

Metorika kod precipitacije iz koncentriranih elektrolitnih otopina. I.

Efekt uni- i bi-valentnih kationa sulfatne komponente na peptizaciju barium-sulfata sa suviškom barium-chlorida*)

BOŽO TEŽAK

Radi pregleda strukturnih i dinamičkih faktora u metoričkom sloju primarnih partikula, promatrali smo peptizacione efekte precipitacionih sistema raznih sulfata (I- i II-valentnih kationa), s barium-chloridom u području razmjerno velikih elektrolitnih koncentracija (1.0 do 0.01 N). Peptizaciju smo određivali tyndallometrijski kod uzastopnih frakcija, koje su priredene digeriranjem precipitata s vodom i sedimentiranjem većih čestica s pomoću centrifuge.

Nađeno je:

(1) Da je peptizacija uz suvišak barium-chlorida vrlo jaka, dok je uz suvišak sulfatne komponente neznatna;

(2) Da se kod postupnog razređivanja taložnih komponenata peptizacija naglo umanjuje u području koncentracija od oko 0,05 N sulfatne komponente;

(3) Da kod taloženja sa suviškom barium-chlorida sulfatna komponenta univalentnih kationa utiče na peptizaciju barium-sulfata prema ovom redu: $Li > H > Na > K$;

(4) Da bivalentni kationi sulfatne komponente daju nešto jaču peptizaciju od lithiuma, dok se njihov red znatno mijenja s koncentracijom reakcionih otopina te peptizacionom frakcijom.

Za tumačenje tih nalaza istaknuta je uloga elektrolitne koncentracije za ionske interakcije gdje djeluju elektrostatske i druge privlačne sile. Razlika u peptizacionom djelovanju suviška sulfat-, odnosno barium-iona, protumačena je osobitošću površine kristalne rešetke barium-sulfata, što je prikazano fotografskim slikama modela. Drugi peptizacioni efekti su protumačeni konkurencijom u adsorpciji i asocijaciji kationa sulfatne komponente i barium-iona na sulfatnim površinama primarnih partikula.

UVOD

Precipitati barium-sulfata bili su i jesu još uvijek objekt vrlo velikog broja istraživanja. Od Mendeljejeva¹⁾ prije više od 100 godina, pa do najnovijih radova, koji su tek najavljeni²⁾, pojedini istaknuti istraživači su skoro čitav svoj život obrađivali te sisteme (v. Weimarn, Odén, Balarev i dr.), a da ipak još nisu ni najvažniji faktori potpuno jasno uočeni. Posebno značenje imaju ti sistemi zato što se na njima može proučavati proces precipitacije promatrajući pojave okluzije stranih iona. Sam pak mehanizam

*) Na izričitu želju autorovu ostala je njegova terminologija nepromijenjena.
Redakcija

¹⁾ Mendeljejev, D. I., Pogg. Ann., 55 (1842) 214.

²⁾ La Mer, V. K. i Dinigar, H. H., J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 4847.

precipitacije je od interesa jednako za analitičku praksu (Richards, Hulett, Johnston, Kolthoff, Balarev, Njegovan, F. L. Hahn i dr.), kao i za preparativne, laboratorijske i industrijske precipitacije i kristalizacije, sve od grubih separacija pa do vrlo aktuelnih metoda odjeljivanja radioaktivnih supstancija (Fajans, Paneth, O. Hahn, Chlopin i dr.), te suvremene kemijske tehnologije nuklearnih goriva. Uz to procesi u graničnom sloju mogu biti od znatnog interesa za proučavanje adsorpcije (Hulett, Weiser, Johnston, Balarev, de Brouckère i dr.), pa elektrokinetičkog potencijala (Michaelis i Dokan, Buchanan i Heymann), te tako predstavljati osnovicu za koncepcije koje primjenjujemo u suvremenoj agrikulturi ili općoj tehnologiji (mehanizam »kation-exchange-a« kod pedoloških ispitivanja, proučavanja umjetnog gnojenja i natapanja, te laboratorijska i tehnološka primjena prirodnih i umjetnih anorganskih i organskih permutita).

Kako smo već u nekoliko radova obrađivali sisteme barijum sulfata³⁾, prvenstveno radi proučavanja procesa precipitacije, adsorpcije i okluzije, čini nam se potrebnim nastaviti ta istraživanja osobito radi upoznavanja metorike kod precipitata, koje dobivamo u koncentriranim elektrolitnim otopinama, gdje promatranje mogućnosti peptizacije otkriva mehanizam vrlo brzih precipitacionih procesa. Zato smo ponovili i nadopunili neke rezultate o peptizaciji sekundarnih struktura barijum-sulfata s pomoću metode peptizacionih frakcija. Prema tome i ovaj rad ima biti prilog proučavanju metorike heteropolarnih sistema, kao i prilog upotpunjavanju opće slike stvaranja kristalne faze, koju u novije vrijeme razvijaju Kolthoff, Volmer, Stranski, Fricke, Hüttig, Feitknecht, Wagner, Zimens i dr. služeći se drugim, obično kompleksnim metodama i tehnikama.

