

Taložni dijagrami kao osnova istraživanja struktura nanočestica u vodenim otopinama

Đurđica Težak

Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

E-mail: djurdjicatezak@yahoo.com

Pregledni rad

UDK 544.77.052.5

Prispjelo: srpanj 2010.

Raspravljen je ukratko taložni model tijekom procesa izlučivanja heterogenih faza iz homogenih otopina te faktori koji utječu na ravnoteže čvrsto/tekuće u otopinama. Opisane su najvažnije metode i tehnike određivanja područja i granica taloženja, faznih prijelaza, veličina čestica te njihovih unutarnjih i vanjskih struktura (raspršenje svjetla, raspršenje X-zraka pod malim kutom, mikroskopija). Prikazani su primjeri taložnih dijagrama za ravnotežne sustave koji sadrže anorganske i organske tvari.

Ključne riječi: Asocijati; Kompleksni ioni; Ioni - kemijski, klasifikacija; Nukleusi; Kristali; Kristalizacija; Kemijsko taloženje; Taložni dijagrami; Primarne čestice; Elementarne čestice; Topljivost; Produkt topljivosti; Sekundarne strukture

UVOD

Izdvajanje čvrstih faza iz tekućina predstavlja temeljne procese u prirodi, kako u neživom okolišu tako i u živim organizmima. Pod tim procesima razumijevamo adsorpciju, stvaranje koloidnih sustava i mezofaza, stabilnost koloida, kristalizaciju, mineralizaciju, biomineralizaciju.

Temeljni principi

Postulati koje je Težak postavio u kemiji mogu se smatrati općim temeljnim pristupom istraživanjima u dimenzijama prostora i vremena. Novi i bitni elementi njegovih konceptata u kemiji jesu ovi:

- metoda granice topljivosti za prepoznavanje cjelovite fenomenologije nastajanja jednostavnih i kompleksnih iona u otopinama
- taložni dijagrami kao koncentracijski prikaz procesa topljivosti/netopljivosti i stabilnosti/nestabilnosti čestica, koji dodatno imaju i dimenziju vremena. Prikazivanje eksperimentalnih rezultata u tzv. 'taložnim dijagramima' i/ili 'taložnim tijelima' rezultat je sustavnoga istraživanja ravnoteža između homogenih i heterogenih faza pri različitim odnosima reakcijskih tvari u otopinama, a ti su međusobni odnosi odgovorni kako za ravnoteže granica topljivosti tako i za nastajanje nanočestica i makročestica raznih vrsta, veličina i struktura u područjima taloženja
- metorički sloj osnovni je koncept o postojanju vremenski i koncentracijski definirana prijelaznog sloja između dviju homogenih faza, tekuće (vodene) i čvrste (kristalne), koji ima svojstva sasvim različita od svojstava obiju homogenih faza. Koncept međufaznoga prostora jest koncept metoričkog sloja, koji ima ulogu treće faze između dviju dobro definiranih faza koja istovremeno kontrolira i sama je kontrolirana na granici faza čvrsto/tekuće te

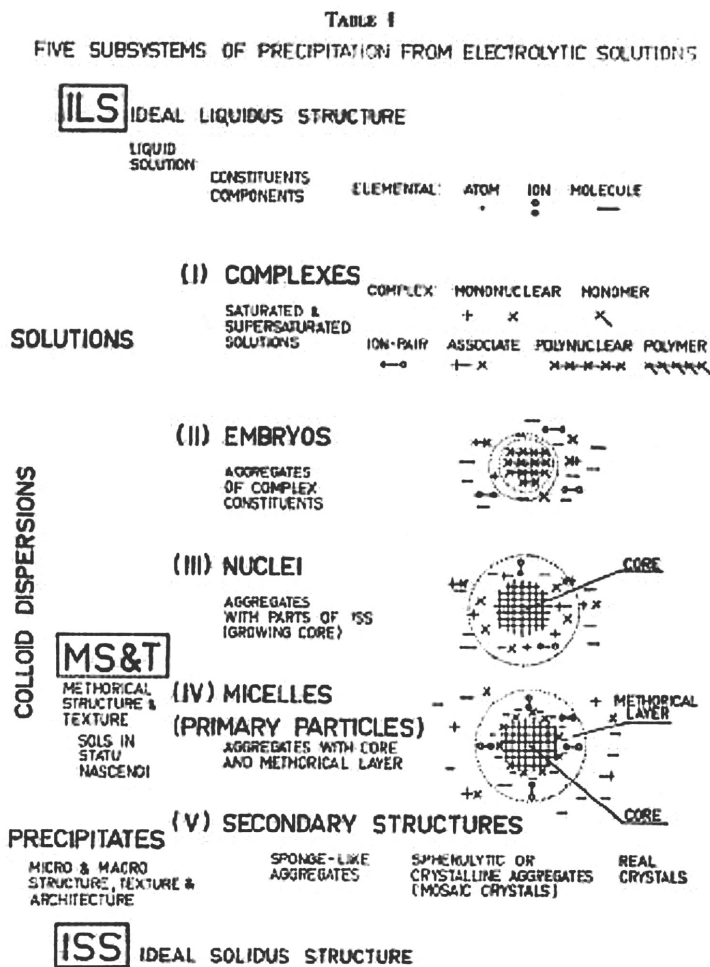
omogućuje tumačenje stabilnosti/nestabilnosti čestica dispergiranih u otopini

- podsustavi koloidnih entiteta – čestica čija veličina i vrsta ovise o vremenskom i prostornom tijeku taložnoga procesa na putu od idealne vodene otopine do idealne kristalne strukture – uključuju stvaranje kompleksa, embrija, nukleusa, primarnih čestica i sekundarnih struktura. Pri tomu su bitne „kritične veličine“ prostornih i vremenskih parametara za pojedinačne ionske ili neionske vrste koji ulaze u metorički sloj i omogućuju stvaranje dinamičkih struktura od nanočestica do njihovih agregata.

O nanočesticama

Kao rezultat eksperimenata koji su provedeni u širokom koncentracijskom području i relevantnim odnosima kationske i anionske komponente u reakciji, koji svjedoče o termodinamičkim i kinetičkim značajkama taloženja, definirano je pet stupnjeva izlučivanja heterogenih faza iz homogene faze; to su podsustavi koji se pojavljuju u otopini od idealne tekuće (ILS) do idealne kristalne strukture (ISS) (1) i poglavito su uvjetovani faktorima koncentracije svih prisutnih komponenta – konstitutivnih iona rešetke, protuiona i popratnih iona – te vremenom mjerenja počevši s 0-tim vremenom dovođenja u kontakt reaktanata. Slijed pojava tijekom taloženja iz homogenih otopina kako je to prikazano na Slici 1. opaža se u mnogim eksperimentalnim sustavima. Inicijalnom brzom precipitacijom iz presićene otopine stvaraju se kompleksi koji rastom preko embrija uvjetuju stvaranje velikoga broja nukleusa koji dalje rastu do primarnih čestica nanoveličina te poslije agregiraju u veće amorfne ili kristalične koloidne čestice.

