

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM EPURÁCIE REPNEJ ŠŤAVY (II)

STANOVENIE ELEKTROKINETICKÉHO POTENCIÁLU ζ KRYŠTALICKÉHO UHLIČITANU VÁPENATÉHO V ROZTOKOCH $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

J. VAŠÁTKO, R. KOHN

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V predloženej práci sa zaoberáme stanovením elektrokinetického potenciálu ζ na čiastočkách kryštalického CaCO_3 v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ metódou elektroosmotickou. Meranie sme vykonali pre dva odlišné druhy kryštalického CaCO_3 o veľkosti častíc jednak 5—10 μ , jednak 1,0—1,8 μ v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ od koncentrácie $1 \cdot 10^{-4}$ až po nasýtené roztoky.

Elektrický náboj častíc CaCO_3 v destilovanej vode a v roztokoch niektorých solí študovali Michaelis a Dokan [1]. Podľa výsledkov elektroosmotických meraní sledovali charakter elektrického náboja na čiastočkách práškovitého mramoru v destilovanej vode a v roztokoch 0,02 N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , NaOH a Na_2CO_3 . Autori konštatovali, že práškovitý mramor nesie na svojom povrchu kladný elektrický náboj, ak je suspendovaný vo vode alebo v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaCl_2 . Najväčší elektroosmotický prevod zaznamenali v roztoku CaCl_2 . Naopak v roztoku 0,02 N- NaOH a najmä v roztoku 0,02 N- Na_2CO_3 zistili na časticiach práškovitého mramoru záporný elektrický náboj.

Buzágh [2] sledoval elektrický náboj na sóloch BaCO_3 . Zistil, že častice BaCO_3 nesú kladný elektrický náboj, ktorý vysvetľuje povrchovou ionizáciou makromolekulových komplexov.

Buzágh a Dux [3] sledovali ďalej súdržnosť častíc aragonitu, kalcitu a mramoru (častice mikroskopickej veľkosti) v roztokoch rozličných elektrolytov s ohľadom na ich kataforézu pohyblivosť. Zistili, že prirodzený CaCO_3 vykazoval v destilovanej vode záporný náboj, ktorý sa menil podľa prísady elektrolytu. Častice CaCO_3 v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mali kladný náboj. Autori neuviedli však práve pre tento systém kataforézu pohyblivosť v cm/sek., ale zaznamenávajú len zmysel kataforézy.

Gortikov a Malinovská [4] zisťovali elektrický náboj na čiastočkách CaCO_3 biologického pôvodu (krieda, koraly a pod.) v destilovanej vode. Zistili, že tento uhličitan vápenatý vykazuje záporný elektrický náboj, zatiaľ čo čistý kryštalický CaCO_3 v destilovanej vode nesie kladný náboj.

Gortikov a Ostapenko [5] poukázali na dôležitú okolnosť, že totiž o znamienku ζ -potenciálu častíc CaCO_3 rozhoduje okrem zloženia roztoku aj spôsob zrážania uhličitanu vápenatého, najmä prostredie, v ktorom zrážanie prebiehalo. Napríklad na časticiach CaCO_3 zrážaných z nadbytku roztoku Na_2CO_3 zistili záporný elektrokinetický potenciál, ktorý sa na kladný ζ -poten-

ciál nedal zmeniť ani premývaním preparátu destilovanou vodou. Častice CaCO_3 zrážané z nadbytku roztoku CaCl_2 vykazovali naopak kladný ζ -potenciál.

ζ -potenciál uhličitanu vápenatého môžu ovplyvňovať nečistoty, ktoré lipnú na povrchu kryštálikov alebo sa v nich aj okľudujú, resp. tvoria s CaCO_3 zmesové kryštáliky. V prvom prípade sa znečistenie odstráni premývaním destilovanou vodou, takže elektrokinetický potenciál ζ dostáva kladnú hodnotu; v druhom prípade sa však znečistenie premývaním destilovanou vodou nedá odstrániť.

Autori sa ďalej zaoberali stanovením ζ -potenciálu kryštalického CaCO_3 v destilovanej vode; pritom zistili kladný ζ -potenciál. Malé množstvo CO_2 v destilovanej vode ($1,6 \cdot 10^{-5}$ mólov v jednom litri [6, 7]), ktoré je v rovnováhe s atmosferickým CO_2 , spôsobuje, že v suspenzii CaCO_3 v destilovanej vode je v roztoku okrem CaCO_3 vždy prítomný aj $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, i keď len vo veľmi malom množstve. Preto aj v destilovanej vode meriame ζ -potenciál častíc CaCO_3 vlastne v roztoku s veľmi malým obsahom iónov Ca^{2+} , H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} a OH^- .

