

Kristalle nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit vorausgehenden Befunden^{1,2}. Mit ungefähr der gleichen Halbwertszeit wie die Oberflächenreaktion während des Kristallwachstums verläuft auch die OSTWALDSche Reifung, die demnach ebenfalls durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt wird. Kristallwachstum und OSTWALDSche Reifung laufen erheblich langsamer ab als bei der Fällung aus 0,001 m Lösungen, wie insbesondere aus Abb. 6 und Tab. 2 hervorgeht.

Erwartungsgemäß verläuft auch die Rekristallisation dieser gut ausgebildeten Kristalle sehr langsam. Bei der Fällung aus 0,01 m Lösungen wurden für die Halbwertszeit der Rekristallisation im Mittel 84 Minuten gefunden¹, bei der Fällung aus 0,001 m Lösungen im Mittel 2000 Minuten² und bei der Fällung aus $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen im Mittel 6000 Minuten (Tab. 1). Die Halbwertszeit der Rekristallisation ist somit ein sehr empfindliches Maß für die Perfektion der Kristalle. Bei der verhältnismäßig rasch ablaufenden Fällung aus 0,01 m Lösungen entstehen infolge der starken Übersättigung der Lösung sehr unvollkommene Kristalle, die eine hohe Tendenz zur Rekristallisation zeigen (geringe Halbwertszeit). Bei der verhältnismäßig langsam ablaufenden Fällung aus $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen dagegen entstehen infolge der niedrigen Übersättigung aus anfänglich sehr kleinen unregelmäßig begrenzten Kristallen langsam regelmäßig ausgebildete große Kristalle (Abb. 2).

Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

IX. Papierchromatographische Trennung

Von

A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Lehrstuhl für Kernechemie, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Februar 1966)

Die papierchromatographische Trennung während der Fällung von Bariumsulfat erlaubt eine quantitative Aufteilung in die mit der Lösungsfront wandernden Bestandteile einerseits und den am Startpunkt verbleibenden Bodenkörper andererseits.

1. Einleitung

Die meisten der zur Untersuchung von Fällungsreaktionen verwendeten experimentellen Methoden sind verhältnismäßig unempfindlich und geben nur ein summarisches Bild von dem Fällungsvorgang. Der wesentliche Vorteil der radiochemischen Methode¹ besteht darin, daß der Stoffaustausch zwischen der Lösung und dem Bodenkörper während des Fällungsvorganges verfolgt werden kann. Mit Hilfe der bisher verwendeten Apparatur² (Filtration durch ein Membranfilter) wurden für das Stadium des Kristallwachstums und das Stadium der Reifung quantitative Ergebnisse erhalten. Verhältnismäßig große experimentelle Schwierigkeiten bereitet die Untersuchung im Frühstadium des Kristallwachstums. Die Trennung von Lösung und

¹ K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 246, 278, 398, 406. — K. H. LIESER und H. WERTENBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 1. — A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 16, 29.

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

Bodenkörper mit Hilfe eines Membranfilters weist folgende Besonderheiten auf:

- a) Sehr kleine Teilchen — bis etwa zur 100fachen Größe eines kritischen Keimes nach VAN HOOK³ — passieren durch die Poren eines Membranfilters hindurch; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß sie durch Adsorption an den Gefäßwänden teilweise zurückgehalten werden.
- b) Teilchen mittlerer Größe — auch kolloidale Teilchen — werden von dem Membranfilter zurückgehalten, sofern sie größer sind als etwa 0,1 μm .

Deshalb wurde eine andere radiochemische Trennungsmethode gesucht, um das Frühstadium der Fällung zu untersuchen und mit den bisherigen Ergebnissen der radiochemischen Messungen vergleichen zu können. Als einfache Trennungsmethode wurde die papierchromatographische Trennung der Lösung und des Bodenkörpers ausgewählt. Um eine möglichst lange Induktionsperiode zu erreichen, wurde durch Mischen von sehr verdünnten Lösungen ($4 \cdot 10^{-4}$ m) gefällt. Eine Lösung wurde vor der Fällung markiert. Nach bestimmten Zeitabständen wurden Proben der Mischung entnommen, auf einem Papierstreifen aufgebracht und sofort getrennt. Nach der Trennung wurde die Aktivität auf dem Chromatogramm registriert; außerdem wurden Autoradiographien der Papierchromatogramme aufgenommen. Bei der papierchromatographischen Trennung sind folgende Besonderheiten zu berücksichtigen:

- a) Sehr kleine Teilchen und Teilchen von mittlerer Größe — insbesondere kolloidale Teilchen — können mit der Lösungsmittelfront transportiert werden, sofern sie nicht infolge Adsorption auf dem Papier haften.
- b) Größere, feste Teilchen bleiben am Startpunkt zurück; es besteht auch die Möglichkeit, daß diese während der Entwicklung der Papierchromatogramme teilweise wieder in Lösung gehen; dies müßte sich durch eine Schwanzbildung auf dem Radiopapierchromatogramm bemerkbar machen.

2. Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanz für die Fällung dienten Na_2SO_4 p.A. und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ p.A. der Fa. Merck (Darmstadt). Die verdünnten Lösungen

³ A. VAN HOOK, Crystallization, Reinhold Publishing Corporation, New York N.Y., 1963, S. 111ff.

(jeweils $4 \cdot 10^{-4}$ m) wurden in Polyäthylenflaschen angesetzt und standen zur Alterung eine Woche, bevor sie verwendet wurden. Die Fällung wurde durch Mischen gleicher Volumina (mit einem Tropfen Überschuß an $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung) ausgeführt. Die Na_2SO_4 -Lösung wurde durch Zusatz von trägerfreiem $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ markiert, das aus Harwell (England) bezogen wurde. Die Fällung wurde ebenso ausgeführt wie bei früheren Untersuchungen². Zur Probenahme diente eine Mikropipette (0,01 ml). Um Adsorptionseffekte zu vermeiden, wurde die Pipette vor der Benutzung mit nichtmarkierter Na_2SO_4 -Lösung und anschließend mit Wasser gespült und getrocknet; außerdem wurde sie vor der Probenahme mehrmals mit der zu entnehmenden Lösung ausgespült. Sofort nach dem Mischen der beiden Lösungen und in verschiedenen Zeitabständen nach Beginn der Fällung wurden Proben von 0,01 ml entnommen und auf etwa 2 cm breiten Papierstreifen (chromatographisches Papier SS 2043 bb der Fa. Schleicher & Schüll) aufgetragen. Das Papier wurde oben an einem gespaltenen Korkstopfen befestigt, unten mit einem Glashäkchen beschwert und in eine $4 \cdot 10^{-4}$ m NaNO_3 -Lösung eingehängt. Nach 20 Minuten wurde das Chromatogramm entnommen, getrocknet und in einem 2π -Proportionalzähler gemessen; die Aktivität wurde mit einem Schreiber registriert. Außerdem wurden unter Verwendung von Agfa-Röntgenfilm Autoradiographien angefertigt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Autoradiographien (Abb. 1) zeigen die Trennung der gelösten Bestandteile vom Bodenkörper für verschiedene Zeiten nach Beginn der Fällung. Die quantitative Auswertung ist aus den Abb. 2 und 3 zu erkennen. In diesen Abbildungen sind als Beispiele die vom Schreiber registrierten Aktivitäten für die 2 bzw. 20 Minuten nach Beginn der Fällung entnommenen Proben aufgezeichnet. Aus Abb. 2 entnimmt man, daß keine merkliche Adsorption von Keimen auf dem Papier stattfindet. Abb. 3 zeigt, daß ein Teil der 20 Minuten nach Beginn der Fällung in der Lösung vorhandenen Bestandteile nicht mit der Lösungsfront transportiert wird, sondern etwas zurückbleibt. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Teilchen, die erheblich größer sind als ein kritischer Keim. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen⁴ lassen erkennen, daß zu diesem Zeitpunkt (20 Minuten nach Beginn der Fällung) neben Kristallen von etwa $1 \mu\text{m}$ Größe viele

⁴ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER (VIII. Mitteilung), Z. physik. Chem. Neue Folge 51 (1966) 113.

kleine Teilchen von etwa $0,1 \mu\text{m}$ Größe vorhanden sind. Diese Teilchen von mittlerer Größe, die zum Teil noch in kolloidaler Form vorliegen, werden wahrscheinlich verzögert (mit R_f -Werten zwischen 0 und 1) transportiert, während die größeren Kristalle als Bodenkörper am Startpunkt liegen bleiben. Abb. 3 läßt außerdem erkennen, daß keine Schwanzbildung am Startpunkt auftritt — d.h. daß keine merkliche Auflösung des Bodenkörpers während der Entwicklung des Chromatogrammes stattfindet.

