrű következik, melyből jól elkülönülő szálak keletkeznek. A rózsaszín mintázat idővel színváltozáson megy keresztül, mert fakó narancssárga csapadékréteg jelenik meg, ami a kobalt-oxalát-tetrahidrát–dihidrát átmenethez rendelhető. A réz-oxalát csapadéktól eltérően a mikroszerkezetben fonalas struktúra nem jön létre, hanem 15 mikrométer nagyságú hasábok figyelhetők meg.

2.11. ábra. A kobalt-oxalát csapadékmintázat [86] (A), és a réz-oxalát csapadékmintázat (B). A kísérlet leírása a Függelék I.4. alfejezetében található.

2.2.5. A csapadékmintázatok összehasonlítása

Számos csapadékképződési reakció alakíthat ki változatos és komplex mintázatokat egyensúlytól távoli rendszerben önszerveződés révén. Ezekben a mintázatokban csupán a szilárd anyag megléte a közös tényező, azonban kialakulásuk hajtóereje, a felépítésük és egyéb jellemzőik eltérőek egymástól. Az eddig bemutatott csapadékmintázatokat öt nagy csoportba sorolhatjuk a 2.1. táblázat szerint. Ezt a táblázatot egy összefoglaló tanulmány alapján készítettem, azonban meg kell említenem, hogy változtatásokat kellett eszközölnöm [87]. Ugyanis a szerzők a kutatócsoportunk által létrehozott szálas csapadékmintázatokat a szilikátnövények kategóriába sorolták. Ezzel a csoportosítással az a probléma, hogy a mintázat kialakulásának hajtóereje alapvetően eltér a két esetben. Kizárólag az előállítás technikája egyezhet meg, amennyiben a szilikátnövényeket is áramoltatással állítják elő.

2.1. táblázat. A dolgozat irodalmi áttekintőjében tárgyalt csapadékmintázatok típusai.

	Biomorf mintázatok	Liesegang gyűrűk	Mozgó mintázatok	Szilikát- növények	Áramlás- vezérelt mintázatok
eredete	1981	1896	2000	1646	2009
hajtóerő	globális tútelítettség	lokális tútelítettség, diffúzió	lokális túl- telítettség és feloldódás	határfelületi reakciók	áramlás
csapadék	Ba ²⁺ Sr ²⁺ Ca ²⁺ + SiO ₃ ²⁻ CO ₃ ²⁻ CO ₂	változatos összetételű csapadék	AlCl ₃ ZnCl ₂ NaOH HgCl ₂ NaI	változatos összetételű csapadék	C ₂ O ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ Ca ²⁺ Mg ²⁺ Co ²⁺ Cu ²⁺
alakzat	globuláris lemezek hélixek	sávok / 1D koncentrikus körök / 2D	szimpla és dupla spirálok	üreges csövek	szálak korong virág
méret	μm	mm	mm	cm	mm
kiindulási állapot	oldat vagy gázbevezetés	oldat elhelyezése a gélen	oldat elhelyezése a gélen	injektálás vagy kristály	injektálás
mikro- struktúra	poli- kristályos	kolloid vagy kristályos	ismeretlen	amorf vagy kristályos	kristályos vagy amorf

Napjainkra oszcilláló reakciók, térben és időben állandó szerkezetek sorát ismerik, foglalkoznak megtervezésükkel, előállításukkal, modellezésükkel és mechanizmusuk felderítésével. Ezen struktúrák kialakulásának termodinamikai leírásáért 1977-ben *Ilya Prigogine*-nek [88], míg 2007-ben a szilárd felületeken végbemenő kémiai folyamatok tanulmányozásáért *Gerhard Ertl*-nek [89] ítelték a kémiai Nobel-díjat. Hazánkban 1990-ben Széchenyi-díjjal jutalmazták e tudományterület képviselőit: *Kőrös Endrét*, *Noszticzius Zoltánt* és *Orbán Miklóst* [90].

2.3. A kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát

A kalcium-oxalát ásványok közül leggyakoribbak a hidratált formák, mint például a monohidrát whewellit (COM), a dihidrát weddellit (COD) [91], valamint a trihidrát caoxit (COT) [92]. Hazánkban Recsk közelében, hidrotermális ércesedésekben az egy mol kristályvizet tartalmazó whewellit fordul elő ásványi formában. Emellett megtalálható az élő szervezetekben is, például az emberekben vesekövekként, valamint több, mint 250-féle növényben, többek között a rebarbara és a paszuly leveleiben is. A vesekövek nagy mennyiségben, kb. 70–80%-ban kalcium-oxalát monohidráttal tartalmazznak, melyet különböző nagyműszeres szerkezetvizsgáló módszerekkel azonosítottak [93–95]. A vesekövek tartalmazhatnak a Liesegang-gyűrűkhöz hasonló kalcium-oxalát koncentrikus csapadékgyűrűket [96], ezért feltérképezték két dimenziós agar-agar biogélben a csapadékmintázat kialakulását. Mivel a ritkaföldfémek alkalmasak lehetnek hozamnövelésre, egyre nagyobb jelentőségű ezek élő szervezetekre gyakorolt hatásának vizsgálata. Kimutatták, hogy a kalciumion tulajdonságaihoz hasonló Er^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} ionok közül csak az első segíti elő a kalcium-oxalát-monohidrát kristály létrejöttét, de a koncentrikus mintázat kialakításában nincs jelentősége. A növények közül a *Phaseolus vulgaris* (közönséges paszulybab) leveleiben lévő kalcium-oxalát kristályok méretének növekedését is tanulmányozták. Energiadiszipperzív röntgen analízissel sikerült azt bizonyítaniuk, hogy normális és magas kalciumtartalmú növények leveleiben a kalcium-oxalát kristályok sűrűsége közel harmadára, felére csökkent ólom- vagy cinkionok jelenlétében [97].

A kalcium-karbonát számos különböző kőzet és ásvány összetevője, legismertebb ezek közül a mészkő, illetve a kalcium-, és magnézium-karbonátból álló dolomit. Tisztán trigonális kalcit, rombos aragonit, vagy hexagonális vaterit formában található meg (2.12. ábra). A kalcium-karbonát alkotja a puhatestűek vázát, a csigák házát, vagy a kagylók héját, de a tojás héját is kb. 95%-ban az építi fel. Vesekövekben is megtalálható a kalcium-karbonátnak mindhárom előbb említett változata [98].

Megfelelő közeg megválasztásával, pl. nanorészecskék hozzáadásával, a kalcit módosulat jellegzetes romboédes formáját megváltoztathatjuk. Ennek oka, hogy a kristályok felületére nem specifikusan adszorbeálódnak a nanorészecskék, ezáltal késleltetve azok növekedését. Adott kalcium-karbonát koncentráció mellett a nanorészecskék mennyiségének növelésével kisebb kristályok alakultak ki: pH = 11 kémhatású oldat esetén a részecskék felületén 5–6 nm vastag monoréteg jön létre, pH = 9 esetén már 50 nm-re nő a borítottság, míg pH = 8,5 esetén piramis formájú struktúrák borítják a kalcit jellegzetes romboédes alakját [99]. A kristályos kalcium-karbonátok mellett a termodinamikailag nem stabil amorf fázis is széles körben elterjedt az élővilágban, például a puhatestűek külső vázában, tengerisünökben, kagylóhéjakban [100]. Az amorf kalcium-karbonát előállítására több módszer ismeretes, azonban a kristályos formává alakulás rövid időn belül bekövetkezik. Chujo és munkatársai egy újszerű módszert javasoltak [100], amellyel akár hetekig stabil monodisz-

perz gömbök hozhatóak létre. Az eljárás lényege az ammónium-karbonát oldat $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sebességű csepegtetése a kalcium-klorid és a poliakrilsav lassan kevertetett elegyébe. A kialakult amorf módosulat stabilitása az alkalmazott koncentrációk és az áramlási paraméterek mellett a poliakrilsav moláris tömegével is összefüggést mutat.

2.12. ábra. A kalcium-karbonát különböző módosulatai: kalcit (A), és különböző vaterit gömbök (B–C) [101].

Ha van egy jól termosztált, jól kevert reaktor nátrium-karbonát-oldattal és oltókristállyal, majd ebbe kalcium-klorid-oldatot vezetnek, akkor az áramlási sebességtől, a kristályok méretétől, és mennyiségétől függően különböző morfológiájú vaterit alakul ki [102]. Például 30°C -on, 2000 rpm keverési sebesség mellett a szabályos gömb alakú módosulat keletkezik, míg oltókristállyal, ugyanezen körülmények között már a kevésbé szabályos, duplán növvő részecskék a gyakoribbak. Ha azonban az áramlási sebességet két nagyságrenddel megemeljük, akkor az egységes részecskeméret-eloszlást felváltja az inhomogén.

Azt, hogy egy-egy molekuláris jellemző milyen nagymértékben képes hatni a kristályszerkezetre, egy egyszerű módszerrel mutatták be [103]. Kalcium-kloridhoz L-, és D-aszparagint vagy L-, és D-glutaminsavat, valamint nátrium-karbonát-oldatot adtak. Ekkor a kialakuló vaterit apró lemezkékből felépülő részecskéket eredményezett, melyek az L-enantiomerek esetén az óramutató járásával ellentétes irányban rendeződtek, míg D-enantiomerek adagolásával az óramutató járásával megegyező hierarchikus struktúrákat alakítottak ki. Vizsgálataik során fény derült rá, hogy a királis aminosavak a nanoméretű lemezkék közé ágyazódnak be. Itt akirális szimmetrikus vaterit felületre adszorbeálódnak, ami miatt egy toroidális, azaz gyűrűszerű forgásfelületet biztosítanak a lemezkék növekedésének.

A hang, jelen esetben az ultrahang a kémiai szintézisek során is szerepet kaphat [104]. Egy egyszerű módszer segítségével, azaz ultrahanggal segített kristályosítással, metastabil vaterit nanorészecskék állíthatók elő. A módszer előnye, hogy a kristályosodási folyamat sokkal gyorsabban végbemegy (csökkent reakcióidő), továbbá, hogy kisebb részecskék keletkeznek, mint a hagyományos, mágneses kevertetést alkalmazó eljárás esetén.

Az ureáz több szempontból is kifejezetten érdekes biokatalizátor. Egyrészt ez volt a legelső enzim, amelyet kikristályosítottak [105], másrészt a szelektivitás kitűnő példája: működése során csupán a karbamiddal reagál, azt ammóniára és szén-dioxidra bontja. A keletkező szén-dioxid egy része karbonátiónná alakul az oldatbeli egyensúlyok végbemenetele

során, ami kalciumionokkal csapadékba vihető. Az enzim többféle baktériumban is megtalálható, és ezen változatosság miatt számos végterméke, illetve végkifejlete lehet a reakcióknak. Ennek egyik példája, amikor a kísérletek során üreges, vaterit módosulata alakul ki a kalcium-karbonátnak, melyet mikroszkópiás és Röntgen-diffrakciós mérések segítségével azonosítottak. Ugyanebben a kísérletben báriumionokkal is elvégezhető a lecsapás, azonban akkor amorf, hosszúkás bárium-karbonát csapadékrészecskék keletkeznek [106].

Azt, hogy egyre nagyobb az érdeklődés a kalcium-karbonát iránt, mutatja ipari alkalmazásának széles köre: adalékanyaga kozmetikumoknak, cementnek és üvegeknek, valamint élelmiszeripari termékeknek is [107]. Biokompatibilis tulajdonságának köszönhetően fogápolási termékekben és a gyógyszeriparban is használják: amellet hogy nem toxikus, biodegradábilis is. Alkalmazzák gyógyszerek töltőanyagaként, és bizonyos módosulatait a kontrollált hatóanyag-leadás érdekében [108–110]. A különböző kristálméret és morfológia döntően meghatározza az oldatban való stabilitást, a keménységet, a kristályosodást és a feloldódást, így a lehetséges alkalmazásokat is. Például épületek és szobrok restaurálási munkálataihoz a kalcit forma a legkedvezőbb [111], míg gyógyszerek hatóanyagának szabályozott leadásához a pórusos szerkezetűt ajánlják.

3. fejezet

Célkitűzés

Kutatócsoportunk a korábbiakban vizsgált réz- és kobalt-oxalát csapadékokban áramlásvezérelt körülmények között érdekes, az edény alján szétterülő, szálak sokaságából álló mintázatot talált, ami egy belső csapadékmentes körről indul. Kimutatták a mintázatképződésben a közegmozgás szerepét, mely a csapadékok mikrostruktúrájára is hatással volt. A mintázatvezérlés okainak tisztázására további csapadékok vizsgálatára volt szükség, ezért úgy döntöttünk, hogy a kalciumsók közül a kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát mintázatának feltérképezésével foglalkozom majd. A korábbi csapadékokkal ellentétben, ezek a kalciumion-tartalmú csapadékok gyors, pillanatszerű csapadékképzési reakciókban vesznek részt. Munkám célja, hogy a kalcium-oxalát és kalcium-karbonát csapadékmintázatot jellemezzem, és azt vizsgáljam, hogy a csapadéknak melyik polimorf módosulata alakul ki.

A kalcium-karbonát előállítására sokféle technika létezik az irodalomban és a természetben egyaránt. Mi egy olyan módszert szerettünk volna kipróbálni, amelyben enzim termeli a csapadékképződési reakció egyik szereplőjét, a karbonátiont. Ehhez a karbamid–ureáz enzimreakciót használtuk fel, és kalcium-kloriddal egészítettük ki. Terveink között szerepel, hogy órareakcióban is vizsgáljuk ennek a reakciónak a módosulását a kalciumionok hatására.

4. fejezet

Kísérleti rész

4.1. Oldatkészítés

4.1.1. Az áramlásvezérelt kísérletekhez

Az oldatokat pontos tömegbeméréssel készítettem analitikai tisztaságú reagensekből, ioncserével és fordított ozmózissal tisztított $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ tisztaságú víz felhasználásával (a dolgozat további részében az egyszerűség kedvéért a *tisztított víz* fogalmat fogom használni). A kalcium-klorid oldhatóságát figyelembe véve a két kristályvizet tartalmazó szilárd kalcium-kloridból (Scharlau) $1\text{--}4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatokat készítettem [112]. Hasonló megfontolások alapján [112] $0,01\text{--}0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatot állítottam elő szilárd nátrium-oxalátból (VWR), és $0,01\text{--}0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-karbonát-oldatot szilárd, 10 kristályvizet tartalmazó nátrium-karbonátból (Spektrum 3D). A nátrium-oxalát-, és a nátrium-karbonát-oldatok kémhatását nátrium-hidroxid, és sósavoldatokkal állítottam be Orion 420 típusú pH-mérőt ($\text{pH} \pm 0,05$) alkalmazva. A reagenseket minden esetben közvetlenül a mérés előtt készítettem el, mert kémhatásuk savasodott a levegő szén-dioxid-tartalmának beoldódása következtében. A viszkozitás és a sűrűség változtatásához szilárd nátrium-kloridot (Molar), szilárd poli(vinil-alkohol)-t (PVA, Sigma-Aldrich), illetve 50 tömegszázalékos poliakrilamid-oldatot (PAA, Aldrich) és glicerint (VWR) alkalmaztam, melyeket a kalcium-kloriddal együtt oldottam fel. A nagy viszkozitású folyadékokat a nagyobb pontosság érdekében nem térfogat, hanem tömeg alapján mértem be.

4.1.2. Az enzimreakcióhoz

Az enzimreakcióhoz a következő oldatokat készítettem, és elegyíttem a megfelelő sorrendben: I) tisztított víz; II) kalcium-klorid (Sigma Aldrich, CAS 10035-04-8); III) sósav (Molar); és IV) karbamid (Sigma Aldrich, CAS 57-13-6). Végül, a reakció iniciálása érdekében V) az ureáz enzim (Sigma Aldrich gyártójú, III. típusú, kardbabból kivont *Canavalia ensi-*

formis) oldatát adtam a jól kevert elegyhez. A kontrollkísérletekhez ammónium-karbonát-oldatot (Reanal) készítettem.

Az enzim aktivitásának meghatározása

Az enzim aktivitását a gyártó által javasolt és alkalmazott módszer szerint határoztam meg [113]. Ennek a módszernek a lényege, hogy 1 mikromoláris egység (melynek jele: u) 1 perc alatt $1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ammóniát szabadít fel a karbamidból semleges kémhatású oldatban 25°C -on. Ebből az összefüggésből származtatott értéket titrálás útján tudom meghatározni.

A teszthez 25°C -on, nátrium-foszfát pufferrel (Fluka, $c = 0,75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) beállított, semleges kémhatású oldatban karbamidot ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) és marha szérumalbumint (Sigma, $\rho_{oa} = 0,05 \text{ m/V\%}$) oldottam fel. Az ureáz enzimből nátrium-foszfát pufferrel $300 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ töménységű oldatot készítettem. A titrálás végpontjelzéséhez tisztított vízzel *p*-nitrofenol-oldatot (Reanal, $\rho_{oa} = 4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) készítettem. Ezeket az oldatokat 25°C -on, vízfürdőben temperáltam.

Az aktivitás meghatározása során az oldatokat a 4.1. táblázatnak megfelelő sorrendben elegyítettem, de az indikátor hozzáadása előtt a vízfürdőben 25°C -on az oldatot öt percen keresztül kevertettem.

4.1. táblázat. Az enzimaktivitás meghatározása. A titrálandó elegyhez bemérendő térfogatok.

	karbamid (cm^3)	ureáz (cm^3)	indikátor (cm^3)	ureáz (cm^3)
vak	1	–	0,2	0,1
teszt	1	0,1	0,2	–

A titrálás során titráló oldatnak $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldatot alkalmaztam, melyet tisztított víz felhasználásával készítettem el. A sósavoldat csepegtetését addig folytattam, amíg az oldat színe sárgából színtelenre változott. Ezt a vak oldat estében egyszer, a mintán pedig háromszor végeztem el. A kiértékelés során figyelembe vettem a $\Delta V_{HCl} = V_{teszt} - V_{vak}$ kivo-nást. Ezek alapján az aktivitást oldatra viszonyítva az „egység $\cdot \text{cm}^{-3}$ ” tömegre átszámítva pedig „egység $\cdot \text{g}^{-1}$ ” mértékegységben kaptam meg.

4.2. Kísérleti elrendezés

4.2.1. A csapadékmintázatok tanulmányozása

Kísérleteimet egy $24,2 \text{ cm} \times 24,2 \text{ cm}$ méretű, négyzet alapú, $5,0 \text{ cm}$ magas üvegedényben végeztem [114–116], melyet 250 cm^3 térfogatú nátrium-karbonát vagy nátrium-oxalát-

oldattal töltöttem fel. A négyzet alapú edény alján középre egy lyukat fúrtunk, melyet szilikonragasztóval lezártam. Ezen a tömítésen keresztül vezettem be a kalcium-klorid-oldatot az edénybe egy 0,8 mm belső átmérőjű vérvételi tűvel. A tűhöz egy 0,25 mm, nagyobb térfogat-áramlási sebességek eléréséhez egy 0,57 mm belső átmérőjű Tygon csövet csatlakoztattam, és az oldatot ISMATEC Reglo perisztaltikus pumpa segítségével áramoltattam az edénybe a 4.1. ábrán látható módon.

4.1. ábra. Az áramlásvezérelt kísérletek során alkalmazott kísérleti elrendezés sematikus ábrázolása.

A csapadék mintázatának kialakulását Unibrain 1394 Innovators digitális kamerával követtem, és külső megvilágítást alkalmaztam. Minden kísérlet előtt a reakcióedényt vízszintes helyzetbe állítottam, ellenkező esetben aszimmetrikus csapadékmintázat alakult ki.

Referencia mintaként jól kevert körülmények között kialakult csapadékokat is vizsgáltam, melyeket főzőpohárban mágneses kevertetés közben állítottam elő. Az 50 cm^3 térfogatú, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-oxalát-, és nátrium-karbonát-oldatba csepegtettem 50 cm^3 , $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú kalcium-klorid-oldatot, valamint fordított adagolással is elvégeztem a kísérletet folyamatos kevertetés közben.

4.2.2. Az enzimreakció tanulmányozása

A reakció előrehaladásakor jelentős kémhatásváltozás történik, amelyet pH-mérő elektród (VWR) segítségével detektáltam. A keletkező csapadékot digitális kamerával (Unibrain Ultra Compact Firewire-400 camera) követtem nyomon 20 cm^3 térfogatú oldatban, házi készítésű programok alkalmazásával. A kísérleteket kétféle reakcióedényben hajtottam végre: egy zártban, illetve egy, a külvilág felé nyitott cellában. A reakcióedény a nyílt felszínű kísérletek során $3 \times 3 \text{ cm}$ alapterületű, 9 cm magas síküveg oldalfalakkal határolt üvegedény volt. Ezáltal nincs görbület, mely szórna a fényt, és zavarná a szürkeségi skála értékeinek meghatározását. Zárt reakcióedényként egy folytonosan kevert plexi reaktort használtam. Ezekben a folyamatos keverést mágneses keverővel és keverőbottal biztosítottam (Velp Scientific Microstirrer).

4.3. Alkalmazott műszerek és eszközök

4.3.1. Termogravimetria

Termogravimetriás (TG) analízis során a szilárd por programozott hevítésekor bekövetkező tömegváltozását egy érzékeny analitikai mérleg detektálja. A kapott adatok alapján a minta anyagi minőségére következtethetünk. Az általunk vizsgált csapadékok esetén ezt a módszert a kalcium-oxalát különböző hidratált formáinak megkülönböztetésére alkalmaztuk.

A méréseket MOM Derivatograph Q-1500D és Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e típusú készülékkel végeztük. A mintákat kerámia tégelyben hevítettük, miközben referenciának α -Al₂O₃-at használtunk. Analitikai mérlegen 100 mg mintát mértünk be, majd 5 °C·min⁻¹ lineáris fűtési sebességgel fűtöttük fel levegő atmoszférában 25 °C-ról 1000 °C-ra. A minta előkészítése úgy történt, hogy az áramlásvezérelt kísérlet során képződött csapadékot hagytuk ülepedni majd az oldat jelentős részletét pipettával eltávolítottuk. A maradék folyadék az egy napos állás közben elpárolgott. A jól kevert rendszerben előállított csapadékot dekantáltuk, majd a száradást követően vizsgáltuk.

4.3.2. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópiás (IR) eljárás során a mintát az elektromágneses sugárzás infravörös tartományába eső hullámhosszúságú fénnel sugározzuk be. Az abszorpciós technika alkalmazásakor a minta sajátrezgéseinek megfelelő energiájú fényt nyeli el, amiből a minőségre következtethetünk. Az IR-spektroszkópia a vizsgált szilárd mintáinkban a kalcium-klorid só jelenlétének kizárását tette lehetővé.

A szilárd minták elnyelési színeképeinek felvételét egy Bio-Rad Digilab Division FTS 65A/896 FTIR-spektrométerrel végeztük. DTGS típusú detektort, és Harrick Meridian Split Pea Diamond ATR-feltétet alkalmaztunk. A spektrumokat 4 cm⁻¹ optikai felbontással, a 400–4000 cm⁻¹ tartományban rögzítettük, és a végső színekép 256 interferogram átlagaként adódott.

4.3.3. Raman-spektroszkópia

Ha a monokromatikus lézerefény segítségével megvilágított mintán a foton rugalmasan szóródik, akkor a minta rezgési és forgási energiája változhat, és a visszaszóródó fény minőségi információt szolgáltat. Ezen módszer segítségével megkülönböztettük a vizsgált minták különböző hidratált formáit, illetve polimorf módosulatait.