EKSPERIMENTALNI DIO

Nastojali smo primijeniti jednaku tehniku rada kao i prije⁴⁾. Otopinu barijum-chlorida dodavali smo iz pipete (brzina isticanja: 5 ml u 12 do 15 sec) u otopinu sulfatne komponente. Za vrijeme dodavanja čaša s reakcionom smjesom je kružno kretana i takvo miješanje je nastavljeno za vrijeme od 30 sec nakon dodavanja otopine. Nakon 24 sata talog i tekućina iznad njega su presuti u epruvetu za centrifugiranje. Ako je volumen tekućine bio manji od 60 ml, nadopunjen je u epruveti vodom; ako pak je bio veći, odlita je suvišna bistra tekućina, a samo 50 ml otopine s precipitatom presuto je u epruvetu i nadopunjeno na volumen od 60 ml. Nakon 30 minuta su primjerci 5 minuta centrifugirani u laboratorijskoj centrifugi s brzinom od 3 000 okretaja u minuti. Mutna tekućina je odljevena i označena peptizacionom frakcijom I. Zaostali precipitat je dobro promiješan s 40 ml vode i tako ostavljen 24 sata, kada je tekućina nadopunjena na 60 ml s vodom, sistem ponovno promiješan i 5 minuta centrifugiran. Odljevena tekućina iznad precipitata označena je peptizacionom frakcijom II. Još jednom ponovljeni postupak kao kod frakcije II daje

³⁾ Težak, B. Glasnik Hem. Društ., 3 (1932) 25, 147; Z. physik. Chem., A 175 (1936) 284; B 32 (1936) 46, 52; Arhiv kem. 11 (1937) 58.

⁴⁾ Težak, B., Z. physik. Chem., A 175 (1936) 284; B 32 (1936) 46, 52.

frakciju III. Svi su eksperimenti vršeni kod sobne temperature od oko 20°. Mutnoće su određene s pomoću Zeissovog tyndallometra i Pulfrichovog fotometra u modrom, zelenom i crvenom svijetlu. Mutni sistemi su obično mjereni u kiveti debljine 2.5 mm, a ako su bili previše mutni, bili su prethodno razrijeđeni. Tyndallometrijske vrijednosti, koje ovdje dajemo odnose se na zeleno spektralno područje. Te vrijednosti su izražene u apsolutnom mjerilu uzevši za osnovicu Sauer-ovu⁵⁾ vrijednost za standard prizmu s kojom je baždaren tyndallometar⁶⁾. Prijašnje relativne mutnoće, mjerene u laboratoriju u Obilićevu, mogu se preračunati u tyndallometrijske vrijednosti ako ih pomnožimo s faktorom: 6.7×10^{-4} .

Precipitacije smo izvršili s otopinama: sumporne kiseline, te lithium-, natrium-, kalijum-, magnezium-, zincum-, manganum-, cadmium- i aluminijum-sulfata. Te otopine smo sistematski razrjeđivali, dok je koncentracija otopine barium-chlorida bila uvijek ili 2 N ili 0.4 N.

Prije serija s raznim kationima izvršili smo precipitacije sa suviškom sulfata ili barium-iona. Tabela I prikazuje rezultate.

Tabela I

Reakcione otopine		Tyndallometrijske vrijednosti peptizacionih frakcija		
ml		I	II	III
1.0 N H ₂ SO ₄	1.0 N BaCl ₂	0.006	0.011	0.009
5	5			
10	5	0.005	0.008	0.012
20	5	0.005	0.012	0.008
30	5	0.007	0.017	0.011
1.0 N K ₂ SO ₄	1.0 N BaCl ₂			
5	5	0.054	0.008	0.010
10	5	0.004	0.008	0.008
20	5	0.005	0.008	0.007
30	5	0.005	0.009	0.013
1.0 N BaCl ₂	1.0 N H ₂ SO ₄			
5	5	0.007	1.64	0.547
10	5	4.75	2.11	0.492
15	5	4.10	0.90	0.268
20	5	3.62	1.38	0.280
2.0 N BaCl ₂	1.0 N H ₂ SO ₄			
5	5	4.79	1.25	
10	5	2.25	4.65	
30	5	8.60	4.56	

Tabele II i III daju slični pregled peptizacionih frakcija kod eksperimenata s uni- i bi-valentnim kationima. Otopina barium-chlorida bila je ovdje 2 N.

⁵⁾ Sauer, H., Z. tech. Physik, 12 (1931) 148.

⁶⁾ Težak, B., Kolloid-Z., 74 (1936) 16.

Tabela II

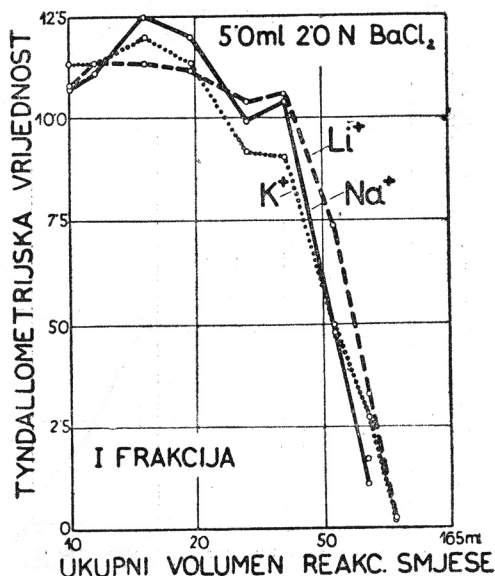
Volumen i konc. SO ₄ -otop.	Volumen i konc. BaCl ₂ -otop.	Konc. precipit. iona u reakcionoj smjesi		Tyndallometrijske vrijednosti peptizacionih frakcija			
		SO ₄	Ba	I	II	III	I+II+III
5.0 ml 1.0 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	2.00 N	1.00 N				
Li ₂ SO ₄	"			9.20	6.60	2.67	18.47
Na ₂ SO ₄	"			10.73	7.20	2.90	20.83
K ₂ SO ₄	"			11.30	0.10	0.007	11.41
				10.73	0.008	0.01	10.75
7.5 ml 0.667 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.40 N	0.80 N				
Li ₂ SO ₄	"			7.30	6.00	4.28	17.58
Na ₂ SO ₄	"			10.90	7.20	4.92	22.12
K ₂ SO ₄	"			11.60	0.196	0.008	11.80
				10.90	0.015	0.007	10.92
10.0 ml 0.50 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.33 N	0.66 N				
Li ₂ SO ₄	"			6.50	6.80	4.03	17.36
Na ₂ SO ₄	"			9.00	8.80	6.20	24.00
K ₂ SO ₄	"			10.60	0.173	0.016	10.79
				6.83	0.007	0.008	6.85
15.0 ml 0.33 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.25 N	0.50 N				
Li ₂ SO ₄	"			6.55	9.12	2.67	18.34
Na ₂ SO ₄	"			11.60	10.00	2.93	22.53
K ₂ SO ₄	"			10.90	2.14	0.009	13.05
				7.20	0.017	0.013	7.22
20.0 ml 0.25 N Na ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.20 N	0.40 N				
Li ₂ SO ₄	"			4.08	6.83	3.16	14.07
Na ₂ SO ₄	"			10.57	9.22	4.68	24.47
K ₂ SO ₄	"			11.30	2.78	0.017	14.09
				9.22	0.007	0.006	9.23
25.0 ml 0.20 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.166 N	0.333 N				
Li ₂ SO ₄	"			4.73	7.80	2.30	11.83
Na ₂ SO ₄	"			6.90	9.00	4.80	20.70
K ₂ SO ₄	"			4.30	0.098	0.012	4.40
				4.23	2.80	0.044	7.07
30.0 ml 0.166 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.143 N	0.286 N				
Li ₂ SO ₄	"			2.50	8.10	2.73	13.33
Na ₂ SO ₄	"			6.67	10.60	4.60	21.87
K ₂ SO ₄	"			9.20	1.62	0.055	10.87
				5.00	0.035	0.016	5.05
35.0 ml 0.143 N H ₂ SO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂	0.125 N	0.250 N				
Li ₂ SO ₄	"			2.15	7.30	2.84	12.29
Na ₂ SO ₄	"			5.60	8.33	3.87	18.80
K ₂ SO ₄	"			7.67	3.76	0.036	11.47
				6.40	0.054	0.008	6.46