Gortikov a Ostapenko sledovali okrem stanovenia ζ -potenciálu častíc CaCO_3 v destilovanej vode i ζ -potenciál v roztokoch $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Elektroosmotickou metódou zistili kladný elektrokinetický potenciál pri všetkých koncentráciách $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ až po nasýtený roztok bikarbonátu; ζ -potenciál vzrastal takmer lineárne s koncentráciou. Pri meraniach nebrali však zreteľ na vplyv povrchovej vodivosti v okolí stien kapilár diafragmy na stanovenie elektroosmotického prevodu kvapaliny. Touto otázkou sme sa podrobnejšie zaoberali v predchádzajúcej práci [8]. Elektrokinetický potenciál ζ bude preto vo veľmi zriedených roztokoch $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ pravdepodobne vykazovať vyššie hodnoty, než aké autori našli.

V našej práci sa zaoberáme stanovením ζ -potenciálu na čiastočkách kryštalického CaCO_3 v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ od koncentrácie $1 \cdot 10^{-4}$ až po nasýtené roztoky. Na tento účel sme zvolili dva celkom odlišné preparáty kryštalického CaCO_3 , pokiaľ ide o veľkosti častíc, resp. o ich adsorpčné vlastnosti.

Experimentálna časť

ζ -potenciál na kryštalickom CaCO_3 vo vodných roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ sme stanovili jednak na hrubokryštalickom preparáte CaCO_3 (Kahlbaum, p. a.), jednak na jemnokryštalickom preparáte CaCO_3 (Spolek pro chemickou a hutní výrobu, p. a.).

Hrubokryštalický CaCO_3 mal nerovnomernú veľkosť častíc. Podľa mikroskopického pozorovania obsahoval najväčší počet častíc veľkosti $5\text{--}10\ \mu$, obsahoval však aj častice menšie i väčšie od $2\text{--}15\ \mu$. Jemnokryštalický CaCO_3 mal vyrovnanú veľkosť častíc $1,0\text{--}1,8\ \mu$.

Čiru vápennú vodu — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — sme pripravili vyhasením veľmi čistého CaO destilovanou vodou. CaO sme získali žihaním kryštalického CaCO_3 p. a.

Roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ sme si pripravili rozpúšťaním kryštallického CaCO_3 p. a. v destilovanej vode sytenej kyslíčnikom uhlíčitým.

V roztoku, ktorý bol v rovnováhe s časticami kryštallického CaCO_3 , sme titračne stanovili koncentráciu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a celkový obsah vápnika. Ďalej sme stanovili pH roztoku a jeho špecifický odpor na začiatku a na konci elektroosmotického merania. pH sme merali potenciometrom „Radiometer“ za použitia sklenej elektródy.

Pri použití sklenej elektródy dostávali sme v alkalickom roztoku, ktorý obsahoval iba hydroxyd vápenatý, lineárnu závislosť medzi milivoltami elektródy a pH roztoku. Túto lineárnu závislosť, ktorá platila aj pre cukorné roztoky s čisto vápennou alkalitou, sme prekontrolovali meraním pH roztoku vodíkovou elektródou. pH rôzne koncentrovaného hydroxydu vápenatého, namerané našou sklenou elektródou, odpovedalo dobre hodnotám pH, ktoré vo svojej práci uvádzajú Smolenski a Zero [9]. pH sme stanovili s presnosťou $\pm 0,10$ pH.

Elektrokinetický potenciál sme stanovili metódou elektroosmotickou, ktorú sme podrobne opísali v predchádzajúcej práci [8].

Na výpočet ζ -potenciálu sme použili výraz:

$$\zeta_{\text{volt}} = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi V \eta l}{DE_{\text{volt}} q},$$

kde V = elektroosmotický prevod roztoku v ml/sek.,

η = viskozita príslušného roztoku v poisocho,

D = dielektrická konštanta vody,

E = napätie na diafragme vo voltoch,

l/q = pomer dĺžky a sumárneho prierezu kapilár diafragmy v cm^{-1} ,

ζ = elektrokinetický potenciál vo voltoch.

Napätie na diafragme E sme stanovili nepriamo ako súčin priemerného odporu diafragmy R na začiatku a na konci elektroosmotického merania a priemernej intenzity prúdu I počas elektroosmotického merania ($E = RI$).

Napätie na diafragme E nie je pre všetky pokusy rovnaké. Jeho voľba závisela od vodivosti roztoku. Pri roztokoch silne vodivých, ako je napr. nasýtená vápenná voda, bolo treba zvoliť nižšie napätie, aby nedošlo k zahrievaniu temperovanej diafragmy, vyvolanému veľkým príkonom elektrického prúdu.

