

Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

VI. Vergleich mit elektronenmikroskopischen Beobachtungen¹

Von

A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 20 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. März 1962)

Durch eine besondere Arbeitstechnik konnten die Vorgänge während der Fällung des Bariumsulfats aus 0,001 *m*- und 0,1 *m*-Lösungen im Elektronenmikroskop verfolgt werden.

Der Einfluß der Konzentration und der Einfluß der Temperatur wurden gesondert untersucht. Das Kristallwachstum und die Reifung lassen sich bei der Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen besonders gut erkennen. Bei der Fällung aus 0,1 *m*-Lösungen führt höhere Temperatur zu regelmäßiger begrenzten Kristallen mit geringerer spezifischer Oberfläche. Die spezifische Oberfläche wurde durch Isotopenaustausch bestimmt.

Die Ergebnisse der radiochemischen Untersuchungen werden durch diese elektronenmikroskopischen Untersuchungen sichtbar gemacht und belegt.

In vorausgehenden Arbeiten konnte durch radiochemische Untersuchungen der Bariumsulfatfällung gezeigt werden, daß die mittlere Kristallgröße im ersten Stadium der Fällung sehr steil ansteigt¹. Die OSTWALDSche Reifung führt im weiteren Verlauf der Fällung zu einem weiteren langsamen Anstieg der mittleren Kristallgröße und zu einem langsamen Abfall der Gesamtoberfläche. Außerdem entstehen aus sehr verdünnten Lösungen (0,001 *m*) vollkommeneren Kristalle als aus weniger verdünnten Lösungen (0,01 *m*), was sich in einer sehr viel geringeren Tendenz zur Rekristallisation bemerkbar macht.

¹ K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge 22 (1959) 278. — K. H. LIESER und H. WERTENBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge, V. Mitteilung 84 (1962) 1.

Es war deshalb von Interesse festzustellen, ob sich diese Erscheinungen durch elektronenmikroskopische Beobachtungen direkt sichtbar machen und belegen lassen. Zu diesem Zweck wurde eine Arbeitstechnik entwickelt, die es gestattet, während der Fällung in kurzen Zeitabständen Proben zu entnehmen und den Bodenkörper unter Vermeidung von weiteren Veränderungen unter das Elektronenmikroskop zu bringen.

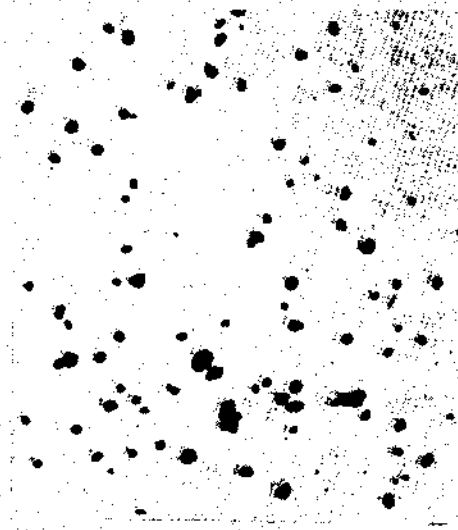
1. Elektronenmikroskopische Beobachtungen

Die Fällung wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie früher beschrieben¹. In der 1. Versuchsserie wurden jeweils 51 ml einer 0,001 *m*-Ba(NO₃)₂-Lösung mit 50 ml einer 0,001 *m*-Na₂SO₄-Lösung gemischt. In der 2. Versuchsserie wurden jeweils 50 ml einer 0,1 *m*-Ba(NO₃)₂-Lösung mit 50 ml einer 0,1 *m*-Na₂SO₄-Lösung gemischt. Die Mischungen wurden thermostatisiert und mit einem Magnetührer gerührt. In festgelegten Zeitabständen wurden Proben entnommen. Bei der 2. Versuchsserie wurden diese Proben sofort mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt; diese Maßnahme war notwendig, weil die große Menge des Niederschlags die elektronenmikroskopische Beobachtung sehr erschwert hätte.