Volumen i konc. SO ₄ -otop.	Volumen i konc. BaCl ₂ -otop.	Konc. precipit. iona u reakcionoj smjesi		Tyndallometrijske vrijednosti peptizacionih frakcija			
		SO ₄	Ba	I	II	III	I+II+III
45 ml 0.1111 N	5.0 ml 2.0 N	0.10 N	0.200 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			1.50	10.30	2.780	14.58
Li ₂ SO ₄	"			3.72	12.00	5.87	21.59
Na ₂ SO ₄	"			2.62	1.94	0.051	4.61
K ₂ SO ₄	"			4.20	0.057	0.020	4.28
55 ml 0.091 N	5.0 ml 2.0 N	0.0835 N	0.166 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			1.02	7.30	2.20	10.52
Li ₂ SO ₄	"			3.48	11.30	3.96	18.74
Na ₂ SO ₄	"			1.94	0.74	0.035	2.71
K ₂ SO ₄	"			5.33	0.063	0.010	5.40
65 ml 0.077 N	5.0 ml 2.0 N	0.0713 N	0.143 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			0.76	4.05	2.00	6.81
Li ₂ SO ₄	"			3.15	8.60	3.25	15.00
Na ₂ SO ₄	"			1.20	0.294	0.032	1.53
K ₂ SO ₄	"			2.62	0.031	0.007	2.66
75 ml 0.067 N	5.0 ml 2.0 N	0.0627 N	0.125 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			0.56	3.63	1.26	5.45
Li ₂ SO ₄	"			1.50	8.60	2.90	13.00
Na ₂ SO ₄	"			0.75	3.00	0.011	3.76
K ₂ SO ₄	"			2.20	0.048	0.011	2.26
85 ml 0.059 N	5.0 ml 2.0 N	0.0555 N	0.111 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			0.59	2.07	1.28	3.94
Li ₂ SO ₄	"			1.40	3.60	2.50	7.50
Na ₂ SO ₄	"			0.85	0.285	0.018	1.17
K ₂ SO ₄	"			1.67	0.065	0.012	1.75
95 ml 0.053 N	5.0 ml 2.0 N	0,050 N	0.100 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			0.58	2.40	1.62	4.60
Li ₂ SO ₄	"			1.20	3.85	2.22	7.27
Na ₂ SO ₄	"			0.58	0.173	0.012	0.76
K ₂ SO ₄	"			1.04	0.028	0.010	1.08
120 ml 0.0417 N	5.0 ml 2.0 N	0.40 N	0.080 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			0.315	1.36	0.925	2.59
Li ₂ SO ₄	"			0.98	2.93	1.94	5.85
Na ₂ SO ₄	"			0.60	0.052	0.013	0.665
K ₂ SO ₄	"			0.60	0.020	0.011	0.631
160 ml 0.0313 N	5.0 ml 2.0 N	0.0303 N	0.0607 N				
H ₂ SO ₄	BaCl ₂			0.052	0.295	0.317	0.664
Li ₂ SO ₄	"			0.154	0.710	0.530	1.394
Na ₂ SO ₄	"			0.040	0.108	0.025	0.171
K ₂ SO ₄	"			0.041	0.016	0.026	0.083