Prikazano je pet taložnih podsustava počevši od optički homogena otopine koja, međutim, nije intrinzično homogena,



SLIKA 1.

Pet podsustava u procesu taloženja iz elektrolitnih otopina: shema prikazuje stupnjeve izlučivanja čvrste faze iz otopine. Preuzeto – vidi (1).

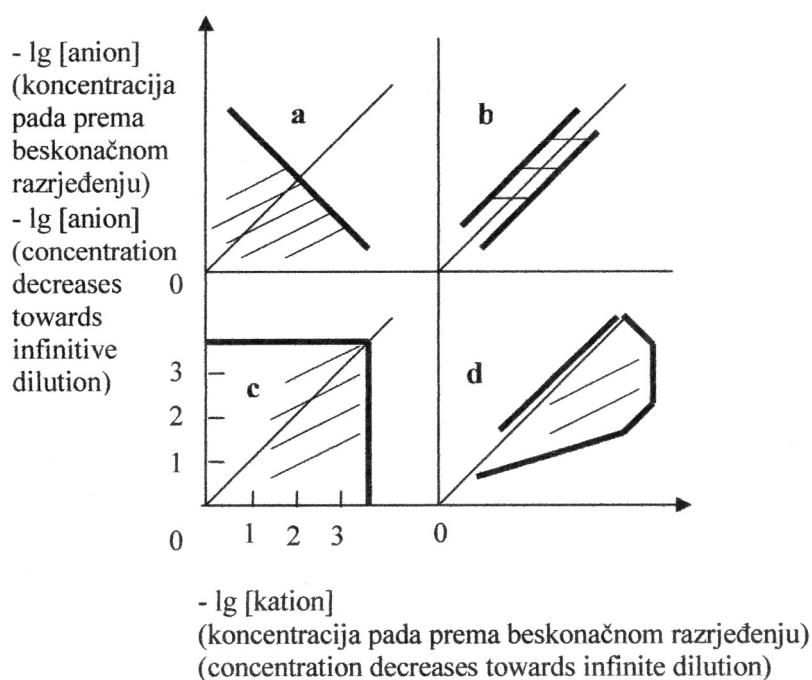
FIGURE 1.

Five subsystems of precipitation from electrolytic solutions: scheme represents merging steps of the solid phase from the solution. Reprinted (1).

nego sadržava monomerne i polimerne komplekse, koncentracije kojih variraju s promjenama koncentracija reaktanata. Kada se prijeđe kritično presičenje, iz takvih se otopina taloži čvrsta faza koloidnih disperzija (embrija, nukleusa, primarnih čestica – ovdje uvjetno nazvane micelama, a micelle su i u kontekstu amfifilne asocijacije također primarnih čestica) koje agregacijom primarnih čestica dalje rastu u sekundarne strukture. Diskontinuiteti u brzini taloženja protumačeni su promatranjem taložnoga procesa kao: (i) stvaranje raznih kompleksa (mononuklearnih i polinuklearnih); (ii) embri-onacije; (iii) nukleacije; (iv) micelizacije (stvaranja primarnih čestica), te (v) sekundarne agregacije (agregacije kristalita, koagulacije, flokulacije, stvaranja sekundarnih struktura, mozaik-kristala).

Upotrebljavajući metodu kontinuirane varijacije koncentracija glavnih taložnih komponenata, kao i popratnih iona u otopini iz koje se pojavljuje talog (genetski pristup) mogu se

dobiti bitni podatci za taložni sustav te za tzv. unutrašnju okolinu taložnih podsustava. Rezultati se najbolje mogu prikazati u obliku tipičnih taložnih tijela (*precipitation body*, PB) koja su dana u dijagramu gdje su na apscisnu os nanoseni logaritmi koncentracije kationske komponente, a na ordinatnu os logaritmi koncentracija anionske komponente; takvi dijagrami pokazuju granice između područja gdje nastaje i gdje ne nastaje talog, a također i diskontinuitete u brzini stvaranja precipitata. Glavni tipovi PB nazvani su prema dominantnim procesima za prijelaz otopljenih ionskih i drugih vrsta u krutu fazu: (a) ionska topljivost, (b) neutralizacija (c) stvaranje ionskih parova i asocijata te (d) asimetrična ionska reaktivnost. Granice taloženja u taložnim dijagramima shematski su prikazane na Slici 2. i karakteristične su za vrste čestica koje se izlučuju iz elektrolitnih otopina kao rezultat promjene odnosa koncentracija kationske i anionske komponente.



SLIKA 2.

Osnovna shema vanjskih taložnih granica PB. Koncentracije elektrolita na apscisi i ordinati padaju u skladu s činjenicom da je moguće postići idealnu kristalnu strukturu, dok je beskonačno razrjeđenje hipotetsko. Prikaz taložnih područja ograničen granicama topljivosti: (a) produkt topljivosti, (b) neutralizacijsko taloženje, (c) ionski asocijati, (d) asimetrična ionska topljivost. Crtkana područja odgovaraju taloženju, dok područja izvan granica topljivosti označavaju bistre sustave.

FIGURE 2.

Basic scheme of the outer precipitation limits of PB. Electrolyte concentrations plotted on the axes are decreasing according to the fact that the ideal crystal structure is possible to reach, while the infinite dilution is hypothetical. Precipitation regions are limited by solubility limits: (a) solubility product, (b) neutralization, (c) ionic associates, (d) asymmetric ionic solubility.

Shaded parts denote the precipitation regions, while regions out of solubility limits denote clear systems.

Između otopine i osnovnih entiteta, embrija ili nukleusa, uspostavlja se dinamička ravnoteža, dok primarne čestice sadrže elemente kristalne strukture (kristalnu jezgru) i okružene su električkim “dvostrukim” slojem koji se sastoji od metoričkoga i difuznoga sloja postupno se šireći u glavninu otopine. Te čestice u otopini predstavljaju heterogeni sustav kako je to prikazano na Slici 3.