Odlíšne napätie na diafragme pre jednotlivé experimenty nie je nijako na závädu vlastnému stanoveniu ζ -potenciálu, pretože medzi napätím E a elektroosmotickým prevodom V platí priama úmera. Tento vzťah sme si overili pri početných meraniach elektroosmózy. Elektroosmotický prevod kvapaliny (objem kvapaliny) bol v medziach pozorovacích chýb vždy úmerný napätiu na diafragme, aj keď sme napätie 3—4krát zvýšili.

Výsledky a diskusia

A. Stanovenie ζ -potenciálu na časticách kryštallického CaCO_3 suspendovaného v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$

a) Elektrokinetický potenciál ζ závisí od vlastností tuhej fázy a od zloženia roztoku. Pri stanovení ζ -potenciálu častíc CaCO_3 v destilovanej vode a vo veľmi zriedených roztokoch, napr. $1,0 \cdot 10^{-4}$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, je v roztoku okrem iónov Ca^{2+} a OH^- z hydroxydu vápenatého prítomné ešte malé množstvo iónov Ca^{2+} , CO_3^{2-} a HCO_3^- , ktoré pochádzajú z rozpusteného CaCO_3 , resp.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Ich koncentrácia závisí od množstva CO_2 v destilovanej vode, od súčinnu rozpustnosti uhličitanu vápenatého pri danej teplote, od druhej disociačnej konštanty H_2CO_3 ($\text{p}K_2 = 10,2$ [10]) a od pH roztoku, ktoré určuje vzájomný pomer iónov $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ [11]. Rozpustnosť CaCO_3 v 100 ml destilovanej vody pri teplote $23,8^\circ\text{C}$ je $0,00125\text{ g}$ [12]. To odpovedá $1,25 \cdot 10^{-4}$ mólov CaCO_3 v jednom litri.

Pri našich experimentoch zistili sme pre roztoky $1 \cdot 10^{-4}\text{ N-Ca}(\text{OH})_2$, ktoré vykazovali pH 9,95, koncentráciu $[\text{HCO}_3^-] = 0,9 \cdot 10^{-4}$ až $1,7 \cdot 10^{-4}$ a koncentráciu $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,4 \cdot 10^{-4}$ až $0,8 \cdot 10^{-4}$. V koncentrovanejších roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sú v roztoku prítomné prakticky len ióny Ca^{2+} a OH^- .

Výsledky merania ζ -potenciálu na čiastočkách kryštalického CaCO_3 , ktorý bol v rovnováhe s vodnými roztokmi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, uvádzame v tab. 1, 2 a na diagrame 1.

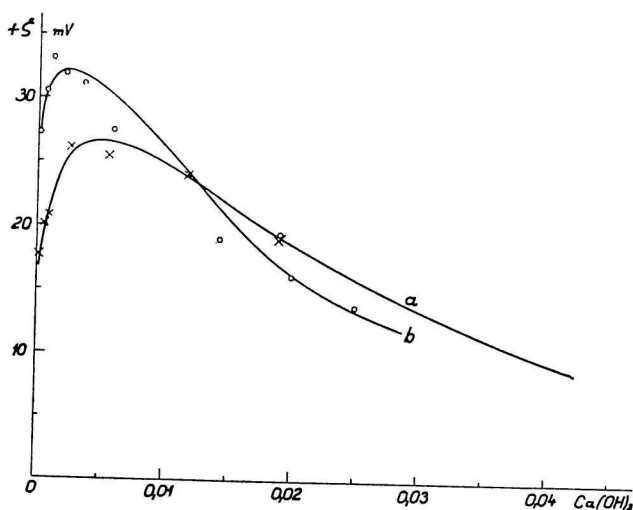


Diagram 1. Kladný elektrokinetický potenciál ζ častíc kryštalického CaCO_3 pri rozličnej koncentrácii roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

na úsečke: ekvivalenty $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1000 ml roztoku
na poradnici: kladný elektrokinetický potenciál ζ v mV

a = hrubokryštalický preparát CaCO_3

b = jemnokryštalický preparát CaCO_3

Výsledky uvedené v tab. 1 a na diagrame 1 (krivka a) sa týkajú hrubokryštalického CaCO_3 ; výsledky uvedené v tab. 2 a na diagrame 1 (krivka b) sa týkajú jemnokryštalického CaCO_3 .

Uvádzame však len tie číselné údaje, ktoré sú potrebné pre výpočet ζ -potenciálu.

Za dielektrickú konštantu vody pri 20°C sme dosadili hodnotu $D = 81,9$.