Mintáink szerkezeti vizsgálatait egy Bio-Rad Digilab Division Dedicated FT Raman típusú készülékkel végeztük. Méréseinkhez 290 mW teljesítményű ADLAS-321 Nd:YAG típusú lézert, és folyékony nitrogénnel hűtött Ge-detektort használtunk 180° adatgyűjtési szög mellett. A spektrumokat 4 cm⁻¹ optikai felbontással, a 100–3600 cm⁻¹ tartományban

vettük fel. Egy színeképet 1024 interferogram átlagaként kaptunk. A kiszárított mintákat egy házi készítésű mintatartóba helyeztük. A mintatartó egy kb. 1 cm-es korong alakú réztömb, amelynek közepében egy 1,4 mm átmérőjű mélyedés található, ahová a mintánkat helyeztük. A színeképeken az alapvonal korrekcióját, majd a sávokra Gauss–Lorentz-görbe illesztését a *fit* programmal hajtottam végre [117].

Az egyedi részecskék spektrumát THERMO DXR Raman-mikroszkóp segítségével rögzítettük. A készülék térbeli felbontása $\sim 1\ \mu\text{m}$, a mérésekhez $\lambda = 532\ \text{nm}$ hullámhosszúságú lézert alkalmaztunk; a lézerteljesítmény 1–10 mW volt, és 30 spektrumot átlagoltunk a végső színekép létrehozása érdekében. A minta elkészítése során vékony üveg fedőlemezeket helyeztem a reakcióedény belsejébe, amelyek felületén végül a csapadék kialakult. A mintázat különböző területeinél lévő üveglemezeket összegyűjtve, egy nap száradást követően vizsgáltuk az egyedi részecskéket.

Az enzimreakcióból származó mintákat G4-es szűrőn szűrtem, majd tisztított vízzel átmostam és kiszárítottam a mérések előtt.

4.3.4. Spektrofotometria

Turbiditásméréseket egy ultraibolya–látható (UV–Vis) spektrofotométer segítségével végeztünk (VWR, UV3100-PC), $2\ \text{cm}^3$ térfogatú keverékben, $\lambda = 400\ \text{nm}$ hullámhosszon, $25\ ^\circ\text{C}$ hőmérsékleten.

A küvetákban a folyamatos kevertetést és a levált csapadék ülepedésének megakadályozását Sarna 'Spinette' Electronic Cell Stirrer SCS 1.22 miniatűr mágneses keverővel biztosítottam.

4.3.5. Mikroszkópiás vizsgálatok

A legtöbb általunk vizsgált részecske mérete abba a mérettartományba esik, hogy optikai mikroszkóp segítségével is tanulmányozható. Ezekhez a mérésekhez Optika B600 TIFL mikroszkópot 4, 10, 20 és 40-szeres nagyítással alkalmaztam. Ez a nagy területű edényben kialakult mintázat reprezentatív jellemzését tette lehetővé számunkra.

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) azonban már jóval szebb, és nagyobb felbontású felvételek készítésére képes. A képalkotás alapja, hogy egy vékony elektronnyaláb tapogatja le a megfigyelni kívánt területet. Mintáinkban a felületi morfológia vizsgálata mellett méreteloszlás meghatározására is szolgált a Hitachi S4700 típusú pásztázó elektronmikroszkóp. Segítségével szekunder elektron detektálási üzemmódban (2 db Everhart Thornley típusú másodlagos elektron detektor), 10 kV gyorsítófeszültségnél vizsgáltuk a kristályokat. A korábban leírt mintaelőkészítési eljárás során keletkezett szilárd anyagot rászórtuk a mindkét oldalán tapadó felülettel bíró vezető szénszalagra, bizonyos esetekben pedig lenyomatot készítettünk a mintáról. A szénszalagot a mintatartó korongra ragasztottuk fel, majd a mintákat vékony aranyréteggel vontuk be vezető felület kialakítása érdekében.

4.3.6. A sűrűség és a viszkozitás meghatározása

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

A pormintáink sűrűségét Micrometrics Pycnometer-rel mérték meg.

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

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_{\text{víz}} \cdot t_{\text{víz}}}. \quad (4.1)$$

4.4. Kiértékelési módszerek

4.4.1. Az áramlásvezérelt csapadékmintázatok esetén alkalmazott módszerek

A csapadékgyűrűk méretének meghatározása

A kísérletekről azonos idő elteltével ($t = 240$ s) készített képekről képpontegységben olvastam le a jellemző alakzatok méretét (lásd a 4.2. ábrát). Kalibrációs képeket készítettem milliméterpapír segítségével az egyes kísérletek előtt, és a képek feldolgozásakor kapott kalibrációs egyenes segítségével a kapott távolságokat hosszúságegységbe váltottam át. Adott gyűrűsugarak átlagát és szórását öt mérés adataiból állapítottam meg.

4.2. ábra. A belső (r_b) és a külső (r_k) kör sugara. A fehér rész a csapadéknak, míg a fekete a háttérnek felel meg.

A gravitációs áram átlagos magasságának meghatározása

A gravitáció miatt nyomáskiegyenlítődési folyamat indul el akkor, ha egy sűrű folyadékréteg véges, vízszintes tartományra terjed szét. A kiegyenlítődéssel erős áramlással jár a folyadék alján, ezért ezeket a mozgásokat gravitációs áramlatoknak nevezzük [118].

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

$$A = r^2 \cdot \pi \quad (4.2)$$

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

$$V = q_V \cdot t \quad (4.3)$$

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

$$\bar{h} = \frac{V}{A} = \frac{q_V \cdot t}{r^2 \cdot \pi} \quad (4.4)$$

A csapadék időbeli változásának tanulmányozása

A szabályos csapadékmintázatok területváltozásának meghatározásához házi készítésű program segítségével szürkeségi profilt készítettem a képfelvételekről. A szürkeségi skála a 0 értéktől 255-ig terjed, ahol 0 a fekete színnek felel meg, a 255 pedig a fehérnek. Megadtam a középpont koordinátáit és a vizsgálni kívánt csapadékkör maximális sugarát képpontegységben. Ezek alapján a program elkészítette a szürkeségi profilt adott időközönként – például minden második, vagy ötödik stb. képenként – a megadott hosszúságú sugár mentén. Minden képről származó adat egy átlagérték (a program a teljes kör mentén átlagolta a megadott hosszúságú sugárról leolvasott adatokat). Így a 4.3. ábrán is bemutatott görbéket kaptam. Egy görbe egy időponthoz tartozik. Először egy „nagyon fehér” ($I = 80$ $r = 85$ px) részt láthatunk, ami a 4.2. ábrán a külső kör kezdetének felel meg. Tovább haladva a sugár mentén a nagyon éles intenzitáscsökkenés pedig a csapadékmintázat szélét, és a fekete háttér megjelenését mutatja. Azok inflexiós pontjaiból számítható a csapadék külső és belső körének sugara. Az előbbi a derivált görbék minimumaként, az utóbbi pedig a derivált görbék maximumaként definiálható.

4.3. ábra. Szürkeségi skála intenzitás (I) a távolság (sugár, r_k) függvényében ($\Delta t = 25$ s).

Egy sűrű folyadékréteg kevésbé sűrű közeg alján sugárirányban történő szétterülése négyzetgyökös összefüggést mutat ($r \sim \sqrt{t}$) a következő elgondolások alapján:

$$\frac{dV}{dt} = q_V \quad (4.5)$$

A kísérleteink során állandó térfogat-áramlási sebességet biztosítottam a perisztaltikus pumpa segítségével, azaz a (4.5) egyenletben szereplő hányados értéke konstans, a kifejezés a következő módon átrendezhető:

$$V = q_V \cdot t. \quad (4.6)$$

Behelyettesítve a (4.4) egyenletet a következő összefüggéshez jutunk:

$$\bar{h} \cdot r^2 \cdot \pi = q_V \cdot t. \quad (4.7)$$

Amelyből a sugár kifejezhető:

$$r = \sqrt{\frac{q_V}{\pi \cdot \bar{h}}} \cdot \sqrt{t}. \quad (4.8)$$

A szálak számának meghatározása

A szálak számának meghatározása érdekében egy adott kör mentén készítettem szürkeségi profilt. Az ívmérték függvényében ábrázoltam ezen szürkeségi skála értékeit (lásd a 4.4. ábrát). A diagram helyi maximumai a csapadék fehér szálainak felelnek meg, amelyek viszonylag jól elkülönülnek a sötétebb háttértől, így számuk és helyük könnyen leolvasható az ábráról. Minden körnegyedben összeszámoltam a szálak számát, majd a kapott értékeket átlagoltam.

4.4. ábra. Szürkeségi skála intenzitás (I) az ívmérték (θ) függvényében.

Perisztaltikus pumpa kalibrálása

A perisztaltikus pumpa kalibrálásakor ismert hőmérsékletű tisztított vizet áramoltattam át a folyadékot szállító csöveken. A pumpa skálarészét véletlenszerűen 10 és 90 között állítottam be különböző értékekre a szisztematikus hiba elkerülése végett. Mértem az átáramlott víz tömegét kiválasztott tömegegységenként, és ezzel párhuzamosan az eltelt időt is. Az átáramlott víz tömegét az idő függvényében ábrázoltam, majd a kapott pontokra egyenest illesztettem. Az így kapott meredekséget, azaz a tömegáramlási sebességet, elosztottam a víz adott hőmérsékleten mért sűrűségével és meghatároztam a pumpára és a csövekre jellemző térfogat-áramlási sebességet. A kapott adatokat a pumpaskálarész függvényében ábrázolva, a pontokra a 4.5. ábra szerint illesztettem egyenest. A kapott egyenlet:

$$y = (0,2667 \pm 0,0036) x, \quad (4.9)$$

ahol y a térfogat-áramlási sebesség, és x a beállítható áramlási sebesség a pumpán, skálarészben kifejezve. Az egyenlet segítségével a kísérletek előtt könnyedén kiszámolható, hogy a kívánt térfogat-áramlási sebesség eléréséhez mekkora skálarészt kell beállítani a pumpán.

4.5. ábra. Térfogat-áramlási sebesség a pumpán beállítható skálarész függvényében.

4.4.2. Az enzimreakciók során alkalmazott módszerek

Szűrkeségi skála intenzitás meghatározása

A kalcium-karbonát csapadékot tartalmazó jól kevert rendszerről két másodpercenként fotókat készítettem. Egy házi készítésű program egymás után megjelenítette az órareakciók illetve az oszcilláló reakció során felvett képeket, és a kijelölt területen belül meghatározta a szűrkeségi skála értékét. Minden egyes képponthoz értéket rendelt, majd azt a teljes területen átlagolta. Ezt az átlagot ábrázolva az idő függvényében megkaptam a kívánt szűrkeségi skála intenzitás–idő görbét.

Az oszcilláció periódusidejének meghatározása

Az enzimreakcióban bekövetkező oszcilláció periódusidejét a pH-görbe alapján számítottam. Fourier-transzformációt alkalmaztam, ezt követően a kapott lokális maximumokat leolvastam, melyek közül az első megadja az oszcilláció karakterisztikus frekvenciáját.

4.5. Ábrázolás

A kiértékelés végeredményeként kapott ábrákat az `xmgrace` [119] programmal ábrázoltam, valamint a lineáris és nemlineáris illesztéseket is ezen program segítségével hajtottam végre. A fényképes ábrákat az `xf ig` [120] programmal készítettem.

4.6. Egyensúlyi számítások

Az egyensúlyi számítások egy részének célja az volt, hogy adott reaktánskoncentrációk mellett meghatározzam a csapadékok leválásának pontos pH-értékeit. Ezen számítások elvégzéséhez a Wolfram Mathematica [121] programot alkalmaztam. Megkerestem a csapadékok oldhatósági szorzatait, a komplexek stabilitási állandóit és a protonálódási állandókat. Egy új fájlba beírtam ezeket az értékeket és a hozzájuk tartozó egyensúlyokat, amint az a Függelék III.1. fejezetében olvasható. Majd felírtam a komponensmérleg-egyenleteket az egyes komponensekre, például a kalciumionra, az oxalátionra és a karbonátionra.

Ezt követően a homogén rendszer összes egyensúlyára megoldottam az egyenletrendszert. A numerikus megoldások egyik – általam is használt – lehetősége a FindRoot parancs, mely tetszőleges egyenletre vagy egyenletrendszerre alkalmazható. Ezen belül meg kellett adnom a komponensek összmenységét, kiindulási értékeket, valamint azt a pH-tartományt, amelyen belül a számításokat végzi a program. A csapadékok leválását ekkor még csak a következő kifejezéssel jelöltem, például a kalcium-karbonát esetén: $\text{If}[(\text{Ca} \text{ C03} /. \text{s}) < \text{KspCaC03}, 0, 1]$. Ez azt jelenti, hogy amint a kalciumionok és karbonátionok koncentrációjának szorzata eléri az oldhatósági szorzatot, akkor a kimeneti fájlban a 0 értéket felváltja az 1. A kimeneti fájl ezen sorától kezdve a számítások érvénytelenek.

Innentől a csapadék mennyiségét is figyelembe kell venni a mérlegegyenletek felírásakor, és az adott pH-értéktől új futtatást szükséges indítani. Ezt a számítást úgy érdemes elkezdeni, hogy az előző számítás végeredményeként kapott számadatokat adom meg kezdeti értékeknek, így a program könnyedén megtalálja a jó megoldást. Amennyiben ez sikertelen, akkor elképzelhető hogy a bemeneti fájlt úgy kell átírni, hogy az adott komponens legnagyobb mennyiségben jelenlévő formájával fejezzük ki az egyenleteket, például karbonátion helyett hidrogén-karbonáttionnal. Elképzelhető, hogy a számításaink csak akkor adnak megfelelően pontos eredményt, ha $\text{pH} = 7$ felett a hidrogénion helyett hidroxidionnal fejezzük ki az egyenleteket. Abban az esetben, ha további csapadék leválása is szóba jöhet, akkor azt is a korábban említett feltételes kifejezéssel illetjük, és addig folytatjuk a számítást, amíg 0 helyett 1-re vált a kifejezés eredményeképpen kapott érték.

Ha a második csapadék is leválik, akkor a számítások egyszerűsítése végett újabb egyenleteket definiálva kiszámíthatóvá válik két komponens koncentrációja, például a kalciumion és a karbonátion (lásd a Függelék III.1. fejezetét). Így már nem egyenletrendszert kell megoldani, ami jelentősen leegyszerűsíti a problémát. További csapadékok megjelenése esetén ugyanígy kell eljárni.

Amennyiben a pH-t szeretnénk meghatározni egy adott koncentrációtartományon, csapadék leválása közben, akkor a komponensmérleg-egyenletek mellett a töltésmérleg-egyenletre is szükségünk lehet. Ekkor a számítások nagyon hasonlítanak az előzőekben bemutatott számításokhoz, lásd a Függelék III.3. alfejezetét.

5. fejezet

Kalcium-oxalát csapadékmintázat

5.1. A koncentrációeloszlás számítása

Egyensúlyi számításokkal határoztam meg a lehetséges komponensek egymáshoz viszonyított arányát, amihez az alábbi reakciókat vettem figyelembe [122].

A kalcium-oxalát csapadék leválása:

A kalcium-hidroxid csapadék leválása:

Különböző komplexképződési reakciók a kalciumionnal:

Az oxálsav protonálódási folyamatai:

A számításokat pH 1–14 tartományban, 1,0 és 4,0 mol · dm⁻³ össz kalciumion- és 0,1 és 0,025 mol · dm⁻³ össz oxalátion koncentrációkkal végeztem, 0,01 pH-egység lépésközlőként, valamint 10⁻¹⁴ relatív hibát állítottam be a numerikus megoldáshoz. Ebben az esetben

a homogén rendszerre végzett számításom azt mutatta, hogy már a legelső pontban leválik a csapadék, így a komponensmérleg-egyenletben rögtön számolnom kell a kalcium-oxalát szilárd anyag megjelenésével. A második futtatást a $\text{pH} = 11,12\text{--}14,00$ tartományon végeztem a kalcium-hidroxid csapadékkal kiegészítve.

Az 5.1. ábrán négy diagram, az A és B diagramon a kalciumiont tartalmazó, a C és D ábrán az oxalátion tartalmú részecskék eloszlása látható. Az A és B ábrán a szabad kalciumion van jelen nagy mennyiségben, mely érthető hiszen nagy felesleget állítottam be. A tanulmányozott pH -tartományban a kalcium-oxalát, erősen lúgos tartományban ($\text{pH} > 11$) pedig a kalcium-hidroxid szilárd fázis válik ki meghatározó mennyiségben. Ekkor a kalcium-hidroxid komplex mennyisége is csökkenni kezd. A C és D ábrán jól látható, hogy a kalcium-hidroxid csapadék megjelenésével az oxalátion felszabadul. A komplexek, valamint az oxálsav protonált formái nagyon kis mennyiségben vannak jelen a számítások szerint.

5.1. ábra. A komponensek aránya a pH függvényében $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát (A) és (C); $4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid, $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát (B) és (D) koncentráció esetén.

5.2. A reaktánsok koncentrációjának változtatása

Ha jól kevert rendszerben a nátrium-oxalát-oldatot a kalcium-klorid-oldattal elegyítettem, akkor – függetlenül attól, hogy kalciumion vagy oxalátion feleslegébe adagoltam a másik reaktánst – mindig fehér színű csapadék pillanatszerű megjelenését tapasztaltam.

Áramlásvezérelt körülmények között, a kalcium-klorid-oldat betáplálásának helye körül szintén fehér színű kalcium-oxalát-csapadék képződik, csapadékrészecskékkel szegényebben borított belső kör formájában. Körülötte szimmetrikusan helyezkedik el egy fehér gyűrű, amely a kutatócsoportban már vizsgált oxalátcsapadékokhoz hasonlóan, sugárirányban szál-szerű képződményeket tartalmaz (5.2. ábra).

A pumpa leállítását követően az edényben lévő el nem reagált komponensek között is lejátszódott a reakció, így a csapadékkorong sugara tovább nő és új csapadékréteg válik le a meglévő mintázatra.

5.2. ábra. A kalcium-oxalát csapadék áramlásvezérelt körülmények között kialakult mintázata. Az ábra világos részei a kalcium-oxalát csapadékmintázatnak, míg a fekete szín a háttérnek felel meg 4 perc eltelte után.

Az áramlásvezérelt körülmények között kialakuló mintázat feltérképezésének első lépéseként a reaktánsoldatok kezdeti koncentrációit változtattam, miközben a nátrium-oxalát-oldat kémhatását állandó értéken ($\text{pH} = 9,0$) tartottam, a térfogat-áramlási sebességet pedig $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ -nak választottam.

Az 5.3. ábrán a csapadékokról a beáramoltatás kezdetétől számított negyedik percben készített fotók láthatóak. Megfigyelhetjük, hogy szimmetrikus geometria, azaz kör csupán néhány kísérleti összetételnél alakult ki. Ez annak köszönhető, hogy a beáramló nagy sűrűségű folyadékréteg úgy mozgott az edényben, hogy a kisebb sűrűségű oldat alatt maradjon. Így

5.3. ábra. A kalcium-oxalát csapadékmintázat feltérképezése: a reagensek koncentrációinak változtatása ($t = 240$ s, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ és $\text{pH} = 9,0$). A fényképeken látható terület: 24×24 cm.

ebben a vékony térrészben sugárirányba folyt, konvekciós gyűrűk kialakulása mellett. Ezen gyűrűk azt eredményezik, hogy a nagyobb sűrűségű folyadék bizonyos „vonalak” mentén feldúsul. Mivel esetünkben a csapadékképződés pillanatszerű, és tág koncentrációhatárok között végbemegy, azt feltételezzük, hogy minden időpillanatban követni tudja a nagy sűrűségű folyadék (esetünkben a kalcium-klorid-oldat) mozgását. A kísérlet elvégzése alatt szemtanúi lehettünk annak, ahogyan a csapadékképződési reakció mint egy indikátor, jelzi a folyadék mozgásának az útvonalát, és megőrzi azt a perisztaltikus pumpa kikapcsolása, azaz az áramlás megszűnése után is.

Hogy ezt megvizsgáljam, az 5.1. táblázatban az 5.3. ábrának megfelelő módon összegeztem az oldatok közötti sűrűségkülönbségeket, úgy, hogy pozitív értékhez jussak (azaz mindig a nagyobb sűrűségű kalcium-kloridból vontam ki a nátrium-oxalátnak az értékét).

5.1. táblázat. A fázisdiagram pontjaihoz tartozó számított sűrűségkülönbség értékek, melyeket a $\Delta\rho = \rho(\text{CaCl}_2) - \rho(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ egyenlet segítségével adtam meg $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ egységben.

nátrium-oxalát ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	kalcium-klorid ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,100	0,0780	0,1483	0,2064	0,3230
0,050	0,0833	0,1536	0,2117	0,3283
0,025	0,0860	0,1563	0,2144	0,3310
0,010	0,0861	0,1564	0,2145	0,3311

Nagy oxalátkoncentrációk, azaz kis sűrűségkülönbségek esetében szabálytalan alakú csapadékokat kapunk. Ekkor a folyadék áramlása során szálak nem képződnek. Ha azonban jelentős a sűrűségkülönbség a két reaktánsoldat között, akkor nagyobb sugarú és vékonyabb, szabályos és szálcsapadékréteg alakul ki.

A mintázatról a negyedik percben készített fénykép alapján meghatároztam a jellemző paramétereket (a belső, és a külső kör sugara, szálak száma, gravitációs áram átlagos magassága). Az 5.2. táblázat soraiból kiolvasható, hogy a szálak számára sem hat kedvezően az oxalátion koncentrációjának a növelése. A gravitációs áram átlagos magassága adott térfogatáramlási sebesség mellett úgy nő, ahogy csapadék területe csökken (a (4.4) képlet alapján).

5.2. táblázat. A fázisdiagram pontjaihoz tartozó mintázatot leíró mennyiségek: a belső (r_b) és a külső (r_k) sugara, a szálak száma (N), és a gravitációs áram átlagos magassága ($\bar{h}$).

koncentrációk		a mintázat jellemző paraméterei			
CaCl_2 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	r_b (mm)	r_k (mm)	N (db)	$\bar{h}$ (mm)
1,0	0,010	29 (0,5)	59 (1,0)	–	0,12
	0,025	20 (0,5)	52 (0,5)	–	0,16
	0,050	14 (0,5)	44 (0,5)	76 (4)	0,22
2,0	0,010	33 (1,5)	67 (0,5)	–	0,10
	0,025	24 (0,5)	59 (0,5)	112 (4)	0,12
	0,050	21 (0,5)	50 (0,5)	88 (4)	0,17
3,0	0,010	30 (0,5)	72 (0,5)	–	0,08
	0,025	25 (0,5)	64 (0,5)	100 (4)	0,10
	0,050	24 (1,0)	53 (1,0)	76 (4)	0,15
4,0	0,010	32 (1,0)	77 (1,0)	–	0,07
	0,025	29 (0,5)	69 (0,5)	156 (8)	0,09
	0,050	28 (0,5)	61 (0,5)	84 (8)	0,12

5.2.1. A csapadékkorong területének változása az időben

Az 5.4. ábrán a csapadékok sugarának növekedését ábrázoltam. Mivel a mintázat két területe – a belső és a külső kör is – jól elszeparálódik, házi készítésű programunk segítségével változásaikat külön-külön is nyomon tudjuk követni. A külső kör méretének változásait szemléltető görbék alakja a négyzetgyökös összefüggéshez hasonlít. Amikor a kalcium-klorid-oldat koncentrációját $1,0\text{--}4,0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ között változtattam adott nátrium-oxalát koncentráció mellett, akkor az 5.4. ábra bal oldalán látható módon nőtt a belső és a külső kör sugara is a beáramló oldat töménységével.

Amikor a nátrium-oxalát-oldat koncentrációját $0,01\text{-r}ől\ 0,1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{-re}$ növeltem, akkor a legnagyobb értéknél még volt megfelelő sűrűségkülönbség a szabályos mintázat létrejöttéhez. Csökkenő nátrium-oxalát-koncentrációnál már meg tudtam vizsgálni az időbeli változást, és azt tapasztaltam, hogy a belső és a külső kör sugara is nő az 5.4. ábra jobb oldalán látható módon.