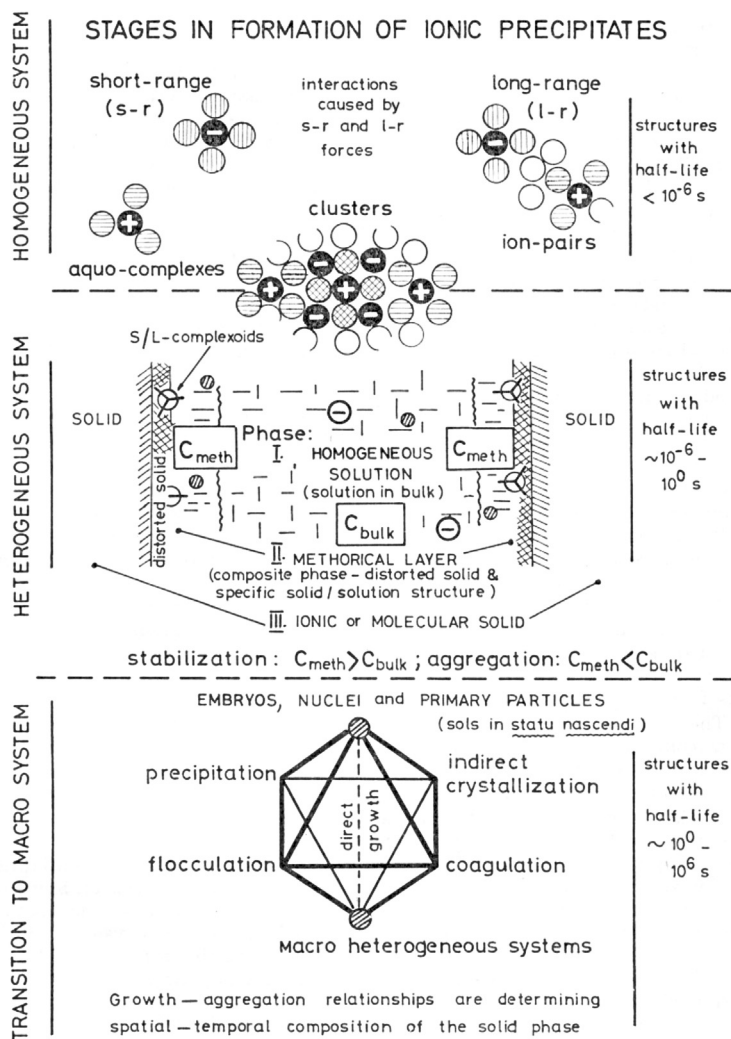
Prikazana su međudjelovanja sila kratkoga i dugoga dometa u stvaranju precipitata, odnosno akvo-kompleksa i ionskih parova. Asocijacijom ionskih parova u klastere stvara se preduvjet za stvaranje heterogenih sustava s česticama koje su kao čvrste strukture obavijene prijelaznim metoričkim slojem prema glavnini otopine. Prijelaz u makro-sustav može se u anorganskim sustavima odvijati kao makro-heterogeni proces, koji već prema kemijskoj prirodi reaktanata može biti koagulacija, flokulacija, direktni ili indirektni kristalni rast –

proces koji su određeni prostornim (koncentracijskim) i vremenskim odnosima.

METODE I TEHNIKE

Stariji eksperimenti provodili su se određivanjem svojstava koloida metodom raspršenja svjetlosti na Zeissov u tinalometru u kombinaciji s Pulfrichovim fotometrom. Tako se mogu odrediti granice između taložnih i ne-taložnih sustava, a drugim metodama može se provesti fizička i kemijska analiza otopine i taloga. Kasnije se razvojem modernijih tehnika otvorila mogućnost preciznijih fotometarskih mjerenja. Metode raspršenja elektromagnetskoga zračenja (raspršenje svjetlosti, raspršenje X-zraka pod malim kutom, neutronska raspršenje) danas su tek podloga nizu istraživanja i određivanja unutarnjih i vanjskih struktura supramolekulskih čestica. Dodatno, tekstura i struktura čestica određuje se

Napomena: postoji razlika u značenju riječi 'taloženje' i 'precipitacija', gdje hrvatski prijevod nije sasvim odgovarajući, jer se pod taloženjem podrazumijeva sjedanje taloga na dno epruvete, dok se pod precipitacijom razumijeva proces stvaranja čvrstih faza iz homogenih otopina te uključuje i koloidne čestice u otopinama.



SLIKA 3.
 Shema prijelaznih stanja u stvaranju ionskih precipitata. Preuzeto - vidi (2)!
 FIGURE 3.

Stages in formation of ionic precipitates. Reprinted from (2).

mikroskopskim metodama, optičkom i elektronskom mikroskopijom.

Temeljna metoda za fenomenologiju granica topljivosti u sustavima čvrsto/tekuće, koji uključuju kako anorganske tako i organske komponente, ionske i neionske, jest statičko (SLS) i dinamičko (DLS) raspršenje svjetlosti. Tim se metodama mogu odrediti veličine čestica (radius giracije), monodisperznost ili polidisperznost čestica, prosječna masa agregata, kompaktnost u klasterima agregiranih čestica, drugi virijalni koeficijent.

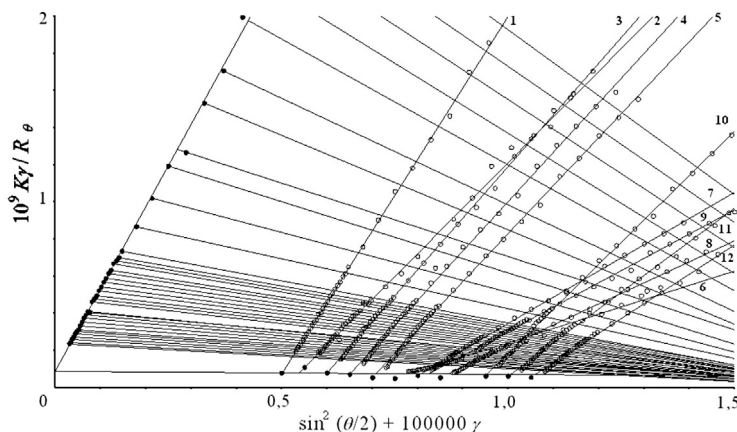
S pomoću raspršenja X-zraka pod malim kutom određuje se oblik, unutarnja i vanjska struktura čestica.

Na Slici 4. prikazan je primjer određivanja Zimmova dijagrama na pozitivno nabijenim koloidima srebrva jodida. Iz Zimmova dijagrama može se odrediti prosječna masa agregata, $\langle M \rangle$, radius giracije, R_g , efektivni radius agregata za

koje je pretpostavljen sferičan oblik, r , i drugi virijalni koeficijent, B , koji je povezan sa stabilnošću koloidnih sustava u difuzijski ili reakcijski kontroliranim procesima (3,4).

REZULTATI ZAGREBAČKE ŠKOLE KOLOIDNE KEMIJE

Osnovni problemi određivanja struktura nanočestica počevši od stvaranja ionskih parova i kompleksa u otopini do izlučivanja vidljive čvrste faze, pojavljuju se zbog pridavanja pre-male pažnje ulozi različitih uvjeta u stvaranju te nove faze. Možemo tvrditi da je za stvaranje nanočestica – primarnih partikula – presudna molekularna struktura reaktanata, koncentracija svake pojedine taložne komponente, međusobni odnos koncentracija kationa, aniona, površinski aktivnih tvari (surfaktanata), kosurfaktanata, temperature, kod nekih sustava pH, kao i vrijeme proteklo od dovođenja u doticaj reakcijskih komponenti pa sve do postizanja ravnoteže stanja (5).



SLIKA 4.

Zimmov dijagram određen statičkim raspršenjem svjetlosti u sustavu pozitivno nabijenih koloida AgNO_3/KI 1 sat nakon pripreme uzoraka, gdje je K optička konstanta, R_0 Rayleighov omjer i θ mjerni kut. Prazne točke su mjerene vrijednosti, a pune predstavljaju ekstrapolirani pravac. Preuzeto - vidi (3)!

