

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXIV.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2011. november 2-4.

Szerkesztették

Laufer Noémi

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN 978 963 315 062 7

KALCIUM-HIDROXID OLDHATÓSÁGA LÚGOS ÉS EXTRÉM LÚGOS KÖZEGBEN 25 ÉS 50 °C-ON

**Gácsi Attila¹, Pallagi Attila^{1,2}, Tasi Ágost Gyula¹, Peintler Gábor³,
Pálinkó István², Sipos Pál¹**

¹ Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék Szeged, Dóm tér 7.

² Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Szerves Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

³ Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

Bevezetés

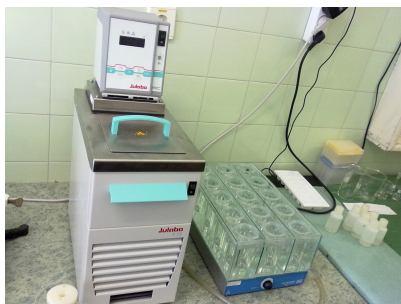
Munkánk során kalcium-hidroxid oldhatóságát vizsgáltuk tömény lúgos oldatban. Az ilyen típusú rendszerekben fennálló oldategyensúlyok ismerete fontos több ipari folyamat megértéséhez illetve irányításához (pl. Bayer-féle timföldgyártás).

Oldhatósági kísérleteinket a kutatócsoportban külön erre a célra kifejlesztett eszközön végeztük. A különböző hőmérsékleteken elvégzett oldhatósági kísérletek előtt elvégeztük a készülék hőmérsékletstabilitásának vizsgálatát is. Kalcium-hidroxid oldhatóságának változó koncentrációjú nátrium-hidroxidban való vizsgálata után (0,25 – 12,5 M NaOH) kísérletet tettünk az oldódás során keletkező CaOH^+ komplex képződési állandójának, valamint a kalcium hidroxid oldhatósági szorzatának meghatározására állandó ionerősség ($I = 1 \text{ M}$) mellett 25 és 50 °C-on. A minták összes kalcium tartalmának mennyiségi analízisét ICP-OES készülékkel végeztük.

Kísérleti rész

Az oldhatósági kísérletekhez használt lúgoldatokat karbonátmentes tömény (~ 20M) NaOH oldat pontos hígításával végeztük. Az ehhez szükséges tömény oldatot szilárd NaOH (*Spektrum 3D* termék) bemérésével készítettük, majd a kiváló karbonát eltávolítása után sűrűségét piknométerrel határoztuk meg. Az oldatok mol/dm³-ben kifejezett pontos koncentrációját az irodalomban leírt sűrűség-koncentráció táblázat alapján határoztuk meg [1]. A lúgálló polietilén edénybe készített 50 cm³ térfogatú minták a külön erre a célra tervezett berendezésbe kerültek, amelynek képe *1. ábrán* látható.

1. ábra: Az oldhatósági mérésekhez alkalmazott berendezés



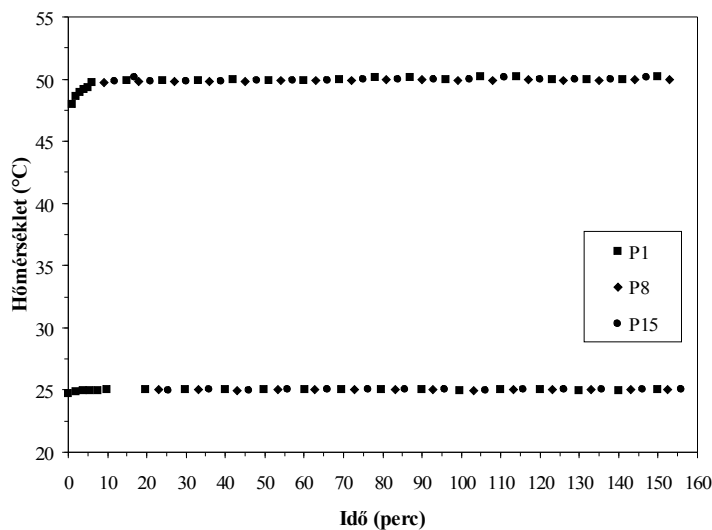
A berendezés [2] egy 15 férőhelyes termosztálható üvegedényből és egy *Velp Multistirrer 15* mágneses keverőből áll. Utóbbi a minták egyidejű ekvibrálását teszi lehetővé, míg a előbbi a minták termosztálásáról gondoskodik. Az állandó hőmérsékletet egy *Julabo F12-MB* típusú hűtő-fűtő termosztát biztosította. Az üvegedényben helyezkedtek el a polietilén anyagú, 50 cm³-es reakcióedények. A reakcióedény és az üvegedény között rést víz töltötte ki, ezzel is biztosítva a megfelelő hőcserét.

