

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.

Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt mit dem Ziel, die Vorgänge der Bariumsulfatfällung noch genauer zu erfassen; dabei sollte insbesondere die Temperaturabhängigkeit und die Konzentrationsabhängigkeit dieser Vorgänge untersucht werden.

2. Ergebnisse

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie bereits beschrieben¹. Folgende Lösungen wurden bei 0, 20, 40 und 60°C gemischt:

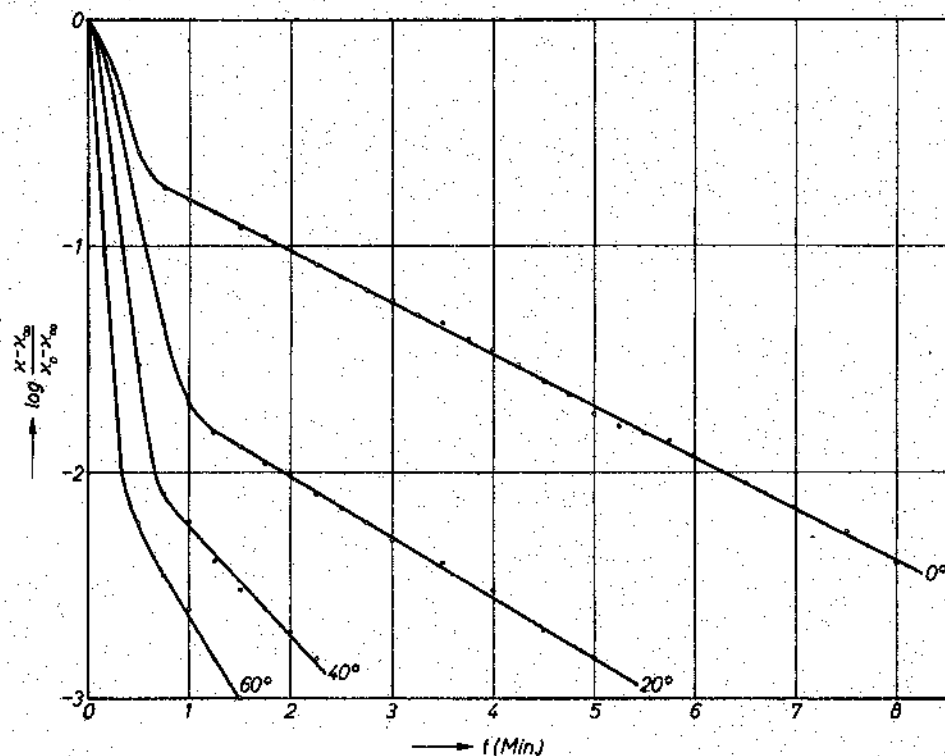
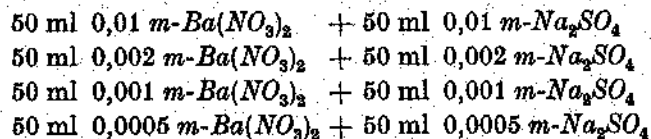


Abb. 1. Relative Leitfähigkeit des Bariumsulfats als Funktion der Zeit während der Fällung aus 0,01 m-Lösungen

Der Widerstand der Lösung wurde bei jeweils konstanter Temperatur als Funktion der Zeit gemessen. Der Widerstand der zur Fällung verwendeten Ausgangslösungen und der Widerstand des Wassers wurden getrennt bestimmt. Die Teilleitfähigkeiten der in der Lösung vorhandenen Natriumionen und Nitrationen sowie die Teilleitfähigkeiten etwa in geringer Menge vorhandener überschüssiger Bariumionen oder Sulfationen wurden von der gemessenen Leitfähigkeit (κ') abgezogen; die Summe dieser Teilleitfähigkeiten ist gleich der nach langer Zeit erreichten Grenzleitfähigkeit der Mischung (κ_G) abzüglich der Leitfähigkeit der an Bariumsulfat gesättigten Lösung (κ_∞) und der Leitfähigkeit des Wassers (κ_{H_2O}). Auf diese Weise wurde die Leitfähigkeit κ des Bariumsulfats während der Fällung bestimmt:

$$\kappa = \kappa' - [\kappa_G - \kappa_{H_2O} - \kappa_\infty]$$

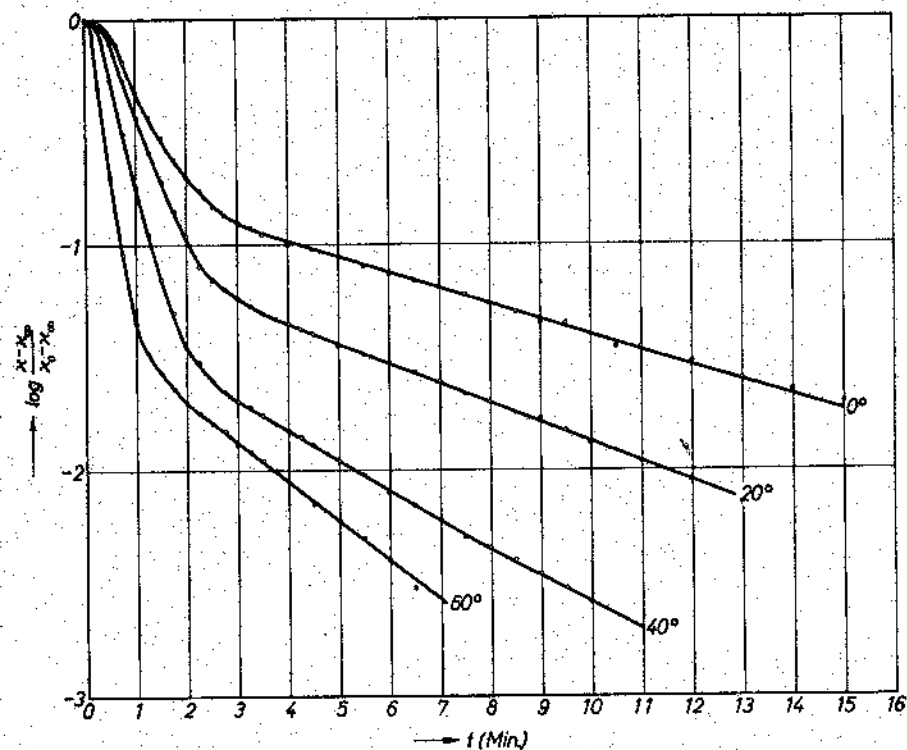


Abb. 2. Relative Leitfähigkeit des Bariumsulfats als Funktion der Zeit während der Fällung aus 0,002 m-Lösungen

(Die für κ_{∞} bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte wurden mit Literaturwerten verglichen; dazu wurden die für verschiedene Temperaturen verfügbaren Literaturwerte interpoliert.)

Der Quotient $\frac{\kappa - \kappa_{\infty}}{\kappa_0 - \kappa_{\infty}}$ wurde aus den Meßwerten berechnet; κ_0 ist die Leitfähigkeit des Bariumsulfats zu Beginn der Fällung, κ_{∞} die

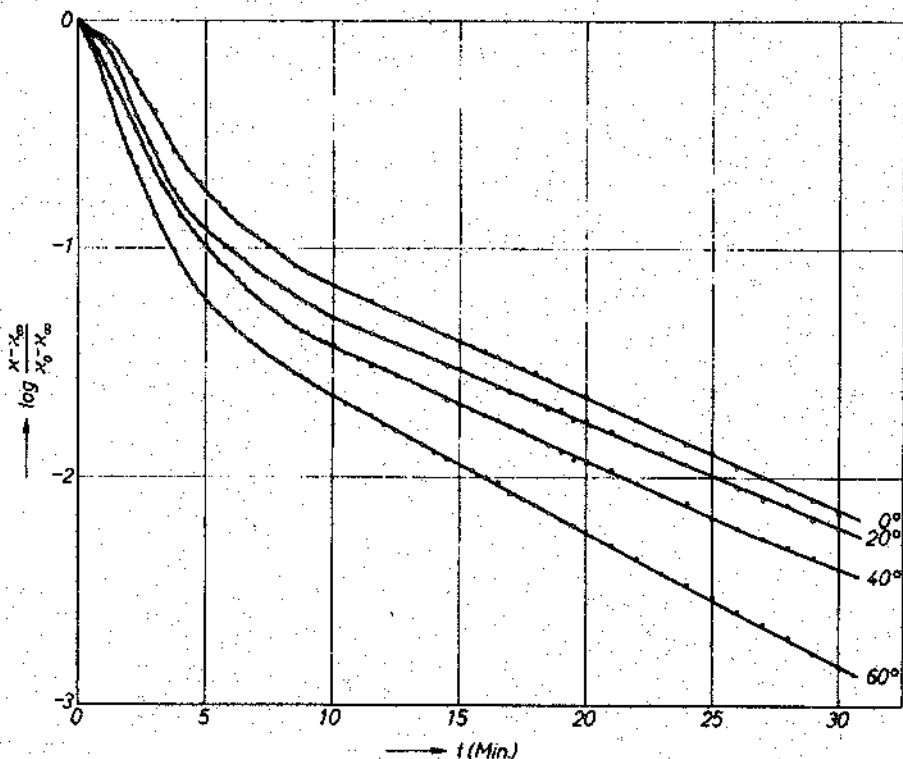


Abb. 3. Relative Leitfähigkeit des Bariumsulfats als Funktion der Zeit während der Fällung aus 0,001 m-Lösungen

