

Ryszard SPRYCHA*

Jerzy JABŁOŃSKI*

WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE UKŁADU MONODYSPERSYJNY WODOROTLENEK CHROMU/ROZTWÓR ELEKTROLITU

Przeprowadzono pomiary potencjału zeta monodispersyjnego wodorotlenku chromu w elektrolicie obojętnym (nadchloran potasowy) zawierającym różne ilości jonów wapniowych. Przedstawiono wyniki miareczkowania potencjometrycznego oraz wstępne wyniki pomiarów adsorpcji jonów wapniowych. Wykazano, że jony z roztworu mogą penetrować w głąb ciała stałego a efektywna powierzchnia dostępna reakcjom jest kilkadziesiąt razy wyższa od powierzchni geometrycznej cząstek. Stwierdzono, że wymiana jonów siarczanowych/jonów hydroksylowych jest odpowiedzialna za brak zgodności iep i pzc.

Wstęp

Potencjał zeta zdyspergowanych cząstek ciał stałych wyznaczany jest bardzo często metodą pomiaru ich ruchliwości elektrycznej (mikroelektroforeza). W przypadku cząstek submikronowych jest to najpowszechniej stosowana metoda. Celem kontroli aparatury i adjustacji poziomu stacjonarnego używa się zawiesiny cząstek koloidalnych o znanej ruchliwości elektroforetycznej. Dotychczas stosowano głównie do tych celów krew lub zawiesinę lateksu.

Chociaż lateksy można otrzymać w postaci monodispersyjnych zoli o sferycznym kształcie ziaren, jednakże sposób ich preparacji oraz odkryte ostatnio własności powierzchni (hairness) stwarzają poważne zastrzeżenia odnośnie stosowania lateksów jako dobrych standardów ruchliwości. Większość lateksów otrzymuje się w obecności surfaktantów, które mogą wbudowywać się w powstającą cząstkę zmieniając jej własności. W ostatnich latach stwierdzono występowanie maksimum na krzywej zależności potencjału zeta lateksów od stężenia elektrolitu podstawowego [1,2]. Zjawisko to tłumaczy się istnieniem wolnych łańcuchów węglowodorowych, które w zależności od stężenia elektrolitu mogą się prostować nadając

*Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydział Chemii UMCS, Lublin
20-031 LUBLIN, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 3

powierzchni kłaczkowatość i zmieniając warunki hydrodynamiczne. Wolne łańcuchy węglowodorowe można trwale związać z powierzchnią cząstek lateksu poprzez ich hydrotermiczną obróbkę w podwyższonej temperaturze (ok. 115 °C). Takie przygotowanie próbki powoduje znaczne zwiększenie ruchliwości elektroforetycznej cząstek [3].

Ostatnio pojawiły się w literaturze sugestie, aby jako wzorzec ruchliwości elektroforetycznej dla koloidów nieorganicznych zastosować zole niektórych monodispersyjnych tlenków metali, np. wodorotlenek chromu [4,5]. Monodispersyjny zol wodorotlenku chromu o sferycznym kształcie ziaren i wąskim rozkładzie ziarnowym można otrzymać łatwo przez wymuszoną hydrolizę soli chromu w podwyższonej temperaturze w obecności pewnych anionów, np. siarczanów lub fosforanów, które pełnią ważną rolę w procesie nukleacji [6,7]. Na bazie otrzymanego zolu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ można przygotować zawiesiny o różnej ruchliwości elektroforetycznej cząstek zależnej od składu roztworu. Do istotnych zalet monodispersyjnego zolu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ należą [5]:

- a) łatwość otrzymywania zolu
- b) gładkość powierzchni amorficznych cząstek
- c) bardzo niska rozpuszczalność
- d) łatwość usunięcia cząstek ze ścianek celi pomiarowej
- e) możliwość przechowywania próbki przez dłuższy czas w postaci skoncentrowanej zawiesiny bez zmiany jej właściwości
- f) podobieństwo do wielu substancji nieorganicznych typu tlenków stosowanych, np. w ceramice, katalizie, jako pigmenty, wypełniacze czy adsorbenty.