Tabela III

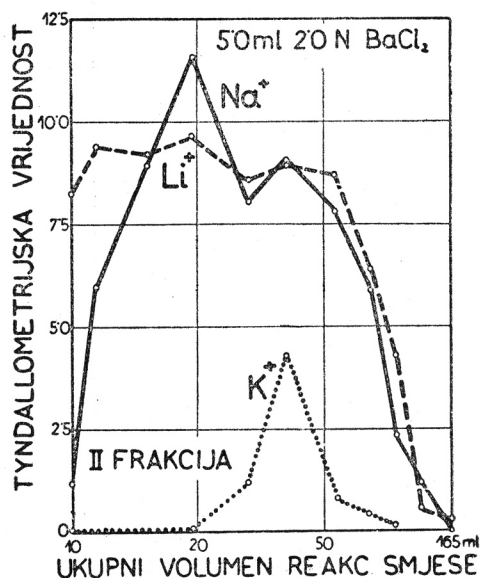
Volumen i konc. SO ₄ -otop.	Volumen i konc. BaCl ₂ -otop.	Konc. precipit. iona u reakcionoj smjesi		Tyndallometrijske vrijednosti peptizacionih frakcija			
		SO ₄	Ba	I	II	III	I+II+III
5.0 ml 1.0 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.50 N	1.00 N	9.70 11.40 11.00 11.00	9.00 8.80 9.70 10.40	8.00 8.20 8.35 8.70	26.70 28.40 29.05 29.10
7.5 ml 0.667 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.40 N	0.80 N	11.30 11.30 11.30 11.70	9.00 8.60 8.30 9.50	6.30 6.00 6.20 7.10	26.60 25.90 25.80 28.30
10.0 ml 0.500 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.33 N	0.66 N	11.00 11.10 8.80 8.00	10.70 11.10 10.60 11.30	7.50 8.20 7.80 8.60	29.20 30.40 27.20 27.90
15.0 ml 0.33 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.25 N	0.50 N	10.30 10.15 11.50 8.35	10.20 10.60 10.60 11.30	5.60 5.90 5.50 6.65	26.10 26.25 27.60 26.30
20.0 ml 0.25 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.20 N	0.40 N	10.00 9.55 10.30 9.35	10.60 10.50 11.40 10.80	6.50 6.40 6.50 5.80	27.10 26.45 28.20 25.95
25.0 ml 0.20 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.166 N	0.33 N	10.60 11.20 10.90 11.10	10.90 11.60 11.40 10.00	4.30 4.00 4.00 3.420	25.80 26.80 26.30 24.52
30.0 ml 0.166 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.143 N	0.286 N	10.90 10.00 11.30 11.00	11.30 11.50 11.30 9.60	3.84 4.15 3.80 2.97	26.04 25.65 26.40 23.57
35.0 ml 0.143 N MgSO ₄ ZnSO ₄ MnSO ₄ CdSO ₄	5.0 ml 2.0 N BaCl ₂ " " "	0.125 N	0.250 N	10.60 10.80 10.90 12.60	9.35 9.52 10.00 8.80	7.08 6.85 6.55 5.15	27.03 27.17 27.45 26.55

Volumen i konc. SO ₄ -otop.	Volumen i konc. BaCl ₂ -otop.	Konc. precipit. iona u reakcionoj smjesi		Tyndallometrijske vrijednosti peptizacionih frakcija			
		SO ₄	Ba	I	II	III	I+II+III
45 ml 0.111 N	5.0 ml 2.0 N	0.100 N	0.200 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			11.50	10.60	6.60	28.70
ZnSO ₄	"			10.60	10.60	6.60	27.80
MnSO ₄	"			10.20	10.60	7.25	28.05
CdSO ₄	"			12.00	9.40	4.80	26.20
55 ml 0.091 N	5.0 ml 2.0 N	0.835 N	0.167 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			8.80	12.00	12.80	33.60
ZnSO ₄	"			10.60	11.10	10.00	31.70
MnSO ₄	"			6.25	3.55	3.93	13.73
CdSO ₄	"			12.50	12.50	0.25	25.25
75 ml 0.0668 N	5.0 ml 2.0 N	0.0627 N	0.125 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			7.80	9.53	3.75	21.08
ZnSO ₄	"			7.70	8.95	3.00	19.65
MnSO ₄	"			5.77	8.10	3.55	17.42
CdSO ₄	"			11.20	10.00	3.00	24.20
95 ml 0.0527 N	5.0 ml 8.0 N	0.0500 N	0.100 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			1.50	4.30	2.40	8.20
ZnSO ₄	"			2.50	5.70	2.60	10.80
MnSO ₄	"			2.40	5.03	2.40	9.83
CdSO ₄	"			3.92	6.20	2.30	12.42
120 ml 0.0417 N	5.0 ml 2.0 N	0.0303 N	0.0607 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			0.370	1.78	0.98	3.13
ZnSO ₄	"			0.456	1.67	1.28	3.41
MnSO ₄	"			0.420	2.14	1.58	4.14
CdSO ₄	"			0.700	1.54	0.980	3.22
160 ml 0.0313 N	5.0 ml 2.0 N	0.0250 N	0.0500 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			0.063	0.670	0.710	1.44
ZnSO ₄	"			0.087	0.520	0.550	1.96
MnSO ₄	"			0.086	0.500	0.550	1.14
CdSO ₄	"			0.150	0.295	0.150	0.59
195 ml 0.0257 N	5.0 ml 2.0 N	0.0200 N	0.0400 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			0.054	0.300	0.600	0.95
ZnSO ₄	"			0.140	0.233	0.485	0.86
MnSO ₄	"			0.059	0.245	0.540	0.844
CdSO ₄	"			0.114	0.138	0.108	0.360
245 ml 0.0204 N	5.0 ml 2.0 N	0.4000 N	0.080 N				
MgSO ₄	BaCl ₂			0.215	0.325		
ZnSO ₄	"			0.081	0.164		
MnSO ₄	"			0.043	0.132		
CdSO ₄	"			0.051	0.073		

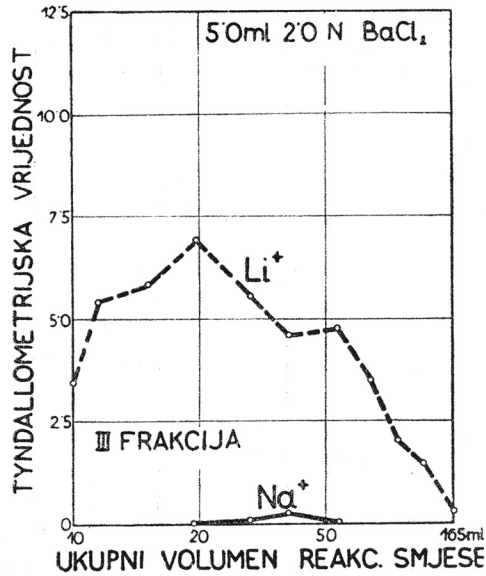


Sl. 1. Tyndallometrijske vrijednosti I peptizacionih frakcija sistema: Li-, Na-, K-sulfata i BaCl_2 . 5.0 ml 2.0 N BaCl_2 -otopine ispušteno je iz pipete (12 sec. vrijeme isticanja) u sulfatnu otopinu raznih razređenja. Ukupna količina precipitiranog BaSO_4 : 0.5835 gr = 2.5 mM.