Tabuľka 1

označenie pokusu		1	2	3	4		6	7	8	9
skúmaný roztok	ekviv. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1000 ml	0,00010	0,00045	0,00093	0,00254	0,00553	0,0118	0,0190	0,0337	0,0406
	pH	9,95	10,4	10,9	11,4	11,7	12,05	12,2	12,4	12,5
diafragma	odpor Ω	950 000	583 000	340 000	116 500	50 300	24 800	19 900	9460	8390
	l/q cm^{-1}	66,1	62,8	68,1	69,9	66,7	71,0	77,0	60,2	60,8
doba zapojenia elektrického prúdu sek.		300	300	300	300	300	480	300	300	300
priemerná intenzita elektrického prúdu I mA		0,182	0,221	0,250	1,42	1,47	3,43	4,49	3,28	3,85
priemerné napätie na diafragme E volt		172,9	128,8	85,0	165,4	73,9	85,1	89,4	31,0	32,3
elektroosmotický prevod roztoku v_1 ml		0,100	0,089	0,056	0,134	0,061	0,099	0,048	0,0159	0,0077
elektroosmotický prevod roztoku za 1 sek. v ml $\cdot 10^4$		3,33	2,97	1,87	4,47	2,03	2,07	1,60	0,530	0,257
koeficient vnútorného trenia η cp		1,005	1,005	1,005	1,005	1,006	1,007	1,009	1,012	1,013
elektrokinetický potenciál $+\zeta$ mV		17,7	20,1	20,8	26,2	25,5	24,0	19,2	14,4	6,8

Tabuľka 2

označenie pokusu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
skúmaný roztok	ekviv. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1000 ml	0,00010	0,00056	0,00108	0,00203	0,00352	0,00595	0,00966	0,0143	0,0191	0,0200	0,0250
	pH	9,95	10,6	11,0	11,3	11,65	11,75	11,9	12,15	12,30	12,3	12,35
diafragma	odpor Ω	45 700	52 000	43 600	40 500	34 300	30 800	23 300	18 000	15 530	12 820	10 880
	l/q cm^{-1}	45,6	48,1	46,5	46,2	50,0	45,0	47,1	46,4	61,0	47,3	47,4
priemerná intenzita elektrického prúdu I mA		0,560	0,882	1,33	1,34	1,76	2,19	2,96	4,41	5,28	6,08	7,07
priemerné napätie na diafragme E volt		25,6	45,9	58,0	54,3	60,4	67,5	69,0	79,4	82,0	77,9	76,9
elektroosmotický prevod roztoku v_1 mA		0,033	0,063	0,089	0,081	0,081	0,089	0,092	0,070	0,056	0,057	0,048
elektroosmotický prevod roztoku za 1 sek. v ml. 10^4		1,10	2,10	2,97	2,70	2,70	2,97	3,07	2,33	1,87	1,90	1,60
koeficient vnútorného trenia η cp		1,005	1,005	1,005	1,005	1,006	1,006	1,007	1,008	1,009	1,009	1,010
elektrokinetický potenciál $+\zeta$ mV		27,2	30,5	33,1	31,9	31,1	27,5	29,1	19,0	19,4	16,1	13,8

Doba zapojenia elektrického prúdu bola 300 sekúnd pre všetky pokusy.

Táto hodnota pre vodu je uvedená v tabuľke, ktorá opisuje závislosť dielektrickej konštanty cukorných roztokov od ich obsahu sacharózy [13]. V ďalších experimentoch sa totiž zaoberáme stanovením ζ -potenciálu častíc CaCO_3 v cukorných roztokoch. Pre dobré porovnávanie pokusov dosadzujeme preto za dielektrickú konštantu vody a cukorných roztokov hodnoty namerané tým istým autorom.

Závislosť ζ -potenciálu častíc kryštalického CaCO_3 od koncentrácie Ca(OH)_2 je znázornená na diagrame 1. Pre obidva druhy kryštalického CaCO_3 dostávame v podstate tie isté krivky s maximom v oblasti roztokov 0,002—0,004 N- Ca(OH)_2 .

ζ -potenciál spočiatku vzrastá so zvyšovaním koncentrácie Ca(OH)_2 . Tento jav je spôsobený zväčšovaním rozdielu v koncentráciách kationov a aniónov v difúznej časti elektrickej dvojvrstvy. Po dosiahnutí maxima hodnota ζ -potenciálu ďalej klesá. V Sternovej elektrickej dvojvrstve sa totiž vytvára vo väčšej miere Helmholtzova dvojvrstva, ktorá nevykazuje elektrokinetické vlastnosti. Uvedený priebeh závislosti ζ -potenciálu od koncentrácie iónov v roztoku je obvyklý aj pre početné iné heterogénne sústavy tuhej a kvapalnej fázy.

V tab. 3 uvádzame niektoré číselné údaje, ktoré podrobnejšie charakterizujú diafragmy a vlastnosti kryštalického CaCO_3 .