Oczywiście, aby proponowany układ był powszechnie zaakceptowany jako wzorzec ruchliwości należy najdokładniej poznać jego własności. Monodispersyjny wodorotlenek chromu był przedmiotem szeregu prac [4-9], jednakże dotychczas nie przebadano dokładnie jego własności elektrochemicznych.

Celem niniejszej pracy były wstępne badania nad adsorpcją jonów wapniowych oraz pomiary potencjału zeta w obecności różnych stężeń jonów wapnia w roztworze. Wyniki takich pomiarów pozwalają wyciągnąć pewne wnioski o strukturze sferycznych cząstek wodorotlenku chromu. Do pomiarów adsorpcyjnych wybrano jon, który ulega dość silnej adsorpcji a jednocześnie nie ulega hydrolizie w badanym zakresie pH, co znacznie upraszcza interpretację wyników i przeprowadzenie pomiarów na mniejszej próbce osadu. Otrzymanie monodispersyjnego $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w ilościach gramowych jest bardzo kłopotliwe [10].

Część doświadczalna

a) Materiały i roztwory

Monodispersyjny zol wodorotlenku chromu otrzymano przez wymuszoną hydrolizę rozcieńczonego roztworu azynu chromowo-potasowego w podwyższonej temperaturze [6,8]. Hydrolizie poddawano roztwór o stężeniu 0.0004 M, który ogrzewano przez 24 godziny w piecu o temperaturze 75°C. Po oziębieniu zawiesiny cząstki oddzielono od roztworu przez filtrację na membranowym filtrze poliwęglanowym Millipore o średnicy porów 220 nm. Osad na sączku myto wodą i przenoszono do kolby polipropylenowej. Ponieważ wydajność procesu jest niska (rzędu 10 mg osadu z 1 litra roztworu) przeto operację tę powtarzano wielokrotnie. Większe porcje osadu myto ponownie wodą redestylowaną na łaźni ultradźwiękowej aż do uzyskania stałego przewodnictwa wody. Czysty osad przechowywano w kolbie polipropylenowej jako zagęszczoną zawiesinę (ok. 120 mg/ml).

Roztwory do badań przygotowywano stosując wodę redestylowaną (przewodnictwo właściwe 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oraz odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Jako elektrolitu nośnego używano nadchloranu potasu zaś wapń dodawno w postaci chlorku wapniowego. W pomiarach adsorpcyjnych używano roztworów znaczonych izotopem Ca-45 (produkcji ORIPi Swierk k/Otwocka - aktywność właściwa 250 GBq/g Ca).

b) Metodyka pomiarów

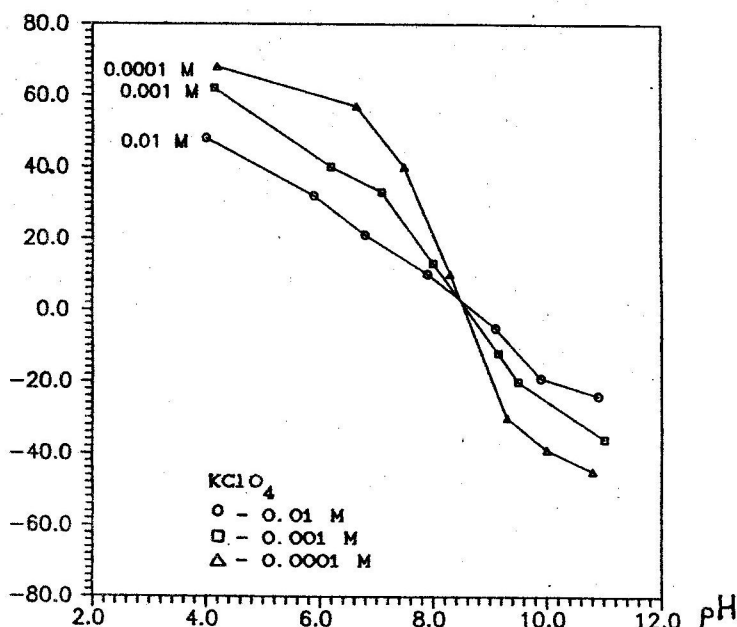
Pomiarów potencjału zeta dokonywano przy pomocy przyrządu Laser Zee Meter Model 501 firmy PenKem Inc., USA. Ten mikroprocesorowy przyrząd wyświetla wartość potencjału zeta obliczoną z mierzonej ruchliwości elektroforetycznej przy zastosowaniu wzoru Smoluchowskiego. Próbkę zawiesiny przed pomiarem poddawano działaniu ultradźwięków na łaźni Bronson typ 2200.