5.4. ábra. A csapadéksugarak változása $0,025\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-oxalát (bal) és $4,0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat (jobb) mellett ($\text{pH} = 9,0$ és $q_V = 20\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Minden kísérleti összetételnél hasonló lefutású görbéket kaptam. Az is látható, hogy a belső kör mérete a kezdeti periódus után állandó értékhez tart, míg a külső kör a levezetett (4.8) négyzetgyökös összefüggésnek megfelelően változik. A kísérleti adatokra egy három-paraméteres egyenletet illesztettem:

$$y = a_0 \cdot \sqrt{x + a_1} + a_2. \quad (5.10)$$

Az illesztés paraméterei: $a_0 = 35,4 \pm 0,4\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; $a_1 = -0,13 \pm 0,04\text{ s}$; $a_2 = 2,8 \pm 1,1\text{ cm}$. Négyzetgyökös összefüggést abban az esetben kapnánk, ha a gravitációs áram magassága minden pontban egyenlő lenne. A kísérletek során azonban a betáplálás helyén a legmagasabb, a csapadék pereménél pedig a legalacsonyabb. Az a_0 érték a csapadékmintázat méretének növekedését jellemzi. Az a_1 és a_2 értékek megfeleltethetők a kamera és a pumpa indítása időbeli különbségének, valamint a kiértékelés pontatlanságának. A betáplálás helyének pontos meghatározása nem lehetséges, mert a program szürkeségi skála alapján különíti

el a csapadékot a háttértől. Így a szilikonragasztóval lezárt intenzív fehér rész zavarja a kiértékelést. Ezáltal a betáplálás valódi és a program által meghatározott helye különbözhet.

Az 5.5. ábrán láthatjuk, hogy a négyzetgyökös függés igaznak bizonyul, ezáltal azt is igazoltam, hogy a csapadékképződés minden pillanatban követi a sugárirányban terjedő nagy sűrűségű folyadék útját. Ez pedig a folyamat kinetikájában rejlik, azaz a pillanatszerű csapadékképződésben.

5.5. ábra. A kalcium-oxalát csapadékmintázat külső sugarának növekedése. A pontok a kísérleti adatokat, míg a folytonos vonal az illesztett függvényt jelöli. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$ és $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

5.3. A nátrium-oxalát-oldat kémhatásának változtatása

A következő kísérletsorozatban úgy állítottam elő a mintázatokat, hogy $4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldatot áramoltattam $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát-oldatba, melynek kémhatását pH-egységenként növeltem a 4,0 és 12,0 pH-tartományban. A kiértékelés során azt tapasztaltam, hogy a belső és a külső kör sugarának nagysága hibán belül azonos a különböző pH-értékeken. Méretük növekedését az 5.6. ábrán, pontos értékeit az 5.3. táblázatban szemléltetem.

5.6. ábra. Különböző kémhatású nátrium-oxalát-oldatok hatása a belső és a külső kör növekedésére ($c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Lúgosabb kémhatású oldatban nem végeztem kísérleteket, hogy elkerüljem a kalcium-hidroxid csapadék kiválását. A szabályos kör alakú mintázatban $\text{pH} = 4,0$ -nél sok szál található, de a csapadék átlátszóbb volta miatt nem jól láthatóak. A pH növelésének hatására, már $\text{pH} = 5,0$ -nél jól észlelhetők a mintázatban a szálszerű képződmények. A kísérletek lejárásának követően az oldat kémhatása átlagosan két pH-egységgel csökkent ahhoz képest, amennyire a nátrium-oxalát-oldat kémhatását a kísérletet megelőzően beállítottam, melynek magyarázatát az (5.1), az (5.8) és az (5.9) egyensúlyi folyamatok adják meg.

5.3. táblázat. A nátrium-oxalát-oldat kémhatásának változtatása és a csapadékmintázat paraméterei ($c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

pH	a mintázat jellemző paraméterei			
	r_k (cm)	r_b (mm)	N (db)	$\bar{h}$ (mm)
6,0	76 (0,1)	31 (0,1)	134,4 (8)	0,07
7,0	74 (0,1)	31 (0,1)	136,7 (8)	0,08
8,0	74 (0,1)	32 (0,1)	141,3 (8)	0,08
9,0	70 (0,0)	29 (0,1)	156,0 (8)	0,09
10,0	74 (0,1)	33 (0,1)	128,8 (12)	0,08
11,0	74 (0,2)	33 (0,1)	145,6 (16)	0,08
12,0	74 (0,2)	33 (0,2)	140,0 (16)	0,08

5.4. A közegmozgás mintázatképződésre gyakorolt hatása

5.4.1. A kalcium-klorid-oldat térfogat-áramlási sebességének változtatása

A kísérleteket – melyek során a kalcium-klorid-oldat beáramoltatásának sebességét módosítottam – hat különböző ($2, 5, 10, 15, 20$, illetve $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) térfogat-áramlási sebességnél, állandó kalcium-klorid ($4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) és nátrium-oxalát koncentráció ($0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) mellett végeztem. Az 5.7. ábra szemlélteti az előállított mintázatokat a 4. percben.

5.7. ábra. A mintázatok fényképe a negyedik percben különböző áramlási sebességeken: $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (A); $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (B); $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (C); $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (D); $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (E); és $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (F). A képeken látható terület $23 \text{ cm} \times 23 \text{ cm}$. Az oldatösszetétel: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $\text{pH} = 9,0$.

Azt tapasztaltam, hogy ha növelem a kalcium-klorid-oldat beáramoltatásának a sebességét, akkor nagyobb mennyiségben válik le a csapadék, mivel egyre több reaktáns került az oldatba. A mintázatot tanulmányozva láthatjuk, hogy $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességig (az 5.7. ábra A–C képein) a belső korong még szabálytalan alakú, de $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességtől kezdve a belső korong is szabályos kör alakot vesz fel és állandósul a szálak száma. A csapadékok széle valamennyi esetben sűrűn csipkézett, de egyértelmű kapcsolatot a szálak száma és a peremen levő csipkézettség között nem állapítottam

meg. Az 5.4. táblázatban összegeztem a belső (r_b) és külső kör (r_k) sugarait, továbbá a szálak számát (N) és a gravitációs áram átlagos magasságát ($\bar{h}$). A gravitációs áram átlagos magassága a térfogat-áramlási sebesség növelésével párhuzamosan nőtt. Megvizsgáltam a gyűrűk méretének növekedését is az idő függvényében, ami szintén a négyzetgyökös összefüggést mutatta.

5.4. táblázat. A térfogat-áramlási sebesség növelésének hatása a csapadékmintázat paramétereire ($c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$).

q_V $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	a mintázat jellemző paraméterei			
	r_b (mm)	r_k (mm)	N (db)	$\bar{h}$ (mm)
2	34 (1)	11 (1)	68 (8)	0,04
5	46 (1)	16 (1)	84 (8)	0,05
10	59 (1)	22 (2)	92 (8)	0,06
15	64 (1)	26 (1)	120 (8)	0,08
20	69 (2)	29 (1)	120 (8)	0,09
25	76 (2)	32 (1)	128 (16)	0,10

A szálak kialakulásának jobb megértése érdekében közelebbről is követtem a csapadék peremének változását. Az 5.8. ábra képein jól látható, hogy kialakul egy csapadékelhő az áramló folyadékban. A növekvő csapadékkorong peremének hullámszerű mintázatát felveszi a leváló kalcium-oxalát részecskék halmaza. Az ezt követően képződő szilárd részecskék pedig a már kialakult csapadékra ülepednek áramlásvezérelt körülmények között, azaz a csapadék képződése csak a széleken figyelhető meg.

5.8. ábra. A csapadék peremének mozgása. A fényképeken látható terület $19 \text{ mm} \times 19 \text{ mm}$, a kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$ és $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

5.4.2. A viszkozitás és a sűrűség hatása a mintázatképződésre

A közegmozgás nem csak az áramlási sebesség növelésével változtatható, hanem a konvekciót befolyásoló sűrűségkülönbség és az oldatviszkozitás módosításával is. Referenciaként az $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú kalcium-klorid-oldat sűrűségét és viszkozitását vettem alapul, és ebben az oldatban oldottam fel a sűrűséget és az oldatviszkozitást módosító anyagokat.

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

A poli(vinil-alkohol)-t tartalmazó, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ töménységű kalcium-klorid-oldattal elvégzett kísérlet szintén azt mutatta, hogy ugyan a viszkozitás nőtt, de a sűrűségkülönbség még mindig túl kicsi.

Poliakrilamiddal is végeztem kísérleteket, amelynek előnye, hogy a készített oldat sűrűsége nem változott jelentősen, viszont az oldat viszkozitása nagyon nagy mértékben megnőtt az adagolás hatására. Ekkor $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú, 25 cm^3 térfogatú kalcium-kloridban 5, 10, 15 g viszkozus $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ töménységű poliakrilamid-oldatot oldottam fel. Ebben az esetben a nátrium-oxalát koncentrációját $0,01$ és $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -nek választottam. Az 5.9. ábrán olyan kísérleteket ábrázoltam, amelyeket a $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát koncentráció mellett végeztem el. Azoknál a kísérleteknél, ahol 5 g poliakrilamid-

5.9. ábra. A nátrium-oxalát-oldatban oldott $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (A), $0,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (B) és $0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (C) poliakrilamid hatása a mintázatra. A fényképeken látható terület $24 \text{ cm} \times 24 \text{ cm}$, a kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$, és $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

oldatot adtam hozzá, még nem tapasztaltam szabálytalan alakváltozást, csak a belső kör körül kis szálak alakultak ki (5.9. A ábra). Kétszeresére növelve a hozzáadott poliakrilamid mennyiségét, a belső kör az 5.9. B. ábrán látható módon változott meg, vagyis szabálytalanná vált. A poliakrilamidra nézve legtöményebb oldattal már a külső kör sem vett fel szabályos alakot (5.9. C ábra).

Az 5.5. táblázatban összegeztem a különböző keverék oldatok sűrűségét és viszkozitását, a sugarak és a szálak számát, $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát és az $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid mellett feloldott anyagokkal készült kísérleteket.

5.5. táblázat. Különböző adalékanyagokat tartalmazó $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú kalcium-klorid-oldatok sűrűsége (ρ) és viszkozitása (η_{rel}), valamint ezen oldatok felhasználása során kialakult csapadékmintázatok jellemző paraméterei. Referencia: $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat és $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát-oldat reakciója.

hozzáadott anyag		többkomponensű oldat		csapadékmintázat paraméterei			
vegyület	koncentráció	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	η_{rel} –	r_b (mm)	r_k (mm)	N (db)	$\bar{h}$ (mm)
ref.	$1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,0859	1,27	20 (1)	52 (1)	–	0,16
NaCl	$0,50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,1135	1,36	21 (1)	54 (1)	120 (4)	0,15
	$1,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,1214	1,42	21 (1)	60 (1)	104 (8)	0,12
	$2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,1569	1,73	22 (1)	67 (1)	92 (8)	0,10
glicerín	$1,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,1063	1,80	22 (1)	53 (1)	144 (4)	0,15
	$2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,1249	2,25	24 (1)	56 (1)	156 (4)	0,13
PVA	$0,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,1177	7,25	25 (1)	49 (1)	–	0,17
PAA	$0,10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,1744	4,97	27 (1)	49 (1)	–	0,18
	$0,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,1843	17,84	–	39 (1)	–	0,28
	$0,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,2176	57,20	–	–	–	–

Ha a kalcium-klorid-oldat viszkozitását növeltem valamilyen hozzáadott ionos, vagy töltéssel nem rendelkező anyag segítségével, akkor azt tapasztaltam, hogy a csapadék növekedése lelassul, mert a viszkozitás növelése a közegmozgás csökkentésével jár. A beáramló kalcium-klorid-oldat sűrűségét növelve a csapadékmintázat területének növekedése felgyorsult a két oldat közti sűrűségkülönbség növekedése következtében. A nátrium-oxalát-oldat sűrűségét nem érdemes növelni, hiszen ha a sűrűsége nagyobb lenne, mint a kalcium-klorid-oldaté, akkor a kalcium-klorid-oldat felfelé áramolna, és a csapadék nem az edény alján terülne szét szálak formában.

5.5. Termogravimetriás analízis

Az irodalomból jól ismert tény, hogy a kalcium-oxalát több kristályvíztartalmú formában is létezik. Annak érdekében, hogy kiderítsük, az áramlásvezérelt körülmények között melyik módosulat van jelen, termogravimetriás méréseket hajtottunk végre. Azt egyértelműen sikerült alátámasztani a lépcsők számának és a százalékos tömegveszteségek figyelembe vételével, hogy a jól kevert és az áramlásvezérelt körülmények között is kalcium-oxalát csapadék képződik.

Az 5.10. ábrán együtt tüntettük fel a TG-, DTG-, és a DTA-görbét, de az y-tengelyhez nem rendeltük hozzá a DTG-görbét. A TG-görbén három lépcső különül el, amelyek a következő folyamatokhoz rendelhetők. A legalacsonyabb hőmérsékleten (290 °C) először a kristályvíz távozik:

Majd 550 °C-on karbonátosodás figyelhető meg

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

A kétféle oxalátcsapadék elméleti tömegveszteségeit az 5.6. táblázatban összegeztem. A számítások részletei a Függelék II. fejezetében találhatóak. A relatív tömegcsökkenést az egyes folyamatok előtti állapothoz viszonyítottam, hogy kiküszöböljem a kiindulási állapotban bizonytalanságot okozó zárványvíz hatását.

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

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

Az 5.10. ábrán szereplő DTA-görbéken a vízvesztéshez tartozó endoterm, a karbonátosodáshoz tartozó exoterm, valamint az oxidképződéshez tartozó endoterm csúcs látható. A jól kevert rendszerben képződött minták esetén szintén a vízvesztéshez, az oxidképződéshez és a karbonátosodáshoz tartozó három lépcsőt láthatjuk a TG-görbén. A háromféle mintában mért százalékos tömegveszteségeket az 5.7. táblázatban összegeztem. A jól kevert minták tömegveszteségei gyakorlatilag megegyeznek az egy kristályvizet tartalmazó

kalcium-oxalátéval. Az áramlás során kialakuló csapadékban nagyobb ugyan a víztartalom, ez azonban nem utal egyértelműen a két kristályvizet tartalmazó kalcium-oxalát jelenlétére.

5.7. táblázat. A kalcium-oxalát csapadékok tömegveszteségei.

minta	kísérleti tömegveszteségek		
	$\Delta m_{290\text{ °C}} (\%)$	$\Delta m_{550\text{ °C}} (\%)$	$\Delta m_{900\text{ °C}} (\%)$
CaC ₂ O ₄ , jól kevert	14,5	22,3	44,9
CaC ₂ O ₄ , áramlásvezérelt külső kör	14,7	19,5	41,8
CaC ₂ O ₄ , áramlásvezérelt belső kör	16,9	18,4	37,5
5 m/m% CaCl ₂ , 95 m/m% CaC ₂ O ₄	16,3	21,3	42,2

Az áramlásvezérelt és a jól kevert kísérleti adatok eltérésének oka lehet a szárított mintában nyomnyi mennyiségben jelen lévő kalcium-klorid. Ez a nagy feleslegben beáramoltatott kalcium-klorid-oldat miatt maradhatott az oldatban, ezért felvettük a két kristályvizet tartalmazó kalcium-klorid (5.10. B ábra), illetve az 5 m/m% kalcium-kloridot és 95 m/m% kalcium-oxalátot tartalmazó porminta TG-, DTG- és DTA-görbéjét is (5.10. C ábra). A diagramok alapján nem tudtuk kizárni a kalcium-klorid jelenlétét. Az 5.10. D ábrán együtt ábrázoltam a jól kevert, a belső és a külső körből származó kalcium-oxalát, valamint a kalcium-klorid TG-görbéjét.

Az áramlásvezérelt és a jól kevert minták közti eltérések további oka lehet, hogy nem tisztán az egy vagy a két kristályvizes kalcium-oxalátot szintetizálom, hanem vegyesen alakul ki a két anyag. Ennek bizonyítása érdekében azonban további szerkezetvizsgáló módszerek bevetése szükséges.

A kétféleképpen előállított csapadékot kiszárítottam, és a minták porsűrűségeit megmértem, a jól kevert rendszerből származó mintának a sűrűsége volt a nagyobb, azaz $2,23\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, az áramlásvezérelt mintáé $2,14\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ volt.

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

5.6. Infravörös spektroszkópiás vizsgálat

Felvettük két különböző térfogat-áramlási sebességű ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ és $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), valamint a jól kevert rendszerből származó mintának az infravörös spektrumát. Ugyanis a TG-görbék alapján nem dönthető el egyértelműen, hogy mi okozza az áramlásvezérelt és jól kevert mintáink tömegveszteségei közötti eltéréseket: a kristályvíztartalom közötti különbség vagy a kalcium-klorid jelenléte. Felvettük tehát a két kristályvizet tartalmazó kalcium-klorid spektrumát is, amelyre a 400 cm^{-1} -nél lévő szignifikáns elnyelés jellemző [123]. Az 5.11. ábrán a kalcium-klorid és a kalcium-oxalát spektrumának egy részlete található, ahol a kalcium-oxalát spektrumán 400 cm^{-1} -nél nem jelenik meg intenzív elnyelés. Ezek a spektrumok alapján ugyan nem tudtuk meghatározni a csapadék kristályvíztartalmát, de azt igen, hogy a kiszáradt mintánkban nem kalcium-klorid okozza az eltérést.

5.11. ábra. A $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel kialakult kalcium-oxalát csapadék külső körének (piros), és a kalcium-klorid csapadék (fekete) infravörös színeképe. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $\text{pH} = 9,0$.

5.7. Raman-spektroszkópiás vizsgálat

A kalcium-oxalát különböző hidratált formái közül csak a monohidrát kristályok a termodinamikailag stabilak, így a reaktánsoldatok egyszerű összeöntésekor is ez a forma keletkezik [124]. Ha képződik is vizes oldatban a dihidrát forma, akkor sincs jelen hosszú ideig, gyorsan átalakul a stabilabb monohidrát formává. Ennek ellenére van lehetőség vizes közegben a kalcium-oxalát-dihidrát kristályok előállítására is, de ez nehézkes folyamat, mivel stabilizálása csak különböző hozzáadott szerves és szervetlen anyagok (foszfátok, szulfátok, citrát stb.) segítségével valósítható meg [125–127]. A kalcium-oxalát-dihidrát kristályok annak ellenére, hogy termodinamikailag nem stabilak, vesekövekben gyakran előfordulnak tiszta állapotban, azaz nem kristályosodnak együtt karbonátokkal, foszfátokkal, szemben a kalcium-oxalát-monohidráttal.

Az irodalomban ugyan találtam példát arra, hogy a tiszta monohidrát, dihidrát és trihidrát kristályokat termogravimetriás mérések segítségével megkülönböztették [124], de a legtöbb esetben, főleg ha nem csak az egyik komponenst tartalmazza a minta, a termogravimetriás mérések nem szolgáltatnak megfelelő pontosságú eredményt. Leginkább Raman spektroszkópiás mérésekkel állapítható meg a pontos összetétel, mivel a színeképeken az $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ és a 900 cm^{-1} körüli tartományban lévő jellegzetes sávok alapján jól elkülöníthetőek a kalcium-oxalát különféle hidratált formái [98, 128].

A kalcium-oxalát-monohidrát spektrumában 1463 cm^{-1} és 1490 cm^{-1} -nél jelenik meg két jellemző sáv, amelyek közül az elsőnek az intenzitása nagyobb. A kalcium-oxalát-dihidrát spektrumában ugyanebben a tartományában csupán egyetlen intenzív sáv található 1477 cm^{-1} -nél. A kalcium-oxalát-monohidrát spektrumában 896 cm^{-1} -nél, míg a dihidrát spektrumában 911 cm^{-1} -nél látható még egy-egy jellemző sáv.

Két különböző térfogat-áramlási sebességű ($20\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ és $100\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) és jól kevert rendszerből származó mintának vettük fel a Raman-spektrumát. A kiszáritott mintázat belső és a külső körében kialakult csapadékot összegyűjtöttem majd homogenizáltam, hiszen a mintának csak egy kis mennyisége volt szükséges a mérés elvégzéséhez, így a reprodukálhatóság esélyét növeltem.

Igazoltuk a termogravimetriás mérés eredményét, azaz, hogy a jól kevert rendszerből származó minta kalcium-oxalát-monohidrátból áll. A $20\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességű áramlásvezérelt körülmények között kialakult kalcium-oxalát csapadék külső köre tartalmaz dihidrátot ugyan, de nagyrészt monohidrátból áll. A $100\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességű áramlásvezérelt rendszerben kialakult kalcium-oxalát csapadék belső köre kb. ugyanolyan mennyiségűt tartalmaz mindkét formából. Nem mondható el ugyanez a külső körről, mert abban dominánsan a dihidrát forma van jelen (5.12. ábra). Tehát ez az áramlásvezérelt, egyensúlytól távoli rendszer a termodinamikailag nem stabil dihidrát forma képződésének kedvez (lásd a 5.8. táblázatot) [114]. A minta vizsgálatát egy héttel később megismételve ugyanezt az eredményt kaptuk.

5.8. táblázat. A kalcium-oxalát csapadékok Raman-spektrumában lévő jellemző sávmaximumok csökkenő intenzitásnak megfelelő sorrendben.

referencia spektrumok (cm^{-1})		a mért spektrumok eredményei (cm^{-1})			
kalcium-oxalát		jól kevert	$20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
monohidrát	dihidrát	–	külső kör	belső kör	külső kör
1463	1477	1463	1463	1483	1483
1490	911	1490	1487	1491	911
896	1463	896	896	1461	1461

5.12. ábra. A $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel kialakult kalcium-oxalát csapadék külső körének (fekete), és a $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel kialakult kalcium-oxalát csapadék belső körének (piros) Raman-színképe. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $\text{pH} = 9,0$.

Mivel a vesekövek esetében fontos paraméternek számít, hogy az anyagok együtt kristályosodnak-e vagy sem, úgy döntöttem, hogy megvizsgálom az egyedi részecskéket is. Ehhez a méréshez már Raman-mikroszkóp állt a rendelkezésemre. Megállapítottuk, hogy a két anyag elkülönülten kristályosodik, és meghatároztuk a különböző morfológiájú kalcium-oxalát-monohidrát és a kalcium-oxalát-dihidrát részecskéket. A 5.13. ábra közepén piros + jellel a vizsgált részecskék vannak megjelölve.

5.13. ábra. A kalcium-oxalát áramlásvezérelt körülmények között képződött részecskék Raman-mikroszkópiás felvétele. A piros + jellel megjelölt részecskéket vizsgáltuk. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$, és $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Az 5.13. A ábrán lévő részecskéhez az 5.14. ábrán található fekete színű görbék tartoznak. A sávokra Gauss–Lorentz-görbéket illesztve megállapítottuk, hogy ez a morfológiájú kristály kalcium-oxalát-monohidrát. Az 5.13. B ábrán lévő részecske kalcium-oxalát-dihidrátból áll, és a spektruma az 5.14. ábrán piros színnel látható.

5.14. ábra. A kalcium-oxalát áramlásvezérelt körülmények között képződött egyedi részecskék Raman-spektruma. A fekete görbe az 5.13. A ábrán lévő részecskéhez tartozó színkép (COM), míg a piros görbe az 5.13. B ábrán lévő részecske spektruma (COD).

Az 5.14. ábrán az $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban a szimmetrikus C–O nyújtórezgés látható, amely a kalcium-oxalát-dihidrát esetében (piros görbe) egy darab ekvivalens sáv. A 900 cm^{-1} körüli tartományon pedig a C–C nyújtórezgés látható, a COM (fekete görbe) esetén kisebb hullámszám értéknél.

Kihasználva a Raman-mikroszkóp adta lehetőségeket, egy térképet is készítettünk, a $20\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel előállított csapadékról. Az 5.18. ábra igazolja, hogy a kétféle kristályvizes forma egyszerre van jelen, de elkülönülten kristályosodik. A térképet úgy készítettük, hogy a két legintenzívebb hullámhosszon detektált a készülék (1463 és 1477 cm^{-1}), és a megfelelő területet megszínezte. Pirossal a kalcium-oxalát-dihidrátot jelöltem.

