

**Bohner Báborka,^{1,2} Schusztér Gábor,²
Horváth Dezső,³ Tóth Ágota²**

ÁRAMLÁSVEZÉRELT KRISTÁLYKÉPZŐDÉS A KALCIUM-OXALÁT RENDSZERBEN

¹ SZTE Eötvös Loránd Kollégium

² SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

³ SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Léteznek olyan, a környezetünkben is megfigyelhető rendszerek, amelyekben makroszkopikus önszerveződés, spontán rendezettség jön létre, és időben vagy térben periodikus struktúrák alakulnak ki. A termodinamikai egyensúlyi állapottól távol lévő kémiai rendszerekben reakciók és transzportfolyamatok együttes hatása biztosítja a geometriai alakzatokra hasonlító koncentrációeloszlás, azaz a mintázatok megjelenését.

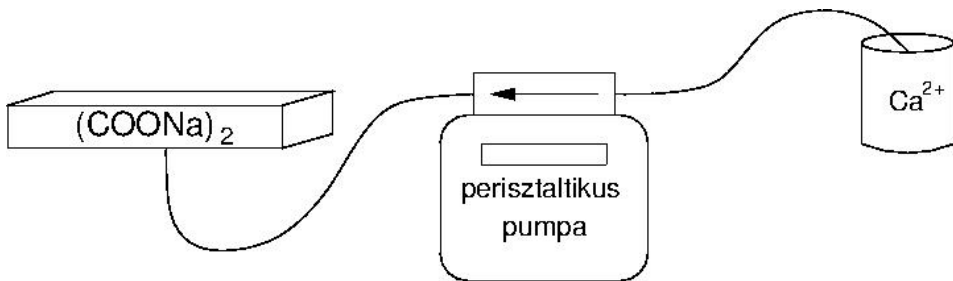
Munkánk során a kalcium-oxalát áramlásos rendszerben kialakuló csapadék-mintázat kialakulását tanulmányoztuk, majd jellemeztük a létrejött szerkezeteket minőségileg és mennyiségileg. A kalcium-oxalát az élő szervezetekben a vesekövek egyik leggyakoribb alkotója, de egyes növényekben, például a rebarbara és a spenót leveleiben is nagy mennyiségben található. A természetben egy-, két- és három kristályvizet tartalmazó kristályként fordul elő.

Kutatócsoportunk a korábbiakban vizsgált réz- és kobalt-oxalát rendszerekben áramlásos körülmények között érdekes, az edény alján szétterülő, szálak sokaságából álló mintázatot talált, ami egy belső, csapadékmentes körből indult [1]. Kimutattuk a mintázatképződésben a közegmozgás szerepét, mely a csapadékok mikrostruktúrájára is hatással volt. A konvekció mellett azonban a csapadék- és egyéb komplexképződési folyamatok is fontos szereppel bírnak. Mindkét esetben lassú a csapadékképződés, és a komplexképződési reakcióik is hasonlóak, csak az oldhatósági szorzatok és a stabilitási állandók értéke különbözik kis mértékben. A létrejött alakzatokat pedig a sűrűségkülönbség mellett a kezdeti koncentráció és az áramlási sebesség is befolyásolja. A két fémion mintázatra gyakorolt együttes hatását vizsgálva a két csapadék térbeli szeparációja figyelhető meg [2].

A kalcium-oxalát rendszerben egyensúlyi számítások segítségével megadtuk azt a pH-tartományt, amelyen belül a csapadékok leválnak, valamint az oldatban