FIGURE 4.

Zimm' diagram determined by experiments of static light scattering in the systems of positively charged colloids of AgI , 1 hour after the preparation of samples; K is the optical constant, R_0 stands for Rayleigh ratio, and θ is a measuring angle.

Empty points are experimental values, and filled ones represent the extrapolated straight line. Reprinted from (3).

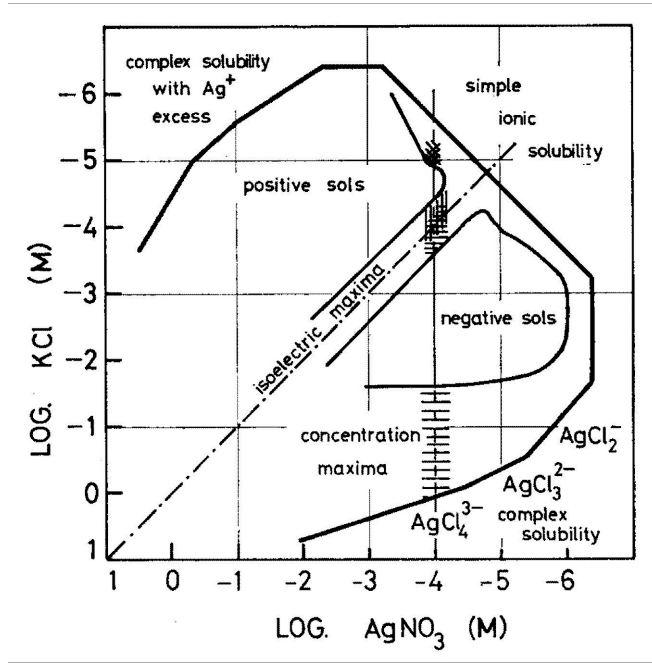
Taložni procesi prvenstveno su istraživani u vodenom mediju koji predstavlja najrasprostraniji i najvažniji okoliš života na Zemlji. Priprema taložnih sustava metodom *in statu nascendi* koju je uveo i tako nazvao Težak, osnova je za istraživanje faznih prijelaza i faznih struktura u cijeloj fenomenologiji raznih vrsta čestica koja omogućuje istraživanje njihovih struktura „od rođenja do smrti“, tj. od njihova nastajanja u vodenoj otopini do taloženja na dnu reakcijske posude – ili – od stvaranja najmanjih čestica u homogenoj otopini do aglomeriranja čestica u veće agregate. Metoda je važna, jer strukture koje nastaju u kasnijim vremenskim stadijima ovisne su o početnom stadiju. Može se reći da sustav „pamti“ stadije kroz koje je prolazio pri svojem razvoju. Takvim su pristupom u Zagrebačkoj školi koloidne kemije proučavane nanočestice već mnogo prije nego su sustavi nanočestica postali interesantni za niz danas važnih tehnologija, samo što se to tada još nije nazivalo fizikom i kemijom nanočestica (6). Istraživanjem vremenskih i prostornih uvjeta nastajanja čestica u vodenim otopinama, prikazane su u taložnim dijagramima ovisnosti veličina čestica o određenoj koncentraciji reakcijskih tvari u otopini kao i o određenom vremenu. Prateći kinetiku rasta čestica pokazuje se da čestice prolaze kroz iste stadije veličine i vrste, ako se promatra odgovarajuća koncentracija i vrijeme. Procesu su karakterizirani kritičnim vrijednostima koje indiciraju jedinstveno stanje tvari i promjene fizikalnih svojstava tvari pri tim kritičnim vrijednostima.

Stvaranje heterogenih faza anorgansko-anorganskih, organsko-anorganskih i organsko-organskih koloidnih sustava

Kada se govori o ravnotežama stvaranja heterogenih faza, tj. o granici topljivosti, nailazi se na često pojednostavnjenu interpretaciju produkta topljivosti. Ona proizlazi iz metode određivanja te fizičke veličine, koja vodi računa samo o uskom koncentracijskom području kationa i aniona u razrijeđenom ekvivalencijskom području. Također se ne uzima u obzir moguća kompleksna priroda različitih ionskih vrsta u suvišcima kationa ili aniona, kako je to opisano u mnogim radovima (2, 7, 8, 9).

Nekoliko odabranih primjera taložnih dijagrama, odnosno taložnih tijela prikazano je na Slikama 5.-10. Taložni dijagrami publicirani su u radovima (5, 7, 9, 10, 11, 12).

Na taložnom dijagramu na Slici 5. prikazan je primjer taložnoga sustava AgCl -a na kojemu je vidljiv niz različitih pojava u ovisnosti o promijenjenim odnosima reaktanata: (i) ravnoteža jednostavne ionske topljivosti u razrijeđenim otopinama čije su koncentracije manje od onih potrebnih za kristalizaciju pri prijedenoj ravnoteži produkta topljivosti, (ii) ravnoteže stvaranja kompleksnih ionskih vrsta u znatnom suvišku kationa ili aniona, (iii) izoelektrično taloženje uz ekvivalenciju, (iv) na strani suviška kationa ili aniona, između koncentracijskoga područja kompleksne topljivosti pozitivnih i negativnih kompleksa, javljaju se pozitivno ili negativno nabijene koloidne čestice čija stabilnost ovisi o vremenu promatranja i o količini elektrolita koji se dodaje u sustav, (v) presjek označen crtom kod $\text{AgNO}_3 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ prikazuje tri taložna maksimuma, i to: koagulacijski

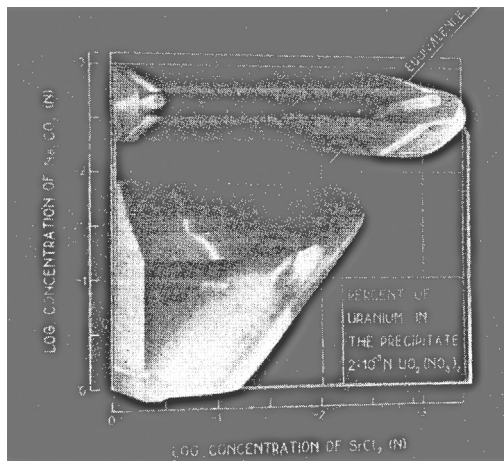


SLIKA 5.

Taložni dijagram AgCl-a, određen promatranjem ionskih vrsta nastalim miješanjem vodenih otopina AgNO₃ i KCl pri 20°C.
 Preuzeto - vidi (5, 13)!

FIGURE 5.

Precipitation diagram of AgCl, determined by turbidity measurements of aqueous solutions of AgNO₃ and KCl at 20°C.
 Reprinted from (5, 13).



SLIKA 6.