Pomiary adsorpcyjne prowadzono metodą statyczną w naczyniu teflonowym wyposażonym w elektrody do pomiaru pH (pH-metr firmy Radiometer PHM-84). Gęstość adsorpcji obliczono z różnicy aktywności roztworu przed i po procesie adsorpcji. Aktywność próbek mierzono za pomocą licznika scyntylicyjnego (w ciekłym scyntylicytorze) LS 5000 TD firmy Beckman, USA. Miareczkowanie potencjometryczne suspensji wodorotlenku chromu prowadzono w naczyniu teflonowym w atmosferze oczyszczonego azotu.

Omówienie i dyskusja wyników

Zależność potencjału zeta (bezpośredni odczyt z przyrządu) monodispersyjnego wodorotlenku chromu w zależności od pH suspensji oraz

stężenia elektrolitu podstawowego przedstawiono na rys.1. Jak widać punkt izoelektryczny (iep) występuje przy pH ok.8,4 i jego wartość jest niezależna od stężenia elektrolitu nośnego. Przebieg krzywych jest typowy dla tlenków i wodorotlenków metali w roztworach nie zawierających jonów ulegających adsorpcji specyficznej.

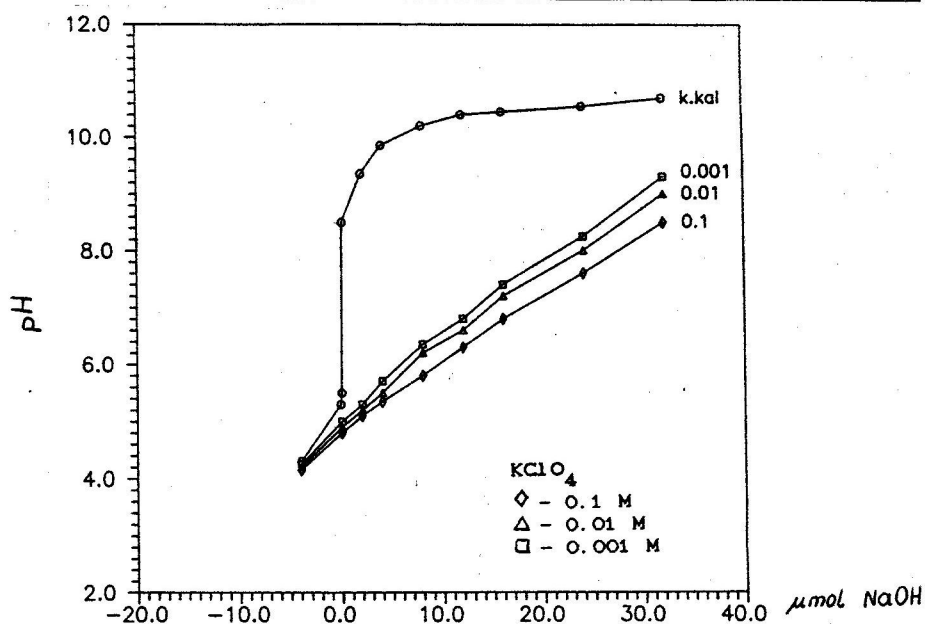


Rys.1.
Zależność potencjału zeta cząstek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ od pH suspensji wobec różnych stężeń elektrolitu nośnego (KClO_4)

Fig.1.
Zeta potential of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vs pH at different concentrations of KClO_4 .

Inną charakterystyczną cechą układów tlenkowych w roztworach elektrolitów obojętnych jest zgodność punktu izoelektrycznego z punktem ładunku zerowego powierzchni (iep = pzc). Wyniki miareczkowania potencjometrycznego suspensji wodorotlenku chromu przedstawione na rys.2, wskazują jednakże, że w obecności nadchloranu potasowego pzc winno leżeć przy pH ok.4 (pozorna wartość pzc). Istotne jest przy tym, że nie obserwuje się przecięcia krzywych miareczkowania z krzywą wzorcową lecz jedynie ich asymptotyczne zbliżanie się do siebie.