Leitfähigkeit des Bariumsulfats am Ende der Fällung (Leitfähigkeit der an Bariumsulfat gesättigten Lösung). Der Logarithmus dieses Quotienten ist in den Abb. 1 bis 4 als Funktion der Zeit aufgetragen.

Diese Leitfähigkeitskurven lassen sich in drei Bereiche einteilen, die den eingangs erwähnten Vorgängen a), b) und c) entsprechen. Die aus diesen Kurven entnommenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

3. Diskussion

a) Zeitabhängigkeit

Der Abfall der Leitfähigkeit in der Lösung wird durch Keimbildung, Wachstum und OSTWALDSche Reifung bewirkt. Diese Teilvorgänge der Fällung überlagern sich zeitlich. Während der Keimbildung entstehen aus der Lösung, die relativ stark übersättigt ist, Aggregate von

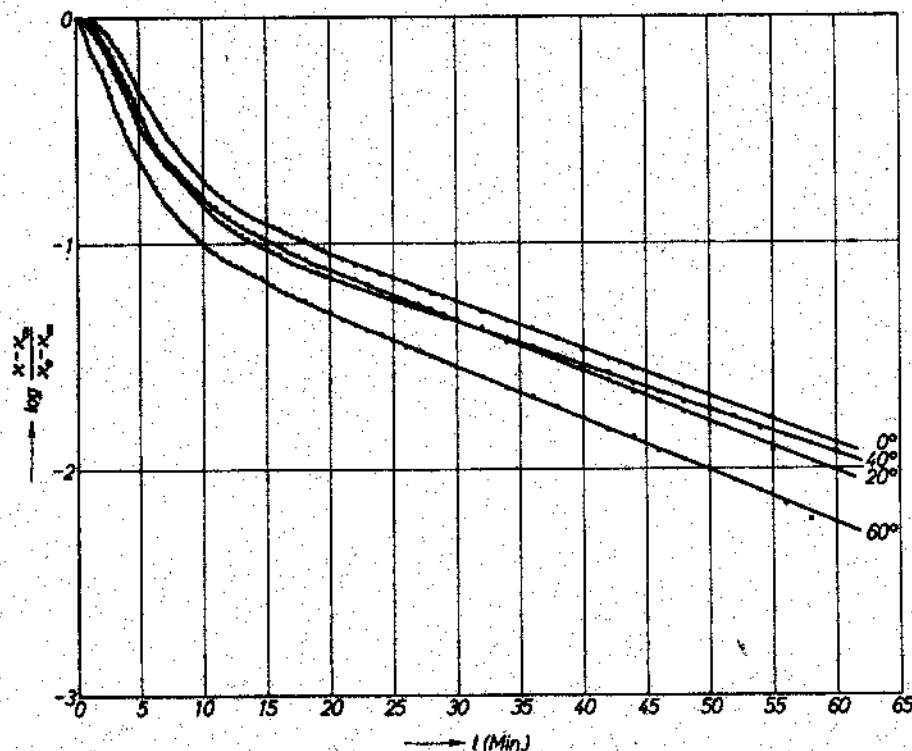


Abb. 4. Relative Leitfähigkeit des Bariumsulfats als Funktion der Zeit während der Fällung aus 0,0005 m-Lösungen

Molekülen oder Ionen; sobald diese eine bestimmte kritische Größe erreicht haben, ist ein Keim entstanden, der als Bestandteil der neuen Phase angesehen wird. Diese Keime wachsen durch Zuführung von weiteren Ionen oder Molekülen aus der — immer noch übersättigten — Lösung zu mehr oder weniger großen Kristallen heran. Wenn die Übersättigung einen bestimmten Wert unterschreitet, so lösen sich die kleineren Kristalle wieder auf, während die größeren weiterwachsen (Reifung).

