NÉHÁNY, HIPERALKALIKUS KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT KÉPZŐDŐ CA(II)-KOMPLEX OLDATEGYENSÚLYAINAK ÉS SZERKEZETÉNEK JELLEMZÉSE

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

GÁCSI ATTILA

TÉMAVEZETŐK: DR. SIPOS PÁL, EGYETEMI TANÁR

DR. PÁLINKÓ ISTVÁN, EGYETEMI TANÁR

Kémia Doktori Iskola
Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szerves Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar, Szegedi Tudományegyetem
Szeged

2017

1. Bevezetés

A kalcium az ötödik leggyakoribb elem a Földön. A kalcium ionok vizes oldatbeli tulajdonságait szinte megszámlálhatatlanul nagyszámú irodalmi forrás tárgyalja. Az adatok túlnyomó többségükben a kísérletileg viszonylag könnyen kezelhető $1 < pH < 12$ tartományra vonatkoznak. Ez egyrészt érthető, hiszen az erősen lúgos (hiperalkalikus) oldatok mind elméleti, mind kísérleti szempontból igen nehezen kezelhetők. Ugyanakkor valamelyest meglepő is, hiszen a Ca^{2+} ionok extrém magas pH-jú oldatokban mutatott fizikai-kémiai viselkedésének (pl. hidrolízis, komplexképzés, csapadékképzés, stb.) ismerete számos, gyakorlati szempontból is fontos területen (pl. cementipar, alumíniumipar, papíripar, stb.) kiemelt jelentőségű.

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

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

Mivel a Bayer-féle timföldgyártás során számos részlépésben Ca^{2+} ionokat adagolnak az reakcióelegyhez, értelemszerű volt kutatásainkat lúgos aluminátoldatok irányába továbbfejleszteni. A timföldgyártásnál használt tömény lúgos oldat a levegő CO_2-tartalmával reakcióba lépve a lúg elkarbonátosodik, emiatt jelentős a lúgveszteség. Ennek kiküszöbölésére Ca^{2+}-ot adagolnak a rendszerhez CaO formájában, így a keletkezett Na_2CO_3 NaOH-dá visszaalakítható, miközben $CaCO_3$ csapadék válik ki az oldatból. Ez a folyamat a kausztícizáció, melyet a következő egyenlet szerint zajlik:

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O \rightarrow \underline{CaCO_3} + 2\ NaOH$$

A Bayer-oldatokban az alumíniumionok aluminát ($[Al(OH)_4]^-$) formában vannak jelen. A Ca^{2+} ionok és az aluminát közötti reakciókról, a szilárd fázisok egymásba történő átalakulásáról vizes közegben jelentős mennyiségű irodalmi adat áll rendelkezésre. Azonban a $[CaAl(OH)_4]^+$ ionpár esetleges képződéséről oldatokban nem találtunk irodalmi adatokat. A Bayer-oldatokban Ca^{2+} ionok adagolásának hatására kialakuló szilárd fázis lehet hidrokalumitszerű réteges kettőshidroxid ($Ca_2[Al(OH)_6]OH$) és/vagy trikalcium-aluminát ($Ca_3Al_2(OH)_6$, TCA). Irodalmi adatok alapján a $[CaAl(OH)_4]^+$ ionpár tulajdonságairól valamint a szilárd fázist alkotó hidrokalumitszerű réteges kettős hidroxidok oldhatósági szorzatáról nem állt rendelkezésre információ.

Az előző bekezdésben említett szilárd fázis kialakulását sokféle tényező befolyásolja. A fizikai paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, stb.) mellett figyelembe kell venni a kémiai tényezőket is, vagyis a direkt és indirekt módon a rendszerbe kerülő szervetlen illetve szerves szennyező anyagokat. Ilyenek pl. a korábban már említett CO_2, valamint a bauxitban előforduló állati és növényi maradványok. Ezekből képződnek az pl. az oxalát-, a formiát-, a citrát-, a tartarát-, a malátsók, huminsav származékok, stb. Ezek a vegyületek hatással vannak a timföldgyártás technológiai folyamatának különböző részlépéseire, ezért fontos megismernünk kölcsönhatásaikat az oldatban jelenlévő egyéb komponensekkel.