5.15. ábra. Az áramlásvezérelt körülmények között képződött kalcium-oxalát részecskék Raman-mikroszkóppal detektált eloszlása (fekete a háttér, piros a kalcium-oxalát dihidrát, míg kék a kalcium-oxalát monohidrát). A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$, és $q_V = 20\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

5.8. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek

A jól kevert rendszerben előállított csapadékreszecskek pásztázó elektronmikroszkópiás felvételét az 5.16. A ábrán tüntettem fel: méretük jóval kisebb, mint $1\ \mu\text{m}$, formájuk lekerekített. Az áramlásvezérelt körülmények között képződött csapadékminták mikrostruktúrája az 5.16. B–F ábrán látható.

5.16. ábra. A jól kevert minta (A), és az áramlásvezérelt körülmények között keletkezett csapadékminta jellegzetes pásztázó elektronmikroszkópiás képe (B–F). Az áramlásvezérelt kísérletek esetében a kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9,0$, és $q_V = 20\ \text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A képeket szemlélve rögtön szembetűnik a méretbeli különbség (5.16. B és C ábra): az áramlásvezérelt rendszerben (akár a szálakban, akár a szálak közötti térben, akár a belső kevesebb csapadékot tartalmazó korongból is vettem a mintát), a részecskek mérete μm feletti. A $20\ \text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel a $0,025\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatba ($\text{pH} = 9,0$) áramoltatott $4,0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú kalcium-

klorid-oldatból kapott csapadékot az 5.16. D, E és F ábrán bemutatott rózsaszerű, oktaéderes, és hosszúkás képződmények jellemzik. A kialakult rózsák átlagos mérete a mintavétel helyén, a betáplálástól kb. 6 cm-es távolságban, $3\ \mu\text{m}$, de a rózsákon kívül a mintában kisebb mennyiségben előforduló, $5\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb pillangó vagy oktéderes részecskéket is megfigyeltem. A belső és a külső kör, valamint a különböző pH-jú minták részecskéinek alakja között nem figyeltem meg változást.

A Raman-mikroszkóp korlátozott felbontása miatt leginkább a pásztázó elektronmikroszkóp segítségével figyelhetjük meg a monohidrát és dihidrát kristályokat. A jól kevert rendszerben hasábra vagy rózsára emlékeztető alakkal rendelkező kalcium-oxalát-monohidrát részecskék képződtek (kinagyított felvételek láthatóak az 5.17. ábrán).

5.17. ábra. A kalcium-oxalát-monohidrát részecskék pásztázó elektronmikroszkópiás felvétele. A képek szélessége $8,4$ és $7,0\ \mu\text{m}$.

Az áramlásvezérelt körülmények között képződött bipiramisos vagy pillangóra emlékeztető kalcium-oxalát-dihidrát részecskéről készült felvételek láthatóak az 5.18. ábrán kinagyítva.

5.18. ábra. A kalcium-oxalát-dihidrát részecskék pásztázó elektronmikroszkópiás felvétele. A képek szélessége $7,0\ \mu\text{m}$.

A megnövelt sűrűségű és viszkozitású folyadékokból előállított csapadékok mikroszerkezetét is tanulmányoztuk pásztázó elektronmikroszkóppal (5.19. ábra). A $0,5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-kloridot tartalmazó minta belső köre x-szerű részekből állt inkább, melyek mérete $15\ \mu\text{m}$, míg a külső körben rózsaszerű képződmények találhatók, melyek mérete $6\ \mu\text{m}$, nagyobbak, mint a nátrium-kloridot nem tartalmazó mintáké.

5.19. ábra. A $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-kloridot (A), a $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ glicerint (B), az $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ poli(vinil-alkohol)-t (C) és a $0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ poliakrilamidot (D) tartalmazó minták külső körének pásztázó elektronmikroszkópiás felvétele. Kísérleti körülmények megegyeznek az előző képekével.

A jól kevert és az áramlásvezérelt kísérletekből származó, 1000°C hőmérsékletűre felhevített kalcium-oxidá alakult mintákat is megvizsgáltam. Az áramlás hatására létrejött részecskék hevítés után lekerekített formát vettek fel, melyről készült felvétel az 5.20. A ábrán található. A jól kevert rendszerből származó hevített minta $20 \mu\text{m}$ méretű négyzet alakú részecskékből áll, mely az 5.20. B ábrán látható. Megfigyelhetjük, hogy ez a minta jelentősen nagyobb méretű részeket tartalmaz, mint a hevítés nélküli.

5.20. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek az áramlásvezérelt körülmények között kialakult csapadék külső köréből (A) és a jól kevert rendszerből származó mintáról (B) 1000°C -ra hevítést követően.

6. fejezet

Kalcium-karbonát csapadékmintázat

6.1. A koncentrációeloszlás számítása

A lehetséges komponensek arányát egyensúlyi számításokkal határoztam meg a pH függvényében az alábbi reakciók figyelembevételével [122].

A kalcium-karbonát csapadék leválása:

A kalcium-hidroxid csapadék leválása:

Különböző komplexképződési reakciók a kalciumionnal:

A karbonátion protonálódási folyamatai:

A számításokat a $\text{pH} = 1\text{--}14$ tartományban, $4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ teljes kalciumion- és $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ teljes karbonátion koncentrációkkal végeztem, $0,01 \text{ pH-egység}$ lépésközzönként. A numerikus számolásokhoz 10^{-14} relatív hibát állítottam be. Ebben az elegyben a pH függvényében két különböző csapadék alakul ki, a (6.1) és a (6.2) egyenleteknek megfelelően, így három futtatást kellett indítanom. Az elsőt a homogén rendszerre $\text{pH} = 0,00\text{--}5,13$

között, egyet a kalcium-karbonát csapadék leválásakor pH = 5,14–11,11 között, valamint az utolsót pH = 11,12–14,00 között, mely során a következő egyenleteket definiáltam, figyelembe véve, hogy a kalciumion mennyisége nagy:

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{SP}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{V}}^2} \quad (6.8)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{SP}}(\text{CaCO}_3) \cdot [\text{H}^+] \cdot K_{\text{H}_1}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (6.9)$$

A harmadik futtatás bemeneti adatait tartalmazó fájlja a Függelék III.1. fejezetében található.

A 6.1. ábrán látható diagram a részecskék eloszlását mutatja be. Savas oldatban a reaktánsok koncentrációinak szorzata nem éri el az oldhatósági szorzatot, így még nem válik le csapadék. A kalcium-karbonát pH = 5,14-nél, míg kalcium-hidroxid pH = 11,11-nél jelenik meg. A kalcium-karbonát csapadék mennyisége nem állandó érték, maximumot ér el 11,27 pH-értéknél. Számításaink szerint a különböző kalciumion-, és karbonátiontartalmú komplexek kis mennyiségben vannak jelen az oldatban.

6.1. ábra. Egyensúlyi számítások: a komponensek aránya (α) a pH függvényében. A kétféle csapadékot (kalcium-karbonát és kalcium-hidroxid) vastagított vonallal jelöltem az ábrán.

6.2. A mintázat jellemzése

Jól kevert rendszerben a reaktánsok összeöntésekor a csapadék pillanatszerű megjelenését tapasztaltam, függetlenül attól, hogy melyik reagens feleslegébe adagoltam a másikat.

Ha kalcium-klorid-oldatot áramoltattam nátrium-karbonát-oldatba, akkor a reaktánsok koncentrációjától függően vagy szabályos kör alakú vagy szabálytalan alakzatokat figyeltem meg. A kalcium-karbonát csapadék mintázata (6.2. ábra), nagyon hasonlóan a kalcium-oxalát csapadék mintázatához, mivel mindkettő tartalmaz a betáplálás helye körül egy csapadékrészecskével szegényebben borított belső kört valamint egy külső gyűrűt is. A szabályos kalcium-karbonát mintázatoknál azonban a belső kör körül és a csapadék pereménél is található egy fehérebb gyűrű, amelyek élesen elhatárolódnak a többi résztől. A szálak a kalcium-karbonát esetén nem, vagy csak a peremén jelennek meg, szabad szemmel láthatóak, de a felvételeken alig észrevehetőek.

6.2. ábra. A kalcium-karbonát mintázat fényképe $t = 4$ min időpontban. A kalcium-klorid-oldat koncentrációja $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a $\text{pH} = 10,0$ kémhatású nátrium-karbonát-oldat koncentrációja pedig $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A kép eredeti szélessége 17,0 cm.

A koncentrációeloszlási görbékéből jól látható, hogy $\text{pH} = 5$ felett jelenik meg a kalcium-karbonát csapadék, $\text{pH} = 11$ felett pedig a kalcium-hidroxid csapadék a meghatározó a rendszerben. Kísérleteinket ezért olyan pH -tartományban végeztem, ahol csupán a kalcium-karbonát csapadék leválása valószínűsíthető, de ezt a tényt későbbi fejezetek során szerkezetvizsgáló módszerek bevetésével igazolni is fogom. Ennek érdekében nátrium-karbonátból $\text{pH} = 10,0$ kémhatású, $0,1\text{--}0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatokat készítettem.

A 6.3. ábrán a kalcium-klorid és a nátrium-karbonát-oldat koncentráció változtatásának hatása látható. Ha csökken a nátrium-karbonát-oldat koncentrációja, akkor nő a reaktánsoldatok közötti sűrűségkülönbség, ami nagyobb sugarú, és vékonyabb, szabályosabb csapadékréteg kialakulását eredményezi. A szabályos mintázat létrejöttének a kalcium-klorid-oldat koncentrációjának növelése kedvez. Megállapítottuk, hogy a nagyobb sűrűségkülönbség okozza a szabályosabb és nagyobb méretű mintázat kialakulását (6.1. táblázat).

6.3. ábra. Kalcium-karbonát mintázatok fényképe $t = 4$ min időpontban. A képeken látható terület $18 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}$. A kísérleti paraméterek: $\text{pH} = 10,0$, és $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-karbonát-oldattal elvégzett kísérletben létrejövő csapadék szabálytalan alakú, az áramlásnak a mintázatra gyakorolt hatása összetett. A mintázat felett kisebb csövek is kifejlődjenek, mely arra enged következtetni, hogy már nincs elegendően nagy sűrűségkülönbség a két reaktánsoldat között, és a csapadéknak nem csak vízszintes, hanem függőleges irányú növekedése is megvalósul. Ha adott (például $4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) kalcium-klorid-oldat koncentráció mellett csökkentettem a nátrium-karbonát-oldat koncentrációját, akkor azt tapasztaltam, hogy nő a belső és a külső kör mérete lásd a 6.2. táblázatot.

6.1. táblázat. A fázisdiagram pontjaihoz tartozó számított sűrűségkülönbség értékek, melyeket a $\Delta\rho = \rho(\text{CaCl}_2) - \rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ egyenlet segítségével adtam meg $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ egységben.

kalcium-klorid ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	nátrium-karbonát ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)			
	0,010	0,025	0,050	0,100
2,0	1,1566	0,1565	0,1535	0,1487
3,0	0,2147	0,2146	0,2116	0,2068
4,0	0,3313	0,3312	0,3282	0,3234

A beáramló oldat térfogatának ismeretében a csapadékkorong felszínéből meghatároztam a gravitációs áram átlagos magasságát, ami a nátrium-karbonát-oldat koncentrációjának emelkedésével nőtt. Egy újabb fehér gyűrű jelent meg halványan a mintázatban $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -re csökkentett nátrium-karbonát-oldat koncentráció alkalmazásánál. Ez a fehér gyűrű tovább erősödött a $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-karbonát-oldatot felhasználó kísérletek során.

6.2. táblázat. A koncentráció változtatásának hatása a csapadék paramétereire. A kísérleti paraméterek: $\text{pH} = 10,0$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

koncentrációk		a mintázat jellemző paramétere		
CaCl_2	Na_2CO_3	r_b	r_k	$\bar{h}$
$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	(mm)	(mm)	(mm)
4	0,010	23 (2,0)	77 (1,0)	0,07
4	0,025	20 (1,1)	75 (0,4)	0,08
4	0,050	17 (1,1)	68 (0,9)	0,09
3	0,010	25 (3,7)	84 (4,1)	0,15
3	0,025	22 (1,9)	81 (0,8)	0,16
3	0,050	14 (1,4)	59 (0,9)	0,16
2	0,010	21 (2,4)	76 (1,4)	0,18
2	0,025	20 (0,7)	74 (3,0)	0,20
2	0,050	–	68 (0,8)	0,21

6.3. A külső csapadékkör méretének változása a reakció időtartama alatt

Vizsgáltam a $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességen, $4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat és $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-oxalát-oldat koncentrációkkal elvégzett kísérletekben a kialakult csapadékmintázat méretének időbeli változását. A 6.4. ábrán a pontok segítségével ábrázoltam a külső kör sugarának növekedését az idő függvényében. Egyértelmű, hogy ez a növekedés egyre kevésbé intenzív az idő előrehaladásával, hiszen állandó térfogat-áramlási sebesség mellett a mintázat egyre nagyobb térrészt foglal el, azaz a sebesség csökken.

6.4. ábra. A kalcium-karbonát csapadékmintázat sugarának növekedése. A pontok a kísérleti adatokat, míg a folytonos vonal az illesztett függvényt jelöli. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 10$, és $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A kísérleti adatokra (az 5.10) háromparaméteres egyenletet illesztettem (lásd a Függelék III.2. fejezetét). Az illesztés paraméterei: $a_0 = 44,0 \pm 0,9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $a_1 = 0,7 \pm 0,1 \text{ s}$; $a_2 = -33 \pm 3 \text{ mm}$. A 6.4. ábrán folytonos vonallal jelölve láthatjuk az illesztett egyenletet, tehát a közel négyzetgyökös függés igaznak bizonyul, ezáltal azt is igazoltam, hogy a pillanatszerű csapadékképződés folyamatosan követi a sugárirányban terjedő nagy sűrűségű folyadék útját.

6.4. Termogravimetriás analízis

A kiszáritott csapadékot az összegyűjtést követően termogravimetriás analízisnek vetettük alá. A 6.5. ábrán a jól kevert rendszerből származó porminta TG- és DTG-görbéje látható. Elsőként a megkötött víz távozik, majd a görbén elkülönülő lépcsőben az oxidképződés következik be:

6.5. ábra. A jól kevert rendszer TG-, és DTG-görbéje. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $\text{pH} = 10$.

Az elméleti és gyakorlati százalékos tömegveszteségek jó egyezést mutattak. Megállapítottuk, hogy az áramlásvezérelt és a jól kevert rendszer kémiai összetétele között nincsen kristályvíztartalomtól származó eltérés (6.3. táblázat). További vizsgálatok szükségesek ahhoz azonban, hogy kiderítsük, vajon a morfológia is azonos-e.

6.3. táblázat. A kalcium-karbonát csapadékok tömegveszteségei.

kiindulási anyag, állapot	$\Delta m_{900^\circ\text{C}} (\%)$
elméleti (számolt)	44,00
kísérleti jól kevert	43,97
kísérleti áramlásvezérelt ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	44,00

A kalcium-karbonát minta porsűrűsége $2,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1}$.

6.5. A mikroszerkezet és a méreteloszlás vizsgálata

A kísérleti részben leírt módon kiszárított áramlásvezérelt és jól kevert csapadékokból mintákat vettem, hogy optikai és pásztázó elektronmikroszkópiás felvételeket készítek. Az áramlásvezérelt csapadék esetében a szálakról, a szálak közötti részből, a belső kevés csapadékot tartalmazó korongból és az amellet elhelyezkedő gyűrűt alkotó kristályokról is készítettem felvételeket. A jól kevert körülmények között kialakult csapadékban romboéderek, néhol a kevésbé szabályos téglatestek mellett gömbszerű részecskéket is megfigyeltem (6.6. ábra).

6.6. ábra. A jól kevert rendszer pásztázó elektronmikroszkópiás felvétele (A), a kialakult gömbszerű (B) és romboéder (C) alakú részecskék. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $\text{pH} = 10,0$.

Azt tapasztaltam, hogy $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebesség esetén romboédes és gömbszerű struktúrákat is tartalmaz a minta. A csapadékmintázat különböző területein azonban eltérő arányban fordulnak elő (lásd a 6.4. táblázatot). A betáplálás helyétől (x) mért 7 cm távolságban már szinte kizárólag csak romboéder alakú részecskék alakulnak ki. A százalékos értékeket 30 felvétel alapján számítottam, amelyen átlagosan kb. 40 részecske található.

6.4. táblázat. Az $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességen kialakult kalcium-karbonát csapadék esetén a kalcium-klorid-oldat betáplálásának helyétől mért adott távolságban (x) lévő romboéder és gömb alakú részecskék aránya.

x	gömb (%)	romboéder (%)
1 cm	36	64
3 cm	26	74
7 cm	2	98

Áramlásvezérelt körülmények között $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességnél nem találtam gömbszerű részecskéket, csak romboéderek, valamint szórványosan téglatestek alakultak ki (6.7. ábra). A mintát optikai mikroszkóp segítségével is tanulmányoztuk, melynek előnye, hogy jóval nagyobb területet tudunk tüzetesen átvizsgálni, mint a pásztázó elektronmikroszkópiás minták esetén. Pásztázó elektronmikroszkóppal is azt tapasztaltam, hogy

kizárólag romboéderecskék alakultak ki a mintában, amennyiben $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ vagy nagyobb térfogat-áramlási sebességet alkalmaztam. A csapadékmintázat különböző területein elhelyezkedő részecskék azonos alakúak (6.7. A és B ábra).

6.7. ábra. Az áramlásvezérelt ($q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) kalcium-karbonát csapadék optikai mikroszkópiás (képszélesség: $\sim 486 \mu\text{m}$) (A) és (B) valamint pásztázó elektronmikroszkópiás (C) és (D) felvételei. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $\text{pH} = 10,0$.

A 10 és $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebesség esetén azonban a mikroszerkezetben véletlenszerűen változott a romboéderek és gömbök aránya. Az optikai mikroszkópiás felvételek készítése során megállapítottuk, hogy a kalcium-klorid-oldat betáplálásának helyétől távolodva egyre nő a részecskék mérete, ezért ezt a méreteloszlást is tanulmányoztuk. Az ábrák kétdimenziósak, így a részecske leghosszabb (a), és az arra merőleges (b) tengelyét mértem meg, majd a képpontegységben megkapott adatot μm mértékegységbe átszámítottam. A részecske leghosszabb (a), és az arra merőleges (b) tengelyét egymással elosztottam egymással (a/b), és a kapott értékeket a részecskeszám függvényében ábrázoltam a 6.8. ábrán.

6.8. ábra. A romboéder alakú részecske leghosszabb (a), és az arra merőleges (b) tengelyéhez tartozó hosszúság hányadosa a részecskék százalékos előfordulásának függvényében.

Ebből az oszlopdiagramból az látható, hogy a részecskék nagy része romboéder alakúnak tekinthető, és a méreteloszlást elegendő az a -tengelyhez tartozó adatokból kiszámítani.

A 6.9. ábrán az $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel történő kalcium-klorid-oldat betáplálásának helyétől mért távolságban ((A) $x = 1 \text{ cm}$, (B) $x = 3 \text{ cm}$, (C) $x = 7 \text{ cm}$) lévő romboéder alakú részecskék eloszlásdiagramja látható. Az ábrán a maximum $6 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, majd $17 \mu\text{m}$ -nél jelenik meg. A betáplálás helyétől számított 1 cm -es távolságban (6.9. A ábra) közel szimmetrikus eloszlás helyett 7 cm távolságban (6.9. C ábra) már egy jóval laposabb eloszlást detektáltam, azaz a részecskék mérete kevésbé egységes, és nagyobb méretű részecskék is kialakulhatnak.

6.9. ábra. Eloszlásdiagramok a romboéderek esetén az $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességnél kialakult kalcium-karbonát csapadékmintázatban. A betáplálás helyétől mért távolságok: $x = 1$ cm (A), $x = 3$ cm (B), és $x = 7$ cm (C).

A gömbök vizsgálatakor a tengelyek hányadosát tekintve szintén elég az a -tengelyhez tartozó adatokkal jellemezni a méreteloszlást. A 6.10. ábrán jól látható, hogy távolodva a betáplálási helytől, a gömbök mérete is nő. Ezzel ellentétben, 7 cm távolságban már annyira kevés gömb alakú részecske képződött, hogy nem állt rendelkezésre elegendő adat egy eloszlásdiagram készítéséhez. A méreteloszlásokon továbbá az is megfigyelhető, hogy a gömbök mérete egységesebb, kisebb mérettartományba esnek. Míg 1 cm távolságon a romboéderek $\sim 23\%$ -a kb. $6 \mu\text{m}$, a gömbök több mint 30% -a $4 \mu\text{m}$. Az eloszlás jellemző paramétereit a 6.5. táblázatban összegeztem.

6.5. táblázat. Az $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ áramlási sebességnél kialakult részecskék méreteloszlásának jellemző paraméterei: az átlag, a szórás és a maximum.

távolság x (cm)	romboéderek (μm)			gömbök (μm)		
	átlag	szórás	maximum	átlag	szórás	maximum
1–1,5	5,65	1,99	12,64	4,29	1,69	8,39
3–3,5	9,39	3,07	18,29	5,27	2,55	13,48
7–7,5	15,22	3,95	24,46	–	–	–

A betáplálás helyétől számítva szintén nő a romboéder alakú részecskék mérete $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebesség esetén, de sok apró romboéder is kialakul, hiszen túltelített az oldat, és jelentős mértékű a gócképződés. Így kevésbé észlelhető az áramlás részecskeméretet növelő hatása, mint az $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel elvégzett kísérlet esetén.

A jól kevert rendszerben a gömbök és a romboéderek aránya véletlenszerűen változik az 50–50% közelében. A gömbök mérete átlagosan $8,9 \mu\text{m}$ ($\pm 3,0 \mu\text{m}$) míg a romboéderek mérete kb. $11,6 \mu\text{m}$ ($\pm 2,7 \mu\text{m}$).

6.10. ábra. A gömbök méretének eloszlásdiagramjai az $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességnél kialakult kalcium-karbonát csapadékban. A betáplálás helyétől mért távolságok: $x = 1 \text{ cm}$ (A), $x = 3 \text{ cm}$ (B).

6.6. Raman-mikroszkópiás vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkóp segítségével már megállapítottuk, hogy két különböző alakú részecske található a mintában. Mivel különbözik a kristályszerkezetük, rezgési színeképek segítségével azonosíthatóak a különböző polimorf módosulatok (6.6. ábra). A kalcium-karbonát különböző formáinak (aragonit, kalcit, vaterit) Raman-színeképeiben található legintenzívebb sávok az 1084, az 1086 és a 1089 cm^{-1} hullámszám értékhez tartoznak.

6.6. táblázat. A kalcium-karbonát csapadékok Raman spektrumában lévő jellemző sávmaximumok irodalmi értékei csökkenő intenzitásnak megfelelő sorrendben [98].

referencia spektrumok (cm^{-1})			mért spektrumok (cm^{-1})	
aragonit	kalcit	vaterit	romboéder	gömb
1084	1086	1089	1086	1090
703	712	713	712	1074
1460	1436	752	1436	751
	1749	1750	1749	1750
		1437		1443

Elsőként a $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességű áramlásvezérelt minta külső körének és a jól kevert mintának a spektrumát vettük fel. Az illesztés során megállapítottuk, hogy a két rendszerben a legintenzívebb sáv nem azonos hullámszámértéknél jelent meg, ezért a további kísérletek során üveglapon elkészített mintát vizsgáltam. Megfelelő nagyítással ($40\times$) képfelvételt készítettem a különböző részecskékről, és felvettük a 6.11. ábrán piros + jellel jelölt egyedi részecskék spektrumát is. Megállapítottuk, hogy a romboéder alakú részecske kalcit [129], a gömb alakú részecske pedig a polikristályos vaterit [130] módosulatból áll (6.12. ábra).