Az oldatsorozatokból 24 órás, folyamatos keverés után 15 cm³ mintát vettünk, a mintákat 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrő (*PALL Acrodisc 32mm Syringe Filter*) segítségével szűrtük. A minták összes kalcium mennyiségét ICP-OES (Thermo IRIS Intrepid Duo II típusú) készülékkel határoztuk meg.

Kísérleti eredmények és értékelésük

Kritikus paraméter lehet a termosztát hőmérséklet ingadozása, így ennek vizsgálatát indokolt volt elvégezni. A hőmérséklet monitorozását a készülék első (P1), középső (P8) és utolsó (P15) pozíciójában végeztük el 25 és 50 °C névleges hőmérsékleten, kalibrált higany-hőmérő segítségével. A készülék hőmérséklet stabilitását a 2. ábra mutatja be.

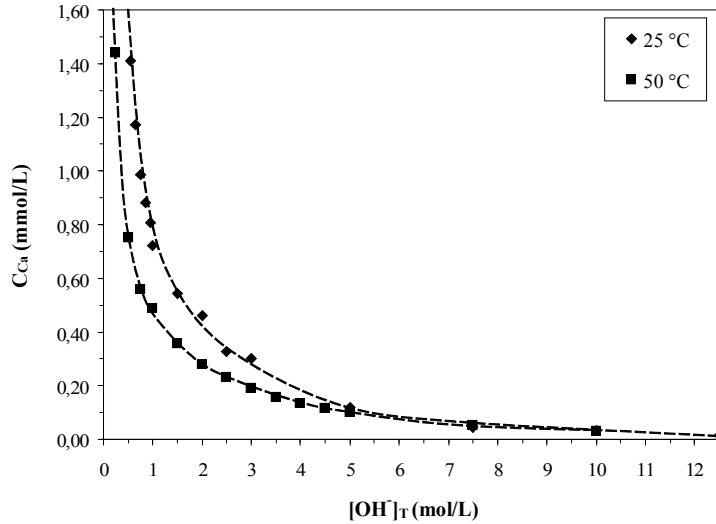
2. ábra: Az oldhatósági berendezés hőmérsékletstabilitása 25 és 50 °C-on az első (P1), középső (P8) és utolsó (P15) pozícióban



Az általunk megépített oldhatósági berendezés hőmérsékletingadozását 25,0 °C-on $\pm 0,01$ °C, míg 50,0 °C-on $\pm 0,02$ °C-nak találtuk. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a készülékünk a hőmérsékletstabilitás szempontjából teljes mértékben megfelel az elvárásoknak.