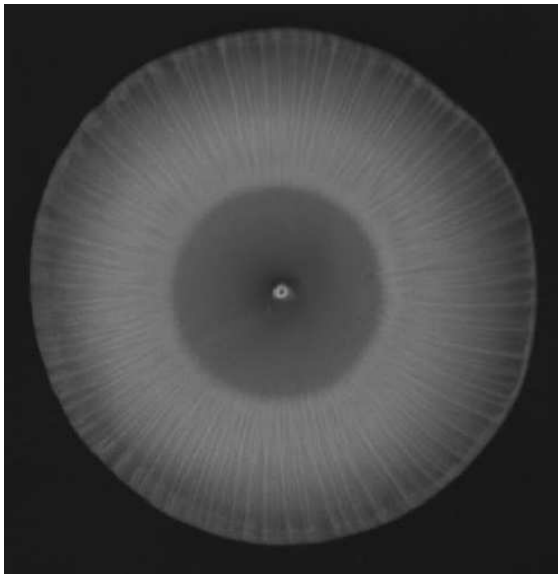
maradó részecskék eloszlását. A kalcium-oxalát a teljes számolt (0–14) pH-tartományban jelen van, míg a kalcium-hidroxid csak erősen lúgos körülmények között, $\text{pH} > 11$ esetén válik le. A komplexek pedig csak kis mennyiségben vannak jelen. Ezek alapján $\text{pH} = 11$ alatti kémhatású oldatokkal kísérleteztünk.

Kísérleteinket egy négyzet alapú üvegedényben végeztük (1. ábra), amelybe alulról, perisztaltikus pumpa segítségével áramoltattuk be a kalcium-klorid-oldatot. A kialakuló struktúrákat 0,8 mm belső átmérőjű vérvételi tűt, és 0,25, valamint 0,54 mm-es Tygon csövet alkalmazva 2–100 ml/h áramlási sebesség mellett tanulmányoztuk. A mintázatok növekedését digitális kamerával rögzítettük. A kiértékelés során megadtuk a belső és a külső kör átmérőjét, valamint a szálak számát is meghatároztuk. A gravitáció miatt nyomáskiegyenlítődési folyamat indul el akkor, ha egy sűrű folyadék réteg véges, vízszintes tartományra terjed szét. A kiegyenlítődési erős áramlással jár a folyadék alján, ezért ezeket a mozgásokat gravitációs áramlatoknak nevezzük. A csapadékképződés térbeli eloszlása követi a folyadék alján haladó sűrű réteget, ezért a szétterülő csapadékkorong felületéből egyben következtetni lehet a gravitációs áram átlagos magasságára. A csapadékmintázatot kiszárítottuk, és különböző analitikai és szerkezetvizsgáló módszerek (termogravimetria, infravörös spektroszkópia, Raman-spektroszkópia, pásztázó elektronmikroszkóp) segítségével meghatároztuk a pontos kémiai összetételt.



1. ábra: A kísérleti elrendezés sematikus rajza.

A kalcium-oxalát csapadék mintázata csak részben hasonlít a kutatócsoportban eddig vizsgált oxalátcsapadékok mintázatára, mivel a betáplálás helye körül azonnal megjelenik egy csapadék részecskékkel szegényebben borított belső kör. Körülötte szimmetrikusan helyezkedik el egy fehér csapadékgyűrű, amelyben bizonyos körülmények között az előző rendszerekhez hasonlóan, vízszintesen az edény alján sugárirányban szálszerű képződmények jönnek létre (2. ábra).



2. ábra: A kalcium-oxalát csapadékmintázat.

Az áramlásos rendszerben kialakuló mintázat feltérképezésének első lépéseként a reaktánsoldatok kezdeti koncentrációit változtattuk állandó, az előkísérletekben legjobbnak talált $\text{pH} = 9$ értéken. A csapadék mintázata a kalcium-klorid koncentrációjának növelésével és a nátrium-oxalát koncentrációjának csökkentésével szabályosabb lett és több szálát tartalmazott. A két reaktánsoldat közötti sűrűségkülönbség növelésének hatására nagyobb átmérőjű és vékonyabb, szabályos csapadékréteg alakult ki. A kémhatás nem befolyásolta jelentősen a mintázatot a tanulmányozott pH -tartományon ($\text{pH} = 4\text{--}11$).