Die Proben wurden auf Objektträger für das Elektronenmikroskop (Formvar-Trägerfolie) gebracht, die sich in einem mit flüssiger Luft gekühlten Aluminiumblock befanden. Durch die plötzliche Abkühlung wurde der Fällungsvorgang innerhalb von 3 bis 4 Sekunden unterbrochen; das Eis wurde anschließend durch Sublimation im Vakuum entfernt. Die so gewonnenen Präparate wurden unter dem Elektronenmikroskop untersucht.

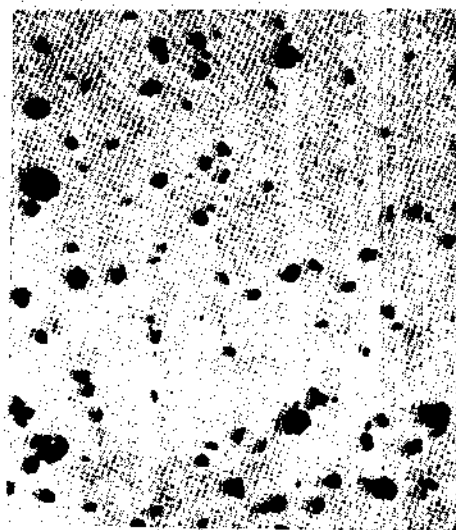
Um den Einfluß der Temperatur auf die Reifung und die Rekristallisation der Kristalle zu untersuchen, wurde folgendermaßen verfahren: In jeder Versuchsserie wurde bei drei verschiedenen Temperaturen gefällt, a) 20°C, b) 50°C, c) 80°C. Nach Verlauf von einer Stunde wurde im Falle a) von 20°C auf 50°C erwärmt; nach Verlauf einer weiteren Stunde wurde von 50°C auf 80°C erwärmt. Im Falle b) wurde nach einer Stunde von 50°C auf 80°C erwärmt.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Aus der Vielzahl der elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind einige ausgewählt, um die beobachteten Vorgänge zu erläutern und zu belegen.