Az oldatokban lévő szerves ligandumok és a Ca^{2+}ionok között lúgos közegben komplexképződés játszódhat le. Kísérleteimhez olyan α-hidroxi-karbonsav anionokat választottam ki, melyek a Bayer-oldatokban is jelen vannak, mint pl. a citrát és a tartarát. A semleges közegben a Ca^{2+} ionokkal képzett komplexeiket jól ismerjük, viszont az ipari szempontból jelentős, erősen lúgos közegű oldatokban létrejövő vegyületeikről szinte semmit nem tudunk.

2. Célkitűzés

Doktori munkám során célom volt az, hogy a Ca^{2+} ionok lúgos oldatokban mutatott viselkedését tanulmányozzam. Munkám három fázisból állt.

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

A $Ca(OH)_2$ lúgos közegű oldhatóságának ismeretében munkám második fázisában a $Ca(OH)_2$ aluminátoldatokban mutatott oldhatóságának kvantitatív leírása volt a cél. Munkámnak ebben a részében az alumináttartalmú oldatokkal egyensúlyban lévő szilárd fázisok azonosítása és szilárd fázis egyik jellemző komponensének, a hidrokalumit réteges kettőshidroxidnak az oldhatósági szorzatát határoztuk meg. További cél volt lehetséges oldatbeli $CaAl(OH)_4^+$ ionpár kimutatása és képződési állandójának meghatározása, hiszen az ionpár képződése a $Ca(OH)_2$ oldhatóságának jelentős növekedését kellene okoznia.

Munkám harmadik fázisában a Ca^{2+} és kis molekulatömegű hidroxikarbonsavak között erősen lúgos oldatokban lejátszódó komplexképződési reakciók leírását tűztük ki célul. Először Ca^{2+} és a tartarát (Tar^{2-}), majd a citrát (Cit^{3-}) ionok közötti komplexképződés jellemzését tűztük ki célul. Mindkét ligandum esetén a komplexképződés bizonyítása mellett kísérletet tettünk a képződő komplexek kvalitatív és kvantitatív jellemzésére, majd kvantumkémiai számításokkal az optimális geometriák számolására.

3. Kísérleti rész

Az oldhatósági mérésekhez egy, a kutatócsoportban fejlesztett oldhatósági mérésekre alkalmas berendezést használtunk, amelynek tesztelésben (még PhD munkám megkezdése előtt) én is részt vettem. A berendezés egy 15 pozíciós termosztálható üvegedény, ami lehetővé teszi több minta egyidejű vizsgálatát. A folyamatos kevertetést egy 15-csatornás *VelpMultistirrer 15* típusú mágneses keverő biztosította. Az üvegedényekben helyezkedtek el a polietilénből készült 50 cm^3-es reakcióedények. A reakcióedény és az üvegedény között víz tette lehetővé a hőcserét. Az állandó hőmérsékletet 25,0 ± 0,05 °C-on egy *Julabo F12-MB* típusú hűtő-fűtő termosztát, az 50,0 ± 0,1 és 75,0 ± 0,1 °C-on végzett mérésekhez pedig egy *MLW U2C* típusú termosztát biztosította. A szobahőmérsékletnél nagyobb hőmérsékleteken végzett mérésekhez a termosztálható üvegedény és az környezet közötti jelentős hőcsere, illetve hőingadozás minimalizálására a termosztálható üvegedény köré egy polisztirolból készült hőszigetelést helyeztünk el.

Az oldhatósági mérésekből származó minták Ca^{2+}- és Al^{3+}-tartalmának meghatározásához ICP-OES módszert alkalmaztunk. A használt készülék egy UNICAM *IRIS Intrepid II XSP Duo* készülék volt, mely axiális és radiális nézetet is lehetővé tesz. A minták porlasztása egy ködkamrán keresztül történt. Ebben a készülékben lévő plazma égőtest három koncentrikus kvarccsőből állt, melyben argon áramlott. A mérésekhez 1350 MHz gerjesztési rádiófrekvenciát használtunk, 1 L/perc gázáramlási sebességgel. A méréseknél a látható fény tartományába eső hullámhosszakat pásztázta a detektor, a plazmára radiálisan eső nézetből. A mérésekhez belső sztenderdként ittriumot használtunk.

