

Kurze Mitteilungen

Kritische Übersättigung schwerlöslicher Salze;
Homogenfällung nach der Zweiphasenmethode

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 28. Juni 1962)

Mit dem Problem der Bildung einer neuen Phase aus ihrer Mutterphase und der Herstellung übersättigter Lösungen haben sich viele Forscher beschäftigt. Die diesbezügliche Literatur ist in mehreren Arbeiten zusammengefaßt^{1,2,3}.

Für die kritische Übersättigung des Bariumsulfats gaben LA MER und DINEGAR² folgenden Wert an:

$$I = \frac{\sqrt{K_{sp}^0}}{\sqrt{K_{sa}^0}} = 21,5 \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

(K_{sa}^0 bzw. K_{sp}^0 sind die Löslichkeitsprodukte im übersättigten bzw. im gesättigten Zustand); dieser Wert wurde nach der Methode der homogenen Fällung durch Mischen von Bariumnitrat-, Natriumpersulfat- und Natriumthiosulfatlösung erhalten. Bei direkter Mischung der Komponenten (Bariumnitrat- und Natriumsulfatlösung; heterogene Fällung) erhielten diese Autoren durch ein besonderes Extrapolationsverfahren einen Wert von 21,1. KAHLWEIT³ diskutierte die verschiedenen Methoden der Herstellung übersättigter Lösungen sowie ihre Vor- und Nachteile. Er entwickelte eine neue Methode, die im Prinzip auf der Umkehrung der Salzentfernung aus Lösungen mit Hilfe von Ionenaustauschern beruht. Für die kritische Übersättigung von Silberchlorid erhielt KAHLWEIT $I = 4$.

¹ V. K. LA MER and R. H. DINEGAR, J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 380.

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

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

Die hier beschriebene Methode zur Herstellung übersättigter Lösungen besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit der von KAHLWEIT³ benutzten Methode; sie beruht auf der Diffusion einer Ionensorte aus einer flüssigen Phase in eine andere. Als wäßrige Phase wird eine Lösung von Natriumsulfat verwendet (untere Schicht), als organische Phase eine Lösung von Bariumperchlorat in Äthylacetat (obere Schicht). Die Löslichkeit von Bariumperchlorat in Äthylacetat

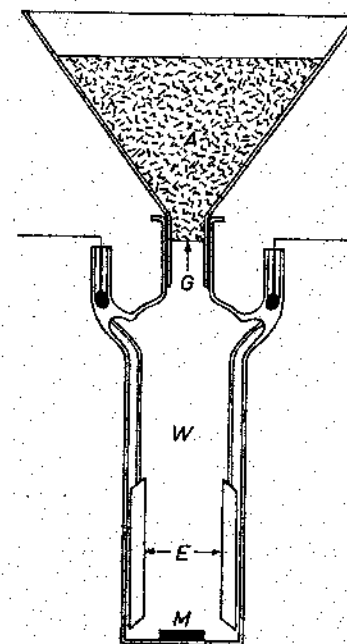


Abb. 1. Versuchsanordnung. *M* Magnetrührer; *E* Elektroden; *G* Grenzfläche der beiden Phasen; *A* Äthylacetatlösung; *W* wäßrige Lösung (Volumen des Gefäßes etwa 50 ml)

beträgt 53 g pro 100 g gesättigter Lösung bei 25°C⁴; die Dichte des Lösungsmittels bei 25°C beträgt 0,8923 g/cm³. Die Konzentration an Natriumsulfat in der wäßrigen Phase wird niedrig gewählt (Größenordnung 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ Mol/Liter); die Konzentration des Bariumperchlorats in der organischen Phase wird so hoch gewählt, daß sie als konstant angesehen werden kann (0,1 — 0,02 Mol/Liter).

Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Die Bariumionen diffundieren durch die Grenzfläche aus der organischen Phase in die wäßrige Phase.