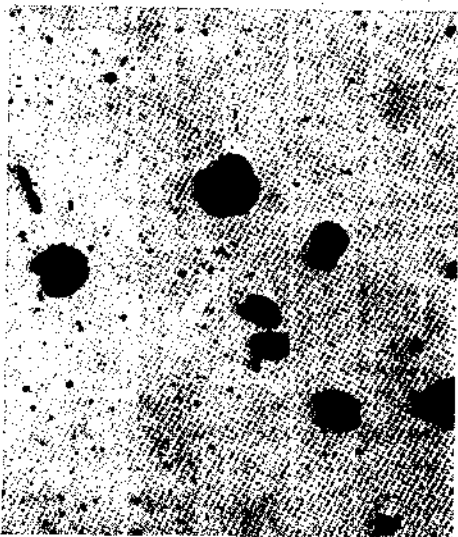
10 μ

Abb. 1



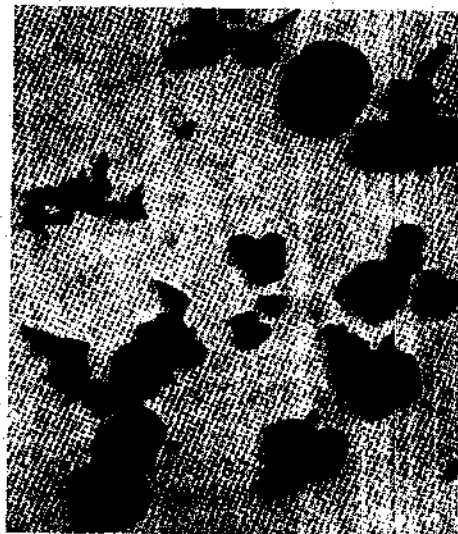
10 μ

Abb. 2



10 μ

Abb. 3



10 μ

Abb. 4



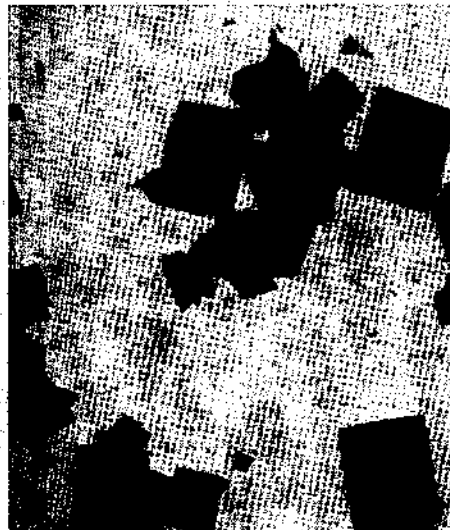
10 μ

Abb. 5



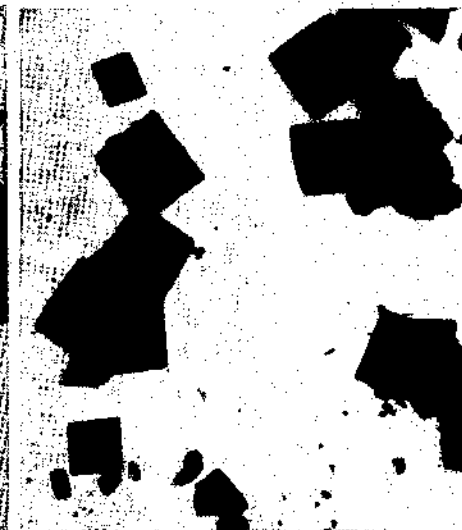
10 μ

Abb. 6



10 μ

Abb. 7



10 μ

Abb. 8

Abb. 1. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 20°C, 1 Minute nach Beginn der Fällung. — Abb. 2. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 20°C, 2 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 3. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 20°C, 8 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 4. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 20°C, 20 Minuten nach Beginn der Fällung

Abb. 5. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 50°C, 2 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 6. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 50°C, 4 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 7. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 50°C, 60 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 8. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen bei 80°C, 30 Minuten nach Beginn der Fällung

Tabelle 1. 1. Versuchsserie, Fällung aus 0,001 m-Lösungen
(51 ml 0,001 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,001 m-Na₂SO₄)

Temperatur (°C)	Zeit nach Beginn der Fällung (Minuten)	Beobachtungen	E. M.-Aufnahme
20	1	sehr kleine unregelmäßig begrenzte Kristalle	Abb. 1
	2	die Kristalle werden größer	Abb. 2
	3 bis 60	(es entstehen größere regelmäßig begrenzte Kristalle, während die kleinen unregelmäßig begrenzten Kristalle langsam verschwinden)	Abb. 3 (8 Minuten)
			Abb. 4 (20 Minuten)
nach 1 Stunde erhitzt auf 50	60 bis 120	keine merkliche Änderung	—
nach 1 weiteren Stunde erhitzt auf 80	120 bis 180	keine merkliche Änderung	—
50	1 2	} Wie bei 20°C	Abb. 5 (2 Minuten)
	3 bis 60		rascher als bei 20°C entstehen große regelmäßig begrenzte Kristalle
	nach 1 Stunde erhitzt auf 80	120 bis 180	keine merkliche Änderung
80	1 2	{ wie bei 20°C	Abb. 8 (30 Minuten)
	3 bis 60		