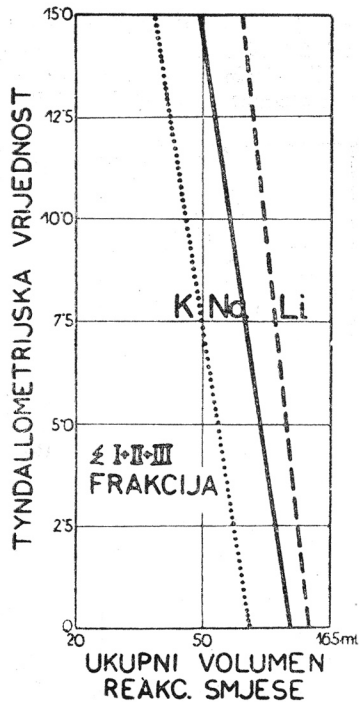
Fig. 1. Tyndallometric values of the peptized fractions I of the systems: Li-, Na-, K-sulphate and BaCl_2 . 5.0 ml 2.0 N BaCl_2 -solutions were poured into the sulphate solutions variously diluted, all within 12 sec. under simultaneous shaking of the precipitation mixture. Total amount of precipitated BaSO_4 : 0.5835 gr = 2.5 mM.



Sl. 2. Tyndallometrijske vrijednosti II peptizacionih frakcija istih sistema kao na sl. 1.
Fig. 2. Tyndallometric values of the peptized fractions II of the same systems as represented in Fig. 1.



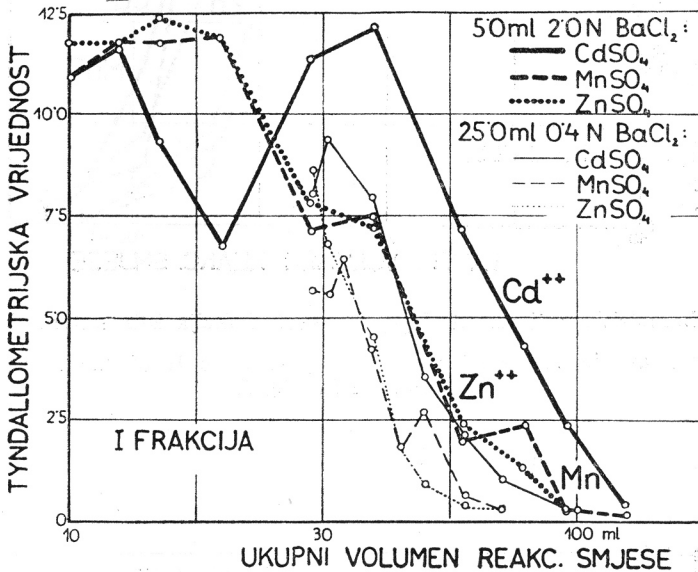
Sl. 3. Tyndallometrijske vrijednosti III peptizacionih frakcija istih sistema kao na sl. 1.
 Fig. 3. Tyndallometric values of the peptized fractions III of the same systems as represented in Fig. 1.



Sl. 4. Skupne tyndallometrijske vrijednosti I, II i III peptizacionih frakcija istih sistema kao na sl. 1.

Fig. 4. Sums of the tyndallometric values of the peptized fractions I, II and III of the same systems as represented in Fig. 1.

Razlike u peptizacionim frakcijama uz promijenjenu koncentraciju otopine barium-chlorida vide se najbolje na diagramima sl. 5, 6 i 7, koji za razliku od diagrama sl. 1 do 4 pokazuju ne samo precipitacije s 5 ml 2,0 N već i s 25 ml 0.4 N barium-chlorida. Na tim diagramima imamo naše, mogli bi ih nazvati, peptizatograme, gdje su apscise koncentracije, odnosno volumeni reakcione smjese u logaritamskom mjerilu, dok su ordinate tyndallometrijske vrijednosti bilo pojedinih frakcija, bilo pak sume sviju triju frakcija. Takove sume su prikazane na diagramima sl. 4 i 8 i to posebno za univalentne i bivalentne ione.



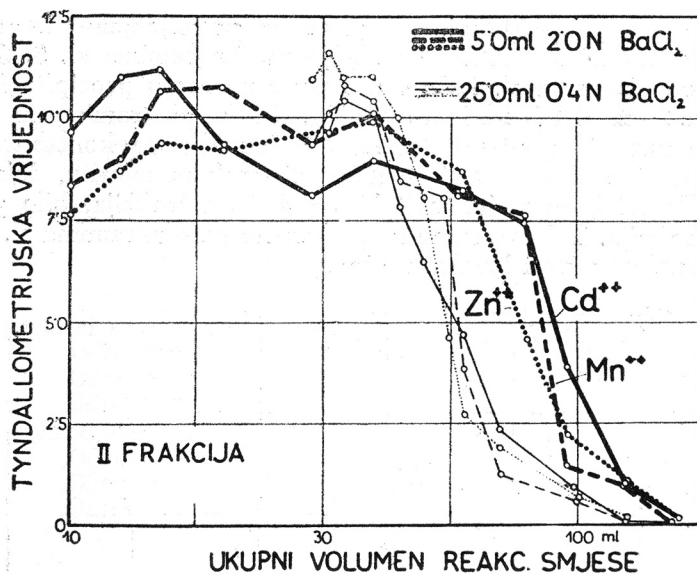
Sl. 5. Tyndallometrijske vrijednosti I peptizacionih frakcija sistema: Zn-, Mn- i Cd-sulfata i BaCl₂. 5.0 ml 2.0 N (deblje izvučene krivulje) ili 25.0 ml 0.4 N (tanje izvučene krivulje) BaCl₂-otopine ispušteno je iz pipete (12—15 sec vrijeme isticanja) uz miješanje u sulfatnu otopinu raznih razrjeđenja. Ukupna količina precipitiranog BaSO₄: 0.5835 gr = 2.5 mM.