6.11. ábra. A kalcium-karbonát áramlásvezérelt körülmények között képződött romboéder és gömb alakú formájának Raman-mikroszkóppal készített felvétele $40\times$ nagyításban. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 10,0$ és $q_V = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A gömb alakú részecske színeképére Gauss–Lorentz-görbéket illesztettem, és az általunk referenciaként használt adatokon kívül még egy, 1074 cm^{-1} -nél megjelenő sávot találtam (6.6. táblázat). Azt várnánk, hogy a karbonácion szimmetrikus C–O rezgése nem degenerált, de ez az 1089 cm^{-1} -nél lévő rezgési mód felhasad egy dublettre, ami azt jelenti, hogy kétféle szimmetrikus nyújtórezgés történik (6.12. ábra). Ez bizonyítja azt is, hogy a vaterit elemi cellájában kétféle módon is elhelyezkedhet a karbonácion [131].

Ezekkel a kísérletekkel azt támasztottuk alá, hogy áramlásvezérelt körülmények között a kalcium-karbonátból tisztán kalcit módosulat alakul ki, ha $20\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ vagy annál nagyobb térfogat-áramlási sebességet alkalmazunk.

6.12. ábra. A kalcit (romboéder, 1086 cm^{-1}) és a vaterit (1090 és 1074 cm^{-1}) Raman-spektrumában mért legintenzívebb sávok. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 10,0$, és $q_V = 5\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

7. fejezet

Kalcium-oxalát–kalcium-karbonát mintázatok

7.1. A koncentrációeloszlás számítása

A vegyes csapadékok mennyiségének meghatározásakor olyan egyensúlyi számolásokat végeztem, amelyek során figyelembe vettem a kalcium-oxalát ((5.1) egyenlet), a kalcium-karbonát ((6.1) egyenlet), és a kalcium-hidroxid ((5.2) egyenlet) csapadék leválását, valamint a komplexképződési és protonálódási egyensúlyokat is. A számítást a korábbiakban bemutatott módon hajtottam végre három futtatás során, melyeket pH = 0,00, 5,14 és 11,11-től indítottam. Az elsőben a kalcium-oxalát csapadék leválásával számoltam, míg a kalcium-karbonátot és a kalcium-hidroxidot olyan formában vettem figyelembe, hogy elérje az oldhatósági szorzatot a komponenseik koncentrációjának a szorzata. Ezt követően elsőként 5,14-nél a kalcium-karbonát jelent meg, majd a harmadik számításban a kalcium-hidroxid is szerepelt, melyet 11,12-től indítottam. Ebben a tartományban a műveletek megkönnyítéséhez három egyszerűsítést vezettem be:

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{SP}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{V}}^2} \quad (7.1)$$

$$[\text{COO}_2^{2-}] = \frac{K_{\text{SP}}(\text{Ca}(\text{COO})_2)}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (7.2)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{SP}}(\text{CaCO}_3) \cdot [\text{H}^+] \cdot K_{\text{H1}}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (7.3)$$

A paraméterek megadásakor 0,025 mol · dm⁻³ nátrium-karbonát, 0,025 mol · dm⁻³ nátrium-oxalát, és 4,0 mol · dm⁻³ kalcium-klorid-oldatot adtam meg, a számítást a 0–14 pH-tartományon végeztem, és 10⁻¹⁴ relatív hibát állítottam be. Az eredmények azt mutatták, hogy a csapadékok és a komplexek közel azonos mennyiségben vannak jelen a tisztán kalcium-oxalátot és kalcium-karbonátot tartalmazó számításokkal. A 7.1. ábrán a komplexek nagy száma miatt csupán a csapadékokat ábrázoltam. Látható, hogy a legkevesebb

menyiségben a kalcium-karbonát válik le, a legtöbb pedig a kalcium-hidroxid csapadék. Az is látható, ha a kísérletek során a nátrium-oxalátot és -karbonátot tartalmazó oldat kémhatását pH = 10-re állítom, akkor továbbra is el tudom kerülni a kalcium-hidroxid csapadék leválását.

7.1. ábra. Az egyensúlyi számítások végeredménye: kalcium-oxalát, kalcium-karbonát, és kalcium-hidroxid csapadékok aránya a pH függvényében 0,025 mol · dm⁻³ nátrium-karbonát, nátrium-oxalát, és 4,0 mol · dm⁻³ kalcium-klorid-oldat esetén.

7.2. Az oldatok koncentrációinak változtatása

Elsőként nátrium-oxalát és nátrium-karbonát oldatok 1:1 anyagmennyiség-arányú elegyét készítettem el, melyben az anionok összkoncentrációja $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt. Ebbe áramoltattam $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel $4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldatot. Ekkor a 7.2. ábrán látható mintázat fejlődését követhettem nyomon.

7.2. ábra. A csapadékmintázat kialakulása $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-oxalát és nátrium-karbonát-oldat alkalmazása mellett a 2., 4., 6., és 8. percben. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, és $\text{pH} = 10,0$.

A kísérlet indításakor leválik egy masszív csapadékhártya, amely nem engedi a csapadék további terjedését. További kalcium-klorid-oldat áramoltatására ez a membrán elszakad, és a töréspontokon intenzív kiáramlás indul meg. Ennek köszönhető, hogy 12 helyen élesen elkülönülő szálak alakultak ki. Az ilyen nagy anionkoncentráció alkalmazásának hátránya, hogy túl sok csapadék keletkezik, továbbá, hogy nem elegendően nagy a sűrűségkülönbség a szálak mintázat létrehozásához.

Emiatt olyan oldatot készítettem, amelyben a nátrium-karbonát és a nátrium-oxalát-oldatok összkoncentrációja $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ezáltal kisebb mennyiségű csapadék képződik, és szálásabb, áramlásvezérelt mintázat alakul ki. Ezen belül három eltérő koncentrációarányt választottam: nátrium-oxalát:nátrium-karbonát = 1:1, 1:2, valamint 2:1. A kiértékelés során meghatároztam a mintázatra jellemző paramétereket (a belső (r_b) és a külső (r_k) sugár, a szálak száma (N), és a gravitációs áram átlagos magassága ($\bar{h}$), melyeket a 7.1. táblázatban összegeztem.

A külső kör sugarának számadatai arról tanúskodnak, hogy a nagy karbonáttartalom esetén a masszív csapadékréteg kialakulása meggátolja a folyadék normál ütemű terjedését, ezáltal kisebb méretű mintázatok keletkeznek. A legnagyobb csapadékkorong pedig a nátrium-oxalátot feleslegben tartalmazó oldatok esetén jött létre, és ez tartalmazta a legtöbb szálát is, melyet a 7.3. ábra jól szemléltet.

7.1. táblázat. A vegyes csapadékmintázatot leíró mennyiségek: a belső (r_b) és a külső (r_k) sugár, a szálak száma (N), és a gravitációs áram átlagos magassága ($\bar{h}$).

koncentrációk		arány	$\Delta\rho$	a mintázat jellemző paraméterei			
$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) /$ $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	r_b (mm)	r_k (mm)	N (db)	$\bar{h}$ (mm)
0,0125	0,0125	1:1	0,3311	30	70	–	0,021
0,0167	0,0083	2:1	0,3310	34	79	100	0,017
0,0083	0,0167	1:2	0,3311	–	50	–	0,043

7.3. ábra. A kalcium-oxalát–kalcium-karbonát vegyes csapadékmintázat $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ összes anionkoncentrációnál. A koncentrációarány ($c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4):c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$) az egyes esetekben: 2:1 (A), 1:1 (B), és 1:2 (C). A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, és $\text{pH} = 10,0$.

Az oxalácionban gazdagabb csapadék a legszálasabb, amely annak köszönhető, hogy ebben az esetben megvan a megfelelő sűrűségkülönbség, és a megfelelő mennyiségű csapadék is, hiszen ha alaposan szemügyre vesszük a 7.1. ábrát, akkor látható, hogy kalcium-karbonátból kevesebb csapadék válik le, mint a kalcium-oxalátból, ami miatt jobban látható a csapadék felhalmozódása a szálak mentén.

Meghatároztam a csapadékok területének az időbeli növekedését is, mely a 7.4. ábrán látható. A pontokkal a kísérleti adatokat, míg a folytonos vonallal az illesztést szemléltetem. Ugyan az ábra az 1:1 arányú csapadék méretének időfüggését szemlélteti, a csapadékkör sugara mindhárom esetben négyzetgyökös összefüggést mutat az eltelt idővel. A (4.8) egyenlet illesztésének paramétereit a 7.2. táblázatban összegeztem. Látható, hogy az állandók (a_0 , a_1 , és a_2) eltérőek.

7.2. táblázat. A csapadékmintázatok időbeli változására illesztett paraméterek.

$c(\text{CaCl}_2)$ (mol · dm ⁻³)	$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (mol · dm ⁻³)	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ (mol · dm ⁻³)	arány	a_0 cm s ⁻¹	a_1 s	a_2 cm
4	0,0125	0,0125	1:1	55,0 (0,53)	0,7 (0,05)	-40,3 (1,77)
4	0,0167	0,0083	2:1	53,4 (0,19)	0,6 (0,02)	-34,0 (0,66)
4	0,0083	0,0167	1:2	53,1 (0,41)	0,9 (0,06)	-45,2 (1,64)

7.4. ábra. A kalcium-karbonát csapadékmintázat sugarának növekedése. A pontok a kísérleti adatokat, míg a folytonos vonal az illesztett függvényt jelöli. A kísérleti paraméterek: $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, és $\text{pH} = 10,0$.

A módszer pontosságát úgy határoztam meg, hogy visszszámoltam a kapott a_0 értékek felhasználásával a gravitációs áram átlagos magasságát. Ezek az értékek ($\bar{h}_2$) nagyságrendileg jó egyezést mutatnak (7.3. táblázat), ráadásul az eltérések a képpontokban mért bizonytalanságon belül lévő értékek. Ezek alapján, a módszer becslésre alkalmasnak bizonyult.

7.3. táblázat. A gravitációs áram átlagos magasságának megadása kétféle módon.

$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (mol · dm ⁻³)	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ (mol · dm ⁻³)	koncentráció- arány	$\bar{h}_1$ (mm)	$\bar{h}_2$ (mm)
0,0125	0,0125	1:1	0,021	0,026
0,0167	0,0083	2:1	0,017	0,024
0,0083	0,0167	1:2	0,043	0,033

7.3. Pásztázó elektronmikroszkópiás és Raman-mikroszkópiás analízis

A kalcium-oxalát csapadék részecskéi olyan kis méretűek, hogy az optikai mikroszkópiás felvételek nem szolgáltatnak megfelelő képeket a kristályokról. Így, korábbi tapasztalatainkra alapozva, pásztázó elektronmikroszkópiás felvételeket készítettem. A felvételeken felismertem a kalcium karbonát jellegzetes romboéderes kalcit formáját, a kalcium-oxalát-monohidrátra jellemző rózsaszerű, összetett struktúrákat, oktaéderes kalcium-oxalát-dihidrátot, valamint egy új, x alakú részecskét is. A vaterit polikristályos formáját azonban egyik felvételen sem találtam. Az ábrákat tüzetesebben megvizsgálva egy érdekes következtésre jutunk: a rózsá alakú részecske mégsem teljesen ugyanaz a rózsá. A kalcium-oxalát-monohidrát „szirmai” lekerekítettebbek és legtöbbször háromszögű csúcsban érnek véget, míg a vegyes rendszerben inkább téglatestekből épül fel a virág.

7.5. ábra. Pásztázó elektronmikroszkóp felvételei az 1:1 arányú áramlásvezérelt csapadékmintázatból. Romboéderes kalcit kristály (A), tipikus rózsára emlékeztető, kalcium-oxalát-monohidrátot biztosan tartalmazó gömb formájú, összetett struktúrájú részecskék (B), és az x alakot öltött kristály (C).

Hogy megállapíthassuk a részecskék összetételét, Raman-spektrumokat vettünk fel. Amint a 7.6. ábrán látható, a részecskék méretétől nagyban függ, hogy tudunk-e spektrumot detektálni. A kiértékelés során továbbra is az 5.8. és a 6.6. táblázatokat vettem figyelembe. A 7.6. A ábrán az oktaéderes kalcium-oxalát-dihidrát látható, míg a B ábrán túl kis méretűek a kristályok, ezáltal nem beazonosíthatóak. Az üveglemezre futtatott csapadékban is megtaláltuk az x alakú részecskéket (7.6. ábra), melynek spektrumát a 7.7. ábrán tüntettem fel. Jól látható, hogy a kokristály fő összetevője a kalcium-oxalát-monohidrát, de a kalcit apró sávját is felfedezhetjük, ha 1086 cm^{-1} körül kémleljük a spektrumot.

Feltételezzük, hogy nem elegendően nagy felbontás mellett a mikroszkóp lencséje gömböszerű formát kölcsönzött minden komplex struktúrájú, rózsaszerű képződménynek is. Egy ilyen spektrumot a 7.8. ábrán mutatok be. Ezen a kalcium-oxalát-monohidrát, a -dihidrát, és a kalcit jeleit tudtam azonosítani. Ez azért érdekes, mert ezen kísérleti tapasztalat ellentétben áll az emberi vesekövekben megfigyelt kristályosodási folyamatokkal, miszerint tiszta kalcium-oxalát-dihidrát kő létezik csupán, a monohidrát forma pedig együtt kristályosodik más szervetlen vegyületekkel.

7.6. ábra. Raman-mikroszkóp képe néhány részecskékről, melyek spektrumát detektáltuk. Kalcium-oxalát-dihidrát (A), kalcium-oxalát-monohidrát-vaterit (B), és kalcium-oxalát-monohidrát-kalcit (C) kristályok. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, és $\text{pH} = 10,0$.

7.7. ábra. Raman-mikroszkóppal felvett Raman-spektrum: a kalcium-oxalát-monohidrát (M) és a kalcit (K) módosulatok jellemző sávjai. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, és $\text{pH} = 10,0$.

További mérések során detektáltam tisztán kalcit, kalcium-oxalát-monohidrát, -dihidrát, kristályt is. Olyan esetek is előfordultak, amelyekben vaterit módosulatra bukkantam, amely kalcium-oxalát-monohidráttal együtt keletkezett. Különálló polikristályos vaterit gömböt – ahogyan a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek alapján – nem tudtam azonosítani. Az 1630 cm^{-1} körül megjelenő sáv pedig a minta alatt lévő üveglapnak tudható be.

7.8. ábra. Raman-mikroszkóppal felvett Raman-spektrum: kalcium-oxalát-monohidrát (M) és -dihidrát (D), valamint kalcit (K) módosulatok jellemző sávjai. A kísérleti paraméterek: $c(\text{CaCl}_2) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $q_V = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, és $\text{pH} = 10,0$.

8. fejezet

Kalcium-karbonát csapadék előállítása a karbamid–ureáz enzimreakcióban

Az ureáz enzim a karbamid bontását katalizálja, miközben szén-dioxid és ammónia keletkezik végtermékként. Ezt az ún. biokatalitikus folyamatot a (8.1) egyenlet írja le:

A reakció vizes közegben megy végbe, így az oldat kémhatását meghatározó, különféle sav–bázis folyamatok játszódnak le. Ezek az egyensúlyok a következő reakcióegyenletekkel adhatóak meg:

8.1. A karbamid és az ureáz enzim között lejátszódó órareakció

A hidroxidionra autokatalitikus karbamid–ureáz órareakció az irodalomból Prof. Taylor munkájának köszönhetően már korábban is ismert volt [30]. Kísérleteimben elsőként a cikkekben publikált kísérletsorozat módosítását tűztem ki célul. Kénsav helyett sósavoldatot alkalmaztam annak tudatában, hogy kalcium-klorid-oldatot is fogok elegyíteni az oldathoz, és így (1) redukálhatom a komponensek számát, valamint (2) csökkenthetem a változók mennyiségét, ami a számolások során előnyös lesz.

8.1.1. A karbamid–ureáz enzim órareakció nyílt és zárt edényben

Mágneses keverővel kevertettem a megfelelő sorrendben elegyített reaktánsok oldatát, miközben a kémhatásváltozást pH-mérő segítségével detektáltam. Ennek következtében tipikus S-alakú, szigmoidális görbéket kaptam a következő összetételnél: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, és $1,85 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ brómkrezollila, valamint $2,2\text{--}3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat. Megfigyeltem, hogy nyílt rendszerben, azaz szabad felszín esetén, az egyre töményebb sósavoldat növeli a kezdeti, indukciós periódust, azonban a végső pH-t nem befolyásolja ($\text{pH} > 9,0$), lásd a 8.1. ábrát.

8.1. ábra. A sósavoldat mennyiségének változtatása a karbamid–ureáz enzim órareakcióban, nyitott edényben. Az elegy összetétele $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, és $1,85 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ brómkrezollila, valamint $2,2\text{--}3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat.

Tekintve, hogy a reakció eredményeképpen gáz halmazállapotú termékek is keletkezhetnek a (8.2) és a (8.3) egyensúlyoknak megfelelően, egy teljesen zárt reakcióedényben ismételtam meg a méréssorozatot. Ekkor azonban nem észleltem változást sem a görbék alakjában, sem pedig a végső kémhatás tekintetében. Így arra a következtetésre jutottam, hogy nyílt reaktorban is dolgozhatok, mely megkönnyíti a munkámat. A 8.2. ábrán található kísérleti hiba a kísérletek kezdetekor annak a következménye, hogy a pH detektálását az enzim hozzáadásának pillanatában kezdtem, és mivel a reaktoron csak egyetlen bemeneti nyílás található, az elektródot csak ezt követően tudtam a teljesen zárt edénybe helyezni. Így az első 10–20 másodpercben mért pH-adatok hamisak, azonban a pontos időmeghatározás célját szolgálják.

8.2. ábra. A sósavoldat mennyiségének változtatása a karbamid–ureáz enzim órareakcióban, zárt reaktorban. Az elegy összetétele: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, és $1,85 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ brómkrezollila, valamint $2,2\text{--}3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat.

8.1.2. A karbamid–ureáz enzim órareakció kalciumionokkal

Kalciumionokat adva az elegyhez, a képződő szén-dioxid a (8.3) és a (8.4) egyensúlyokon keresztül karbonátiónná alakul. A hipotézisünk az volt, hogy várhatóan a karbonátió csa-padékot képez a kalciumionnal a (6.1) egyenletnek megfelelően, ami hatást gyakorol a leját-szódó jelenségekre.

A kalciumionok mennyiségének változtatása

Kalcium-kloridot ($1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) adva a jól-kevert rendszerhez fehér színű csapadék megjelenését figyeltem meg. Amint a 8.3. ábrán látható, a görbék alakja megváltozik: a szigmoidális alak eltorzul, és a pH-ugrás is később következik be. Nagy pH-értéket elérve egy kis törést is megfigyeltem a görbék alakjában. A kalcium-klorid mennyiségét azonban nem tudom minden határon túl növelni, ugyanis ha a kalcium-klorid-oldat koncentrációja $5,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -nél nagyobb, akkor az órareakció már nem megy végbe.

8.3. ábra. A kalcium-klorid-oldat mennyiségének változtatása a karbamid–ureáz enzim óra-reakcióban. Az elegy összetétele: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, és $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat.

A növekvő csapadékmennyiséget turbiditásméréssel határoztuk meg $\lambda = 400 \text{ nm}$ -en 2 cm^3 térfogatú reaktánskeletben (8.4. ábra). Ezen kísérletsorozatban az előzővel megegyező koncentrációkat alkalmaztam, úgy hogy a küvettában mágneses keverő segítségével biztosítottam a jól kevert rendszer meglétét. Ekkor azt tapasztaltuk, hogy minél töményebb a kalcium-klorid-oldat, annál nagyobb mennyiségű csapadék képződik, de a reakció továbbhaladásakor a csapadék mennyisége konstans, nem képződik több csapadék, mint ami a pH-ugrást követően levált. Ezekben a kísérletekben is látható a kalcium-klorid indukciós periódus-növelő hatása.

Az óra-reakciókat megismételttem brómkrezollila indikátor jelenlétében is. Ekkor úgy tűnt, mintha a csapadék a színváltást követően kezdett volna keletkezni. Az azonban észrevehető, hogy befolyásolta a kísérleteket, mert ebben az oldatban már $5,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldattal sem játszódtott le óra-reakció (8.5. ábra).

8.4. ábra. Turbiditásmérés a kalcium-klorid-oldat mennyiségének változtatása mellett a karbamid–ureáz enzim órareakcióban. Az elegy összetétele: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, és $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat.

8.5. ábra. A kalcium-klorid-oldat mennyiségének változtatása a karbamid–ureáz enzim órareakcióban. Az elegy összetétele: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $1,85 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ brómkrezollila indikátor oldata és $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat.

Annak érdekében, hogy pontos képet kapjunk a csapadékképződés és a pH-ugrás egymáshoz viszonyított megjelenéséről, a pH-t és a szürkességi skála intenzitásokat párhuzamosan detektáltam. Amint az a 8.6. ábrán is látható, a csapadék csak a pH-ugrást követően válik le. Ezen az ábrán még azt is megfigyelhetjük, hogy a csapadékképződés folyamata igen gyors.

8.6. ábra. Szürkességi skála intenzitás (I , szaggatott vonal) és pH-értékek (folytonos vonal) a karbamid–ureáz enzim órareakcióban. Az elegy összetétele: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim és $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat, $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

A kialakult csapadék pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálata

Az órareakció során keletkezett csapadékról elektronmikroszkópiás felvételeket készítettem, melyek azt szemléltetik (8.7. ábra), hogy a mintában nem találtam kristályos fázis jelenlétét, ami arra enged következtetni, hogy nem kalcium-karbonát csapadék képződik. A két felvétel a minta két különböző területét hivatott bemutatni.

8.7. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek a $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim és $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat, $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldatok reakciójában képződött csapadékról.

A kialakult csapadék Raman-mikroszkópiás vizsgálata

Egy olyan mérősorozatot terveztem, melyben felvettük a por állagú ureáz enzim, kalcium-karbonát, kalcium-hidroxid, és az órareakció folyamán képződött ismeretlen összetételű csapadék spektrumát. Azt tapasztaltuk, hogy a csapadéknak sem a kalcium-karbonát módosulataival, sem pedig a kalcium-hidroxiddal nincs közös sávja. Meglepő módon a kapott színekép hasonlított az enzim spektrumára, amint az a 8.8. ábrán is látható. A két spektrum közötti különbség, hogy kb. 40 cm^{-1} -el eltolódtak a sávok, valamint a 100 cm^{-1} -nél lévő sáv hiányzik. Ebből arra következtettem, hogy a kalciumionok lúgos közegben kicsapódnak az ureáz enzimmal.

8.8. ábra. Az ureáz enzim és az órareakcióban képződött csapadék Raman-színeképe. Az elegy összetétele: $0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat és $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

Kontrollkísérlet karbamid nélkül

Tisztázni szeretnénk volna, hogy vajon tényleg csak egy ureáz enzim–kalciumion csapadék jön létre lúgos kémhatású oldatban, vagy valami más folyamat megy végbe. Ezért kontrollkísérletként olyan reakcióelegyet állítottam össze, amelyhez karbamidot nem adtam, így az enzimműködést megakadályoztam. Bórax-oldatban (puffer) oldottam fel az ureáz enzimet, kalcium-kloridot adtam hozzá, és megfigyeltem, hogyan válik le a csapadék (8.1. táblázat).

8.1. táblázat. Kontrollkísérletek karbamid hiányában.

bórax-oldat	kalcium-klorid	ureáz enzim	csapadék
pH = 9,18	$4,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	–	–
pH = 9,18	$4,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$50 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$	fehér színű

A kapott csapadék sósav hatására nem pezsegetve oldódott fel, Raman-spektruma pedig teljesen megegyezett a 8.8. ábrán lévő piros színű spektrummal (csapadék). Ebből arra következtettem, hogy nem kalcium-karbonát képződött, hanem a kialakult szilárd anyag annak következménye, hogy az ureáz enzim lúgos pH-n csapadékot képez a kalciumionokkal. Ez magyarázatot ad a periódusidő növekedésére valamint a végső pH csökkenésére is.