Röntgen diffraktometriás méréseinket egy *Rigaku Miniflex II* típusú CuK_α sugárforrással (λ = 1,5418 Å) felszerelt diffraktométer segítségével végeztük. Minden mintát 4 θ°/perc-es sebességgel mértünk. A kapott diffraktogramok értelmezése az egyes, tiszta fázisok diffraktogramjai alapján történt, melyeket minden esetben független méréssel határoztunk meg.

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

Potenciometriás vizsgálataink során lúgos közegben kíséreltünk meg titrálásokat végezni, így a közönséges (kombinált) üvegelektródot pH-mérésre ebben a

tartományban nem alkalmazhattunk. Ezért a mérésekhez állandó nyomású H_2-gázzal érintkező platinázott platina indikátor elektródot (a továbbiakban H_2/Pt elektród) használtunk. Ez az elektród az üvegelektródoknál megszokott 1 < pH< 13 tartományon túl is megbízhatóan alkalmazható, így ezzel erősen lúgos (pH > 13) közegben végrehajtott titrálások kivitelezése is lehetséges. A H_2/Pt elektróddal végzett titrálásokat egy *Metrohm 888 Titrando* műszer segítségével végeztük el. A referencia elektród egy kereskedelmi forgalomban kapható kettős diffúziós határrétegű Ag/AgCl elektród (*Metrohm 6.0750.100)* volt.

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

A különböző Na-ionpárok képződésének és összetételének meghatározására egy kereskedelmi forgalomban kapható polimer membrános Na^+ ionszelektív elektródot (Na-ISE) alkalmaztunk, referenciaelektródnak pedig a már említett Ag/AgCl elektródot. Az elektród kalibrálását semleges pH-n végeztük el, állandó ionerősség mellett, amit tetrametil-ammónium-kloriddal (TMACl-dal) állítottunk be. A kalibráció során a kezdeti Na^+-koncentráció 10^{-3} M volt.

Fagyáspontcsökkenés mérésére hagyományos Beckmann-hőmérőt használtunk. A hőmérő a +2 – –4 °C közötti tartományban képes a hőmérsékletváltozás ±0,01 °C pontossággal történő meghatározására. A fagyáspontcsökkenés számításakor mérési adatainkat a desztillált víz fagyáspontjára vonatkoztattuk. A hűtőközeg csapvíz és konyhasó keveréke volt.

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

4. Új tudományos eredmények

T1. Ca^{2+}-nal telített NaOH-oldatok összes Ca^{2+}-tartalmának meghatározása segítségével bizonyítottuk, hogy vizsgált rendszerek a nyilvánvaló $Ca^{2+}_{(aq)}$ és $CaOH^{+}_{(aq)}$ komplexek mellett a korábbi, jelentős számú munkában figyelmen kívül hagyott $Ca(OH)_2^{0}{}_{(aq)}$ komplex figyelembevételével írhatók le a kísérleti pontosságon belül.

A témában megjelent több tucat irodalmi forrásban a $CaOH^{+}_{(aq)}$ létezése általánosan elfogadott a $Ca^{2+}_{(aq)}$ mellett, azonban az oldott $Ca(OH)_{2(aq)}$ lehetséges képződését csak néhány irodalmi előzményben vetik fel, akkor is pontosan meghatározott képződési állandó nélkül.

Az oldott $Ca(OH)_{2(aq)}$ képződésének következménye az, hogy a lúgkoncentráció növelésével nem lehet a $[Ca^{2+}]_T$ koncentrációt tetszőlegesen csökkenteni. Ez az érték aszimptotikusan tart egy minimális koncentrációhoz ($[Ca^{2+}]_{T,min} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, T = 25 °C).