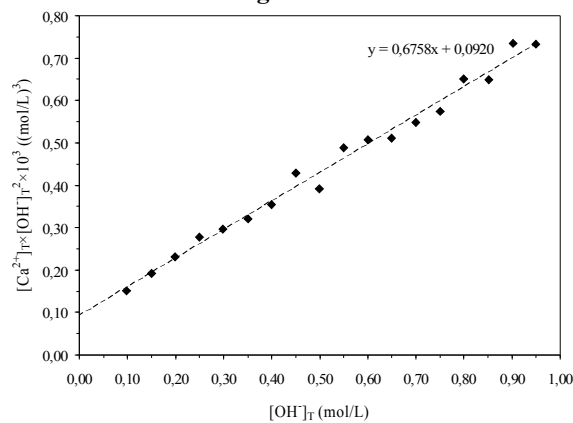
A berendezés hőmérsékletstabilitásának vizsgálata után a kalcium-hidroxid oldhatóságát mértük meg különböző nátrium-hidroxid koncentrációk esetében ($C_{NaOH} = 0,25 - 12,5$ M) 25 és 50 °C-on. Ezeknek a méréseknek az eredményét a 3. ábra mutatja be.

3. ábra Kalcium-hidroxid oldhatósága nátrium-hidroxidban 25 és 50 °C-on



A kalcium-hidroxid oldhatóságára talált irodalmi adatok [3-5] egyik része csak szűkebb NaOH koncentráció tartományban vizsgálta a komponens oldhatóságát, más irodalmi adatok pedig meglehetősen pontatlanok. Alacsonyabb (< 7,5 M) lúgkoncentrációknál a hőmérséklet növelésének hatására (irodalmi adatokkal összhangban [3-5]) jelentősen csökken a kalcium-hidroxid egyensúlyi koncentrációja. Magasabb (7,5 – 12,5 M) lúgkoncentrációknál számottevő különbség nem jelentkezik az oldhatóságban a hőmérséklet emelésének hatására. Az általunk meghatározott egyensúlyi kalcium-hidroxid koncentrációk jó egyezést mutatnak vannak Duchesne és Reardon publikációjában [4] szereplő adatokkal.

4. ábra A CaOH^+ komplex képződési állandójának és a Ca(OH)_2 oldhatósági szorzatának 25 °C-on meghatározása lineáris illesztéssel



Ezt követően a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ képződési állandóját, valamint a kalcium-hidroxid oldhatósági szorzatát határoztuk meg. Ezeket a méréseket állandó ionerősség ($I = 1 \text{ M}$) mellett végeztük, az ionerősséget NaCl (*Spektrum 3D* termék) oldattal állítottuk be. Méréseket végeztünk 25 és 50 °C-on. A 25 °C-on végzett kísérlet eredményét a 4. ábra mutatja be.

A diagramon az összes kalcium koncentráció és az összes hidroxid-ion koncentrációjának négyzetének szorzatát ábrázoltuk az összes hidroxid-ion koncentrációjának függvényében. Az összes kalcium anyagmértékből (1), CaOH^+ képződési állandójának egyenletéből (2) és a kalcium-hidroxid oldhatósági szorzatából (3) egy egyenes egyenlete vezethető le (4).

$$c_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] \quad (1)$$

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

$$L_{\text{Ca(OH)}_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]_{\text{T}}^2 \quad (3)$$

$$c_{\text{Ca}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{T}}^2 = L_{\text{Ca(OH)}_2} + L_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot K_{\text{CaOH}^+} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{T}} \quad (4)$$

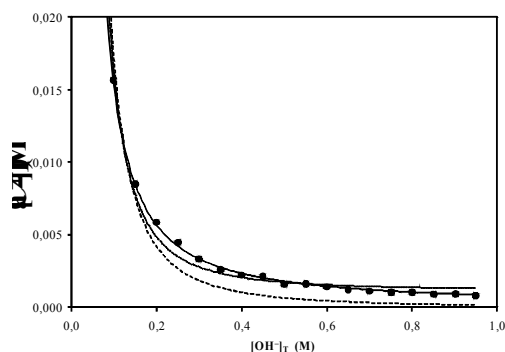
A (4) egyenlet ismeretében a keresett értékek meghatározhatók: az $L_{\text{Ca(OH)}_2}$ az egyenes tengelymetszete, a meredeksége pedig $L_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot K_{\text{CaOH}^+}$. Így a következő adatokat kaptuk:

$$L_{\text{Ca(OH)}_2} = 9,2 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-5}, \text{ valamint } \log L_{\text{Ca(OH)}_2} = -4,04$$

$$K_{\text{CaOH}^+} = 7,3 \pm 0,2, \text{ valamint } \log K_{\text{CaOH}^+} = 0,87$$