Brak zgodności iep i pzc można by tłumaczyć nadržównoważną adsorpcją specyficzną jonów, co jednakże w badanym układzie należy wykluczyć. Zarówno jony potasowe jak i nadchloranowe nie ulegają nadržównoważnej adsorpcji specyficznej [11,12]. Inną przyczyną mogą być reakcje wymiany ligandów.

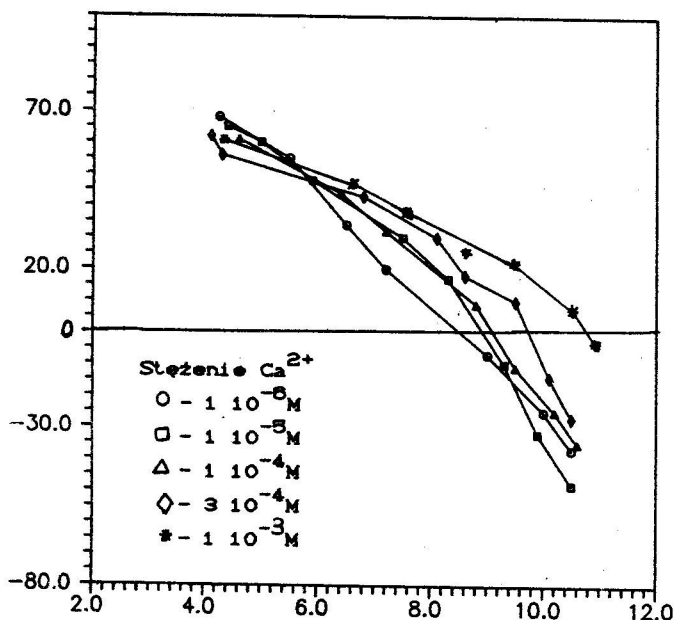


Rys. 2.
Krzywe miareczkowania potencjometrycznego suspensji $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w roztworze KClO_4 o różnych stężeniach

Fig. 2.
Titration curves for $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in KClO_4 solutions.

Jak wiadomo z literatury do otrzymania monodispersyjnego osadu wodorotlenku chromu niezbędna jest obecność w roztworze jonów siarczanowych, które częściowo wbudowują się w strukturę powstającej cząstki ciała stałego. W związku z powyższym zawarte w cząstce jony siarczanowe mogą ulegać reakcjom wymiany z jonami wodorotlenowymi. Rozmiar tej wymiany zależy od ilości dostępnych jonów siarczanowych i może być niewielki, gdy reakcjom dostępna jest tylko powierzchnia zewnętrzna cząstek, bądź znaczny, jeśli jony mają możliwość penetracji w głąb ciała stałego. Znaczna rozbieżność danych elektrokinetycznych z wynikami miareczkowania potencjometrycznego świadczy o istotnym udziale reakcji wymiany, i może dowodzić możliwości penetracji jonów w głąb ciała stałego. Mierzone zmiany pH roztworu są wypadkową reakcji wymiany i reakcji odpowiedzialnych za tworzenie ładunku powierzchniowego. Metoda miareczkowania nie pozwala na ich rozróżnienie. Wstępne wyniki badań (bezpośrednie oznaczanie siarczanów w roztworze), które aktualnie są kontynuowane, świadczą o uwolnieniu jonów siarczanowych z ciała stałego. Ich ilość wzrasta wraz ze wzrostem pH suspensji.

Dane literaturowe dotyczące powierzchni właściwej monodispersyjnego wodorotlenku chromu [10] poddanego obróbce termicznej wykazały, że osad ten po całkowitym usunięciu wody ma strukturę porowatą. Interesującym jest, czy cząstki osadu znajdujące się w suspensji również wykazują porowatość pozwalającą na migrację jonów do ich wnętrza. W tym celu wyznaczono potencjały zeta cząstek w roztworze nadchloranu potasowego, zawierającego również chlorek wapnia. Wyniki badań przedstawiono na rys.3. Jednocześnie mierzono metodą izotopową bezpośrednio adsorpcję jonów wapniowych.



Rys. 3.

Zależność potencjału zeta cząstek Cr(OH)_3 od pH suspensji wobec 0.01 M KClO_4 i zmiennego stężenia jonów wapniowych.