Az a feltételezés miszerint a vizsgált rendszerben a NaOH analitikai és egyensúlyi koncentrációja megegyezik, érvénytelen a kis lúgkoncentrációjú oldatokban. Ez a hibás feltételezés számos pontatlan adatot eredményezett a korábban publikált képződési állandók értékeiben.

T2. A Ca^{2+}/OH^{-} egyensúlyi rendszert kvantitatívan leíró egyensúlyi állandókat (L, K, β) meghatároztuk 1 és 4 M ionerősségen. Az állandók hőmérsékletfüggésének ismeretében a termodinamikai adatokat (ΔH, ΔS) is kiszámítottuk.

A termodinamikai állandók értékeiből megállapítottuk, hogy a rendszerben lejátszódó folyamatok entrópiavezérelt folyamatok.

T3. $NaOH/NaAl(OH)_4/Ca(OH)_2$ elegyekben adott hőmérsékleten és NaOH koncentráció mellett létezik egy olyan maximális $NaAl(OH)_4$ koncentráció ($[NaAl(OH)_4]_{max}$), amely alatt az oldatból nem válik ki alumíniumtartalmú szilárd komponens és az egyensúlyi szilárd fázis $Ca(OH)_{2(s)}$.

XRD módszerrel meghatároztuk különböző összetételű $NaOH/NaAl(OH)_4/Ca(OH)_2$ elegyekből kiváló szilárd fázisok összetételét és ezzel kimutattuk, hogy egy jól meghatározott oldatösszetételig nem tapasztalható alumíniumtartalmú

szilárd komponens (pl. réteges kettős hidroxid vagy trikalcium-aluminát) kiválása az oldatból.

T4. A megfelelő $[NaAl(OH)_4]_{max}$ ismeretében meghatároztuk a szilárd fázist alkotó hidrokalumit-hidroxid, a $Ca_2Al(OH)_6 \cdot OH$ réteges kettős hidroxid oldhatósági szorzatát, és megbecsültük a $[CaAl(OH)_4]^+$ ionpár képződési állandójának felső korlátját. Utóbbi alapján kiderült, hogy a $[CaAl(OH)_4]^+$ ionpárt nem szükséges figyelembe venni a $NaOH/NaAl(OH)_4/Ca(OH)_2$ elegyek egyensúlyi leírásához.

T5. A Tar^{2-} és a Cit^{3-} ionok esetében konduktometriás titrálásokkal, fagyáspontcsökkenés mérésekkel és NMR spektroszkópiás vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy erősen lúgos közegben a vizsgált ligandumok új, a semleges közegben képződő részecskétől eltérő komplexeket képeznek a Ca^{2+} ionokkal.

A Ca^{2+} és két kis molekulatömegű hidroxikarboxilát (Tar^{2-} és Cit^{3-}) esetén, erősen lúgos közegben hidroxidion fogyasztással járó folyamatok játszódnak le.

Ezek jelentősen megváltoztatják az oldatok vezetőképességét, és csökkentik az oldatban található oldott részecskék számát. Emellett jellegzetes változásokat hoznak létre a ligandumok NMR spektrumaiban is.

T6. H_2/Pt potenciometriás titrálások alapján megállapítottuk, hogy a Ca^{2+} és Tar^{2-} ionok között lúgos közegben két új komplex képződik.

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

A fenti állandók meghatározásához szükség volt a rosszul oldódó $CaTar_{(s)}$ oldhatósági szorzatának, a $TarH_{-1}^{3-}{}_{(aq)}$ ion és a $NaTar^{-}{}_{(aq)}$ ionpár képződési állandójának, valamint a semleges közegben képződő $CaTar^{0}{}_{(aq)}$ és $Ca(Tar)_2^{2-}{}_{(aq)}$ komplexek képződési állandóinak ismeretére. Független mérésekkel ezeket az adatokat is meghatároztuk.

A képződő komplexek szerkezetére kvantumkémiai számítások alapján javaslatot tettünk.

T7. ^{1}H NMR spektroszkópiás mérésekből, valamint a csatolási állandók változásai alapján kimutattuk, hogy a Ca^{2+} és a Cit^{3-} ionok részvételével erősen lúgos oldatokban egy új komplex ($CaCitH_{-1}^{2-}{}_{(aq)}$) képződik; ennek szerkezetét kvantumkémiai számításokkal határoztuk meg.