8.2. Lépcsőzetes kalcittermelés és az oszcilláló karbamid–ureáz enzimreakció

Korábbi eredményeimre való tekintettel elhatároztam, hogy tovább növelem a komponensek koncentrációit ($10\text{--}40\text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$, $0,25\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,50\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, és $0,5\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat), hogy több karbonátion keletkezzen az oldatban, hátha abba a tartományba érünk, melyben kalcium-karbonátot tudunk létrehozni.

Ekkor nagyon különös dolgot tapasztaltam (8.10. ábra): a csapadék mennyisége lépcsőzetesen nő, miközben a pH-görbén oszcillációt figyelhetünk meg. Három lépcső különül el egymástól $10\text{ és }20\text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ enzim mennyiségnél, és az első két lépcsőfok között jelentős a szűrkeségi skála intenzitás növekedése. Ezen szakaszokon kb. $300\text{ }\mu\text{l}$ mintát vettem, és pásztázó elektronmikroszkóppal megvizsgáltam a kialakult csapadék mikroszerkezetét. Megállapítottam, hogy az első szakaszon amorf csapadék válik le (8.9. A ábra), vélhetően az ureáz enzim–kalciumion csapadék, míg a további lépcsőkben romboéder, illetve téglatest alakú részecskék kristályosodnak ki (8.9. B és C ábra).

Tovább növelve az ureáz enzim mennyiségét, 5–6 oszcillációs periódus is megfigyelhetővé válik a pH-görbén (8.10. ábra). Ezzel párhuzamosan mindig nagyobb mennyiségű csapadék jelenik meg az oldatban. Az oszcilláció periódusának (T) változása az enzimkoncentráció növelésének hatására: 350, 574, 1228, majd 558 s volt. Továbbá, azt is megfigyelhetjük, hogy a pH-ban történő növekedés és a csapadék leválása ezen kísérletek során egyszerre történik, ellentétben az órareakciónál tapasztaltakkal. Ezt követően a kalcium-klorid-oldat koncentrációját is változtattam $0,125$, $0,250$, és $0,750\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ között (8.11. ábra). Ebben a tartományban is megjelent a lépcsőzetes csapadékképződés és a pH-oszcilláció is, a periódusidő pedig 1326, 1280, és 525 s volt. Majd megnöveltem a karbamid koncentrációját $0,5$ -ről $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -re, a periódusidő pedig 500 -ról 459 -re csökkent (8.12. ábra). Mindegyik kísérlet során $0,34\text{--}0,35$ pH-egység amplitúdójú oszcillációt tapasztaltam, mely a periódusok alatt csillapodik, csökkenő tendenciát mutat.

8.9. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek az oszcilláló reakcióban képződött csapadékról 80 s (a), és 2500 s (b,c) alatt. Az elegy összetétele: $0,5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20\text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $0,5\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat és $0,25\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

8.10. ábra. pH-oszcilláció és lépcsőzetes csapadékképződés a karbamid–ureáz enzimreakcióban. Az elegy összetétele: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $10\text{--}40 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat és $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

8.11. ábra. pH-oszcilláció és lépcsőzetes csapadékképződés a karbamid–ureáz enzimreakcióban. Az elegy összetétele: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $30 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat és $0,25\text{--}0,75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

8.12. ábra. pH-oszcilláció és lépcsőzetes csapadékképződés a karbamid–ureáz enzimreakcióban. Az elegy összetétele: $0,5\text{--}1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat és $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

A koncentrációeloszlás számítása

Annak érdekében, hogy a kalciumionok hatására bekövetkező pH-csökkenést meg tudjam magyarázni, koncentrációeloszlási görbéket számoltam. Ha feltételezzük, hogy kizárólag a 8.2. táblázatban összegzett komponensek, és azokból egyensúlyi folyamatok során létrejövő részecskék vannak jelen jelentős mennyiségben, valamint, hogy a képződő termék, ammónium-karbonát mennyisége $0,0\text{--}1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ között van, akkor minden komponens mennyiségét meg tudjuk adni. A számításokat a Wolfram Mathematica [121] programmal végeztem, először kalciumionok nélkül, majd különböző kalciumion koncentrációk esetén (lásd a Függelék III.3. alfejezetét): $0,001$; $0,010$; $0,025$; $0,050$; és $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

8.2. táblázat. Az egyensúlyi számítások során figyelembe vett komponensek: az egyensúlyi állandók értékeit valamint a szilárd anyagok oldhatósági szorzatát megadó mennyiségek.

komponensek	értékek	egyenlet
$\text{CaCO}_3(\text{sz})$	$pK_{\text{SP}} = 8,35$	(6.1)
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{sz})$	$pK_{\text{SP}} = 5,19$	(6.2)
$\text{CaOH}^+(\text{aq})$	$\log \beta = 1,15$	(6.3)
$\text{CaCO}_3(\text{aq})$	$\log \beta = 3,15$	(6.4)
$\text{CaHCO}_3^+(\text{aq})$	$\log \beta = 1,00$	(6.5)
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\log \beta = 6,35$	(6.6)
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$\log \beta = 10,33$	(6.7)
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$\log \beta = 9,24$	(8.2)

Végül, az ammónium-karbonát koncentrációjának függvényében ábrázoltam a számítások végeredményeként kapott pH-értékeket (8.13. ábra). Jól látszik, hogy kalciumionok nélkül az oldat pH-ja nagyobb, mint 9, de egyre több kalciumionnal egyre kisebbé válik. A pH csökkenése kis ammónium-karbonát koncentráció mellett figyelhető meg. A kalciumionok mennyiségének növekedésével azonban az oldat savasodása szélesebb ammónium-karbonát koncentrációtartományon következik be. Ha $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -re növelem a kalcium-klorid koncentrációját, akkor a számítások szerint még $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ammónium-karbonát esetén is savas az oldat kémhatása. Ha a (8.3) és a (8.4) egyensúlyokat tekintjük, akkor ez nem egy váratlan esemény, ugyanis a karbonácion elvonásával hidrogéniont termelünk, ami savasítja az oldatot.

8.13. ábra. Számolt pH az ammónium-karbonát koncentrációjának függvényében különböző kalciumion-koncentrációk esetén. A jobb oldali ábrán kinagyított rész látható arról a tartományról, melyben intenzív pH-csökkenést tapasztaltam.

8.2.1. A kialakult csapadék pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálata

Pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam a kialakult csapadékot az oszcilláló reakció végbemenetele után ($t = 8000$ s). Azt tapasztaltam, hogy a kis méretű részecskéken túl sok nagyobb, akár $\sim 10 \mu\text{m}$ nagyságú romboéder is kristályosodott. Ezt az inhomogén részecskeméret-eloszlást az ún. Ostwald-féle öregedésnek tudjuk be.

8.14. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek az oszcilláló reakcióban kialakult csapadékról. Az elegy összetétele: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $30 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat és $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

8.2.2. A kialakult csapadék Raman-mikroszkópiás vizsgálata

Raman-spektrumot vettem fel az oszcilláló reakcióban termelt csapadékról. Azt tapasztaltam, hogy jól definiált sávok találhatók a színeképen 712, 1086, 1436, és 1749 cm^{-1} hullámszámnál (lásd a 6.6. táblázatot). Ezek alapján a kalcium-karbonát kalcit módosulatát azonosítottam.

8.15. ábra. A karbamid–ureáz reakcióban kialakult kalcit módosulat spektruma. Az elegy összetétele: 0,5 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, 30 $\text{u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, 0,5 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat, és 0,25 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

8.2.3. Az oszcilláló kémiai reakció kontrollkísérlete

Olyan kísérletsorozatot terveztem, melyben az enzim működését a termék lassú injektálásával váltottam ki, azaz kalcium-klorid-oldatba áramoltattam ammónium-karbonát-oldatot. Eközben a pH-t és a szürkeségi skála intenzitásokat is detektáltam.

Sem pH-oszcillációt, sem pedig lépcsőzetes csapadékképződést nem tapasztaltam, bármelyik összetételt vagy bármelyik térfogat-áramlási sebességet is választottam.

Minden esetben a 8.16. ábrán látható tipikus lefutású szürkeségi skála intenzitás és pH-görbét detektáltam. Azaz, a pH kezdetben az ammónium-karbonát-oldat áramoltatása végett nő. Eközben még nem értük el azt a tartományt, ahol az oldhatósági szorzatnak megfelelően leválik a csapadék. Majd amint a csapadék megjelenik, a pH csökkenni kezd.

8.16. ábra. Ammónium-karbonát-oldat ($c = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) áramoltatása $0,1 \text{ dm}^3$ térfogatú kalcium-klorid $0,125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatába $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességen.

A 8.3. táblázatban összegeztem a méréseket. A görbék alapján leolvastam a csapadék megjelenésének az időpontját és a végső pH-t. A változások a várakozásnak megfelelően alakultak, vagyis a kisebb koncentrációk és a kisebb térfogat-áramlási sebesség a csapadék időben későbbi megjelenését eredményezi. Kis áramlási sebességeknél adott időpontban még nagyobb pH-t detektáltam. A legsavasabb kémhatást ($\text{pH} = 6,00$) pedig a legnagyobb ($5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) térfogat-áramlási sebességen mértem. Ezek a tapasztalatok egyértelműen a beáramló lúgos kémhatású anyag mennyiségével vannak összhangban.

8.3. táblázat. Kontrollkísérletek: ammónium-karbonát lassú injektálása kalcium-klorid-oldatba.

$c((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{CaCl}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	q_V $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	reaktortípus	csapadék leválása (s)	végső pH ($t = 8000 \text{ s}$)
1,0	0,25	0,250	nyílt	~ 730	6,45
1,0	0,25	0,250	zárt	~ 750	6,25
1,0	0,25	0,100	nyílt	~ 1235	6,60
1,0	0,25	0,125	nyílt	~ 410	7,07
1,0	0,25	0,500	nyílt	~ 1390	6,18
1,0	0,25	5,000	nyílt	~ 305	6,00
1,0	0,50	0,250	nyílt	~ 1340	6,18
0,5	0,25	0,250	nyílt	~ 2010	6,55

8.3. Az órareakció és az oszcilláció együttes megjelenése

Ezt követően arra voltam kíváncsi, hogy vajon megjelenik-e egyszerre az órareakció és az oszcilláció. Ennek érdekében töményebb sósavoldattal is végeztem kísérleteket. Abban az esetben, ha $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, vagy annál töményebb sósavoldatot alkalmaztam, akkor nem játszódott le reakció. A 8.17. ábrán a $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat, és $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat összetételű elegyben végbement folyamat pH-görbéje és szürkeségi skálája látható. Az ureáz enzimet $t = 100 \text{ s}$ -nál adtam a kevertetett többkomponensű oldathoz. A 8.17. ábra jobb szélén kinagyított részlet látható a reakció kezdetéről, amelyen megfigyelhető az órareakcióra jellemző szigmoidális lefutású görbe, és az oszcilláció is. Jól látható, hogy ebben az esetben is, a pH-ugrás előbb következik be, mint a csapadékleválás.

8.17. ábra. Az oszcilláció és az órareakció együttes megjelenése. A jobb oldali ábrán az órareakció kinagyítva látható. Az elegy összetétele: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ karbamid, $20 \text{ u} \cdot \text{cm}^{-3}$ ureáz enzim, $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sósavoldat, és $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcium-klorid-oldat.

9. fejezet

Összefoglalás és diszkusszió

Kutatócsoportunkban korábban szálas csapadékmintázatokra bukkantak a réz-oxalát és a kobalt-oxalát csapadékok felülnézeti vizsgálata során. Ezekben a kísérletekben a nagyobb sűrűségű fémsók oldatát nátrium-oxalát-oldatba áramoltatták, aminek következtében a csapadék sugárirányú szálaknak megfelelő alakban vált le. A szálas mintázat kialakulásának modellezésével kutatócsoportunk jelenleg is foglalkozik. Az eredmények alapján a beáramló nagy sűrűségű folyadék pereménél egy nagy konvekciós gyűrű alakul ki [85]. Oldalirányból nézve ezen a ponton a folyadék alján a mozgás előre felé, míg a folyadékfelszín közelében visszafelé irányú. A peremtől kicsit beljebb pedig a Rayleigh–Taylor-instabilitást figyelhetjük meg, ami gravitációs erőterben az eltérő sűrűségkülönbségből adódó stabilitásvesztés. Az eltérő sűrűségkülönbségből eredő instabil rétegződés okozza rendszerünkben a Rayleigh–Taylor-instabilitást, melynek felülnézeti képe adja a szálakat. Ha ennek a rétegződésnek a keresztmetszeti (az áramlásra merőleges) metszetét tekintjük, akkor egy sor kisebb konvekciós gyűrűt láthatunk, melyek egymással ellentétesen mozognak. Így egymás szomszédságában felfelé és lefelé áramló helyek alakulnak ki a folyadékban. A lefelé áramlás helyén pedig a csapadék ülepedése valósul meg, ezzel láthatóvá válnak a szálak.

Ha a reakcióedény alján nagyobb sűrűségű kalcium-klorid-oldatot áramoltattam be nátrium-oxalát vagy karbonát oldatába, akkor a konvekció miatt szálas mintázat formájában nem triviális csapadékeloszlás jött létre. Ezt a térbeli eloszlást képfeldolgozó rendszer segítségével jellemeztem. Ismertettem, hogy az oldatok közötti sűrűségkülönbségnek ezeknél a kísérleteknél is nagy szerep jut, és a csapadék szétterülése az eltelt idővel négyzetgyökös összefüggéshez közelít. Ez azt jelenti, hogy a gyors reakció minden pillanatban követi, indikálja az áramlást, azaz a nagyobb sűrűségű folyadék pillanatnyi pozícióját. Ezzel ellentétben, a lassú csapadékképződés miatt korábban ezt nem tapasztalták a kutatócsoportunkban hasonló áramlásvezérelt kísérletek kiértékelésekor.

Ha összehasonlítjuk a kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát mintázatának paramétereit, akkor azt tapasztalhatjuk, hogy azonos sűrűségkülönbség esetén a csapadékkorong hasonló területre terjed szét, a különbség kb. 3%, lásd a 9.1. táblázatban szereplő külső kör sugarainak értékeit (r_k). Ez a nagyon kis eltérés még a kísérleti hibák tartományán belül van,

tehát levonhatjuk azt a következtetést, hogy a mintázat kialakításában a sűrűségkülönbség az egyik döntő tényező.

A belső kör létrejötte azonban már nem függ ettől a paramétertől. Egy lehetséges magyarázatnak azt tartom, hogy mások az áramlási viszonyok a kísérlet kezdetekor, mint a reakció további részében. Amikor elindítom a kalcium-klorid-oldat beáramoltatását, akkor hirtelen gyorsan megindul az áramlás. Minél nagyobb területre áramlik adott térfogat-áramlási sebességgel az anyag, annál inkább lecsökken a nagy sűrűségű folyadék áramlásának sebessége (ezt mutatja tulajdonképpen a négyzetgyökös összefüggés is az 5.5., és a 6.4. ábrákon). Mivel a kísérlet elején kisebb méretű kristályok alakulnak ki, azt a nagymértékű, intenzív áramlás még képes magával ragadni és eloszlatni. Ez nagyon hasonló ahhoz a folyamathoz, ahogyan a folyó viszi magával a hordalékát. Amint külsőbb területekre érünk, az áramlás kisebb lesz, a részecskék pedig nagyobbak. A folyadékáramlás itt már nem képes magával vinni a csapadékrészecskéket. Ennek a határnak a pozíciója mindig az adott rendszertől függő tulajdonság, azaz minden csapadékmintázat esetén más-más értékeket várhatunk, és kapunk is. Az általam vizsgált reakciókban, azonos áramlás esetén a kalcium-oxalát részecskéi kisebbek, a belső kör ezáltal nagyobb. A nagyobb kristályokkal rendelkező kalcium-karbonát belső köre így kisebb méretet vesz fel.

A vegyesen karbonátiont és oxalátiont tartalmazó számítások azt mutatták, hogy a többféle csapadék zavartalanul megjelenik ugyanazon pH-értékeken, mint a tiszta csapadékok számításakor. A mintázatok esetén azt a tendenciát figyeltem meg, hogy a kalcium-karbonátot feleslegben tartalmazó minta rendelkezik a legkisebb sugárral. A szálak tekintetében a egyes mintázatok közül a legszebb a nátrium-oxalát:nátrium-karbonát = 2:1 volt, hiszen itt megfelelően nagy a sűrűségkülönbség, azonban a 7.1. ábra alapján következtethetünk arra, hogy kevesebb szilárd anyag válik le, mint a csupán kalcium-oxalát csapadékot tartalmazó kísérlet esetén. Ez, valamint a feleslegben lévő kalcium-oxalát kisebb porsűrűsége kedvez a szálképződésnek.

A szálak tekintetében a kalcium-oxalát csapadék megjelenése előnyösebb, mint a kalcium-karbonaté. Ez annak köszönhető, hogy a kalcium-karbonát porsűrűsége a nagyobb, így a gyorsabb ülepedésnek köszönhetően egyenletesebben eloszlik a csapadék, és kevésbé láthatóak a szálak. A legelőnyösebb, ha lassú a csapadékképződés, így az csupán a szálak mentén dúsul fel (mint az előzőekben vizsgált réz-oxalát és kobalt-oxalát csapadék). Ezen kísérleti eredmények alapján a szálcsapadékmintázatok képződésének kritériumai:

- (1) a reaktánsoldatok közötti nagy sűrűségkülönbség (ami a gravitációs áram létrejöttének is a feltétele),
- (2) a lassú csapadékképződési reakció,
- (3) a minél kisebb porsűrűség, és
- (4) a megfelelően kis mennyiségben leváló csapadék.

9.1. táblázat. A kalcium-oxalát, a kalcium-karbonát és a kalcium-oxalát–kalcium-karbonát csapadékok mintázatának paraméterei.

	kalcium-oxalát	kalcium-karbonát	vegyes mintázat		
	mintázat	mintázat	1:2	1:1	2:1
$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (mol · dm ⁻³)	0,010	–	0,0083	0,0125	0,0167
$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ (mol · dm ⁻³)	–	0,025	0,0167	0,0125	0,0083
$c(\text{CaCl}_2)$ (mol · dm ⁻³)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
q_V (cm ³ · h ⁻¹)	20	20	20	20	20
pH	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0
$\Delta\rho$ (g · cm ⁻³)	0,3311	0,3312	0,3311	0,3311	0,3310
r_k (mm)	77	75	50	71	79
r_b (mm)	32	20	–	31	34

A levált csapadék jellemzésekor azt is bemutattam, hogy a termodinamikailag instabil kalcium-oxalát-dihidrát kristályok áramlásvezérelt körülmények között szelektíven előállíthatók nagy feleslegben lévő kalciumionok és nagy térfogat-áramlási sebesség alkalmazásával. Ugyanakkor, a jól kevert rendszerben csupán a kalcium-oxalát-monohidrát kristályokat tudtuk azonosítani. A kalcium-karbonát csapadékmintázat esetén pedig azt is szemléltettem, hogy a kristályok morfológiája és méreteloszlása a térfogat-áramlási sebességgel szabályozható, azaz, ha 20 cm³ · h⁻¹-nél kisebb térfogat-áramlási sebességet alkalmaztam, akkor a betáplálás helyétől távolodva egyre nagyobb vaterit és kalcit kristályok keletkeztek. Ha 20 cm³ · h⁻¹ vagy annál nagyobb a térfogat-áramlási sebesség, akkor pedig csupán kalcit kristályok képződtek. A 9.2. táblázatban összehasonlítottam a jól kevert és az áramlásvezérelt körülmények között képződő csapadékok tulajdonságait. A vegyesen karbonátiont és oxalátiont tartalmazó csapadékmintázat részecskéi pedig együtt kristályosodtak ki. Továbbá, több érdekes, x alakú kristályt is megfigyeltem, melyek összetétele kalcium-oxalát-monohidrát és kalcit keveréke.

A karbamid–ureáz enzimreakció során az ureáz enzim a karbamid bontását katalizálja, miközben szén-dioxid és ammónia keletkezik termékként. Ebben a rendszerben nemlineáris viselkedést, órareakciót figyeltek meg. A szakirodalomban már azt is ismertették, hogy a szén-dioxid–hidrogénkarbonátion–karbonátion egyensúlyokon keresztül a karbonátiontartalmat kalciumionokkal elvonva szintén előállítható kalcium-karbonát csapadék. Mi ezt a nemlineáris viselkedéssel kívántuk kombinálni. A karbamid–ureáz hidroxidionra autokatalitikus órareakcióhoz kalciumiont adva az indukciós periódus nő, a végső pH pedig csökken, melynek oka, hogy lúgos körülmények között, kis reaktánskoncentrációk esetén az ureáz enzim a kalciumionnal csapadékot képez.

9.2. táblázat. A kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát csapadékok jellemzői jól kevert és áramlásvezérelt kísérletek során.

kalcium-oxalát csapadék			kalcium-karbonát csapadék	
egyezés:			kalcit és vaterit is képződik, ha (1) jól kevert az oldat, vagy (2) $q_V \geq 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ azonos morfológia	
eltérések:	jól kevert	áramlásvezérelt	jól kevert	áramlásvezérelt
vegyület	COM	COM, COD	kalcit, vaterit	csak kalcit
méret	μm alatt	1–13 μm	4–5 μm	1–24 μm
alak	lekerekített	oktaéder, virág	gömb, romboéder	romboéder
struktúra	egyszerű	komplexebb	egyszerű	egyszerű

Ezáltal a kevesebb aktív enzim hatását láthatjuk a diagramokon. A reaktánsok töményebb oldatait felhasználva az enzimműködés következményeként kalcit alakul ki. Továbbá, tranziens pH-oszcillációt és lépcsőzetes kalcitképződést is megfigyeltem, melynek modellezése jelenleg folyamatban van. Ezekben a kísérletekben is csökkent a végső pH, melynek oka, hogy a kalciumion a terméként képződő szén-dioxidot a hidrogén-karbonátió–karbonátió egyensúlyon keresztül elvonja, miközben hidrogénion szabadul fel. Az előzetes eredmények közül a IV.1. ábra a Függelék IV. fejezetében található, melyen a periódusidő, és az amplitúdó is jó egyezést mutat a kísérleti tapasztalatokkal. Annyit biztosan tudunk, hogy a kalcium-karbonát csapadék kialakulása a pH csökkenését eredményezi, valamint, hogy az enzim nagy része a kalciumionnal kialakított csapadék következtében inaktív, ami egy nagyon lassú karbonátiótermelést eredményez. Ezt igazoltam is a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek segítségével (8.9. A ábra). A modellezés során figyelembe kell vennünk olyan további paramétereket, mint például egy bizonyos túltelítési határérték, ezen túl a kisebb részecskék visszaoldódásának és kikristályosodásának a dinamikus egyensúlyát is. Az enzim a karbamid bontása során lúgosítja az oldatot. Amint elegendő mennyiségű karbonátió termelődik, kalciumionokkal együtt telítetté, ezt követően túltelítetté válik az oldat, majd a csapadék hirtelen leválik. Ezzel egyidőben a karbonátiók szilárd fázisba mennek, az oldatban protonok maradnak vissza, azaz a pH gyorsan lecsökken. Majd a kis mennyiségű enzim folytatja a lassú karbonátiótermelést, azonban csak egy bizonyos túltelítettség esetén fog újból leválni a csapadék. Feltehetően ez a folyamat ismétlődik a periódusok alatt.

Készítettem egy összefoglaló táblázatot a különböző kísérleteim során előállítható módosulatokról, és méretükről (9.3. táblázat).

9.3. táblázat. A kalcium-oxalát és a kalcium-karbonát részecskék a különböző kísérletek során.