A közegmozgás mintázatképződésre gyakorolt hatását is vizsgáltuk kétféle módon. Egyrészt a kísérleteket különböző (2–100 ml/h) áramlási sebesség alkalmazásával végeztük. Azt tapasztaltuk, hogy a kalcium-klorid-oldat beáramoltatásának sebességét megnövelve nagyobb mennyiségű csapadék vált le és ezzel együtt nagyobb méretű csapadékmintázat képződött. A közegmozgás azonban nem csak az áramlási sebesség növelésével változtatható, hanem a konvekciót befolyásoló sűrűségkülönbség és az oldatviszkozitás módosításával is. Ezt kísérletileg úgy hajtottuk végre, hogy a beáramló kalcium-klorid-oldattal együtt oldottunk fel nátrium-kloridot, glicerint, polivinil-alkoholt és poliakrilamidot. Azt tapasztaltuk, hogy a viszkozitás növelése a közegmozgás csökkenésével jár, így a csapadék növekedése lelassul. A kalcium-klorid-oldat sűrűségének növelésének hatásá-

ra pedig a csapadékmintázat növekedése felgyorsult a két oldat közti sűrűségkülönbség növekedése következtében (1. táblázat). A gravitációs áram átlagos magassága ($h_{\text{átlag}}$) csökken a sűrűség növekedésével, és nő a viszkozitás növekedésével. A táblázatból hiányzó adatok esetén a csapadékkorong cellás peremű volt, így a belső és külső kör átmérőjének, valamint a szálak számának meghatározása pontatlanná vált.

1. táblázat: A beáramló kalcium-klorid oldat sűrűség- és viszkozitás változtatásának hatása a csapadékmintázat paramétereire.

hozzáadott anyag		csapadék			$h_{\text{átlag}}$ (mm)
név	koncentráció	d_b (mm)	d_k (mm)	N (db/környed)	
NaCl	0,5 mol/dm ³	41,9 (1)	108,0 (1)	30 (1)	0,15
	1,0 mol/dm ³	42,9 (1)	120,2 (1)	26 (2)	0,12
	2,0 mol/dm ³	43,7 (1)	133,2 (1)	23 (2)	0,10
glicerin	1,0 mol/dm ³	43,6 (1)	105,9 (1)	36 (1)	0,15
	2,0 mol/dm ³	47,0 (1)	112,3 (1)	39 (1)	0,13
PVA	5 g/100 cm ³	50,8 (1)	98,7 (1)	-	0,17
	10 g/100 cm ³	53,6 (1)	97,9 (1)	-	0,18
PAA	20 g/100 cm ³	-	77,5 (1)	-	0,28
	30 g/100 cm ³	-	-	-	-

A kalcium-oxalát hátféle kristálymódosulatban található: egy, két, illetve három kristályvízzel, amelyek közül a monohidrát előfordulása a leggyakoribb. Termogravimetriás mérésekkel alátámasztottuk, hogy egy jól kevert (referencia), és az általunk vizsgált áramlásos rendszerekben is kalcium-oxalát csapadék képződik. Az elméleti tömegveszteségeket összevetve a kísérleti adatokkal megállapítottuk, hogy az áramlásmentes rendszerből származó oxalátcsapadék egy kristályvizet tartalmaz. Az áramlásos rendszerből származó mintánk tömegveszteségei pedig sem az egy, sem a két kristályvizet tartalmazó kalcium-oxalátéval nem egyeztek.

A termogravimetriás mérések alapján azonban nem dönthető el egyértelműen, hogy mi okozza az áramlásos és áramlásmentes mintáink tömegveszteségei közötti különbséget – a kristályvíz, vagy a maradék kalcium-klorid jelenléte. Ennek eldöntésére felvettük a kétféle csapadék és a két kristályvizet tartalmazó kalcium-klorid infravörös spektrumát. A kalcium-kloridra egy igen intenzív elnyelés jellemző 400 cm⁻¹-nél, amely a csapadékok spektrumán nem található meg, így arra a következtetésre jutottunk, hogy az eltérés nem magyarázható a kalcium-klorid jelenlétével a rendszerben.