Fig. 5. Tyndallometric values of the peptized fractions I of the systems: Zn-, Mn-, Cd-sulphate and BaCl₂. 5.0 ml 2.0 N (curves heavily drawn) or 25.0 ml 0.5 N (curves lightly drawn) of the BaCl₂-solutions were poured into the sulphate solutions variously diluted, all within 12 sec under simultaneous shaking of the precipitating mixture. Total amount of precipitated BaSO₄: 0.5835 gr = 2.5 mM.

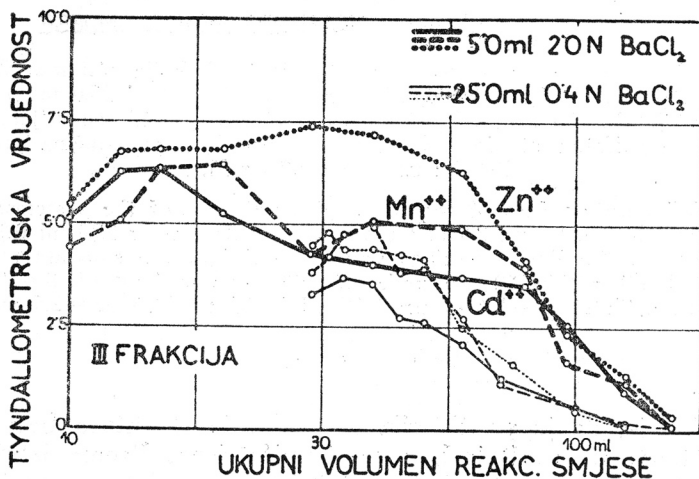
DISKUSIJA

Značajno je, da je peptizacija sekundarnih struktura barium-sulfata sasvim različita uz suvišak barium- i sulfat-iona. Prema istraživanjima Buchanan-a i Heymann-a⁷⁾ čisti kristali barium-sulfata su pozitivni, dok

⁷⁾ Buchanan, A. S. i Heymann, E., Nature, 161 (1948) 649, 691; Proc. Roy. Soc. London, A 195 (1948) 150; Nature, 164 (1949) 29; J. Colloid Sci., 4 (1949) 136, 151, 157.



Sl. 6. Tyndallometrijske vrijednosti II peptizacionih frakcija istih sistema kao na sl. 5.
 Fig. 6. Tyndallometric values of the peptized fractions II of the same systems as represented in Fig. 5.



Sl. 7. Tyndallometrijske vrijednosti III peptizacionih frakcija istih sistema kao na sl. 5.
 Fig. 7. Tyndallometric values of the peptized fractions III of the same systems as represented in Fig. 5.

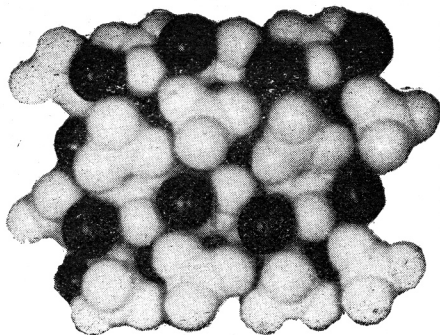


Foto-sl. 1. Struktura (010)-plohe četiriju elementarnih stanica kristalne strukture BaSO₄.

Photo 1. Surface structure of the (010)-face of four unit-cells of BaSO₄.

Foto-sl. 2. Jednaka površinska slika BaSO₄ kao na Foto-sl. 1 samo sa 6 adsorbiranih Ba-iona.

Photo 2. The same surface structure as represented on Photo 1 but with 6 Ba-ions adsorbed.

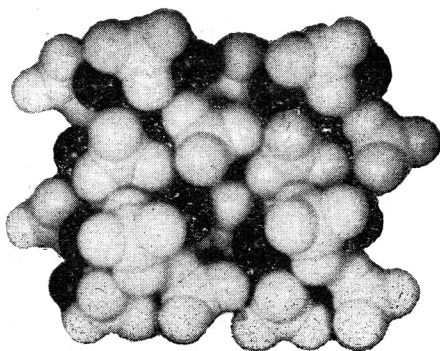
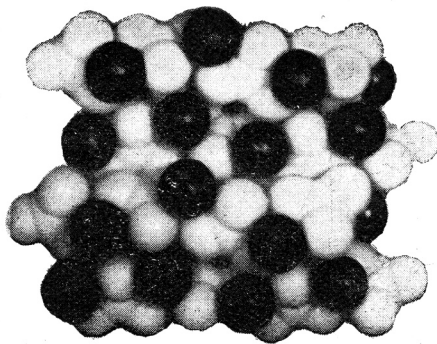


Foto-sl. 3. Jednaka površinska slika BaSO₄ kao na Foto-sl. 1 samo sa 4 adsorbiranih SO₄-iona.

Photo 3. The same surface structure as represented on Photo 1 but with 4 SO₄-ions adsorbed.