Tabelle 1. Charakterisierung der beobachteten Vorgänge

Konzentration der Lösungen (Mol/Liter)	Temperatur (°C)	a) Anlaufzeit (Minuten)	Halbwertszeit für Vorgang b) (Minuten)	Halbwertszeit für Vorgang c) (Minuten)	Schnittpunkt zwischen Vorgang a) und b) (Minuten)
0,01	0	0,2	0,12	1,4	0,6
	20	0,15	0,10	1,1	0,6
	40	0,1	0,08	0,60	0,5
	60	< 0,1	0,04	0,42	0,4
0,002	0	0,4	0,4	4,3	1,7
	20	0,3	0,4	3,5	1,6
	40	0,2	0,3	2,3	1,5
	60	0,1	0,15	1,7	0,8
0,001	0	0,8	1,0	6,0	4,0
	20	0,6	0,9	6,5	4,0
	40	0,3	1,0	6,0	3,0
	60	0,1	0,8	5,0	2,5
0,0005	0	1,4	2,0	14,5	7,6
	20	1,0	2,0	14,0	9,0
	40	0,5	2,1	15,7	6,4
	60	0,1	1,8	13,2	5,6

Die Gesetzmäßigkeiten für die Keimbildung sind von KAHLWEIT³ diskutiert worden. Das Wachstum und die Reifung können entweder durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung oder durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein. In beiden Fällen kann man für die Konzentrationsabnahme in der Lösung ansetzen:

$$\frac{dc}{dt} = -k c = -k' F c. \quad (1)$$

Ist die Diffusion in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend, so ist

$$k = k_D F = \frac{DF}{rV}. \quad (1a)$$

\bar{r} ist der mittlere Kristallradius, V das Volumen der Lösung.

³ M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 1.

Während des Wachstums ist F die jeweilige Gesamtoberfläche der im Wachsen befindlichen Kristallkeime. Geht man in Anlehnung an die gebräuchliche Vorstellung⁴ davon aus, daß während des Wachstums keine neuen Kristallkeime entstehen und alle vorhandenen Kristallkeime wachsen, so gilt für die Zahl der Kristalle

$$z = \text{const} \quad (2)$$

und für die Oberfläche

$$F = 4 \pi \bar{r}^2 z. \quad (3)$$

Für die Zahl der Kristalle z kann man ansetzen:

$$z = \frac{c_A - c}{c_A} \frac{m}{\frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \rho} \quad (4)$$

c_A ist die Anfangskonzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen, $[(c_A - c)/c_A]$ der jeweilige Bruchteil des Bariumsulfats, der als neue Phase vorliegt, m die Gesamtmenge an Bariumsulfat, ρ die Dichte des Bariumsulfats. Da jeweils 50 ml $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml Na_2SO_4 -Lösung gleicher Konzentration zur Fällung verwendet wurden, ist

$$m = 11,7 \frac{\text{g} \cdot \text{l}}{\text{Mol}} \cdot c_A. \quad (5)$$

Daraus folgt für die Geschwindigkeitskonstante k während des Wachstums

$$k = k'' (c_A - c)^{1/2} \quad (6)$$

$$[k'' = k' (4 \pi z)^{1/2} \left(\frac{3 \cdot 11,7}{\rho} \right)^{1/2}].$$

Die Zahl der Kristalle z hängt von der Anfangskonzentration c_A und wahrscheinlich auch von der Temperatur ab.

Wenn die Diffusion in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend ist, so erhält man

$$k = k_D'' (c_A - c)^{1/2} \quad (6a)$$

$$[k_D'' = \frac{D}{V} (4 \pi z)^{1/2} \left(\frac{3 \cdot 11,7}{\rho} \right)^{1/2}].$$

Der Faktor $(c_A - c)^{1/2}$ [bzw. $(c_A - c)^{1/2}$] führt zu einer scheinbaren Erhöhung der k -Werte; d. h. die Halbwertszeiten für $F = \text{const}$ sind größer als die beobachteten Halbwertszeiten.