Tabuľka 3

druh diafragmy		diafragma z hrubokryštalického CaCO_3	diafragma z jemnokryštalického CaCO_3
priemerná veľkosť častíc CaCO_3	μ	5—10	1,0—1,8
priemerná váha diafragmy	g	1,942	1,773
priemerná váha CaCO_3 v diafragme	g	1,389	1,159
CaCO_3 v diafragme	%	71,6	65,4
priemerná hodnota l/q , stanovená experimentálne	cm^{-1}	66,9	48,2
teoretická hodnota l_0/q_0 , za predpokladu orientácie kapilár v smere osi diafragmy	cm^{-1}	34,3	30,9
odpor diafragmy pre roztoky $1 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-4}$ N- Ca(OH)_2	k Ω	900—500	52—45
maximálna hodnota ζ -potenciálu	ekviv. Ca(OH)_2 v 1000 ml roztoku	0,004	0,002
	+ ζ mV	26,6	32,1

Diafragma z jemnokryštalického CaCO_3 váži menej ako diafragma z hrubokryštalického preparátu. Tak isto má menší percentuálny obsah CaCO_3 a nižšiu hodnotu výrazu l/q .

V tab. 3 je okrem priamo experimentálne stanovenej hodnoty l/q uvedená aj teoretická hodnota pomeru dĺžky kapilár a ich sumárneho prierezu l_0/q_0 , vypočítaná z rozmerov diafragmy a z celkového objemu roztoku v jej kapilárach za predpokladu, že ide o kapiláry valcového tvaru, ktoré sú všetky orientované v smere osi diafragmy. Experimentálne stanovené hodnoty l/q sú vyššie. Ide teda o čiastočnú orientáciu kapilár v smere osi diafragmy.

V tab. 3 uvádzame ďalej odpor diafragmy pre obidva odlišné druhy kryštalického CaCO_3 pre roztoky $1 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-4}$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Odpor diafragmy pripravenej z jemnokryštalického CaCO_3 je za uvedených podmienok 18—11krát nižší ako odpor diafragmy z hrubokryštalického CaCO_3 . Tieto nízke odpory sú zapríčinené povrchovou adsorpciou, ktorá je vyvolaná nielen podstatne vyšším povrchom kapilár diafragmy z jemnokryštalického CaCO_3 , ale pravdepodobne aj špecifickou adsorpčnou vlastnosťou tohto preparátu.

Pre hrubokryštalické častice CaCO_3 sme zistili kladný elektrokinetický potenciál ζ o maximálnej hodnote $+26,6$ mV v roztoku $0,004$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pre jemnokryštalické častice CaCO_3 sme zistili kladný elektrokinetický potenciál ζ o maximálnej hodnote $+32,1$ mV v roztoku $0,002$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Obidva preparáty vykazovali kladný elektrokinetický potenciál vo všetkých roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

b) *Elektroosmotický a elektrolytický prevod roztoku.* Pri stanovení ζ -potenciálu elektroosmotickou metódou vyvoláva elektrický prúd pri prechode diafragmou okrem elektroosmotického prevodu kvapaliny aj elektrolytický prevod. Elektrolytický prevod vody je daný rozdielom počtu molekúl vody transportovaných iónmi ku katóde a k anóde.

Pri našich meraniach ζ -potenciálu bolo potrebné presvedčiť sa, že elektrolytický prevod v v porovnaní s osmotickým prevodom V je zanedbateľný aj pre roztoky koncentrovanejšie, ako je napr. $0,025$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na základe experimentálnych údajov sme vykonali túto jednoduchú úvahu:

Ak rozdiel v transporte vody ku katóde a k anóde, vyvolaný prechodom elektrického prúdu $96\,500$ coulombov elektrolytom, je a mólov vody, elektrolytický prevod v v ml bude: $v = 18,0 \cdot a$, kde $18,0$ je molárny objem vody v ml.

Ak diafragmou prejde určité množstvo elektriny, napr. B coulombov, pre hľadaný elektrolytický prevod x v ml platí:

$$x = \frac{18,0 \cdot a \cdot B}{96\,500}.$$

Pri našich meraniach ζ -potenciálu na časticách kryštalického CaCO_3 v roztokoch $0,025$ — $0,040$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prechádzal diafragmou elektrický prúd o in-

tenzite 3,3—7,0 mA po dobu 300 sekúnd. Za túto dobu prešlo diafragmou množstvo elektriny 1,0—2,1 coulombu.

Pre vyriešenie úlohy by bolo treba stanoviť číslo a , t. j. rozdiel transportu hydratačnej vody iónov k obidvom elektródam, vyvolaný prechodom elektrického prúdu o 1 F a vyjadrený v móloch. Pretože sme nestanovili hodnotu čísla a , vykonáme prepočet pre zvolené čísla: $a = 10$, $a = 5$, $a = 3$. Odhad $a = 10$ považujeme podľa terajších poznatkov o hydratácii iónov a ich pohyblivosti za príliš vysoký.