A kalcium-oxalát különböző hidratált formái közül azonban csak a monohidrát kristályok a termodinamikailag stabilak, tehát a reaktánsok egyszerű összeöntésekor is ez a forma keletkezik [3]. Így ha kialakul vizes oldatban a dihidrát forma, akkor is gyorsan átalakul a stabilabb monohidrát formává. Ennek ellenére van lehetőség vizes oldatban a kalcium-oxalát-dihidrát kristályok előállítására, mert különböző szerves és szervetlen anyagok hozzáadásával lehet stabilizálni [4]. A csapadék pontos összetételének megállapításához a Raman-spektroszkópiás mérések szolgáltatnak megfelelő pontosságú eredményt, mert a színekben az $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ és a 900 cm^{-1} körüli tartományban lévő jellegzetes csúcsok alapján elkülöníthetők a kalcium-oxalát hidratált formái.

Megállapítottuk, hogy az áramlásmentes minta – ahogy a termogravimetriás mérések is jósolták – kalcium-oxalát-monohidrátból áll. Ez az áramlásos rendszerben képződött csapadékról nem mondható el, mert az vegyesen egy és két kristályvizet tartalmazó kalcium-oxalátból állt. Az áramlási sebesség növelésével azonban egyre nagyobb mennyiségű dihidrát forma alakult ki a mintánkban. A 100 ml/h áramlási sebesség mellett kialakult szilárd minta már döntő többségben kalcium-oxalát dihidrátot tartalmazott. Tehát az áramlásos, nemegyensúlyi rendszer a termodinamikailag instabil forma képződésének kedvez. Raman-mikroszkóp segítségével pedig meghatároztuk, hogy a két forma elkülönülten kristályosodik, továbbá a különböző morfológiájú részecskék esetén megadtuk, hogy a rendszer kalcium-oxalát-monohidrátból vagy -dihidrátból áll.

A kialakult részecskék mikrostruktúráját optikai és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az áramlás befolyásolja a mikroszerkezetet, mert jóval nagyobb méretű és az áramlásmentestől eltérő morfológiájú, például rózsára emlékeztető részecskék alakulnak ki.

Kísérleteink során különböző pH-ra beállított, adott térfogatú és különböző összetételű nátrium-oxalát-oldatokba alulról, vékony kapillárison keresztül, különböző áramlási sebességgel kalcium-klorid-oldatot áramoltattunk. A szilárd mintázat az edény alján jött létre és sugárirányban szálszerű képződményeket tartalmazott. A csapadékmintázat kialakulását és fejlődését digitális kamerával rögzítettük. A mintázatot az áramlás hatására kialakult szálak számával, és a csapadék különböző részeinek (belső és külső kör) sugarával jellemeztük. A kémiai összetételt termogravimetriás és Raman-mikroszkópiás mérések alapján határoztuk meg, míg a kristályok mikroszerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal jeleltettük meg. Megállapítottuk, hogy az áramlási sebesség növelése a termodinamikailag instabil, kalcium-oxalát dihidrát kialakulásának kedvez, ami áramlásmentes körülmények között vizes közegben nem tapasztalható.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Baker A., Tóth Á., Horváth D., Walkush J., Ali A. S., Morgan W., Kukovecz Á., Pantaleone J. J., Maselko J.; *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 8243–8248., 2009
- [2] Tóth-Szeles Eszter: A réz(II)-oxalát – kobalt(II)-oxalát-csapadék kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben; SZTE, 2011
- [3] Grases F., Millian A., Conte A., *Urological Research* **18**, 17–20., 1990
- [4] Yuzawa M., Tozuka K., Tokue A., *Urological Research* **26**, 83–88., 1998