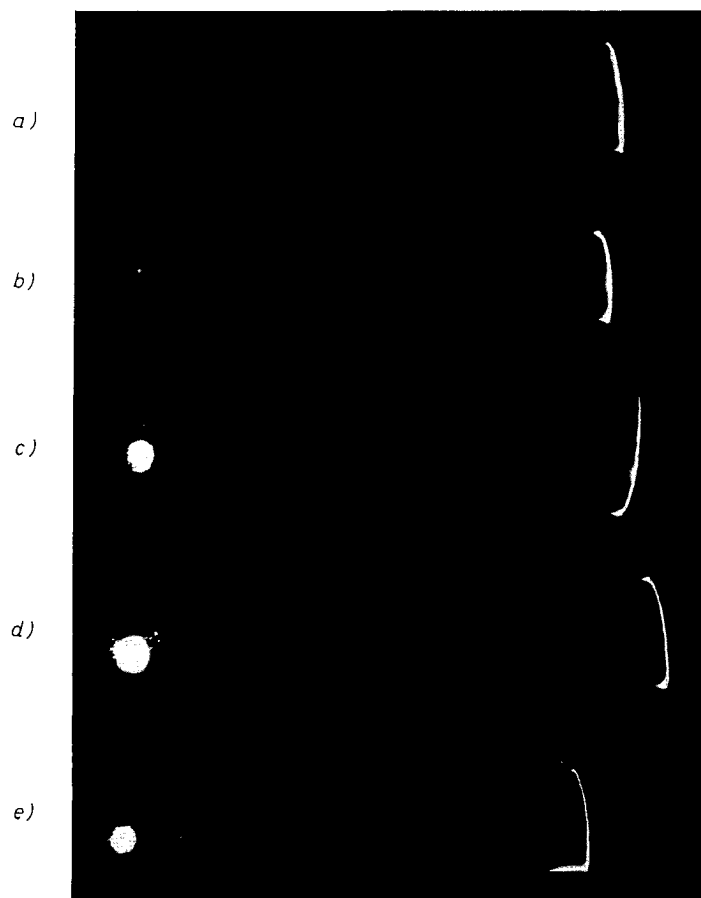


Abb. 1. Autoradiographien nach der papierchromatographischen Trennung (Fällung aus $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen). a) Probenahme 2 Minuten nach Beginn der Fällung; b) Probenahme 6 Minuten nach Beginn der Fällung; c) Probenahme 20 Minuten nach Beginn der Fällung; d) Probenahme 50 Minuten nach Beginn der Fällung; e) Probenahme 150 Minuten nach Beginn der Fällung

Die relative Menge der mit der Lösungsfront wandernden Bestandteile (x_L), die durch Auswertung der vom Schreiber aufgezeichneten Radiogramme ermittelt wurde, ist in Abb. 4 als Funktion der Zeit nach Beginn der Fällung aufgetragen. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung auch der nach Trennung durch ein Membranfilter gefundene