Fig. 3.

Zeta potential of Cr(OH)_3 vs pH at 0.01 M KClO_4 and varying concentration of calcium ion.

Przebieg krzywych na rys. 3 jest typowy dla specyficznej adsorpcji kationów na tlenkach (obserwuje się przesunięcie iep w stronę wyższych wartości pH). Dane adsorpcyjne świadczą jednakże, że adsorpcja ta zachodzi nie tylko na powierzchni lecz również wewnątrz cząstek ciała stałego. Nie obserwuje się adsorpcji w roztworach kwaśnych, natomiast adsorpcja jonów wapniowych wzrasta gwałtownie ze wzrostem pH. Przykładowo dla stężenia wapnia wynoszącego 0.00003 M (w 0.01 M nadchloranie potasu) nie obserwuje się adsorpcji przy $\text{pH}=4$ podczas gdy przy $\text{pH} = 10$ wynosi ona 0.00015 mol/m^2 ($3000 \mu\text{C/cm}^2$). Ponieważ jony

wapniowe nie ulegają hydrolizie należy wykluczyć wytrącanie się wodorotlenku wapnia w postaci odrębnej fazy. Wobec tego tak wysoka adsorpcję można wytłumaczyć jedynie penetracją jonów w głąb ciała stałego, gdzie ulegają one reakcjom z grupami hydroksylowymi. Świadczy to o tym, że rzeczywista powierzchnia (zewnątrzna i wewnętrzna) dostępna reakcjom powierzchniowym jest bardzo wysoka i jest ona kilkadziesiąt razy wyższa niż powierzchnia geometryczna..

Literatura

1. Van der Put A.G., Bijsterbosch B.H., J. Colloid Interface Sci., 92, 490, 1983
2. Bensley C.N., Hunter R.J., J. Colloid Interface Sci., 92, 448, 1983
3. Chow R.S., Takamura K., J. Colloid Interface Sci., 125, 226, 1988
4. Spitzer J.J., Danielson L.J., Hepler L.G. Colloids Surfaces, 3, 321, 1981
5. Sprycha R., Matijević E., Colloids Surfaces 47, 185, 1990
6. Demchak R., Matijević E., J. Colloid Interface Sci., 31, 257, 1969
7. Bell A., Matijević E., J. Phys. Chem., 78, 2626, 1974
8. Sprycha R., Matijević E., Langmuir, 5, 479, 1989
9. Pope C.G., Matijević E., Patel R.C., J. Colloid Interface Sci., 80, 74, 1981
10. Zettlemoyer A.C., Siddiq M., Micale F.J., J. Colloid Interface Sci., 66, 173, 1978
11. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., J. Colloid Interface Sci., 63, 490, 1978
12. James R.O., Adv. Ceram. Ceram. Powder Sci., 21, 349, 1987

Abstract

Sprycha R., Jabłoński J., 1991, Electrochemical properties of monodispersed chromium hydroxide/electrolyte solution system. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 151-158 (polish text).

Zeta potential of monodispersed chromium hydroxide particles was measured in potassium perchlorate solutions in the presence and absence of calcium ions in the system. Preliminary potentiometric titration and adsorption of calcium ions data are also presented. It was found that real surface available for surface reactions is a few tens times higher than the geometrical surface of the particles. Ligand exchange reactions are responsible for inconsistency of the apparent pzc and iep.

СОДЕРЖАНИЕ

Р. Спряха, Я. Яблоньски. 1991. Электрохимические свойства системы
монодисперсионный $\text{Cr}(\text{OH})_3$ / раствор электролита. Физикохимические
вопросы обогащения, 24; 151-158.

Исследовано величину дзета потенциала суспензии
монодисперсионного $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в растворе основного электролита (KClO_4) а
также в присутствии ионов Ca^{2+} . Представлено результаты
потенциометрического титрования и результаты непосредственных
измерений адсорпции ионов Ca^{2+} . Удостоверено что ионы из раствора
проникают вглубь твердого тела, а поверхность на которой происходят
поверхные реакции на несколько десятков более чем геометрическая
поверхность частиц. Определено, что несоответствие между
расположением i. e. p. и p. z. c. зависит от ионного обмена $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$.