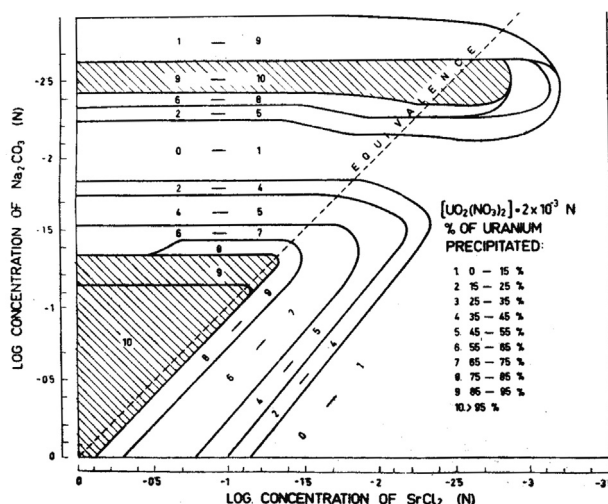
Fotografija taložnoga tijela sustava uranil nitrat (2x10⁻³ N)/natrijev karbonat/stroncijev klorid. Postotak istaloženoga urana (z os) ovisan je o koncentraciji stroncijeva klorida (x os) i natrijeva karbonata (y os). Preuzeto - vidi (10)!

FIGURE 6.

A photograph of the precipitation body of the system uranyl nitrate (2x10⁻³ N) /sodium carbonate/strontium chloride. The percentage of precipitated uranium (z axis) is represented as a function of the concentration of strontium chloride (x axis) and sodium carbonate (y axis). Reprinted from (10).

maksimum u visokim koncentracijama KCl-a, izoelektrični maksimum u ekvivalenciji i kristalizacijski maksimum uz granicu produkta topljivosti u najnižim koncentracijama KCl-a.

Sustav anorganskih elektrolita koji podliježu hidrolizi u vodenim otopinama, npr. uranil(VI)nitrat/natrijev karbonat/zemnoalkalijski kloridi, pokazuje sasvim drugačiju sliku taložnoga ponašanja od onog kod srebrova klorida. Slika 6. je fotografija taložnoga tijela sustava sa stroncijevim

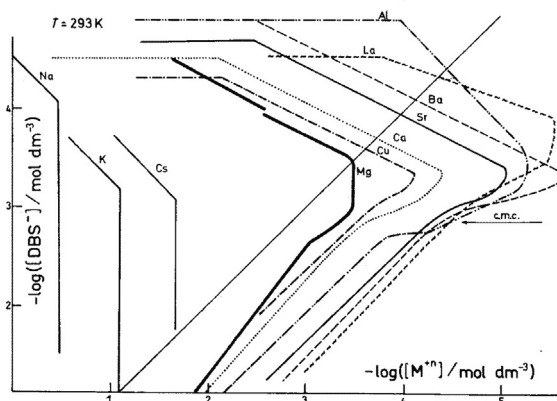


SLIKA 7.

Konture taloženja u sustavu uranil nitrat (2×10^{-3} N)/natrijev karbonat/stroncijev klorid. Izoprecipitacijska područja koja sadrže više od 85% istaloženoga urana jesu sjenčana. Preuzeto – vidi (10)!

FIGURE 7.

The contour diagram of the precipitation system uranyl nitrate (2×10^{-3} N) /sodium carbonate/strontium chloride. The isoprecipitating regions with more than 85% of uranium precipitated are shaded. Reprinted from (10).



SLIKA 8.

Konture granica topljivosti u precipitacijskim dijagramima I-, II-, III.-valentnih kationa i HDBS-a. Naznačena je cmc_{HDBS} . Preuzeto - vidi (11)!

FIGURE 8.

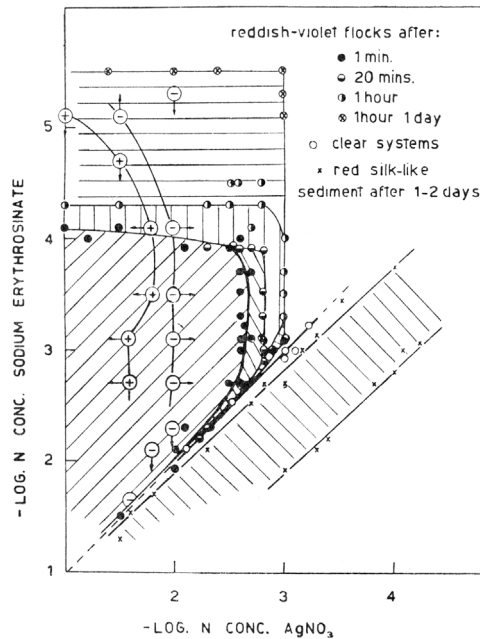
The contours of solubility boundaries in precipitation diagrams of I-, II-, III.-valent cations and HDBS; cmc_{HDBS} is denoted. Reprinted from (11).

kloridom, gdje z os prikazuje množinu taloga. Slika 7. prikazuje odgovarajući dijagram kontura istoga sustava kao na Slici 6. Vidi se da ekvivalencijsko područje djelomice taloži, ali ne po modelu neutralizacije, nego se pojavljuju ionski asocijati u suvišku stroncijeva klorida i kompleksi u suvišku natrijeva karbonata. Postoji jedna bistra ‘vrpca’ u nižim koncentracijama stroncijeva klorida, a u još nižima ponovno se pojavljuju ionski asocijati.

Tipično taložno ponašanje u organsko/anorganskim sustavima prikazano je na Slikama 8. 9. i 10. Razlika u stvaranju taloga zbog reakcije organske s anorganskom komponentom je u tome što anorganski ioni reagiraju u skladu s

kulonovskim silama, a kod organskih tvari obično se radi o jakoj površinskoj aktivnosti i adsorpciji na čvrste supstrate, što znači da reagiraju u skladu s van der Waalsovskim privlačenjem, uključujući u asocijate određenu količinu vode. Osim toga, također treba voditi računa o asocijaciji organskih molekula u micelle.

Taložne granice u vodenim sustavima Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, La i Al nitrata i dodecilbenzensulfonske kiseline (HDBS) na slici 8. pokazuju taloženje u skladu s valencijama kationa pa nagibi granica topljivosti indiciraju ravnoteže produkta topljivosti s iznimkom aluminijskog, koji u tom području kiselosti stvara jednovalentnu hidrolitičku vrstu. Stehiometri-

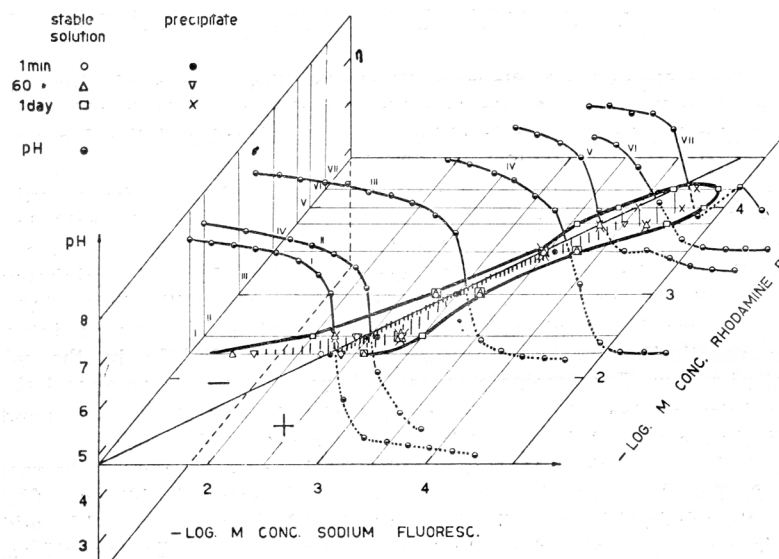


SLIKA 9.