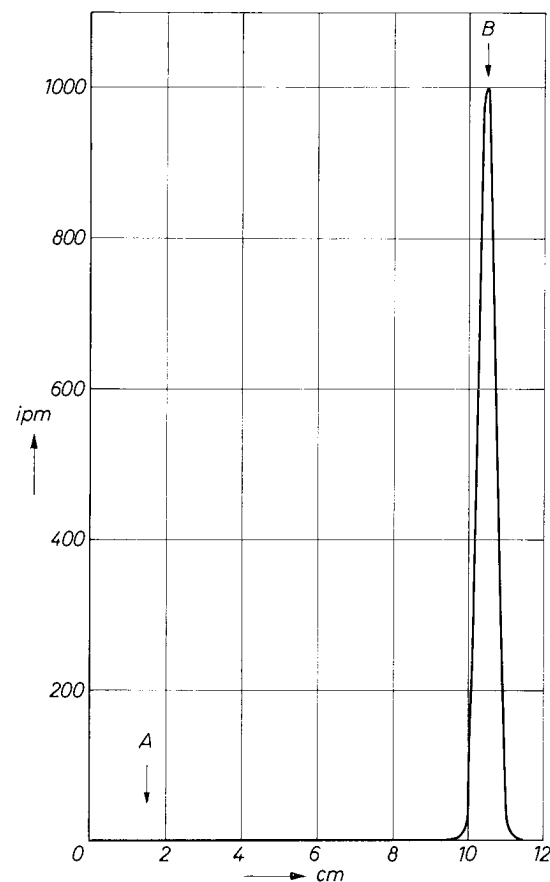


Abb. 2. Aktivitätsverteilung auf dem Papierchromatogramm; Probenahme 2 Minuten nach Beginn der Fällung

Bruchteil des Bariumsulfats in der Lösung⁴ eingezeichnet. Der Unterschied der beiden Untersuchungsmethoden tritt besonders zu Beginn des Fällungsvorganges sehr deutlich hervor: Nach Filtration durch ein Membranfilter wird ein wesentlich geringerer Bruchteil des Bariumsulfats in der Lösung gefunden als nach der papierchromatographischen

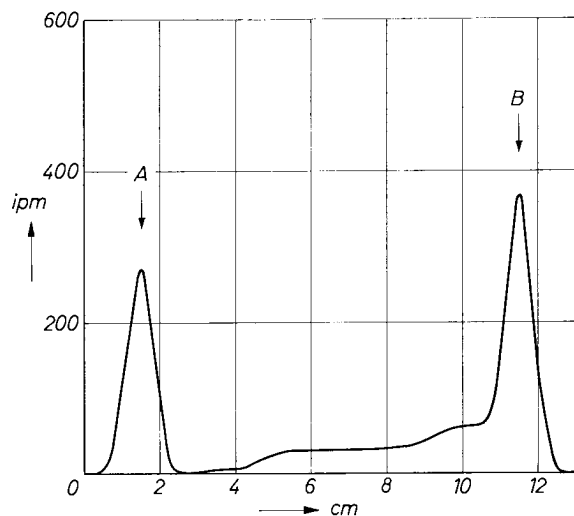


Abb. 3. Aktivitätsverteilung auf dem Papierchromatogramm; Probenahme 20 Minuten nach Beginn der Fällung

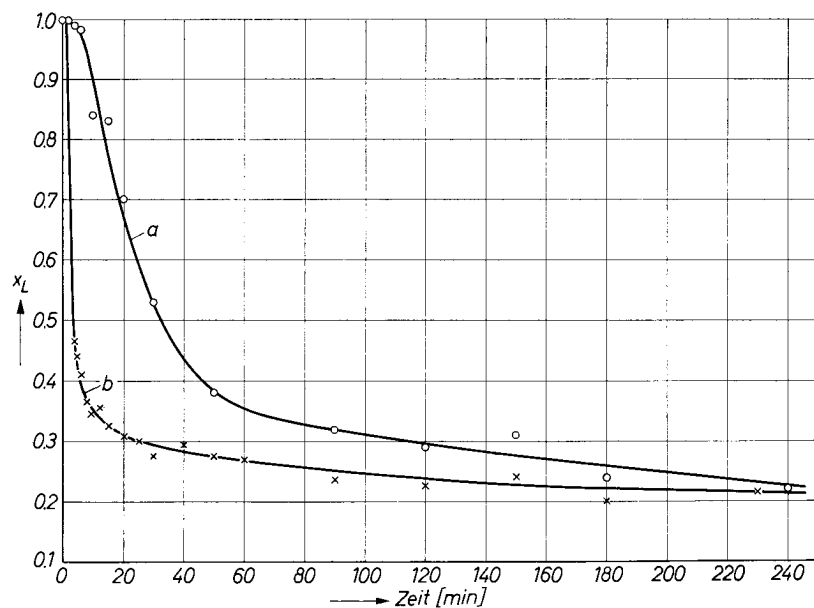


Abb. 4. Relative Menge an gelöstem Bariumsulfat x_L als Funktion der Zeit: a) Papierchromatographische Trennung, b) Trennung durch ein Membranfilter⁴