Tabuľka 4

Ca(OH) ₂ ekviv. v 1000 ml	doba zapo- jenia elektrického prúdu sek.	priemer- ná inten- zita prúdu I mA	množstvo elektriny, ktoré prešlo diafragmou coulomb	elektro- osmotick- ý pre- vod V ml	elektrolytický prevod v , vypočítaný pre		
					$a = 10$ ml	$a = 5$ ml	$a = 3$ ml
0,0250	300	7,07	2,12	0,048	0,0040	0,0020	0,0012
0,0337	300	3,28	0,98	0,0159	0,0018	0,0009	0,0005
0,0406	300	3,85	1,15	0,0077	0,0021	0,0011	0,0006

V tab. 4 uvádzame koncentráciu roztoku Ca(OH)₂, ktorým bola diafragma napojená, dobu prechodu elektrického prúdu diafragmou, množstvo elektriny, ktoré prešlo diafragmou, experimentálne stanovený elektroosmotický prevod kvapaliny a elektrolytický prevod vypočítaný za vyššie uvedených predpokladov. Porovnanie elektroosmotického prevodu V , stanoveného experimentálne, s vypočítaným elektrolytickým prevodom v ukazuje, že i pri takých koncentrovaných roztokoch, ako je 0,025—0,040 N-Ca(OH)₂, prevod kvapaliny je spôsobený prevažne elektroosmózou.

Za predpokladu, že $a = 5$, elektrolytický prevod pre jednotlivé merania dosahuje hodnotu 4, 6 a 14 % z hodnoty elektroosmotického prevodu.

Aj pre vysoký odhad $a = 10$ prevod kvapaliny je z 80—90 % spôsobený elektroosmózou.

Oprávnenosť tejto úvahy sme si neskoršie plne overili aj experimentálne. Pri stanovení ζ -potenciálu na časticách Ca(OH)₂ v suspenzii vápenného mlieka, t. j. na časticách Ca(OH)₂ v nasýtenom roztoku 0,045 N-Ca(OH)₂, ktoré sme vykonali súčasne metódou kataforetickou a elektroosmotickou, sme pri oboch metódach dostali veľmi dobrú zhodu [14].

ζ -potenciál stanovený elektroosmotickou metódou vykazoval len o 2,5 % vyššiu hodnotu ako ζ -potenciál meraný kataforeticky.

Tabuľka 5

označenie pokusu		1	2	3	4	5
skúmaný roztok	ekviv. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ v 1000 ml	0,00120	0,00290	0,00421	0,00580	0,00738
	pH*	7,9	7,95	7,85	7,8	7,8
diafragma	odpor Ω	443 700	281 000	210 000	158 500	121 000
	l/q cm^{-1}	78,0	78,7	73,7	79,0	76,3
doba zapojenia elektrického prúdu sek.		300	480	600	600	600
priemerná intenzita prúdu I mA		0,302	0,622	0,763	1,098	1,19
priemerné napätie na diafragme E volt		134,0	174,8	160,2	174,0	144,0
elektroosmotický prevod roztoku v_1 ml		0,062	0,132	0,154	0,117	0,067
elektroosmotický prevod roztoku za 1 sek. v ml $\cdot 10^4$		2,07	2,75	2,57	1,95	1,12
elektrokinetický potenciál $+\zeta$ mV		16,7	17,2	16,4	12,3	8,2

* Roztoky obsahovali okrem bikarbonátu vápenatého malé množstvo kyseliny

K tejto veľmi dobrej zhode by nedošlo, keby sa pri elektroosmóze tohto systému uplatnil vo väčšej miere elektrolytický prevod. Môžeme teda pri našich meraniach ζ -potenciálu elektroosmotickou metódou oprávnenne zanedbať elektrolytický prevod.

B. Stanovenie elektrokinetického potenciálu ζ na časticiach kryštalického CaCO_3 v rovnováhe s roztokmi $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Elektrokinetický potenciál sme merali na čiastočkách hrubokryštalického CaCO_3 v dvoch radoch pokusov s rozlične čistým roztokom $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Výsledky podávame v tab. 5 a na diagrame 2.

V pokusoch označených 1—5 sme pracovali s menej čistým roztokom kyslého uhličitanu vápenatého, ktorý sme pripravili rozpúšťaním hrubokryštalického CaCO_3 p. a. v destilovanej vode sytenej pri laboratórnej teplote kyslíčnikom uhličitým.