Konture taložnoga područja sustava srebrvog nitrata/natrijevog eritrozinata u vodenim otopinama, 1, 20 i 60 minuta te 1 dana nakon miješanja reakcijskih komponenti. Preuzeto - vidi (7)!

FIGURE 9.

Contours and the precipitation region of the system silver nitrate/sodium erythrosinate in the aqueous solutions, 1, 20, 60 minutes, and 1 day after mixing the reaction components. Reprinted from (7).



Slika 10.

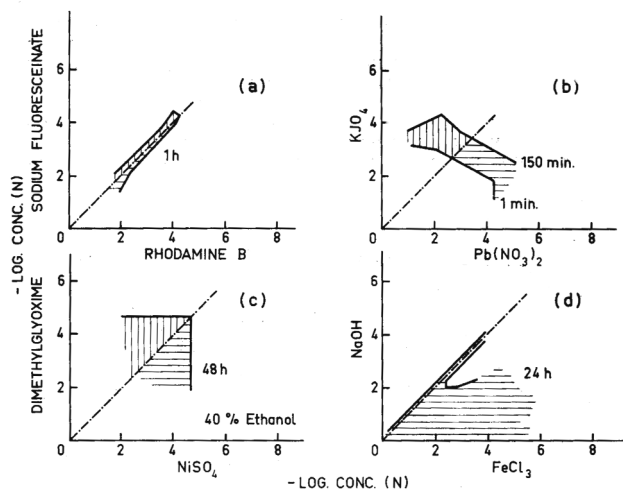
Taložni dijagram sustava natrijev fluoresceinat/rodamin B, koji prikazuje neutralizacijsko taloženje uz ekvimolarnu os i stvaranje pozitivnih ionskih kompleksa u alkalnom području suviška rodamina B i negativnih ionskih kompleksa u kiselom području suviška fluoresceina; pH je naznačen na z osi. Preuzeto - vidi (12)!

Figure 10.

Precipitation diagram of the system sodium fluoresceinate/rhodamine B representing neutralization' precipitation close to the equimolar line, and formation of positively charged ionic complexes at the low pH caused by the excess of fluoresceine (pH in the z axes). Reprinted from (12).

jski odnosi metalni ion : HDDBS za jednovalentne su katione 1 : 1, za dvovalentne 1 : 2 i za trovalentni lantan 1 : 3. Pri tome treba naglasiti da za jednovalentne ione, Na, K, Cs, pre-

cipitacija slijedi ravnotežu produkta topljivosti samo u velikom suvišku kationa daleko od ekvivalencijskoga područja te se prema višim koncentracijama HDDBS-a iznad



SLIKA 11.

Ilustracija eksperimentalnih podataka za glavne tipove taložnih tijela: (a) neutralizacija u sustavima natrijeva fluoresceinata/rodamina B, (b) produkt topljivosti u sustavima olovnoga nitrata/natrijevoga jodata, (c) ionski asocijati u sustavu niklovoga sulfata/dimetilglioksima/40% etanola, (d) asimetrična ionska topljivost željezovoga(III) klorida/natrijevoga hidroksida. Sve u vodenim otopinama pri 20° C. Vrijeme mjerenja nakon miješanja reaktanata označeno je na dijagramima. Sve koncentracije kationskih i anionskih komponentata prikazane su u logaritamskom mjerilu. Preuzeto iz (8).

FIGURE 11.

Illustrations of main types of precipitation bodies in the systems: (a) neutralization of sodium fluoresceinate/rhodamine B, (b) solubility product of lead nitrate/potassium iodate, (c) ionic associates of nickel sulfate/dimethyl glyoxime/40% ethanol, (d) asymmetric ionic solubility of iron(III) chloride/sodium hydroxide. All in the aqueous solutions at 20° C. Times after mixing of reacting components is given in the diagrams. All concentrations are in the logarithmic scale. Reprinted from (8).

kritične micelizacijske koncentracije (cmc) pojavljuju vodeni ionski asocijati. U suvišku HDDBS-a dvovalentni i trovalentni kationi iznad cmc_{HDDBS} stvaraju kompleksne ione.

Na Slici 9. u taložnom dijagramu sustava natrijev eritrozinat/ $AgNO_3$ vidi se znatno različitiije ponašanje u usporedbi s prikazanim sustavima na Slici 8. U suvišku $AgNO_3$ koloidne čestice izlučuju se kao vodeni ionski asocijati koje u svoju strukturu uključuju molekule vode iz okoline. U ekvivalencijskom području nema niti traga stehiometrijskom odnosu stvaranja soli u smislu neutralizacije kao i ravnoteže produkta topljivosti, nego je otopina bistra. Može se pretpostaviti vrlo brza reakcija kationske i anionske komponente, koja za stvaranje kompleksa i/ili asocijata istroši sav raspoloživi materijal iz otopine pa tako ne rezultira rastom kristala. Za područje suviška natrijeva eritrozinata indikativno je stvaranje kompleksa jer sve međusobne reakcije vode ka kompleksnijim česticama.

Sustav organska / organska tvar, natrijev fluoresceinat/rodamin B, na Slici 10. razlikuje se značajno od sustava organska/anorganska tvar na Slici 9. Iz toga se vrlo jasno vidi da stvaranje ionskih i/ili neionskih specija suštinski ovisi o različitosti kemijskoga sastava reakcijskih tvari, tj. o kemijskoj prirodi molekula koje sudjeluju u reakcijama u vodenoj otopini, kao i o adsorpcijskim svojstvima reaktanata. Sustav natrijev fluoresceinat/rodamin B taloži samo u neutralizacijskom području. U suvišku jedne ili druge reakcijske komponente nalaze se stabilni bistri sustavi koji se mogu

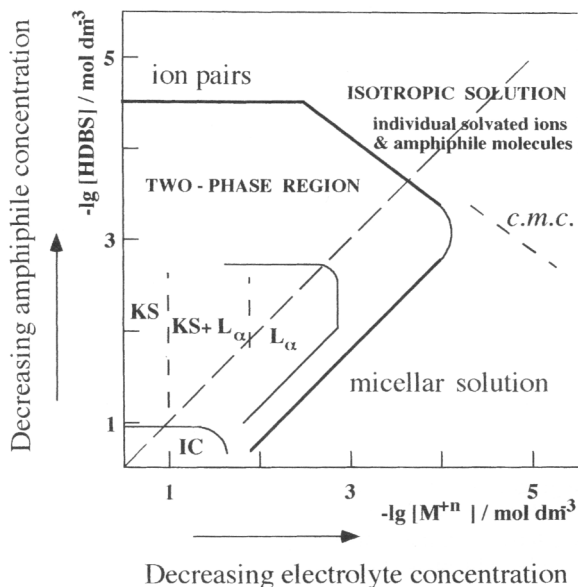
smatrati otopinama kompleksnih iona, pozitivno ili negativno nabijenih u ovisnosti o suvišku pozitivnoga ili negativnoga reaktanta.