	áramlásvezérelt csapadékmintázatok				enzimreakció
	kalcium-oxalát csapadék	kalcium-karbonát csapadék			kalcium-karbonát
	térfogat-áramlási sebesség (cm ³ · h ⁻¹):				
	20	100	< 20	≥ 20	
módosulat	főként COM	főként COD	kalcit és vaterit	kalcit	kalcit
morfológia	COM: virág	COD: oktaéder	gömb és romboéder	romboéder	romboéder
méret	inhomogén 1–13 μm		inhomogén 1–24 μm	inhomogén	inhomogén 0,5–15 μm
térbeli eloszlás	a betáplálás helyétől sugárirányban nő a részecskeméret: de az intenzív gócképződés torzítja				nem releváns

Látható, hogy mind a kalcium-oxalát, mind a kalcium-karbonát esetében az áramlásnak szerepe van abban, hogy milyen módosulat(ok) képződik(/nek). A térfogat-áramlási sebesség ezáltal egy olyan paramétert adott a kezembe, ami szinte egy „kapcsolóként” működött, és segítségével szabályozni tudtam a kialakult struktúrákat. Ezen túl a kalcium-karbonát kalcit formáját kétféle módszer segítségével is elő tudom állítani: az enzimreakcióban és intenzív áramlással egyaránt.

Chapter 10

Summary and Discussion

Our research group has discovered filament-containing precipitate patterns via studying cobalt oxalate and copper oxalate precipitates. In these experiments, concentrated, dense metal ion solutions were pumped into dilute sodium oxalate solution from below. As a result, precipitation occurred in a form of filaments. According to our modeling study – a convection roll appears at the rim of the inflowing dense solution, that is particles move forward at the bottom of the dense liquid in radial direction, then turn back and flow backward near to the liquid surface [85]. A little farther from the rim, Rayleigh–Taylor instability arises, caused by the density difference in the gravitational field as a result of an unstable stratification. If we take the cross-section (perpendicularly to the flow) of this stratification, there are a number of small convection rolls that move in the opposite direction. It means that adjacent upward and downward flowing places form inside the fluid, thus, precipitate settles down at the location of downward flow, which creates the filaments.

In this work, convection was created by pumping dense calcium chloride solution into sodium oxalate or carbonate solutions, which caused a spatial distribution of calcium oxalate or calcium carbonate precipitates. These precipitate patterns were characterized by photographs. We demonstrated that the density difference between the solutions plays a key role in these experiments, and the precipitate front spreading approaches a square-root relationship over time (see Figures 5.5, and 6.4). Accordingly, the fast precipitation follows and indicates the instantaneous position of the moving, dense liquid. On the contrary, this was not experienced by evaluating similar flow-driven experiments, where slow precipitation reactions took place.

The outer circle of calcium oxalate and calcium carbonate patterns were almost identical at same density differences (Table 10.1). The average deviation between the circles was within the range of experimental errors ($\sim 3\%$), from which we can conclude that the density difference is one of the key factors, which govern the formation of filament-containing precipitate patterns.

The appearance of the inner circle, however, does not depend on this parameter. For a possible explanation, I think that the conditions of fluid motion are different at the beginning

of the experiment as in the rest of the reaction. The larger the area where the flow spreads at a given flow rate, the slower the flow of the high density liquid (this is also shown by the square root dependence in Figures and 6.4). Because small crystals form at the beginning of the experiment, intensive flow can carry and disperse them farther away. This is similar to that process how the river takes its sediment with itself. When the front propagates further, the intensity of the flow reduces while larger particles form. There is the boundary, where fluid flow is no longer able to carry these large precipitate particles with itself. The position of this boundary, that is the inner circle, depends on the given system (and particle size). Thus, we obtain different values for the inner circle using different chemicals. Applying the same volume flow rate, the inner circle of calcium oxalate is larger because calcium oxalate particles are smaller than calcium carbonate crystals. The inner circle of calcium carbonate owns larger crystals thus becomes smaller in size.

The carbonate ion and oxalate ion-containing calculations demonstrated that precipitates appear exactly the same pH values in the complex patterns, than the pure calcium oxalate and calcium carbonate. The precipitate pattern containing excess calcium carbonate has the smallest radius. The pattern that contained the most filaments was the sodium oxalate:sodium carbonate = 2:1, because the density difference was high enough, and less solids settled down than in the case of only the calcium oxalate precipitate – shown in Figure 7.1. This factor, as well as the low powder density of the excess calcium oxalate, favors filament formation.

Table 10.1: Parameters of calcium oxalate, calcium carbonate, and calcium oxalate–carbonate precipitate pattern.

	calcium oxalate	calcium carbonate	complex pattern		
	pattern	pattern	1:2	1:1	2:1
$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (mol · dm ⁻³)	0,010	–	0,0083	0,0125	0,0167
$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ (mol · dm ⁻³)	–	0,025	0,0167	0,0125	0,0083
$c(\text{CaCl}_2)$ (mol · dm ⁻³)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
q_V (cm ³ · h ⁻¹)	20	20	20	20	20
pH	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0
$\Delta\rho$ (g · cm ⁻³)	0,3311	0,3312	0,3311	0,3311	0,3310
r_o (mm)	77	75	50	71	79
r_i (mm)	32	20	–	31	34

Calcium oxalate precipitate pattern contains more filaments than the calcium carbonate one. Since the powder density of calcium carbonate is greater than calcium oxalate, it can sediment faster. Resultantly, the precipitate is more evenly distributed and the filaments are less visible. Most preferably, the kinetics of precipitation is slow, therefore the precipitate is enriched only along the filaments (similarly to the way how copper oxalate and cobalt oxalate precipitates). Based on these experimental results, the criteria for the formation of filament-containing precipitate patterns are the following:

- (1) considerable density difference between the reactant solutions (which is also the condition of creating gravity flow)
- (2) slow precipitation reaction
- (3) sufficiently low powder density (that is slow sedimentation), and
- (4) the precipitate that forms in a sufficiently small quantity

I have also shown that thermodynamically unstable calcium oxalate dihydrate crystals can be selectively produced under flow-driven conditions using high excess calcium ions and high flow rates. At the same time, only calcium oxalate monohydrate crystals could be detected in the well-stirred system. In the case of the calcium carbonate precipitate pattern, I also demonstrated that the morphology and size distribution of the crystals can be controlled with the volume flow rate. When I pumped calcium chloride solution at $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ or smaller volume flow rate, calcite and vaterite crystals formed. Additionally, continuously larger vaterite and calcite crystals evolved in increasing distance from the calcium chloride inlet. If the volume flow rate was $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ or higher, only calcite crystals precipitated. The properties of the precipitates formed in the flow-driven and in the well-stirred system are compared in Table 10.2. In the complex pattern, particles co-crystallized, and several interesting x-shaped particles formed, which contained calcium oxalate monohydrate and calcite.

In the urea–urease reaction, urease enzyme catalyzes the enzymatic decomposition of urea, resulting in the formation of carbon dioxide and ammonia. It has been reported in the literature that calcium carbonate precipitate can be obtained via the carbon dioxide–hydrogen carbonate ion–carbonate ion equilibrium, because calcium ions remove the carbonate ion content from the solution. The urea–urease reaction is autocatalytic to hydroxide ions, therefore, it can show a clock reaction in a well-stirred system. By adding calcium ions, the induction period increases and the final pH decreases. This observation is caused by the precipitation reaction between the urease enzyme and calcium ions, thus the effect of less active enzyme can be seen in the diagrams. Using more concentrated solutions of the reactants, the enzyme reaction can display transient pH oscillations and stepwise calcite formation. In these experiments, the final pH decreased, since calcium ion removes the carbon dioxide produced by the hydrogen carbonate ion–carbonate ion equilibrium while hydrogen ions are released. The modeling study of the oscillation is currently in progress; for the

Table 10.2: Features of calcium oxalate and calcium carbonate precipitates formed in a well-stirred and in a flow-driven system.

calcium oxalate precipitate			calcium carbonate precipitate	
similarities:			calcite and vaterite forms if (1) solution is well-stirred (2) $q_V \geq 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ same morphology	
differences:	well-stirred	flow-driven	well-stirred	flow-driven
compound	COM	COM, COD	calcite, vaterite	only calcite
size	below μm	1–13 μm	4–5 μm	1–24 μm
shape	rounded	octahedron, flower	sphere, rhombohedron	rhombohedral
structure	simple	complex	simple	simple

preliminary results, see Figure IV.1 in Chapter IV („Függelék”). Comparing the model with the experimental results, it is seen that the period and the amplitude agrees well. We know that the formation of calcium carbonate precipitate decreases the pH and most of the enzyme becomes inactive because of its precipitate formed with calcium ion, resulting in a very slow carbonate ion production. I confirmed the presence of this precipitate by scanning electron microscopic images (Figure 8.9 A). We have to include additional parameters into the model, such as a certain supersaturation limit, and also the dynamic equilibrium of the dissolution and crystallization of smaller crystals. When the enzyme starts decomposing urea carbonate is produced, which will precipitate immediately as the solution becomes oversaturated. In this way, protons remain in the solution, therefore the pH rapidly decreases. Then, the small amount of enzyme will continue producing carbonate ions slowly, but it will precipitate with calcium ions again after a certain supersaturation limit. Probably, this process is repeated during the periods. I have constructed a review table (Table 10.3) to display the polymorphs and their size.

Table 10.3: Calcium oxalate and calcium carbonate particles formed during the flow-driven and the urea–urease experiments.

	flow-driven precipitate patterns				enzyme reaction
	calcium oxalate		calcium carbonate		
	volume flow rate (cm ³ · h ⁻¹):				
	20	100	< 20	≥ 20	calcium carbonate
polymorph	mainly COM	mainly COD	calcite and vaterite	calcite	calcite
morphology	COM: flower	COD: octahedron	sphere and rhombohedron	rhombohedron	rhombohedron
size	inhomogeneous 1–13 μm		inhomogeneous 1–24 μm	inhomogeneous	inhomogeneous 0,5–15 μm
spatial distribution	larger particles further from the inlet but intense nucleation distorts it				irrelevant
			well-defined distribution at 1, 3, and 7 cm	but intense nucleation distorts it	

Flow has an effect both on calcium oxalate and calcium carbonate, and can dictate which polymorph(s) is(are) evolving, and this way volume flow rate provided me a parameter, which operated as a "switch". On switching the flow rate I could control the forming structures of calcium oxalate and carbonate. In addition, calcite form of calcium carbonate can be produced by two methods: within the enzyme reaction and via intensive flow.

Irodalomjegyzék

- [1] N. H. Fletcher, *The Nonlinear Acoustics of Musical Instruments*, Jr. Acoust. Soc. of India, **17**, 78–93 (1989).
- [2] Z. Nédá, E. Ravasz, Y. Brechet, T. Vicsek, A. L. Barabási, *The Sound of Many Hands Clapping*, Nature, **403**, 849–850 (2000).
- [3] http://www.feilding.net/sfuad/musi3012-01/html/lectures/009_hearing_IV.htm
*
- [4] A. K. Dickerson, Z. G. Mills, D. L. Hu, *Wet Mammals Shake at Tuned Frequencies to Dry*, J. R. Soc. Interface, doi:10.1098/rsif.2012.0429 (2012).
- [5] T. C. Devezas (Edited), *Kondratieff Waves, Warfare and World Security*, IOS Press, (2006) J. Dator, Alternative Futures for K-Waves p.311–317
- [6] M.D. Graham, I.G. Ioannis, G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, K. Krischer, H-H. Rotermund, G. Ertl, *Effects of Boundaries on Pattern Formation: Catalytic Oxidation of CO on Platinum*, Science **264**, 80–82 (2004).
- [7] K. Okamoto, A. Kijima, Y. Umeno, H. Shima, *Synchronization in Flickering of Three-Coupled Candle Flames*, Scientific Reports, **6** 36145 (2016).
- [8] D. M. Forrester, *Arrays of Coupled Chemical Oscillators*, Scientific Reports, **5** 16994 (2015).
- [9] A. M. Zhabotinsky, *A History of Chemical Oscillations and Waves*, Chaos, **1** 379–386 (1991).
- [10] C. W. Bray, *A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1262–1267 (1921).
- [11] C. W. Bray, H. A. Liebhafsky, *Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. I. Introduction*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 38–44 (1931).
- [12] A. T. Winfree, *The Prehistory of the Belousov–Zhabotinsky Oscillator*, J. Chem. Educ., **61**, 661–663, (1984).
- [13] T. Tél, M. Gruiz, *Kaotikus dinamika* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.

*Valamennyi internetes forráshely 2017. 02. 20-án még elérhető volt.

- [14] Pap János, *Akusztikai dzsessz, Nemlineáris jelenségek és káosz a zenei akusztikában*, Természet Világa **136**, (2005).
- [15] V. Petrov, V. Gáspár, J. Masere, K. Showalter, *Controlling Chaos in the Belousov–Zhabotinsky Reaction*, Nature, **361**, 240–243 (1993).
- [16] V. Gáspár, *A megszelídített káosz, A káoszsabályozás* Természet Világa, **136**, (2005).
- [17] S. Kondo, R. Asai, *A Reaction–Diffusion Wave on the Skin of the Marine Angelfish Pomacanthus*, Nature, **376**, 765–768 (1995).
- [18] P.W. Atkins, *Fizikai Kémia III. Változás*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002.
- [19] T. Nakagaki, H. Yamada, Á. Tóth, *Intelligence: Maze-Solving by an Amoeboid Organism*, Nature **407**, 470 (2000).
- [20] M. J. Fuerstman, P. Deschatelets, R. Kane, A. Schwartz, P. J. A. Kenis, J. M. Deutch, G. M. Whitesides, *Solving Mazes Using Microfluidic Networks*, Langmuir **19**, 4714–4722 (2003).
- [21] D. R. Reyes, M. M. Ghanem, G. M. Whiteside, A. Manz, *Glow Discharge in Microfluidic Chips for Visible Analog Computing*, Lab Chip, **2**, 113–116 (2002).
- [22] Cs. Vincze, I. Lagzi and R Mészáros, *Húsz éve történt a csernobili katasztrófa: baleseti kibocsátás modellezése*, Léggör, **51**, 11–14 (2006).
- [23] A. Gelencsér *et al.*, *The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust*, Environ. Sci. Technol. **45**, 1608–1615, (2011).
- [24] R.J. Field, M. Burger, *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* John Wiley & Sons, 1985.
- [25] Bazsa Gy., *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben* Debrecen-Budapest-Gödöllő, 1992.
- [26] I. Lagzi, B. Kowalczyk, D. Wang, B. A. Grzybowski, *Nanoparticle Oscillations and Fronts*, Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 8616–8619 (2010).
- [27] I. Molnár, K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, I. Szalai, *Generation of Spatiotemporal Calcium Patterns Through Coupling a pH Oscillator to a Complexation Equilibrium*, Chem. Commun., **50**, 4158–4160 (2014).
- [28] <http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/nld/ejegyzet/nld.html>*
- [29] T. Bánsági, A. F. Taylor, *Role of Differential Transport in an Oscillatory Enzyme Reaction*, J. Phys. Chem. B, **118**, 6092–6097 (2014).
- [30] G. Hu, J. A. Pojman, S. K. Scott, M. M. Wrobel, A. F. Taylor, *Base-Catalyzed Feedback in the Urea–Urease Reaction*, J. Phys. Chem. B, **114**, 14059–14063 (2010).

- [31] M. Novák, Cs. Visy, *Some Observations on Oscillatory Phenomena in Anodic Oxidation*, Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, **105**, 47–56 (1980).
- [32] I. Nagypál, I.R. Epstein, *Fluctuations and Stirring Rate Effects in the Chlorite-Thiosulfate Reaction*, J. Phys. Chem. **90**, 6285–6292 (1986).
- [33] R. C. Desai, R. Kapral, *Dynamics of Self-Organized and Self-Assembled Structures*, Cambridge University Press, 2009.
- [34] R. Arnold, K. Showalter, J.J. Tyson, *Propagation of Chemical Reactions in Space*, J. Chem. Educ. **64**, 740–742 (1987).
- [35] I. Nagypál, Gy. Bazsa, I.R. Epstein, *Gravity-Induced Anisotropies in Chemical Waves*, J. Am. Chem. Soc. **108**, 3635–3640 (1986).
- [36] L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, *An Algorithm for the Design of Propagating Acidity Fronts*, J. Am. Chem. Soc. **111**, 2842–2845 (1989).
- [37] M. M. Wrobel, T. Bánsági, S. K. Scott, A. F. Taylor, C. O. Bounds, A. Carranza, J. A. Pojman, *pH Wave-Front Propagation in the Urea–Urease Reaction*, Biophysical Journal, **103**, 610–615 (2012).
- [38] E. Jee, T. Bánsági, A. F. Taylor, J. A. Pojman, *Temporal Control of Gelation and Polymerization Fronts Driven by an Autocatalytic Enzyme Reaction*, Angew. Chem. Int. Ed., **55**, 2127–2131 (2016).
- [39] E. Tóth-Szeles, Á. Tóth, D. Horváth, *Diffusive Fingering in a Precipitation Reaction Driven by Autocatalysis*, Chem. Commun., **42** 5580–5582 (2014).
- [40] B. Bohner, G. Schusztér, H. Nakanishi, D. Zámbo, A. Deák, D. Horváth, Á. Tóth, I. Lagzi, *Self-Assembly of Charged Nanoparticles by an Autocatalytic Reaction Front*, Langmuir, **31**, 12019–12024 (2015).
- [41] A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, *Concentration Wave Propagation in Two-Dimensional Liquid Phase Self-oscillating System*, Nature, **225**, 535–537 (1970).
- [42] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper, *Experimental Evidence of a Sustained Standing Turing-Type Nonequilibrium Chemical Pattern*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2953–2956 (1990).
- [43] M. Orbán, *Molekulák önszerveződése időben és térben: periodikus kémiai rendszerek*, Magyar Tudomány, **7**, 815–820 (2009).
- [44] J. Horváth, I. Szalai, P. De Kepper, *An Experimental Design Method Leading to Chemical Turing Patterns*, Science **324**, 772–775 (2009).
- [45] T. Bánsági, V.K. Vanag, I.R. Epstein *Tomography of Reaction–Diffusion Microemulsions Reveals Three-Dimensional Turing Patterns*, Science **331**, 1309–1312 (2011).

- [46] Q. Ouyang, H.L. Swinney *Transition From a Uniform State to Hexagonal and Stripped Turing Patterns*, *Nature* **352**, 610–612 (1991).
- [47] I. Molnár, I. Szalai, *Pattern Formation in the Bromate–Sulfite–Ferrocyanide Reaction*, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 9954–9961 (2015).
- [48] B. A. Grzybowski, K. J. M. Bishop, C. J. Campbell, M. Filakowski, S. K. Smoukov, *Micro- and Nanotechnology Via Reaction–Diffusion*, *Soft Matter*, **1**, 114–128 (2005).
- [49] J.M. Gracia-Ruiz, E. Melero-Gracia, S.T. Hyde, *Morphogenesis of Self-Assembled Nanocrystalline Materials of Barium Carbonate and Silica*, *Science* **323**, 362–365 (2009).
- [50] E. Nakouzi, P. Knoll, K. B. Hendrix, O. Steinbock, *Systematic Characterization of Polycrystalline Silica–Carbonate Helices* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 23044–23052 (2016).
- [51] M. Montalti, G. Zhang, D. Genovese, J. Morales, M. Kellermeier, J. M. Gracia-Ruiz, *Local pH Oscillations Witness Autocatalytic Self-Organization of Biomorphic Nanostructures*, *Nature Comm.* **8**, 14427 (2017).
- [52] C. N. Kaplan, W. L. Noorduin, L. Li, R. Sadza, L. Folkertsma, J. Aizenberg, L. Mahadevan, *Controlled Growth and Form of Precipitating Microsculptures*, *Science*, **355**, 1395–1399 (2017).
- [53] R.E. Liesegang, *Ueber einige Eigenschaften von Gallerten*, *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* **30**, 353–363 (1896).
- [54] F. Izsák, I. Lagzi, *A New Universal Law for the Liesegang Pattern Formation*, *J. Chem. Phys.* **122**, 184707 (2005).
- [55] I. Lagzi, *Precipitation Patterns in Reaction–Diffusion Systems*, *Research Signpost*, 2010.
- [56] R. Tóth, R. M. Walliser, I. Lagzi, F. Boudoire, M. Düggelin, A. Braun, C. E. Housecroft, E. Constable, *Probing the Mystery of Liesegang Band Formation: Revealing the Origin of Self-Organized Dual-Frequency Micro and Nanoparticle Arrays*, *Soft Matter*, **12**, 8367–8374 (2016).
- [57] M. Ripszám, Á. Nagy, A. Volford, F. Izsák, I. Lagzi, *The Liesegang Eyes Phenomenon*, *Chem. Phys. Lett.* **414**, 384–388 (2005).
- [58] M. Dayeh, M. Ammar, M. Al-Ghoul, *Transition From Rings To Spots in a Precipitation Reaction–Diffusion System*, *RSC Adv.* **4**, 60034 (2014).
- [59] M. Fiałkowski, A. Bitner, B. Grzybowski, *Wave Optics of Liesegang Rings*, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 018303 (2005).
- [60] I. Lagzi, *Formation of Liesegang Patterns in an Electric Field*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1268–1270 (2002).

- [61] I. Bena, M. Droz, I. Lagzi, K. Martens, Z. Rácz, A. Volford, *Designed Patterns: Flexible Control of Precipitation Through Electric Currents*, Phys. Rev. Lett. **101**, 075701 (2008).
- [62] J. George, G. Varghese, *Migrating Triplet Precipitation Bands of Calcium Phosphates in Gelatinous Matrix*, J. of Mat. Sci., **40**, 5557–5559 (2005).
- [63] M. Zrínyi, L. Gálfi, é. Smidróczki, Z. Rácz, F. Horkay, *Direct Observation from Heterogeneous Travelling Wave to Liesegang Pattern Formation*, J. Phys. Chem., **95**, 1618–1620 (1991).
- [64] A. Adamatzky, B. de L. Costello, *Reaction–Diffusion Path Planning in a Hybrid Chemical and Cellular-Automaton Processor*, Chaos Solit. Fract. **16**, 727–736 (2003).
- [65] D. Zámbo, K. Suzuno, Sz. Pothorszky, D. Bárdfalvy, G. Holló, H. Nakanishi, D. Wang, D. Ueyama, A. Deák, I. Lagzi, *Self-Assembly of Like-Charged Nanoparticles Into Voronoi Diagrams*, Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 25735–25740 (2016).
- [66] P. Hantz, *Pattern Formation in the NaOH + CuCl₂ Reaction*, J. Phys. Chem. B, **104**, 4266–4272 (2000).
- [67] D. Bárdfalvy, I. Lagzi, *Mintaképződés nanorészecskék és szervesetlen sók kölcsönhatásából*, XXXVI. Kémiai Előadói Napok, 2013. október 28–30.
- [68] A. Volford, I. Ferenc, M. Ripszám, I. Lagzi, *Pattern Formation and Self-Organization in a Simple Precipitation System*, Langmuir **23**, 961–964 (2007).
- [69] M. R. Tinsley, D. Collison, K. Showalter, *Propagating Precipitation Waves: Experiments and Modeling*, J. Phys. Chem. A, **117**, 12719–12725 (2013).
- [70] M. M. Ayass, I. Lagzi, M. Alg-Ghoul, *Targets, Ripples, and Spirals in a Precipitation System with Anomalous Dispersion*, Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 19806–19814 (2015).
- [71] S. Hill, *Channelling in Packed Columns*, Chem. Eng. Sci. **1**, 247–253 (1952).
- [72] Y. Nagatsu, S. Bae, Y. Kato, Y. Tada, *Miscible Viscous Fingering with a Chemical Reaction Involving Precipitation*, Phys. Rev. E, **77**, 067302 (2008).
- [73] J. R. Glauber, LXXXV. *Wie man in diesem Liquore von allen Metallen in wenig Stunden Bäume mit Farben soll wachsen machen / How one shall make grow - in this solution, from all metals, in a few hours - trees with color*, Philosophischer Oefen, 186–189 (1661).
- [74] V. Kaminker, J. Maselko, J. Pantaleone, *The Dynamics of Open Precipitation Tubes* J. Chem. Phys. **140**, 244901 1–7 (2014).
- [75] D.E.H. Jones, U. Walter, *The Silicate Garden Reaction in Microgravity: A Fluid Interfacial Instability*, J Colloid. Interf. Sci. **203**, 286–293 (1998).
- [76] S. Thouvenel-Romans, J.J. Pagano, O. Steinbock, *Bubble Guidance of Tubular Growth in Reaction–Precipitation systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2610–2615 (2005).