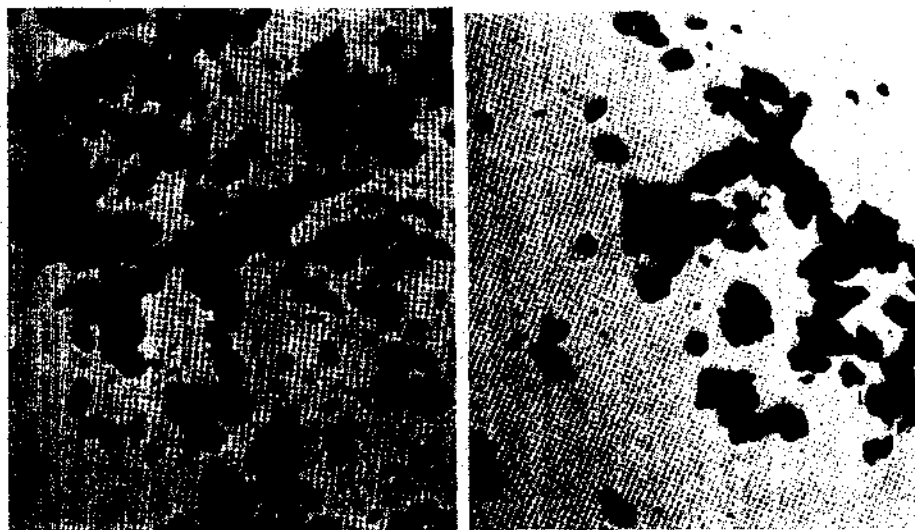


Abb. 9

Abb. 10

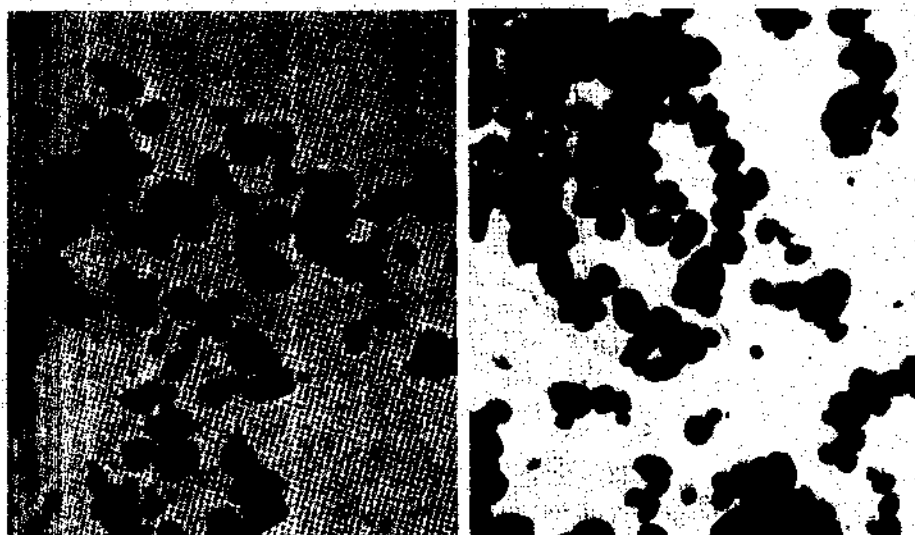


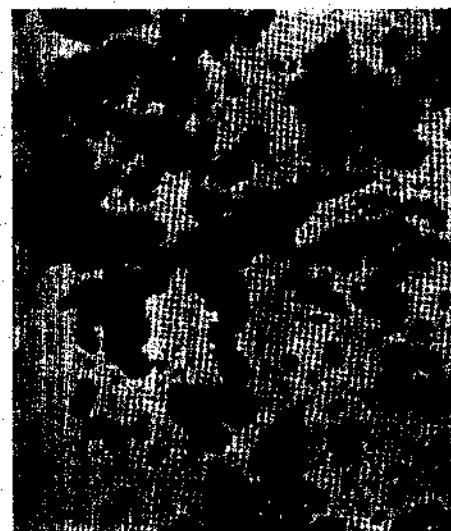
Abb. 11

Abb. 12

Abb. 9. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, 1 Minute nach Beginn der Fällung.
Abb. 10. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, 10 Minuten nach Beginn der Fällung.
Abb. 11. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, nach 1 Stunde erhitzt auf 50°C, 100 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 12. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, nach 1 Stunde erhitzt auf 50°C, nach einer weiteren Stunde erhitzt auf 80°C, 180 Minuten nach Beginn der Fällung

Tabelle 1. 1. Versuchsserie, Fällung aus 0,001 m-Lösungen
(51 ml 0,001 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,001 m-Na₂SO₄)