Trennung. Berücksichtigt man die Besonderheiten der beiden Trennungsvorgänge und die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen, so kommt man zu dem Schluß, daß die Unterschiede der beiden Kurven in Abb. 4 im wesentlichen die kolloidalen Bestandteile in der Lösung erkennen lassen — d.h. Teilchen mit einem Durchmesser zwischen etwa $0,01 \mu\text{m}$ und $0,5 \mu\text{m}$. Die Adsorption kleiner Teilchen an den Gefäßwänden bei der Trennung durch ein Membranfilter spielt auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle. Der Vergleich der beiden Trennungsmethoden ergibt somit nähere Auskunft über die im Frühstadium der Fällung in der Lösung vorhandenen Bestandteile. Weitere Aussagen über die Größenverteilung der Teilchen sollten durch Verwendung verschiedener Filter mit definierter Porengröße möglich sein.

Nach NIELSEN⁵ ist das sog. Diffusions-Chronomal I_D (Chronomal für Diffusionsbestimmtes Kristallwachstum bei konstanter Teilchenzahl) gegeben durch

$$t = K_D I_D. \quad (1)$$

Für eine Reaktion des vorliegenden Typs ist $I_D = \int_0^a x^{-1/3} (1-x)^{-1} dx$.

K_D enthält die physikalischen Konstanten und hat die Dimension einer Zeit.

Der Bruchteil der Fällung a ist definiert durch

$$a = \frac{c_0 - c}{c_0 - S}$$

(c_0 und c sind die Konzentrationen zur Zeit $t = 0$ bzw. t , und S ist die Löslichkeit).

Für das Wachstum durch polynukleare Schichten ist das Chronomal I_p gegeben durch⁵

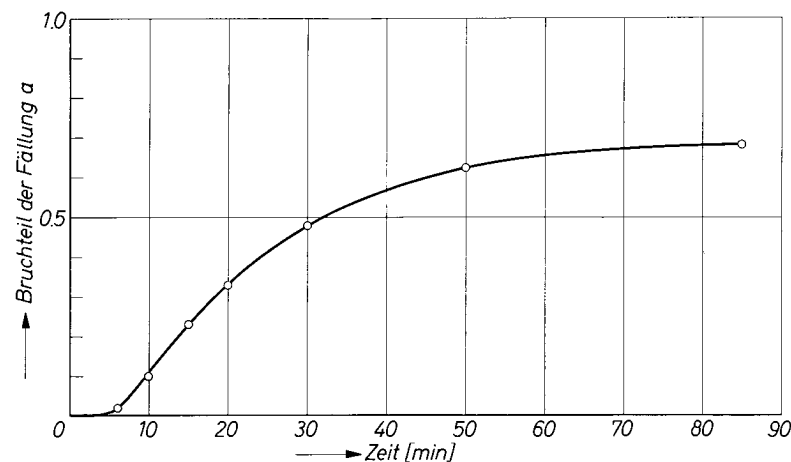
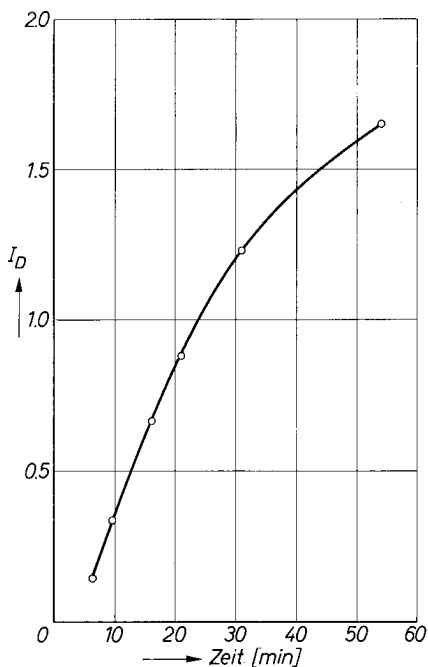
$$t = K_p I_p. \quad (2)$$

Hierin ist $I_p = \int_0^a x^{-2/3} (1-x)^{-p} dx$.