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

5. Az eredmények gyakorlati jelentősége

Bár az értekezésben bemutatott kutatások alapkutatás jellegűek, az eredményeknek mind közvetett, mind közvetlen gyakorlati alkalmazási lehetőségei kínálkoznak. A Bayer-féle timföldgyártás technológiájában például régóta ismert az a megfigyelés, hogy az erősen lúgos aluminátoldatokból a Ca^{2+} ionok nem távolíthatók el maradéktalanul, még a legnagyobb lúgkoncentrációknál sem. Kutatásaink eredményei ezt a megfigyelést igazolják, míg a mások által közölt korábbi eredmények (amelyek a $Ca(OH)_{2(aq)}$ részecskét nem vették figyelembe) ezt nem támasztották alá. A hidrokalumit a Bayer-féle timföldgyártás egyik instabilis köztiterméke; oldhatósági szorzatának ismerete szükséges lehet ipari folyamatoptimalizálási lépésekben. A $[CaAl(OH)_4]^+$ „nem-képződése" a Bayer-oldatok termodinamikai modellezésében fontos. A tartarát és citrát ionok a Bayer oldatokban számottevő mennyiségben jelenlévő szerves szennyezők. Méréseink alapján bizonyítható, hogy tipikus Bayer-körülmények között elsősorban Na-ionpárok formájában vannak jelen.

6. Tudományos közlemények

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10029316

6.1. Az értekezés alapjául szolgáló referált folyóiratközlemények

1. **Gácsi A.**, Kutus B., Buckó Á., Csendes Z., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P.
   Some aspects of the aqueous solutionchemistry of the $Na^+/Ca^{2+}/OH^-/Cit^{3-}$ system: The structure of calcium citrate complex forming in hyperalkaline aqueous solution
   Journal of Molecular Structure **1118** (2016) 110–116. IF_{2015}: 1,780

2. **Gácsi A.**, Kutus B., Kónya Z., Kukovecz Á., Pálinkó I., Sipos P.
   Estimation of the solubility product of hydrocalumite-hydroxide, a layered double hydroxide with the formula of $[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot nH_2O$
   Journal of Physics and Chemistry of Solids **98** (2016) 167–173. IF_{2015}: 2,048

3. Kutus B., **Gácsi A.**, Pallagi A., Pálinkó I., Peintler G., Sipos P.
   A comprehensive study on the dominant formation of the dissolved $Ca(OH)_{2(aq)}$ in

strongly alkaline solutions saturated by Ca(II)
RSC Advances **6** (2016) 45231–45240. IF_{2015}: 3,289

4. **Gácsi A.**, Kutus B., Csendes Z., Faragó T., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P.
Formation and structure of calcium L-tartrate complexes in hyperalkaline solutions
Dalton Transactions **45** (2016) 17296–17303. IF_{2015}: 4,177

6.2. Az értekezéshez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent kivonatok és teljes közlemények

1. **Gácsi A.**, Kutus B., Bélteki R., Gyulavári T., Cseh A., Pálinkó I., Sipos P.
Determining of the solubility product of CaAl-layered double hydroxide,
18th International Symposium in Intercalation Compounds (2015) 114.
(kivonat)
2. **Gácsi A.**, Kutus B., Bruszel B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P.
Complex formation between Ca(II) and simple organic ligands (citrate and tartrate) in hyperalkaline aqueous solutions
34th International Conference on Solution Chemistry (2015) 34.
(kivonat)
3. **Gácsi A.**, Kutus B., Cseh A., Bélteki R., Gyulavári T., Bárdos E., Pálinkó I., Sipos P.
Formation of Ca-Al containing layered double hydroxides and its solubility product determination in highly caustic solutions
NanoOstrava 2015, 4th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (2015) 157.
(kivonat)
4. Kutus B., **Gácsi A.**, Pallagi A., Pálinkó I., Sipos P., Peintler G.
Comprehensive study on the dissolved $Ca(OH)_2$ in strongly alkaline solutions
10th International Alumina Quality Workshop 19–23 April 2015 Perth Western Australia (2015) 285–289.
(teljes közlemény)

5. **Gácsi A.**, Bruszel B., Suba N., Csendes Z., Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P.