Ilustracija taložnih pojava u prikazima nekih odabranih eksperimentalnih sustava s različitim reakcijskim komponentama na Slici 11. pokazala je da se pri stvaranju taloga mogu naći svi tipovi taložnih ravnotežnih stanja, kako je to u uvodnom dijelu shematski prikazano na Slici 2. To su ravnoteže neutralizacije, produkta topljivosti, stvaranja ionskih asocijata i asimetrične ionske topljivosti.

U radovima (14,15) objavljen je niz organsko/anorganskih precipitacijskih sustava s fluoresceinskim bojama I, II, III, IV-valentnim kationima za koje su utvrđeni različiti tipovi izlučivanja taloga iz otopina. Organski reaktanti već u jednokomponentnoj otopini pokazuju asocijacijska svojstva i stvaranje hidrolitičkih vrsta. Dvokomponentni sustavi fluoresceinskih boja sa srebrovim ionom pokazuju područje neutralizacijskih bistrnih uzoraka, ionske asocijate i komplekse s izuzetkom fluoresceina koji jedini taloži prema ravnoteži ionske topljivosti; II i III-valentni kationi uglavnom pokazuju ionske asocijate i komplekse, a sustavi s torijem uz asocijate pokazuju i neutralizacijske pojave.

Jednokomponentne otopine amfifila u vodi

Samo-asocijacija površinski aktivnih tvari uzrokovana porastom njihove koncentracije u otopalu dodatni je faktor utje-



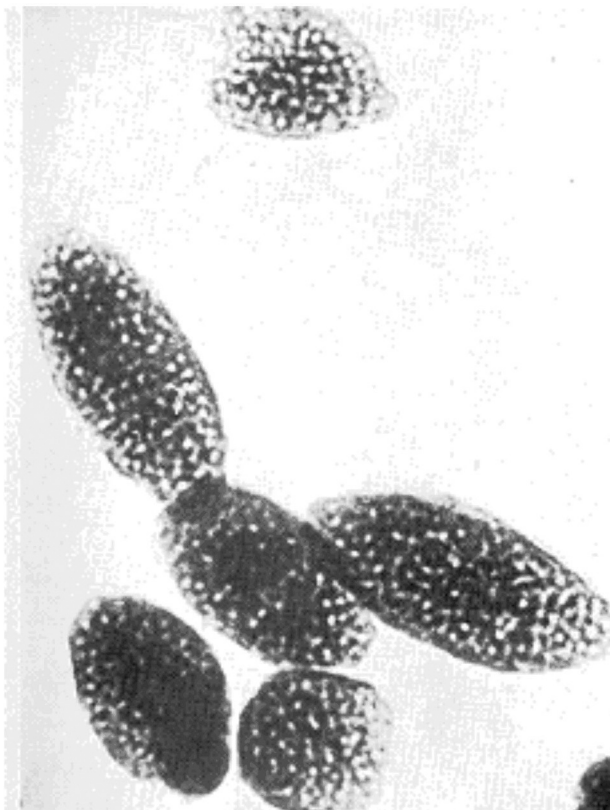
SLIKA 12.

Shematski prikaz kontura faznoga dijagrama i precipitacijskih vrsta u sustavu HDBS/elektrolit/voda. Preuzeto - vidi (16)!

FIGURE 12.

Schematic presentation of contours of phase diagram representing the colloid species in the system HDBS/electrolyte/water.

Reprinted from (16).

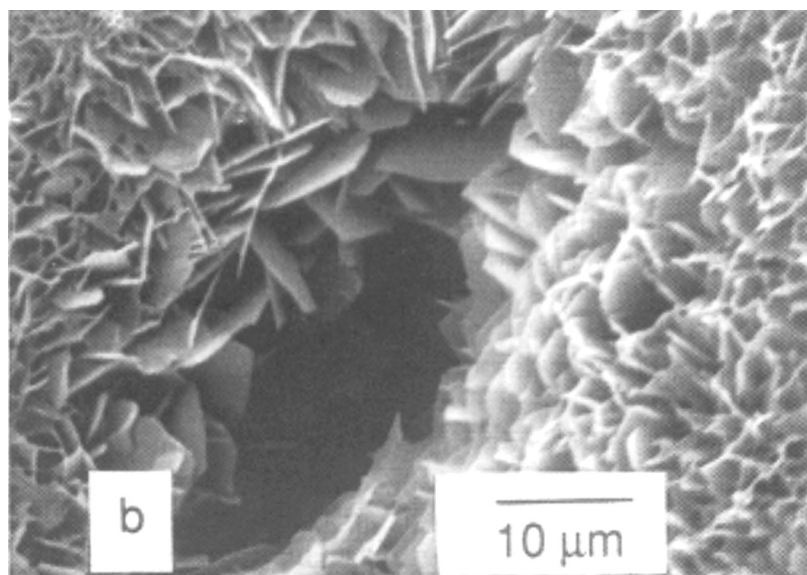


SLIKA 13.

Elektronska mikrografija čestica tipičnoga tankog uzorka spužvastoga barijeva sulfata uz povećanje 400.000×. Preuzeto - vidi (8) str. 400; povećani detalj slike 2. preuzeto iz (17).

FIGURE 13.

Electron micrograph of particles of a typical thin sample of sponge-like barium sulfate by magnification 400.000×. Reprinted from (8) p. 400; enlarged detail of a Figure 2. from (17).



SLIKA 14.

Pretražna elektronsko mikroskopska mikrografija minerala na površini osrčja nakon 16-satnog rasta *in vitro*. Preuzeto uz dozvolu autora – vidi (18)!

FIGURE 14.