⁴ A. SEIDELL, Solubilities of inorganic and metal organic compounds, S. 164. New York 1940.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse

Na_2SO_4 - Konzentration (Mol/Liter)	BaClO_4 - Konzentration (Mol/Liter)	Konzentrations- produkt	Ionenstärke	Mittlerer Aktivitäts- koeffizient	K_{25}°	$\frac{\sqrt{K_{25}^\circ}}{\sqrt{K_{25}^\circ}}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$12,60 \cdot 10^{-4}$	$12,60 \cdot 10^{-9}$	$38,10 \cdot 10^{-4}$	0,748	$7,05 \cdot 10^{-3}$	7,6
$2 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-9}$	$11,55 \cdot 10^{-4}$	0,852	$5,31 \cdot 10^{-3}$	6,6
$4 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$8,80 \cdot 10^{-9}$	$7,80 \cdot 10^{-4}$	0,877	$6,77 \cdot 10^{-3}$	7,5
$6 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^{-9}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	0,898	$5,55 \cdot 10^{-3}$	6,8
$8 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$8,32 \cdot 10^{-9}$	$5,52 \cdot 10^{-4}$	0,895	$6,65 \cdot 10^{-3}$	7,4
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-9}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	0,898	$6,04 \cdot 10^{-3}$	7,1

Die Diffusionsgeschwindigkeit wird durch den Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche bestimmt. Die wäßrige Phase wird intensiv gerührt; infolgedessen ist die Konzentration innerhalb der wäßrigen Phase örtlich konstant; nur an der Grenzfläche befindet sich innerhalb einer dünnen Diffusionsschicht ein Konzentrationsgefälle, ähnlich wie bei der von KAHLWEIT benutzten Methode. Die Fällung kann daher ebenfalls als homogen angesehen werden.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde die maximale Konzentration an Bariumionen bestimmt, die in einer wäßrigen Lösung von Sulfationen ohne Niederschlagsbildung erreicht werden kann.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

Nach Reinigung mit Chromschwefelsäure wurde das Leitfähigkeitsgefäß (vgl. Abb. 1) mit einer Lösung von Natriumsulfat bekannter Konzentration gefüllt. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurde die wäßrige Phase vorsichtig mit der organischen Phase überschichtet, die Bariumperchlorat enthielt. Bei einem bestimmten Leitfähigkeitswert wurde die organische Phase abgetrennt; die Trübung der wäßrigen Phase wurde in einem Hilger-Nephelometer gemessen. Die Versuche wurden für verschiedene Leitfähigkeitswerte durchgeführt, so daß das Konzentrationsmaximum ohne Niederschlagsbildung bestimmt werden konnte. Die Kon-

zentration der Bariumionen in der wäßrigen Phase wurde mit Hilfe einer Eichkurve aus der Leitfähigkeit bestimmt und polarographisch kontrolliert. Die Versuchstemperatur betrug $25 \pm 1^\circ \text{C}$.

Das Konzentrationsprodukt wurde für den mittleren Aktivitätskoeffizienten in der Lösung korrigiert. Aus diesem korrigierten Wert wurde der Quotient der kritischen Übersättigung berechnet, wie von LA MER und DINEGAR¹ angegeben. Die nach dieser Zweiphasenmethode gefundenen Werte sind in Tab. 1 eingetragen.

Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß in dem untersuchten Konzentrationsbereich der Quotient der kritischen Übersättigung im Mittel $7,1 \pm 0,2$ beträgt und daß er unabhängig ist von der Ionenstärke. Der eingangs angegebene Wert von LA MER und DINEGAR¹ für die kritische Übersättigung von Bariumsulfat (21,5) ist mit dem hier gefundenen Wert nicht vergleichbar, weil in den von LA MER und DINEGAR für die Homogenfällung benutzten Lösungen $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ und $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ -Ionen zugegen waren². Nach direkter Mischung (heterogene Fällung) erhielten LA MER und DINEGAR für die kritische Übersättigung des Bariumsulfates als Grenzwert 9,5¹; dieser Wert und auch die Resultate, die von WEIMARN⁵ durch direkte Mischung erhielt, stehen im Einklang mit dem obigen Wert.

Die hier beschriebene Zweiphasenmethode kann auch für die Untersuchung weiterer Fällungsreaktionen verwendet werden.

A. FABRIKANOS* und K. H. LIESER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

* Institut für Physikalische Chemie der Universität Athen.

⁵ P. P. VON WEIMARN, Chem. Rev. 2 (1926) 217.