Az oldhatósági szorzat és stabilitási állandó meghatározása során mért egyensúlyi kalcium koncentrációkat a ZITA nevezetű programcsomaggal [6] is kiértékeltek. A számítások eredményeit a 5. ábrán mutatjuk be. A $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -t, mint egyedüli vízoldható részecskét feltételezve a mérési pontok illesztése nem lehetséges (7. ábra, szaggatott vonal). Feltételezve a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ komplex létezését tökéletes illesztést kaptunk (7. ábra, folytonos vonal). Az átlagos eltérés a mért és a számított értékek között 0,8% volt, a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ komplex képződési állandóját $\log K_{\text{CaOH}^+} = 0,97 \pm 0,03$ -nak, míg a $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ oldhatósági szorzatát $\log L_{\text{Ca(OH)}_2} = -4,10 \pm 0,02$ -nek találtuk.

5. ábra A $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ képződési állandójának és a $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ oldhatósági szorzatának meghatározása 25 °C-on a ZITA program segítségével



Amennyiben $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$ részecske létezését feltételezzük a folyadékfázisban az illesztési paraméter gyakorlatilag változatlan marad, ha pedig a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ részecskét helyettesítjük vele, akkor az illesztés nem lehetséges (7. ábra, pontozott vonal). Ez azt igazolja, hogy a $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$ részecske oldatbeli koncentrációja a $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ és a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ koncentrációja mellett elhanyagolható.

Összefoglalás

Munkánk során meghatároztuk a kalcium-hidroxid oldhatóságát nátrium-hidroxidban változtatott koncentrációknál 25 és 50 °C-on. Ugyanezen hőmérsékleteken kísérletet tettünk a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ komplex képződési együtthatójának és a kalcium-hidroxid oldhatósági szorzatának meghatározására. Magas nátrium-hidroxid koncentrációknál a hőmérséklet változtatásával a kalcium-hidroxid oldhatósága nem mutat számottevő különbséget. Meghatároztuk a folyamat során keletkező $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ komplex képződési állandójának és a kalcium-hidroxid oldhatósági szorzatát 25 °C-on. A $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ komplex képződési állandóját lineáris illesztéssel $\log K_{\text{CaOH}^+} = 0,866$ -nak, a $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ oldhatósági szorzatát $\log L_{\text{Ca(OH)}_2} = -4,035$ -nek t, míg a ZITA programcsomagot alkalmazva előbbi $\log K_{\text{CaOH}^+} = 0,97 \pm 0,03$ -nak, utóbbit pedig $\log L_{\text{Ca(OH)}_2} = -4,10 \pm 0,02$ -nek találtuk

Irodalomjegyzék

- [1] P. M. SIPOS, G. HEFTER, P. M. MAY, *Journal of Chemical Engineering Data*, 45 (2000) 613-617
- [2] S. G. CAPEWELL, G. T. HEFTER, P. M. MAY, *Review of Scientific Instruments*, 70 (1999) 1481-1485
- [3] H. KONNO, Y. NANRI, M. KITAMURA, *Powder Technology*, 123 (2002) 33–39
- [4] J. DUCHESNE, E. J. REARDON, *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 1043-1053
- [5] T. YUAN, J. WANG, Z. LI, *Fluid Phase Equilibria*, 297 (2010) 129-137
- [6] G PEINTLER: *ZITA, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms, Versions 2.1–5.0 (Department of Physical Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary, 1989-2001).*