Temperatur (°C)	Zeit nach Beginn der Fällung (Minuten)	Beobachtungen	E. M.-Aufnahme
20	1	sehr kleine unregelmäßig begrenzte Kristalle	Abb. 1
	2	die Kristalle werden größer	Abb. 2
	3 bis 60	es entstehen größere regelmäßig begrenzte Kristalle, während die kleinen unregelmäßig begrenzten Kristalle langsam verschwinden	Abb. 3 (8 Minuten)
			Abb. 4 (20 Minuten)
nach 1 Stunde erhitzt auf 50	60 bis 120	keine merkliche Änderung	—
nach 1 weiteren Stunde erhitzt auf 80	120 bis 180	keine merkliche Änderung	—
50	1 2	} Wie bei 20°C	Abb. 5 (2 Minuten)
	3 bis 60		rascher als bei 20°C entstehen große regelmäßig begrenzte Kristalle
	nach 1 Stunde erhitzt auf 80	120 bis 180	keine merkliche Änderung
80	1 2	} wie bei 20°C	Abb. 8 (30 Minuten)
	3 bis 60		



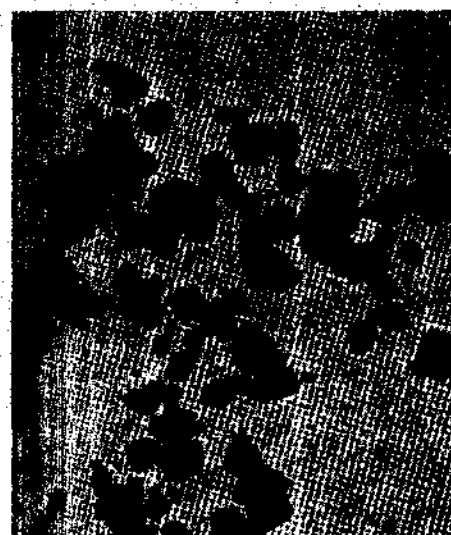
10 μ

Abb. 9



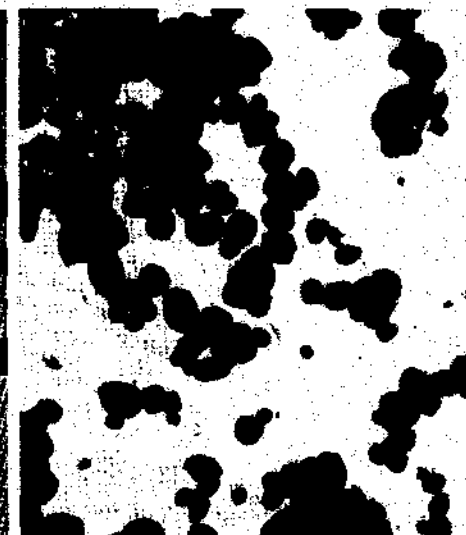
10 μ

Abb. 10



10 μ

Abb. 11



10 μ

Abb. 12

Abb. 9. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, 1 Minute nach Beginn der Fällung.
Abb. 10. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, 10 Minuten nach Beginn der Fällung.
Abb. 11. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, nach 1 Stunde erhitzt auf 50°C, 100 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 12. Fällung aus 0,1 m-Lösungen bei 20°C, nach 1 Stunde erhitzt auf 50°C, nach einer weiteren Stunde erhitzt auf 80°C, 180 Minuten nach Beginn der Fällung

In einer 3. Versuchsserie wurde während der Fällung nicht mit einem Magnetrührer gerührt, sondern die Fällung wurde unter Ultraschall (2000 kHz) vorgenommen; dabei wurde stets bei 20 °C gearbeitet.