Scanning electron micrograph of a mineral on the surface of pericardium after 16-hour growth *in vitro*. Reprinted with permission from (18).

canja na proces izlučivanja heterogenih faza iz homogenih otopina. Uočeno je da u slučaju jednokomponentnih otopina amfifila pri izlučivanju koloidnih čestica znatniju ulogu od kulonovskih sila igraju van der Waalsovske sile i stereokemija molekula amfifila. U jednokomponentnim otopinama amfifila zbiva se asocijacija molekula amfifila u dimere, premicele, micele i tekuće kristale uz uključenje molekula vode u asocijacijske vrste. Dodatak elektrolita otopini, npr. metalnih iona, uzrokuje pojavu miješanih faza kao što je to prikazano na Slikama 8. i 12. Na Slici 8. vidljive su samo konture granica topljivosti precipitacijskog dijagrama, dok Slika 12. prikazuje i pojavu raznih čvrstih i koloidnih faza u većim koncentracijama amfifila (HDBS) i elektrolita. Gledajući od najvećih koncentracija reaktanata prema nižima pojavljuju se (i) tekući kristal – inverzna kubična faza, IC, (ii) čvrsti kristal, KS, smjesa lamelarne faze tekućega kristala i čvrste faze, $KS+L_{\alpha}$, lamelarna faza, L_{α} , (iii) dvofazna područja, (iv) ionski parovi u suvišku metalnoga iona te niskim koncentracijama amfifilne tvari, (v) kompleksi u suvišku amfifila iznad kritične micelizacijske koncentracije i (vi) izotropna otopina u najnižim koncentracijama reaktanata koja sadrži individualne solvatizirane ione i amfifilne molekule.

Elektronska mikroskopija

Izlučivanje primarnih čestica, kristala i mozaičnih kristala dodatno je potvrđeno elektronskom mikroskopijom. Kako je elektronska mikroskopija presudna u određivanju struktura taloga pokazuje primjer monodisperznih mozaičnih kristala koji su zapravo agregati primarnih nanočestica manjih od 10 nm i vide se na mikrografiji Slike 13.

Biološka mineralizacija taloženjem iz homogenih otopina

Međudjelovanjem anorganske i organske komponente u biološkom mediju potvrđena je važnost sustavnoga istraživanja taloženja u kompleksnim bio-sustavima. Biološka mineralizirana tkiva sastoje se od mineralne faze na površini, npr. vanjski skeleti morskih životinja, unutar organske matrice. Kalcijeve soli također su uključene u patološke mineralne depozite, npr. aterosklerotične naslage (18).

U procesima deponiranja materijala u biološkim sustavima pokazuje se važnost međudjelovanja anorganskih tvari i biološkoga tkiva. Termodinamička topljivost nesumnjivo pokazuje da su prirodne patološke kardiovaskularne naslage koje sadrže značajnu količinu proteina i kolesterola, znatno topljivije od hidroksiapatita.

Površinska mineralizacija tipičan je proces površinske kristalizacije i može se uspješno primijeniti na proces površinskoga stvaranja patoloških kardiovaskularnih naslaga koji se stvaraju na površini krvne žile (Slika 14.), na površini srčanoga zalistka ili na površini bioproteze srčanoga zalistka. Topljivost biominerala te površinska i podpovršinska biomineralizacija na živim tkivima vrlo su važni podatci koji mogu indirektno identificirati faze u nastajanju kardiovaskularne kalcifikacije.

LITERATURA

1. Težak B. Coulombic and stereochemical factors of colloid stability of precipitating systems. *Disc Faraday Soc.* 1966;42:175-86.
2. Težak B. 75 Years of study in the precipitation, crystallization, coagulation, and flocculation in ionic solution - a partisan review. *Croat Chem Acta.* 1976;48:391-421.
3. Heimer S, Težak Đ. Dynamics and growth of silver iodide polydispersed particles determined by light scattering. *Progr Colloid Polym Sci.* 1997;105:41-3.
4. Heimer S, Težak Đ. Structure of polydispersed colloids characterized by light scattering and electron microscopy. *Adv Colloid Interface Sci.* 2002;98:1-23.
5. Težak B. The theory of crystallization as viewed from experiences with electrolytic systems. *Croat Chem Acta.* 1981;54:157-71.
6. Kratochvil J. Nanočestice u Zagrebačkoj školi. U: Težak Đ, i sur., Profesor Božo Težak, lučonoša znanosti. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada; 2007. str. 117-32.
7. Palić-Schütz E, Težak Đ, Težak B. Methorics of precipitation processes. XX. Silver salts of dyes of the fluorescein group (fluorescein, eosin, and erythrosin) in aqueous medium. *Croat Chem Acta.* 1964;36:133-41.
8. Težak B. Methorics of precipitation from electrolytic solutions as revealed through relationship between concentrational factors and kinetics of solid phase formation. *Croat Chem Acta.* 1970;42:351-62.
9. Težak B. Methorics of precipitation from electrolytic solutions. The precipitation bodies, PB, and their meaning for determination of characteristics of the dispersed phase, the dispersing medium, and the methorical layer. *Croat Chem Acta.* 1968;40:63-78.
10. Füredi H, Težak B. Precipitation and hydrolysis of uranium (VI) in aqueous solutions. II. uranyl nitrate - sodium carbonate - alkaline earth chlorides. *Croat Chem Acta.* 1964;36:119-31.
11. Težak Đ, Strajnar F, Milat O, Stubičar M. Formation of lyotropic liquid crystals of metal dodecyl benzenesulphonates. *Progr Colloid & Polymer Sci.* 1984;69:100-5.
12. Težak Đ, Težak B. Methorics of the precipitation processes. XIX. fluorescence of sodium fluoresceinate, rhodamine B and their mixtures, as a function of hydrogen ion concentration in water solutions. *Croat Chem Acta.* 1964;36:59-66.
13. Težak B. The theory of crystallization as viewed from experiences with electrolyte systems. *Croat Chem Acta.* 1981;54:157-71.
14. Težak B. Značenje prostornih i vremenskih parametara u stvaranju heterogenih sistema. *Kem Ind.* 1981;30:227-33.
15. Težak B. Where are we in explanations of ionic solubility, precipitation, coagulation, and flocculation phenomena? *Croat Chem Acta.* 1980;53:115-31.
16. Težak Đ, Punčec S, Martinis M. A fractal model for the molecular organization in the alkylbenzenesulphonate/electrolyte/water system. *Liquid Crystals.* 1997;23:17-25.
17. Petres JJ, Deželić GJ, Težak B. Monodispersed sols of barium sulphate. III. electron microscopic study of internal structure of particles. *Croat Chem Acta.* 1969;41:183-6.
18. Tomažić BB. Fizičko-kemijske značajke kardiovaskularne kalcifikacije. *Kem Ind.* 2004;53:253-64.

PRECIPITATION DIAGRAMS AS A BASIC INVESTIGATION OF NANO-PARTICLES STRUCTURE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Đurđica Težak

Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Croatia
E-mail: djurdjicatezak@yahoo.com

Review

ABSTRACT

Model of the precipitation in homogeneous solutions from which the precipitate emerges, as well as the factors influencing the solid/liquid equilibrium, were discussed. The most important methods and techniques for the determination of the precipitation limits, precipitation regions, phase transitions, particle sizes, and their inner and outer structures (light scattering, small angle X-ray scattering, and microscopy) were described. Several examples of precipitation diagrams of the equilibrated systems, including inorganic and organic substances, were represented.

Key words: Associates; Complex ions; Ions - chemistry, classification; Nuclei; Crystals; Crystallization; Chemical precipitation; Precipitation diagrams; Primary particles; Elementary Particles; Solubility; Solubility product; Secondary structures.