Der Bruchteil a der Fällung ist in diesem Falle definiert durch $c = c_0 (1-a)$.

Die Aufzeichnung von a als Funktion der Zeit t ist in Abb. 5 wiedergegeben. In den Abb. 6 und 7 sind I_D und I_3 als Funktion der Zeit aufgetragen; daraus entnimmt man, daß die Fällung von Bariumsulfat nach einem sog. Chronomal für eine Oberflächen-

⁵ A. NIELSEN, Kinetics of Precipitation, Pergamon Press 1964, S. 34ff.

Abb. 5. Bruchteil der Fällung a als Funktion der ZeitAbb. 6. I_D^5 als Funktion der Zeit

reaktion 3. Ordnung erfolgt. Aus den Messungen von TURNBULL⁶ berechnete NIELSEN⁷ $p = 4$, d. h. daß die Fällung von Bariumsulfat nach einem sog. Chronomal für eine Oberflächenreaktion 4. Ordnung verlaufen sollte.

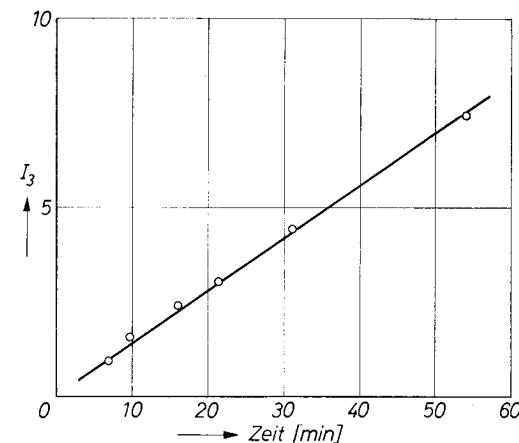
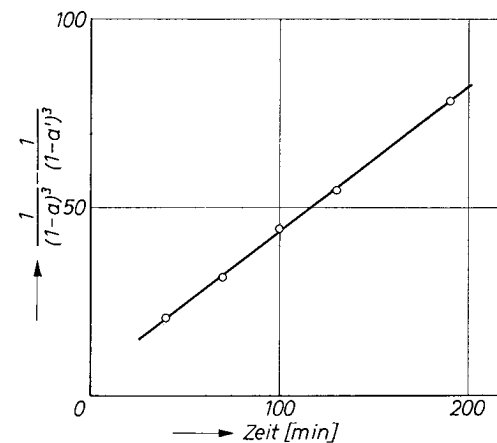
Die Oberfläche des Bariumsulfat-Bodenkörpers erreicht etwa 50 Minuten nach Beginn der Fällung einen nahezu konstanten Wert; dies folgt aus den nephelometrischen und radiochemischen Messungen⁴. Dann kann das Kristallwachstum durch die folgende Gleichung beschrieben werden

$$\frac{1}{(1-a)^{p-1}} - \frac{1}{(1-a')^{p-1}} = K(t-t') \quad (3)$$

⁶ D. TURNBULL, Acta Metallurgica 1 (1963) 684.

⁷ A. NIELSEN, J. Colloid Sci. 10 (1955) 576.

In dieser Gleichung bedeuten t' und a' die Zeit bzw. den Bruchteil der Fällung, wenn die effektive Oberfläche der Kristalle praktisch konstant geworden ist; K ist eine Konstante. Die Aufzeichnung der

Abb. 7. I_3^5 als Funktion der ZeitAbb. 8. Auswertung nach Gl. (3); $\frac{1}{(1-a)^3} - \frac{1}{(1-a')^3}$ als Funktion der Zeit

in Gleichung (3) angegebenen Funktion liefert für $p = 4$ eine lineare Beziehung (Abb. 8). Aus diesen Aufzeichnungen kann man in Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorausgehender Untersuchungen^{1,4} entnehmen, daß die Fällung des Bariumsulfats durch die Oberflächenreaktion bestimmt wird und nicht durch die Diffusion in der Lösung.