10 μ

Abb. 13. Fällung aus 0,1 *m*-Lösungen bei 50 °C, 40 Minuten nach Beginn der Fällung

Tabelle 2. 2. Versuchsserie, Fällung aus 0,1 *m*-Lösungen
(50 ml 0,1 *m*-Ba[NO₃]₂ + 50 ml 0,1 *m*-Na₂SO₄)

Temperatur (°C)	Zeit nach Beginn der Fällung (Minuten)	Beobachtungen	E. M.-Aufnahme
20	1	sehr unregelmäßig begrenzte Kristalle	Abb. 9
	2 bis 60	Keine Änderung der Größe,	Abb. 10 (10 Minuten)
	60 bis 120	Kristalle ballen sich zusammen Keine Änderung der Größe,	Abb. 11 (100 Minuten)
nach 1 Stunde erhitzt auf 50 nach 1 weiteren Stunde erhitzt auf 80	120 bis 180	Kristalle nehmen etwas regelmäßige Formen an	Abb. 12 (180 Minuten)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Temperatur (°C)	Zeit nach Beginn der Fällung (Minuten)	Beobachtungen	E. M.-Aufnahme
50	1	sehr unregelmäßig begrenzte Kristalle	-
	2 bis 60	Kristalle nehmen regelmäßige Formen an; sie werden etwas größer als bei 20 °C	Abb. 13 (40 Minuten)
nach 1 Stunde erhitzt auf 80	60 bis 120	keine merkliche Änderung	-
80	1	wie bei 50 °C	-
	2 bis 60	ähnlich wie bei 50 °C	-

Tabelle 3. 3. Versuchsserie

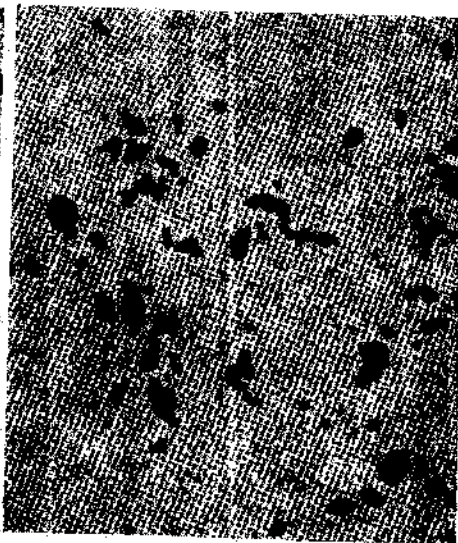
Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen (5,1 ml 0,001 *m*-Ba[NO₃]₂ + 5 ml 0,001 *m*-Na₂SO₄) und aus 0,1 *m*-Lösungen (5 ml 0,1 *m*-Ba[NO₃]₂ + 5 ml 0,1 *m*-Na₂SO₄) unter Ultraschall (2000 kHz)

Konzentration der Lösungen (Mol/Liter)	Temperatur (°C)	Zeit nach Beginn der Fällung (Minuten)	Beobachtungen	E. M.-Aufnahme
0,001	20	0,5	sehr kleine unregelmäßig begrenzte Kristalle	Abb. 14
		1,5	vereinzelt größere Kristalle	Abb. 15
		2 bis 60	Viele große Kristalle; Anteil der kleinen Kristalle geht zurück	Abb. 16 (5 Minuten) Abb. 17 (12 Minuten) Abb. 18 (40 Minuten)
0,1	20	1	sehr unregelmäßig begrenzte Kristalle	Abb. 19
		2 bis 60	Kristalle nehmen regelmäßige Formen an, ändern aber ihre Größe kaum	Abb. 20 (10 Minuten)



10 μ

Abb. 14



10 μ

Abb. 15



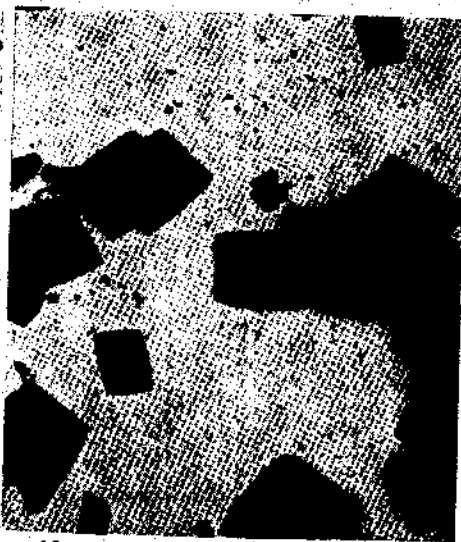
10 μ

Abb. 18



10 μ

Abb. 16



10 μ

Abb. 17



10 μ

Abb. 19



10 μ

Abb. 20

Abb. 14. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 0,5 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 15. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 1,5 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 16. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 5 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 17. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 12 Minuten nach Beginn der Fällung