Während der Reifung ändern sich die Zahl der Kristalle z , der mittlere Kristallradius \bar{r} und die Gesamtoberfläche F . Es kann die Auflösung der kleinen Kristalle geschwindigkeitsbestimmend sein;

⁴ R. A. JOHNSON and J. D. O'ROURKE, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 2124.

dann ist für F nur die Oberfläche der kleinen Kristalle einzusetzen (bzw. für z deren Zahl). Es kann aber auch die Abscheidung an der Oberfläche der großen Kristalle geschwindigkeitsbestimmend sein; dann ist für F die Oberfläche dieser großen Kristalle einzusetzen (bzw. für z deren Zahl). Auf jeden Fall ist F während der Reifung bedeutend kleiner als am Ende des Wachstums.

b) Konzentrationsabhängigkeit

Die für das Wachstum und die Reifung maßgebende Oberfläche F (Gl. 1) hängt sehr stark von der Konzentration c_A der zur Fällung verwendeten Lösungen ab:

$$F = 11,7 \frac{\text{g} \cdot \text{l}}{\text{Mol}} \cdot (c_A - c) F_{sp} \quad (7)$$

F_{sp} ist die spezifische Oberfläche (cm^2/g). Gegen Ende der Fällung ist $c \ll c_A$, so daß

$$F \approx 11,7 \frac{\text{g} \cdot \text{l}}{\text{Mol}} \cdot c_A F_{sp}$$

wird. Die spezifische Oberfläche ist ebenfalls von c_A abhängig; sie wächst mit steigender Konzentration an.

c) Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit von Fällungsreaktionen ist bereits von anderen Autoren diskutiert worden ^{5,6}.

Die spezifische Oberfläche wird bei höherer Fällungstemperatur kleiner. Diese Temperaturabhängigkeit der spezifischen Oberfläche ist bei höheren Konzentrationen größer als bei niedrigen Konzentrationen ². Bei der Fällung aus 0,1 molaren Lösungen wurden folgende Werte gefunden:

20°C: $3,0 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$, 50°C: $4,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$, 80°C: $2,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Bei der Fällung aus 0,001 molaren Lösungen ist die Temperaturabhängigkeit wesentlich geringer.

Die Zahl der Kristalle z ist — bei gleicher Konzentration — wahrscheinlich ebenfalls von der Temperatur abhängig.

Setzt man für die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung eine Aktivierungsenergie von 20 kcal/Mol ein, so ändert sich die Geschwindigkeitskonstante etwa um den Faktor 8, wenn man die Fällungstemperatur von 20°C auf 40°C erhöht.

⁵ E. BRUNNER, Z. physik. Chem. 47 (1904) 56 (S. 62).

⁶ E. J. MEEHAN and W. H. BEATTIE, J. physic. Chem. 65 (1961) 1522.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Ionen in wäßrigen Lösungen beträgt etwa 2,5% pro Grad; d. h. der Diffusionskoeffizient ändert sich etwa um den Faktor 1,6, wenn man die Temperatur von 20°C auf 40°C erhöht.

d) Vergleich mit den Leitfähigkeitsmessungen

Vorgang b) fällt zeitlich mit dem Wachstum zusammen, Vorgang c) mit der Reifung, wie der Vergleich mit den Ergebnissen der radiochemischen Messungen und den elektronenmikroskopischen Beobachtungen zeigt ⁷. Daraus ergibt sich zwangsläufig die Zuordnung dieser Vorgänge.

Vorgang c) (Reifung) verläuft in allen Fällen erheblich langsamer als Vorgang b) (Wachstum), vgl. Tab. 1. Das wird darauf zurückgeführt, daß die für die Reifung maßgebliche Oberfläche erheblich kleiner ist als die Gesamtoberfläche. Wenn die Abscheidung des gelösten Bariumsulfats auf der Oberfläche der großen Kristalle geschwindigkeitsbestimmend ist für die Reifung, so ist außerdem die maßgebliche Oberfläche nahezu konstant, was ebenfalls zu einer größeren Halbwertzeit führt [statt Gl. (6) bzw. (6a) $k \approx \text{const.}$].

Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertzeit entspricht den Erwartungen: Die Geschwindigkeiten des Wachstums bzw. der Reifung sind in 1. Näherung den Konzentrationen der zur Fällung benutzten Lösungen proportional:

$$\frac{dc}{dt} \sim \frac{1}{t_{1/2}} \sim c_A$$

Bei der Fällung aus 0,01 *m*-Lösungen ist die Temperaturabhängigkeit deutlich ausgeprägt. Bei der Fällung aus 0,001 und 0,0005 *m*-Lösungen dagegen ist keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Da sich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeiten bzw. Halbwertzeiten mehrere Einflüsse überlagern und wahrscheinlich teilweise auch kompensieren, sind keine näheren Aussagen möglich.

Auf eine quantitative Auswertung der Meßergebnisse wurde verzichtet, da die verschiedenen Variablen, die die Geschwindigkeiten beeinflussen, nicht genügend genau bekannt sind.

⁷ Vgl. 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 84 (1962) 1. — A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge 84 (1962) 16.