Pokračovanie tab. 5

1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
0,00028	0,00110	0,00166	0,00306	0,00423	0,00579	0,00673	0,00764
7,1	7,4	7,4	7,55	7,55	7,3	7,25	7,15
1 140 000	510 500	421 000	233 000	211 000	147 500	156 000	119 500
63,1	67,0	76,5	69,5	76,4	69,7	75,6	67,2
300	300	300	300	300	300	300	300
0,142	0,307	0,404	0,641	0,784	0,950	1,12	1,28
161,9	156,7	170,1	149,3	165,4	140,1	174,7	153,0
0,087	0,108	0,098	0,104	0,104	0,088	0,087	0,068
2,90	3,60	3,27	3,47	3,47	2,93	2,90	2,27
15,7	21,4	20,4	22,4	22,2	20,2	17,4	13,8

uhličitej.

Malá časť uhličitanu vápenatého sa na povrchu kryštálikov rozpustila a prešla do roztoku ako $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Nečistoty, ktoré lipli v tejto povrchovej vrstve, tak isto prešli do roztoku.

V pokusoch označených 1'—8' sme použili veľmi čistý roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Na tento účel sme vopred odstránili povrchové vrstvy kryštálov CaCO_3 rozpúšťaním tohto preparátu v destilovanej vode sýtenej CO_2 . Túto operáciu spojenú s oddelením a premývaním kryštálov sme po sebe dvakrát opakovali. Len po tejto úprave sme z kryštálikov CaCO_3 pripravili opísaným spôsobom roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ktorý už nebol znečistený látkami lipnúcimi na povrchu kryštálikov.

V rade pokusov označených 1—5 vážila diafragma v priemere 2,040 g a obsahovala 80,8 % CaCO_3 . Experimentálne stanovená priemerná hodnota l/q bola 77,1.

Pre rad pokusov označených 1'—8' vážila diafragma v priemere 1,897 g

a obsahovala 73,1 % CaCO_3 . Experimentálne stanovená priemerná hodnota l/q bola 70,6.

V tab. 5, v ktorej sú zhrnuté experimentálne údaje potrebné na výpočet elektrokinetického potenciálu, nie je zaznamenaná viskozita roztokov $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Nasýtený roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ je len zhruba 0,007—0,008 N. Preto pre všetky tieto zriedené roztoky kladieme viskozitu rovnú viskozite vody, t. j. $\eta = 1,005$ cp.

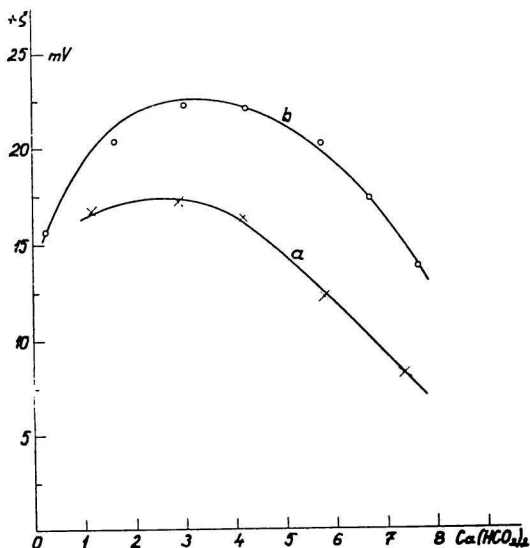


Diagram 2. Kladný elektrokinetický potenciál ζ častíc hrubokryštalického CaCO_3 pri rozličnej koncentrácii roztoku $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

na úsečke: miliekvivalenty $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ v 1000 ml roztoku
na poradnici: kladný elektrokinetický potenciál ζ v mV

a = menej čistý roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

b = veľmi čistý roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Závislosť elektrokinetického potenciálu ζ častíc hrubokryštalického CaCO_3 od koncentrácie roztokov $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ uvádzame na diagrame 2. Krivka a platí pre menej čisté roztoky $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, krivka b pre veľmi čisté roztoky $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Obidve krivky vyjadrujú kladný ζ -potenciál pre všetky koncentrácie bikarbonátu vápenatého s maximom približne pri 0,003 N roztoku. Elektrokinetický potenciál ζ systému CaCO_3 /veľmi čistý roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ má maximálnu hodnotu +22,5 mV.

Táto hodnota ζ -potenciálu je vyššia ako pri jeho stanovení na čiastočkách CaCO_3 v menej čistom roztoku $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, kde ζ -potenciál dosahuje maximálnu hodnotu +17,3 mV.

Súhrn

V práci sme sa zaoberali meraním elektrokinetického potenciálu na čiastočkách kryštalického uhličitanu vápenatého v roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Meranie sme vykonali elektroosmotickou metódou pre roztoky hydroxydu vápenatého jednak na hrubokryštalickom CaCO_3 s priemernou veľkosťou častíc $5\text{--}10\ \mu$, jednak na jemnokryštalickom CaCO_3 s priemernou veľkosťou častíc $1,0\text{--}1,8\ \mu$. Elektrokinetický potenciál v roztokoch bikarbonátu vápenatého sme stanovili na hrubokryštalickom preparáte.