Abb. 18. Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 40 Minuten nach Beginn der Fällung. — Abb. 19. Fällung aus 0,1 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 1 Minute nach Beginn der Fällung. — Abb. 20. Fällung aus 0,1 *m*-Lösungen unter Ultraschall bei 20°C, 10 Minuten nach Beginn der Fällung

Durch die Ultraschallbehandlung wird die Zusammenballung der Kristalle weitgehend vermieden. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

2. Oberflächenbestimmung durch Isotopenaustausch

Die Fällungen wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt (20, 50, 80°C). Um den Einfluß der Fällungstemperatur auf die spezifische Oberfläche der Bodenkörper zu messen, wurden die Oberflächen der aus 0,1 molaren Lösungen gefällten Bodenkörper durch Isotopenaustausch mit ^{35}S -markierten Sulfationen bestimmt. Die Abnahme der Aktivität in der Lösung wurde als Funktion der Zeit gemessen.

Die Austauschversuche wurden bei 20°, 50° bzw. 80°C in der an anderer Stelle beschriebenen Apparatur² ausgeführt. 50 ml 0,1 m - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,1 m - Na_2SO_4 -Lösung wurden gemischt. Jeweils 45 Minuten nach Beginn der Fällung wurden 5 ml einer 0,01 molaren Lösung von Natriumsulfat zugesetzt; damit wurde die Sulfationenkonzentration in der Lösung festgelegt. 60 Minuten nach Beginn der Fällung wurde 1 ml einer ^{35}S -markierten 0,001 molaren Lösung von Natriumsulfat zugegeben. In bestimmten Zeitabständen wurden mit einer Mikropipette 0,2 ml-Proben der Lösung entnommen, auf Präparateschälchen eingedunstet und mit einem GEIGER-MÜLLER-Endfensterzählrohr mit dünnem Fenster (1,5 mg/cm²) gemessen.

Tabelle 4. Spezifische Oberflächen und Halbwertszeiten für die Rekristallisation der Bodenkörper
(50 ml 0,1 m - $\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$ + 50 ml 0,1 m - Na_2SO_4)

Fällungstemperatur (°C)	Spezifische Oberfläche (cm ² /g)	Halbwertszeit für die Rekristallisation (Minuten)
20	$3,0 \cdot 10^3$	80
50	$4,7 \cdot 10^4$	55
80	$2,2 \cdot 10^4$	40

Die spezifischen Oberflächen und die Halbwertszeiten für die Rekristallisation der Bodenkörper sind in Tab. 4 zusammengestellt. (Die Werte sind mit einem Fehler von etwa $\pm 10\%$ behaftet.)

² K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge 22 (1959) 246.

3. Diskussion

a) Einfluß der Konzentration (20°C)

Bei der Fällung aus 0,001 m -Lösungen entstehen (bei relativ geringer Übersättigung) aus anfänglich sehr kleinen unregelmäßig begrenzten Kristallen (0,1 bis 1 μ) langsam regelmäßig ausgebildete relativ große Kristalle (2 bis 10 μ). Der Anteil der kleinen unregelmäßig begrenzten Kristalle verschwindet im Laufe von etwa 20 bis 30 Minuten praktisch vollständig (Reifung). Die Halbwertszeit für die Rekristallisation beträgt etwa 2000 Minuten¹.