Studies on the structure of Ca^{2+} complexes with tartrate and citrate in hyperalkaline solutions with ^{1}H NMR spectroscopy
XII. International Congress of Young Chemists: YoungChem 2014 (2014) 83.
(kivonat)

6. Pallagi A., Peintler G., **Gácsi A.**, Kutus B., Pálinkó I., Sipos P.
The importance of the dissolved $Ca(OH)_{2(aq)}$ in highly alkaline solutions
16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (2014) 95.
(kivonat)

7. Bruszel B., **Gácsi A.**, Suba N., Csendes Z., Pálinkó I., Sipos P.
Kalcium(II)-ion hidroxikarbonsav komplexeinek NMR szerkezetvizsgálata erősen lúgos közegben
XXXVII. Kémiai Előadói Napok (2014) 48–52.
(teljes közlemény)

8. **Gácsi A.**, Pallagi A., Bajnóczi É.G., Pálinkó I., Peintler G., Canton S.E., Sipos P.
The temperature dependence of Ca(II) solubility in strongly alkaline aqueous solutions
Monograph Series of the International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry **11** (2013) 58–62, ISBN:978-80-227-3918-4.
(teljes közlemény)

6.3. Egyéb, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Balázs N., **Gácsi A.**, Pallagi A., Mogyorósi K., Alapi T., Sipos P.
Comparison of the liquid and gas phase photocatalytic activity of flame-synthesized TiO_2 catalysts: the role of surface quality
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis **102** (2011) 283–294. IF_{2015}: 1,265

2. Pallagi A., Tasi Á., **Gácsi A.**, Csáti M., Pálinkó I., Sipos P.
The solubility of $Ca(OH)_2$ in extremely concentrated NaOH solutions at 25.00 °C
*Central European Journal of Chemistry***10** (2012) 332–337. IF_{2015}: 1,329

6.4. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó könyvfejezet

1. Veréb G, Ambrus Z, **Gácsi A.**
   Removal of organic compounds in water by photocatalysis in flow reactor
   Vizek szerves szennyezőinek eltávolítása nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel: *Removal of organic contaminants of waters by advanced oxidation processes* (2010) 161–171, ISBN:978-963-06-9621-0.

6.5. Egyéb, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények és kivonatok

1. **Gácsi A.**, Pallagi A., Tasi Á.G., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P.
   A kalcium-hidroxid oldhatósága lúgos és extrém lúgos közegben 25 és 50 °C-on
   XXXIV. Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures): Program és előadásösszefoglalók (2011) 125–129.
   (teljes közlemény)
2. Pallagi A., **Gácsi A.**, Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P.
   A kalcium hidroxidjai erősen alkalikus körülmények között, valamint ezek hatása a terner rendszerek egyensúlyaira
   XXXVII. Kémiai Előadói Napok (2014) 51.
   (kivonat)
3. Pallagi A., **Gácsi A.**, Bajnóczi É., Kutus B., Tasi Á., Peintler G., Berkesi O., Pálinkó I., Sipos P.
   Ca(II) complexation in hyperalkalineaqueoussolutions – relevance in the Bayer process and in the safety of radioactive waste repositories
   48. Komplexkémiai Kollokvium (2014) E29.
   (kivonat)
4. Pallagi A., Peintler G., **Gácsi A.**, Kutus B., Pálinkó I., Sipos P.
   Az oldott $Ca(OH)_2$ jelentősége erősen lúgos oldatokban
   48. Komplexkémiai Kollokvium (2014) E45.
   (kivonat)

Összesített tudománymetriai adatok

közlemények folyóiratban, összesen: 6	a dolgozathoz kapcsolódóan: 4
halmozott impakt faktor, összesen: 13,888	a dolgozathoz kapcsolódóan: 11,294
független hivatkozások, összesen: 14	a dolgozathoz kapcsolódóan: 1