- [77] J.J. Pagano, T. Bánsági, Jr., Oliver Steinbock, *Bubble-Templated and Flow-Controlled Synthesis of Macroscopic Silica Tubes Supporting Zinc Oxide Nanostructures*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 9900–9903 (2008).
- [78] R. Makki, M. Al-Humiari, S. Dutta, Oliver Steinbock, *Hollow Microtubes and Shells from Reactant-Loaded Polymer Beads*, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 8752–8756 (2009).
- [79] J.J. Pagano, T. Bánsági, Jr., Oliver Steinbock, *The Formation in Reverse Silica Gardens*, J. Phys. Chem. C **111**, 9324–9329 (2007).
- [80] Rauscher Evelin, *Áramlásvezérelt csapadékképződés a réz-foszfát és szilikát rendszerben*, diplomamunka, SZTE, 2015.
- [81] G. Schusztér, F. Brau, A. De Wit, *Flow-Driven Control of Calcium Carbonate Precipitation in a Confined Geometry*, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 25592–25600 (2016).
- [82] G. Schusztér, F. Brau, A. De Wit, *Calcium Carbonate Mineralization in a Confined Geometry*, Environ. Sci. Technol. Lett. **3**, 156–159 (2016).
- [83] G. Schusztér, A. De Wit, *Comparison of Flow-Controlled Calcium and Barium Carbonate Precipitation Patterns*, J. Chem. Phys. **145**, 224201-1–6 (2016).
- [84] Á. Tóth, D. Horváth, R. Smith, J.R. McMahan, J. Maselko, *Phase Diagram of Precipitation Morphologies in the Cu^{2+} – PO_4^{3-} System* J. Phys. Chem. C **111**, 14762–14767 (2007).
- [85] A. Baker, Á. Tóth, D. Horváth, J. Walkush, A. S. Ali, W. Morgan, Á. Kukovecz, J. J. Pantaleone, J. Maselko, *Precipitation Pattern Formation in the Copper(II) Oxalate with Gravity Flow and Axial Symmetry* J. Phys. Chem. A **113**, 8243–8248 (2009).
- [86] E. Tóth-Szeles, G. Schusztér, Á. Tóth, Z. Kónya, D. Horváth, *Flow-Driven Morphology Control in the Cobalt–Oxalate System*, CrystEngComm. **18**, 2057–2064 (2016).
- [87] E. Nakouzi, O. Steinbock, *Self-Organization in Precipitation Reactions Far From the Equilibrium* Sci. adv., **2**, 1601144 (2016).
- [88] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1977/*
- [89] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/*
- [90] <http://www.mke.org.hu/az-egyessrainmenu-100/kittett-kkusok-mainmenu-171/szenyi-ds-mainmenu-173.html>*
- [91] Sz. Sándor, *Ásványrendszertan*, Miskolci Egyetemi Kiadó, 2007.
- [92] R.F. Martin, W.H. Blackburn, *Encyclopedia of Mineral Names: First update* The Can. Mineral. **37**, 1045–1078 (1999).

- [93] H. Yu, R. Sheikholeslami, W. O. S. Doherty, *The Effect of Silica and Sugar on the Crystallographic and Morphological Properties of Calcium Oxalate* J. Cryst. Growth **265**, 592–603 (2004).
- [94] T. Jung, W-S. Kim, C. K. Choi *Crystal Structure and Morphology Control of Calcium Oxalate Using Biopolymeric Additives in Crystallization* J. Cryst. Growth **279**, 154–162 (2005).
- [95] S. Sandersius, P. Rez, *Morphology of Crystals in Calcium Oxalate Monohydrate Kidney Stones* Urol. Res. **35**, 287–293 (2007).
- [96] A-J. Xie, L. Zhang, J. Zhu, Y-H. Shen, Z. Xu, J-M. Zhu, C-H. Li, L. Chen, L-B. Yang, *Formation of calcium oxalate concentric precipitate rings in two-dimensional agar gel systems containing Ca^{2+} - RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Er}$, Gd , and La) - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **332**, 192–199 (2009).
- [97] D. Jáuregui-Zuniga, M.A. Ferrer, A.A. Caldreon, R. Munoz, A. Moreno, *Heavy Metal Stress Reduces the Deposition of Calcium Oxalate Crystals in Leaves of Phaseolus Vulgaris* J. Plant Physiol. **162**, 1183–1187 (2005).
- [98] N.Q. Dao, M. Daudon, *Infrared and Raman Spectra of Calculi*, Elsevier, Paris, 1997.
- [99] B. Kowalczyk, K. J. M. Bishop, I. Lagzi, D. Wang, Y. Wei, S. Han, B. A. Grzybowski, *Charged Nanoparticles as Supramolecular Surfactants of Controlling the Growth and Stability of Microcrystals*, Nature Mat., **11**, 227–232 (2012).
- [100] S. Huang, K. Naka, Y. Chujo, *A Carbonate Controlled-Addition Method for Amorphous Calcium Carbonate Spheres Stabilized by Poly(acrylic acid)s*, Langmuir, **23**, 12086–12095 (2007).
- [101] Z. Wu, J. H. Davidson, L. F. Francis, *Effect of Water Chemistry on Calcium Carbonate Deposition on Metal and Polymer Surfaces*, J. Colloid Interf. Sci., **343**, 176–187, (2010).
- [102] R. Beck, J-P. Andeassen, *Spherulitic Growth of Calcium Carbonate*, Cryst Growth & Design, **10**, 2934–2947 (2010).
- [103] W. Jiang, M. S. Pacella, D. Athanasiadou, V. Nelea, H. Vali, R. M. Hazen, J. J. Gray, M. D. McKee, *Chiral Acidic Amino Acids Induce Chiral Hierarchical Structure in Calcium Carbonate*, Nature Comm., **8** 15066 (2017).
- [104] J. A. Juhsz-Bortuzzo, B. Myszk, R. Silva, A. R. Boccaccini, *Sonosynthesis of Vaterite-type Calcium Carbonate*, Cryst Growth & Design, **17**, 2351–2356 (2017).
- [105] J. B. Sumner, *The Isolation and Crystallization of the Enzyme Urease*, J. Biol. Chem., **69** 435–441 (1926).
- [106] L. Chen, Y. Shen, A. Xie, B. Huang, R. Jia, R. Guo, W. Tang, *Bacteria-Mediated Synthesis of Metal Carbonate Minerals with Unusual Morphologies and Structures*, Cryst Growth & Design, **9**, 743–754 (2009).

- [107] A. Yashina, F. Meldrum, A. deMello, *Calcium Carbonate Polymorph Control Using Droplet-Based Microfluidics*, *Biomicrofluidics* **6**, 022001 (2012).
- [108] N. Qiu, H. Yin, B. Ji, A. Klauke, Y. Glidle, Y. Zhang, H. Song, L. Cai, L. Ma, G. Wang, L. Chen, W. Wang, *Calcium Carbonate Microspheres as Carriers for the Anticancer Drug Camptothecin*, *Mater. Sci. Eng. C* **32**, 2634 (2012).
- [109] D. Preisig, D. Haid, F.J.O. Varum, R. Bravo, R. Alles, J. Huwyer, M. Puchkov, *Drug Loading into Porous Calcium Carbonate Microparticles by Solvent Evaporation*, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **87**, 548 (2014).
- [110] B.V. Parakhonskiy, A.M. Yaschenok, S. Donotan, D.V. Volodkin, F. Tessarolo, R. Antolini, *Macromolecule Loading into Spherical, Elliptical, Star-Like and Cubic Calcium Carbonate Carrier*, *Chem. Phys. Chem.* **15**, 2817 (2014).
- [111] Y.N. Lee, *Calcite Production by Bacillus Amyloliquefaciens*, *J. Microbiol.* **41**, 345 (2003).
- [112] F.W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, Walter de Gruyter, 1985.
- [113] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/biology/enzymatic-assay-of-urease-from-jack-beans.html>*
- [114] B. Bohner, G. Schusztter, O. Berkesi, D. Horváth, Á. Tóth, *Self-Organization of Calcium Oxalate by Flow-Driven Precipitation*, *Chem. Commun.*, **50**, 4289–4291 (2014).
- [115] B. Bohner, B. Endrődi, D. Horváth, Á. Tóth, *Flow-Driven Pattern Formation in the Calcium Oxalate system*, *J. Chem. Phys.*, **144**, 164504-1–8 (2016).
- [116] B. Bohner, G. Schusztter, D. Horváth, Á. Tóth, *Morphology Control by Flow-Driven Self-Organizing Precipitation*, *Chem. Phys. Lett.*, **631–632**, 114–117 (2015).
- [117] <http://fityk.nieto.pl/>*
- [118] <http://karman3.elte.hu/doc/bev-kornyaram-Janosi-Tel.pdf>*
- [119] <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>*
- [120] <http://mcj.sourceforge.net/>*
- [121] <http://www.wolfram.com/mathematica/>*
- [122] S. Kotrlý, L. Šůcha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Limited, 1985.
- [123] R.A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, 1971.
- [124] F. Grases, A. Millan, A. Conte, *Production of Calcium Oxalate Monohydrate, Dihydrate, or Trihydrate* *Urol. Res.* **18**, 17–20 (1990).

- [125] M. Yuzawa, K. Tozuka, A. Tokue, *Effect of Citrate and Pyrophosphate on the Stability of Calcium Oxalate Dihydrate* Urol. Res. **26**, 83–88 (1998).
- [126] L. Lepage, R. Tawashi, *Growth and Characterization of Calcium Oxalate Dihydrate Crystals (Weddellite)* J. Pharm. Sci. **71**, 1059–1062 (1982).
- [127] P. Brown, D. Ackermann, B. Finlayson, *Calcium Oxalate Dihydrate (Weddellite) Precipitation* J. Cryst. Growth **98**, 285–292 (1989).
- [128] M. Kiricsi, O. Berkesi, *Vesekövek osztályozása*, A kémia tanítása, 3–8 (1997).
- [129] S.B. Mukkamala, C.E. Anson, A.K. Powell, *Modelling Calcium Carbonate Biomineralisation Processes* J. Inorg. Biochem. **100**, 1128–1138 (2006).
- [130] <http://rruff.info/>*
- [131] G. Behrens, L. T. Kuhn, R. Ubig, A. H. Heuer, *Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate* Spectrosc. Lett., **28**, 983–995 (1995).

I. Függelék

A mintázatképződés illusztrálására szolgáló kísérletek leírása

I.1. Spirálok képződése a Belouszov–Zsabotyinszkij-reakcióban

Gerjeszthető rendszert állítottam elő a Belouszov–Zsabotyinszkij-reakcióban a következő recept felhasználásával: 3,8 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kénsavat, 2,2 ml $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-bromát-oldatot, valamint 1 ml $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ malonsav-oldatot elegyítettem 2 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kálium-bromid-oldattal. Petri-csészébe öntöttem, majd a sárga szín eltűnése után 4 ml $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ferroin indikátoroldatot adtam a reakcióelegyhez. Rövid indukciós periódus után kék spirálokat figyeltem meg a piros színű folyadékban, melyről készült képfelvétel a 2.3. ábrán látható.

I.2. Az alumínium-hidroxid mozgó csapadékmintázat

A kísérletekhez 150 cm^3 $1 \text{ m/m\%}$ agaróz gélét készítettem $0,29 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alumínium-klorid-tartalommal, melyet egy 17 cm átmérőjű Petri-csészébe öntöttem ki. A gél elkészítéséhez az agaróz port a megfelelő mennyiségű vízben duzzadni hagytam, majd enyhe kevertetés mellett melegíteni kezdtem. Amint a hőmérséklet elérte a 70°C -ot, kikapcsoltam a fűtést, és kevertettem az oldatot addig, amíg a főzőpohár tartalma teljesen átlátszó lett. Eközben a hőmérséklet elérte $80\text{--}90^\circ\text{C}$ -ot. Ezt követően hozzáadtam a szilárd alumínium-kloridot, és feloldottam. Állni hagytam az oldatot, hogy a kevertetés hatására képződött buborékok távozzanak még mielőtt a Petri-csészébe öntöm a gélét. Amint az agaróz gél megszilárdult, 75 cm^3 $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nátrium-hidroxid-oldatot öntöttem a felszínére. Perceken belül megjelentek a 2.7. B ábrán látható spirál és kettősspirál alakzatok. A mintázat egy-két órán keresztül látható, majd telítődik és megáll.

I.3. Szilikátnövények

A 2.9 szemléltetett szilikátnövények 200 cm^3 térfogatú nátrium-szilikát vizes oldatába helyezett késhegynyi MnSO_4 -, NiCl_2 -, NiSO_4 -, CoCl_2 -, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -, AlCl_3 -, AgNO_3 -, CuSO_4 -, CuCl_2 -, FeSO_4 -, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -sókból fejlődtek ki. A sókból létrejött szilikátnövények összetételét könnyedén megállapíthatjuk az eredeti sókristály és a színük alapján, melyet az I.1. táblázatban összegeztem.

I.1. táblázat. A szilikátnövények színe.

átmenetifém-só	cső színe
AlCl_3	fehér
AgNO_3	sárga
CoCl_2	kék
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	kék
CuSO_4	kék
CuCl_2	sötétkék
FeSO_4	sötétszürke
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	narancssárga
MnSO_4	fehér
NiCl_2	zöld
NiSO_4	zöld

I.4. Réz-oxalát szálas csapadékmintázat

Perisztaltikus pumpa segítségével $0,8\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú réz-szulfát-oldatot áramoltattam $6\text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ térfogat-áramlási sebességgel egy négyzet alapú üvegedénybe, amely $0,05\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatot tartalmazott. Az edény alján szálas szerkezettel rendelkező kékeszöld csapadék vált le, amelyről készült felvétel a 2.11. ábrán látható.

II. Függelék

Termogravimetriás számítások

Példaszámolás az elméleti tömegveszteségek számításához:

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

$$a = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca}(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \frac{18,02}{146,11} = 0,123 \quad (\text{II.1})$$

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

$$b = \frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{Ca}(\text{COOH})_2}} = \frac{28,01}{128,10} = 0,219 \quad (\text{II.2})$$

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

$$c = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{44,01}{100,09} = 0,440 \quad (\text{II.3})$$

A többi számítást is ezen példa alapján végeztem el.

III. Függelék

Számítások a Wolfram Mathematica Programmal

III.1. Egyensúlyi számítások bemeneti adatai

Protonálódási állandók, komplexek stabilitási állandói:

$\log K = \{10.33-14, 6.35-14, -1.46\}$

$b1 = \{10^{\log K[[1]]}, 10^{(\log K[[1]] + \log K[[2]])}\}$

$\log B_{CaCO_3} = 3.15$

$b2H = 10^{(1.00 + \log K[[1]])}$

$b3 = 10^{1.15}$

$HC03 = b1[[1]] \quad CO_3/OH$

$H2CO_3 = b1[[2]] \quad CO_3/OH^2$

$CaCO_3 = 10^{\log B_{CaCO_3}} \quad Ca \quad CO_3$

$CaHC03 = b2H \quad Ca \quad CO_3/OH$

$CaOH = b3 \quad Ca \quad OH$

Oldhatósági szorzatok, és a reaktánsok megadása:

$K_{sp}CaCO_3 = 10^{-8.35}$

$K_{sp}CaOH_2 = 10^{-5.19}$

$Ca = K_{sp}CaOH_2/OH^2$

$CO_3 = K_{sp}CaCO_3/Ca$

Mérlegegyenletek:

$cCO_3 = CO_3 + HC03 + H2CO_3 + CaCO_3 + CaHC03 + CaCO_3s$

$cCa = Ca + CaOH + CaCO_3 + CaHC03 + CaCO_3s + CaOH_2s$

Megoldás:

```

c={}
res=FindRoot[{(cCO3/.OH->10^-2.73)==0.01,(cCa/.OH->10^-2.73)==2.0},
{{CaCO3s,0.00999},{CaOH2s,0.014}}]
{CaCO3s->0.00999368,CaOH2s->0.078935}
pOH=2.73
s={OH->10^-pOH,res[[1]],res[[2]]};AppendTo[c,{(14-pOH),
10^(14-pOH),CO3/.s,HCO3/.s,H2CO3/.s,CaCO3/.s,CaHCO3/.s,CaOH/.s,
Ca/.s,OH/.s,CaCO3s/.s,CaOH2s/.s}]
CaCO3s0=CaCO3s/.s
CaOH2s0=CaOH2s/.s
Do[res=FindRoot[{(cCO3/.OH->10^-pOH)==0.01,(cCa/.OH->10^-pOH)==2.0},
{{CaCO3s,CaCO3s0},{CaOH2s,CaOH2s0}}];
s={OH->10^-pOH,res[[1]],res[[2]]};
CaCO3s0=CaCO3s/.s;
CaOH2s0=CaOH2s/.s;
AppendTo[c,{(14-pOH),10^-(14-pOH),
CO3/.s,HCO3/.s,H2CO3/.s,CaCO3/.s,CaHCO3/.s,CaOH/.s,
Ca/.s,OH/.s,CaCO3s/.s,CaOH2s/.s}];,{pOH,2.73,0.0,-0.01]}

```

III.2. Háromparaméteres egyenlet illesztése a csapadékkör külső sugarának növekedésére

Adatok:

```

In[1]:= data={{0.,2.432526},{0.66666667,20.062284},{1.3333333,29.916955},
{2.,38.550173},{2.6666667,47.231834},{3.3333333,54.591696},
{4.,61.480969},{4.6666667,67.910035},{5.3333333,74.138408},
{6.,80.204152},{6.6666667,86.117647},{7.3333333,91.678201},
{8.,96.930796},{8.6666667,101.9827}};

```

Illesztés:

```

In[2]:= nlm=NonlinearModelFit[data,a0 Sqrt[x+a1]+a2,{{a0,44.},
{a1,0.7},{a2,-33.}},x]
Out[2]= FittedModel[-33.4935+44.0461 Sqrt[0.703023 +x]]

```

Az illesztés paramétereit:

```

In[3]:= nlm[''ParameterTable'']
Out[3]= Estimate Standard Error t-Statistic P-Value
a0 44.0461 0.913356 48.2245 3.73853*10^-14

```


a1 0.703023 0.117487 5.98386 0.0000913566
a2 -33.4935 3.28953 -10.1818 6.17294*10⁻⁷

III.3. A pH számítása kalciumionok és ammónium-karbonát mellett

Protonálódási állandók, komplexek stabilitási állandói:

```
In[1] := logKHC03={10.33,6.35}
In[2] := b1=10^logKHC03[[1]]
In[3] := b2=10^(logKHC03[[1]]+logKHC03[[2]])
In[4] := HC03=b1 H C03
In[5] := H2C03=b2 H^2 C03
In[6] := logKNH3=9.244
In[7] := b3=10^logKNH3
In[8] := NH4=NH3 H b3
In[9] := logKv=14
In[10] := Kv=10^-14
In[11] := OH=Kv/H
In[12] := bCaC03=10^3.15
In[13] := CaC03=bCaC03 Ca C03
In[14] := bCaHC03=10^(1.00+logKHC03[[1]])
In[15] := CaHC03=bCaHC03 Ca H C03
In[16] := bCaOH=10^(1.15-logKv)
In[17] := CaOH=bCaOH Ca / H
```

Oldhatósági szorzatok:

```
In[18] := KspCaC03=10^-8.35
In[19] := KspCaOH2=10^(-5.19+2 14)
```

Komponensmérleg-egyenletek:

```
In[20] := cC03=C03+HC03+H2C03+CaC03+CaHC03+CaC03s
In[21] := cCa=Ca+CaOH+CaC03+CaHC03+CaC03s
In[22] := cNH3=NH3+NH4
```

Töltésmérleg-egyenlet:

```
In[23] := Eqq=NH4+H+2*Ca+CaOH==2*C03+HC03+OH+C1
```

Megoldás:

```

In[24] := c={ }
In[25] := res=FindRoot[{cCO3==0.0001,cNH3==0.0002, cCa==1,
(Eqq/.Cl->2),Ca CO3==KspCaCO3},{CO3,10^-19},{NH3,0.0001},
{Ca,0.24},{H,10^-8},{CaCO3s,0.000024}}]
In[26] := CO30=CO3/.res
In[27] := NH30=NH3/.res
In[28] := Ca0=Ca/.res
In[29] := H0=H/.res
In[30] := CaCO3s0=CaCO3s/.res
In[31] := Do[res=FindRoot[{cCO3==cAK,cNH3==2*cAK, cCa==1,
(Eqq/.Cl->2),Ca CO3==KspCaCO3},{CO3,CO30},
{NH3,NH30},{Ca,Ca0},{H,H0},{CaCO3s,CaCO3s0}}];
CO30=CO3/.res;
NH30=NH3/.res;
Ca0=Ca/.res;
H0=H/.res;
CaCO3s0=CaCO3s/.res;
AppendTo[c,{cAK,CO3/.res,HCO3/.res,H2CO3/.res,NH3/.res,NH4/.res,Ca/.res,
CaCO3/.res,CaHCO3/.res,CaOH/.res,H/.res,CaCO3s/.res,
If[(Ca/H^2/.res)<KspCaOH2,0,1]}}];,{cAK,0.0001,1.0,0.0001}]

```

IV. Függelék

A karbamid–ureáz–kalciumion oszcilláló kémiai reakció modellezésének előzetes eredménye

A karbamid–ureáz–kalciumion kémiai reakcióban bekövetkező oszcilláció modellezésével a kooperációban résztvevő partnerünk foglalkozik. Eredményeik közül a IV.1. ábrát szeretném bemutatni, melyen a periódusidő, és az amplitúdó is jó egyezést mutat a kísérleti tapasztalatokkal.

IV.1. ábra. A karbamid–ureáz–kalciumion kémiai reakcióban bekövetkező oszcilláció modellezése.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek **Dr. Horváth Dezsőnek**, valamint **Dr. Tóth Ágotának** szakmai tanácsaikért és segítségükért, valamint azért, hogy lehetővé tették számomra a négy féléves angol–magyar természettudományi szakfordító képzés elvégzését is, doktori tanulmányaimmal párhuzamosan. Köszönöm **Dr. Annette Taylornak**, és **Dr. Bánsági Tamásnak**, hogy felejthetlenné tették a Sheffieldben, Angliában végzett kutatómunkámat. Szakmai vezetésük és segítségük, valamint jóindulatuk sokat jelentett nekem.

Nagyra becsülöm a különböző műszeres mérések során nyújtott segítségét **Dr. Berkesi Ottónak**, **Bujdosó Tamásnak**, **Dr. Endrődi Balázsnak**, **Dr. Galbács Gábornak**, **Dr. Janovák Lászlónak**, **Dr. Szűcs Árpádnak**, **Dr. Schusztér Gábornak** és **Varga Andrásnak**. Nagyon örülök, hogy **a kutatócsoport volt és jelenlegi tagjai** segítőkészek és kiváló humorérzéssel rendelkeznek, így jó hangulatban végezhettem a munkámat. Köszönöm családomnak a támogatást, valamint középiskolai kémia tanárnőmnek **Virág Tibornénak** azt, hogy megismertette velem a kémia szépségeit. Pótolhatatlan űrt jelentett volna számomra, ha **Csipak Brigittával** az egyetemi beiratkozás napján nem kötök barátságot. Szinte hihetetlen, hogy bármiben, bármilyen körülmények között számíthattam rá.

Elsősorban azonban vőlegényemnek, **Dr. Janáky Csabának** tartozom hálával, hiszen lelki támaszt nyújtott, erőt adott, és gondolataiban is mindvégig elkísért. Köszönöm, hogy mellettem állt a legnehezebb pillanatokban és bátorításával hozzásegített céljaim eléréséhez.