Bei der Fällung aus 0,1 m -Lösungen entstehen (bei großer Übersättigung) sehr rasch sehr unregelmäßig begrenzte Kristalle, die sich zu größeren Aggregaten zusammenballen. Die Größe der Kristalle (0,2 bis 1 μ) ändert sich nach 1 Minute praktisch nicht mehr. Die Halbwertszeit für die Rekristallisation beträgt etwa 80 Minuten (Tab. 4).

b) Einfluß der Temperatur

Der Fällungsvorgang verläuft bei höherer Temperatur (50°, 80°C) schneller. Die bei der Fällung aus 0,001 m -Lösungen bei 20°C beobachteten relativ großen regelmäßig begrenzten Kristalle (2 bis 10 μ) bilden sich rascher; sie werden jedoch nicht größer. Eine nachträgliche Temperaturerhöhung ist praktisch ohne Einfluß auf den aus 0,001 m -Lösungen gewonnenen Bodenkörper.

Bei der Fällung aus 0,1 m -Lösungen werden bei höherer Temperatur (50°, 80°C) etwas größere und etwas regelmäßiger begrenzte Kristalle erhalten. Bei nachträglicher Temperaturerhöhung nehmen die Kristalle etwas regelmäßigeren Formen an; die Größe der Kristalle ändert sich dabei nicht merklich. Im Einklang damit stehen die für die spezifischen Oberflächen gemessenen Werte: Die bei 50°C gefällten Bodenkörper besitzen eine um etwa den Faktor 6 geringere spezifische Oberfläche als die bei 20°C gefällten Bodenkörper; die bei 80°C gefällten Bodenkörper besitzen eine um etwa den Faktor 2 geringere spezifische Oberfläche als die bei 50°C gefällten Bodenkörper.

Die Halbwertszeit für die Rekristallisation der aus 0,1 m -Lösungen gewonnenen Bodenkörper hängt stark von der Temperatur ab. Aus dieser Temperaturabhängigkeit berechnet man für die Aktivierungsenergie der Rekristallisation dieser Bodenkörper 2,5 kcal/Mol.

Mit Hilfe der verwendeten Arbeitstechnik gelingt es, die Kristalle schon in sehr frühem Stadium der Fällung der elektronenmikroskopischen Beobachtung zugänglich zu machen. Dabei werden die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung sichtbar. Kristallwachstum und Reifung lassen sich bei der Fällung aus 0,001 *m*-Lösungen besonders deutlich erkennen. Der Einfluß der Temperatur tritt bei der Fällung aus 0,1 *m*-Lösungen in Erscheinung: Höhere Temperatur führt zu regelmäßiger begrenzten Kristallen mit geringerer spezifischer Oberfläche. Die radiochemischen Untersuchungen über die Bariumsulfatfällung werden durch diese elektronenmikroskopischen Beobachtungen ergänzt und gestützt.

Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

VII. Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen

Von

A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. März 1962)

Die Zeitabhängigkeit, Konzentrationsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit des Wachstums und der OSTWALDSchen Reifung werden diskutiert und mit den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung verglichen.

1. Einleitung

Leitfähigkeitsmessungen während der Fällung von Bariumsulfat hatten zu dem Ergebnis geführt, daß drei verschiedene Vorgänge unterschieden werden können¹: Als Vorgang a) ist — insbesondere bei der Fällung aus sehr verdünnten Lösungen — eine Anlaufzeit erkennbar; während dieser Zeit setzt die Keimbildung ein. Vorgang b) folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und beruht auf dem Kristallwachstum. Vorgang c) läuft erheblich langsamer ab als Vorgang b) und folgt ebenfalls einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung; dieser Vorgang beruht auf der OSTWALDSchen Reifung.

Nachdem durch weitere radiochemische Messungen und durch elektronenmikroskopische Untersuchungen² das Bild von der Bariumsulfatfällung abgerundet und vervollständigt werden konnte, wurden

¹ K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge 22 (1959) 406.

² K. H. LIESER und H. WERTENBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge. V. Mitteilung 34 (1962) 1. — A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge. VI. Mitteilung 34 (1962) 16.