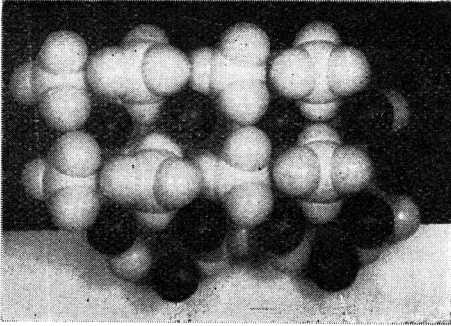


Foto-sl. 4. Struktura (001)-plohe četiriju elementarnih stanica kristalne strukture BaSO_4 . Na bijeloj podlozi prikazana je struktura s adsorbiranim Ba- ili K-ionima na (010)-plohi.

Photo 4. Surface structure of (001)-face of the four unit-cells of BaSO_4 . The projection of the Ba- or K-ions adsorbed on the (010)-face is shown on the white background.

Foto-sl. 5. Jednaka slika kao na Foto-sl. 4 samo s adsorbiranim SO_4 -ionima.

Photo 5. The same surface structure as represented on Photo 4 but with SO_4 -ions adsorbed.

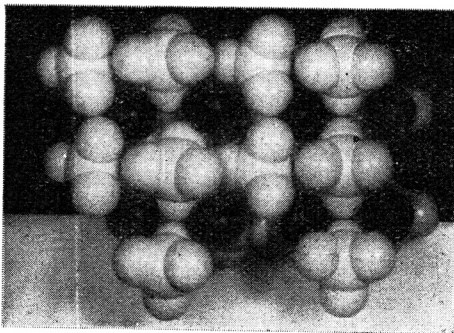
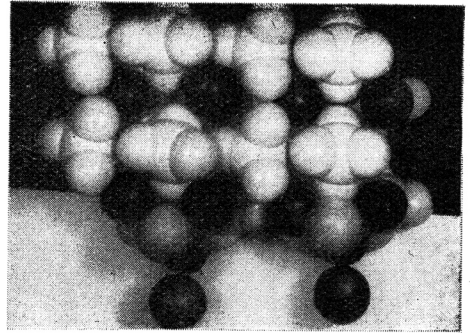
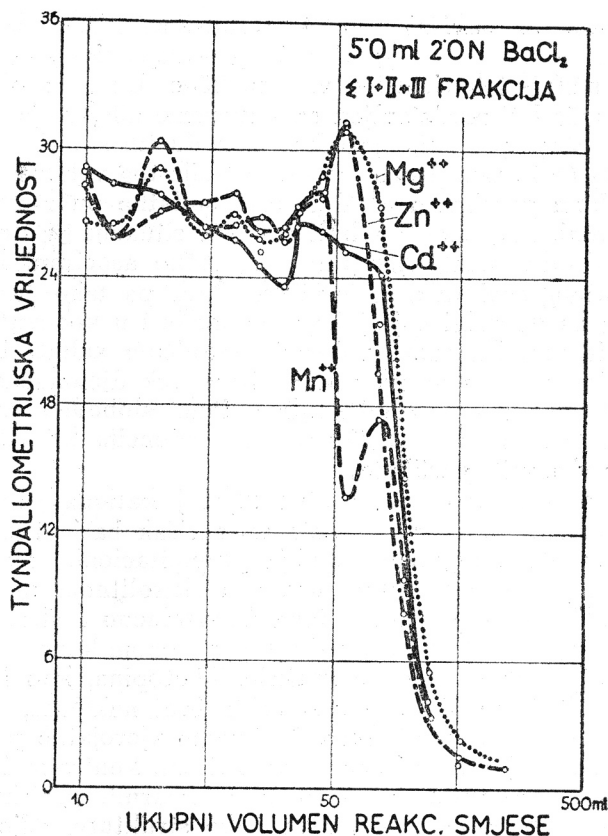


Foto-sl. 6. Jednaka slika kao na Foto-sl. 4 samo s adsorbiranim BaCl_2 ; Ba- i po jedan Cl-ion ulaze u površinsku strukturu kristala, dok jedan Cl-ion pripada više otopini.

Photo 6. The same surface structure as represented on Photo 4 but with BaCl_2 adsorbed; Ba- and one of the Cl-ions are penetrating into the surface structure of the crystal, while the remaining Cl-ion belongs to the solution.



Sl. 8. Skupne tyndallometrijske vrijednosti I, II i III peptizacionih frakcija istih sistema kao na sl. 5.

Fig. 8. Sums of the tyndallometric values of the I, II and III peptizing fractions of the same systems as represented in Fig. 5.

prema rezultatima de Brouckère-ove⁸⁾ oni mogu biti pozitivni ili negativni već prema tome da li su precipitirani uz suvišak barium- ili sulfat-iona. Naši rezultati tabele I upućuju na različito ponašanje tih iona još mnogo više nego se to može razabrati promatranjem elektrokinetičkih fenomena. Tu razliku bismo si mogli protumačiti posebnim oblikom i osobitošću položaja sulfatnog iona u kristalnoj rešetci barium-sulfata.

Za ilustraciju iznosimo fotografske slike modela, koji prikazuje kristalnu strukturu barium-sulfata na površini 010 i okomito na b-os elementarne stanice kristalne rešetke. Model je izrađen prema objavljenim podacima o kristalnoj strukturi barium-sulfata⁹⁾.

Na foto-sl. 1 imamo površinsku strukturu četiriju elementarnih stanica bez suvišnih iona, dok foto-sl. 2 prikazuje suvišak od 6 barium-iona,

⁸⁾ De Brouckère, L., Bull. Soc. chim. Belges, 45 (1936) 353.

⁹⁾ Bragg, W. L. Atomic Structures of Minerals, New-York 1937, str. 127.

odnosno, foto-sl. 3, suvišak od 4 sulfat-iona. Već sam prostorni razmještaj iona pokazuje, da je atraktivno i repulzivno polje oko pojedinog iona za sulfat- i barium-ion vrlo različito. Uz to, s obzirom na to, da sulfat-ion može biti predstavljen sa 7 mezomernih stanja, možemo očekivati, da se adsorpcijom mijenja odnos između tih stanja s jedne strane, dok s druge, da će i sama prostorna orijentacija tog velikog i sastavljenog iona biti uzrokom posebnom atraktivitetu sulfatne površine za prisutne katione u otopini. Kod suviška barium iona situacija je druga i anioni, koji nisu slični sulfat-ionu, vjerojatno nisu tako asocirani kao protuioni u slučaju sulfatnog suviška u metoričkom sloju, pa tako gusti raspoređaj pozitivnih iona na površini daje jaku peptizaciju i u koncentriranim elektrolitnim otopinama. Za same valencije graničnih sulfat- i barium-iona kristalne rešetke možemo pretpostaviti, da su tek djelomično zasićene, te da po jedna valencija ostaje od svakog iona slobodna za površinske reakcije. Tako bi mogli razjasniti izrazitu tendenciju kristaliničnog rasta i srašćavanja primarnih partikula.

Međutim, ako želimo protumačiti utjecaj kationa sulfatne komponente na peptizaciju našeg precipitata uz suvišak barium-chlorida, morat ćemo razmotriti ulogu pojedinih stadija precipitacionog mehanizma.

Prvi stadij je stvaranje nukleusa u elektrolitnom mediju, gdje su distribucione sfere precipitacionih iona istovremeno i sfere međusobnog atraktivnog djelovanja. Radi tih prilika u određenom koncentracionom području, a prema koncentracijama reakcionih otopina, kao i prema uvjetima njihovog miješanja, nastaje vrlo veliki broj nukleusa, koji vrlo brzo izrastu u primarne partikule. Kod toga imamo vjerojatno posebne uvjete difuzije, tako da je cjelokupni proces vrlo sličan kontrakciji hidratizirane ionske rešetke. U metoričkom sloju tih primarnih partikula imamo u stadiju nastajanja, odnosno rasta, dinamičke strukture, gdje se naglo izmjenjuje negativni, neutralni pa pozitivni karakter, već prema suvišku pojedinog adsorbiranog iona i uvjetima asocijacije s obzirom na partnere u graničnom sloju otopine.

Osim na ovu igru ionskih interakcija moramo paziti i na rezultirajuće efekte koji se prvenstveno manifestiraju u aglomeraciji primarnih partikula u sekundarne strukture što predstavlja drugi stadij precipitacije. Ako dođe do te aglomeracije uslijed stereometrijskih faktora (broja, veličine, kinetičke energije primarnih partikula i dr.), kao i ionskih interakcija u metoričkom sloju, prije nego što su se uspostavile dinamičke ravnoteže s obzirom na suvišak barium-chlorida, imat ćemo sulfatni adsorpcioni sloj na površinama primarnih partikula, te će se i peptizacija sekundarnih struktura znatno umanjiti ili uopće nestati. To se može dogoditi kad imamo u otopini veliki suvišak univalentnog kationa, koji je po veličini i deformabilitetu sličan barium-ionu (na pr. ion kalijuma, ili u manjoj mjeri natriuma). Takav univalentni kation može neutralizirati onu jednu preostalu površinsku valenciju sulfat-iona kristalne rešetke, odnosno suvišnog sulfat-iona u adsorbiranom stanju. Na taj način neutralizirani sloj, ako dođe do agregacije primarnih čestica, neće omogućiti peptizaciju. U slučaju, da taj univalentni kation po veličini ne odgovara kationu kristalne rešetke, to će on ostati hidratiziran, pa će aglomeracija

biti usporena tako, da će barium-ion moći zamijeniti taj naš kation (na pr. lithium- i hydronium-ion), omogućivši tako i peptizaciju.

Kod polivalentnih kationa sulfatne komponente (na pr. aluminium-, lanthanum- ili thorium-sulfata), stvaranje ionskih asociiranih parova između sulfat-iona i polivalentnog kationa dovodi do brze aglomeracije primarnih partikula, dakle do prave koagulacije, i to prije nego što se može uspostaviti adsorpciona ravnoteža prema konačnoj koncentraciji barium-iona u otopini.

Neke od tih situacija na 010 površini imamo prikazane u okomitoj projekciji na tu površinu na foto-sl. 4 (površina sa suviškom barium-iona, ili s adsorbiranim kalium-ionima), 5 (površina sa suviškom sulfat-iona) i 6 (površina s adsorbiranim barium-chloridom).

Očigledno, svi ti procesi bit će vrlo ovisni o brzini i načinu miješanja reakcionih komponenata, nu to je već posebno poglavlje, za koje nismo ovdje iznijeli eksperimentalnog materijala. Samo orijentacije radi imamo na slikama 5, 6 i 7 prikazan efekt koncentracije barium-chlorida. Sistemska ispitivanja utjecaja koncentracije, kao i brzine i načina dodavanja jedne rekcione komponente u drugu, prikazat ćemo drugom prigodom.

M. Tkalčecu zahvaljujem se na izradi modela.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 29. siječnja 1951.

ABSTRACT

Methorics of the Precipitation from Concentrated Solutions of Electrolytes. I

The Effect of the Cations on the Peptization of Barium Sulphate by an Excess of Barium Chloride

by

BOŽO TEŽAK

The peptization of barium sulphate when precipitated from barium chloride solutions with sulphates having various univalent and bivalent cations at high concentrations (1.0 — 0.02 N) has been studied. The precipitate was digested successively with portions of water, the coarser particles removed by centrifuging and the liquid investigated tyndallometrically.

It was found that the peptization is great in case of an excess of barium chloride, whilst it remains insignificant when the sulphates are in excess. The peptization diminishes considerably following the dilution of the reacting liquids to 0.05 N of the sulphate ion.

In presence of an excess of barium chloride, the influence of the univalent cations of the sulphate component diminishes in the order $Li > H > Na > K$. The influence of the bivalent ions surpasses that of lithium.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, January 24, 1951]