Častice kryštalického CaCO_3 vykazovali vo všetkých roztokoch kladný elektrokinetický potenciál s maximom približne v roztokoch $0,002\text{--}0,004\ \text{N}$.

Maximálny elektrokinetický potenciál systému $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ na hrubokryštalickom preparáte mal hodnotu $+26,6\ \text{mV}$, na jemnokryštalickom preparáte hodnotu $+32,1\ \text{mV}$.

Elektrokinetický potenciál systému hrubokryštalický CaCO_3 /veľmi čistý roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ dosiahol maximálnu hodnotu $+22,5\ \text{mV}$; pre menej čistý roztok $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ dosiahol hodnotu $+17,3\ \text{mV}$.

Závislosť elektrokinetického potenciálu od koncentrácie roztoku $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je znázornená na diagramoch. Pokles elektrokinetického potenciálu pri vyššej koncentrácii $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ v roztoku nie je spôsobený elektrolytickým prevodom kvapaliny, ako sme sa presvedčili nielen úvahou, ale aj priamymi experimentami.

ФИЗИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ СВЕКЛОВИЧНОГО СОКА (II)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ζ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРАХ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

И. ВАШАТКО, Р. КОН

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

В предлагаемой работе мы занимались измерением электрокинетического потенциала на частицах кристаллического углекислого кальция в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Измерение производилось при помощи электроосмотического метода в растворах гидроксида кальция частью на грубокристаллическом CaCO_3 со средней величиной частиц $5\text{--}10\ \mu$, частью на мелкокристаллическом CaCO_3 со средней величиной частиц $1,0\text{--}1,8\ \mu$. Электрокинетический потенциал в растворах бикарбоната кальция определялся на грубокристаллическом препарате.

Частицы кристаллического CaCO_3 показывали во всех растворах положительный электрокинетический потенциал с максимумом приблизительно в растворах $0,002\text{--}0,004$ нормальных.

Максимальный электрокинетический потенциал системы $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ на грубокристаллическом препарате имел значение +26,6 мВ, на мелкокристаллическом +32,1 мВ.

Электрокинетический потенциал системы грубокристаллический CaCO_3 /очень чистого раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ достиг максимального значения +22,5 мВ; при менее чистом растворе +17,3 мВ.

Зависимость электрокинетического потенциала на концентрации раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ изображена на диаграммах. Понижение электрокинетического потенциала при высшей концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или же $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в растворе не является следствием электрокинетического привода жидкости, в чем мы убедились не только рас-
суждениями но и прямыми экспериментами.

Поступило в редакцию 3. VII. 1955 г

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER EPURATION VON RÜBENSAFT (II)

BESTIMMUNG DES ELEKTROKINETISCHEN POTENTIALS ζ KRISTALLINEN KALZIUMKARBONATS IN LÖSUNGEN VON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ UND $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

J. VAŠÁTKO, R. KOHN

Abteilung Glyzide und Biochemie Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit haben sich die Autoren mit der Messung des elektrokinetischen Potentials auf Teilchen kristallinen Kalziumkarbonats in Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ befasst.

Die Messung wurde mittels der elektroosmotischen Methode für Lösungen von Kalziumhydroxyd einerseits auf grobkristallinem CaCO_3 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5—10 μ , andererseits auf feinkristallinem CaCO_3 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,0—1,8 μ durchgeführt. Das elektrokinetische Potential in Lösungen von Kalziumbikarbonat wurde auf einem grobkristallinen Präparat bestimmt.

Die Teilchen kristallinen CaCO_3 wiesen in allen Lösungen ein positives elektrokinetisches Potential mit einem Maximum in annähernd 0,002—0,004 N-Lösungen auf.

Das maximale elektrokinetische Potential des Systems $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf einem grobkristallinen Präparate besass den Wert von +26,6 mV, dagegen auf einem feinkristallinen Präparate den Wert von +32,1 mV.

Das elektrokinetische Potential des Systems grobkristallines CaCO_3 /sehr reine Lösung von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ erzielte einen Maximalwert von +22,5 mV; bei einer weniger reinen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung wurde ein Wert von +17,3 mV erreicht.

Die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration der Lösung $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird in Diagrammen veranschaulicht. Das Absinken des elektrokinetischen Potentials bei einer höheren Konzentration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in der Lösung wird nicht durch eine elektrolytische Überleitung der Flüssigkeit bewirkt, wie sich die Autoren nicht nur durch ihre Überlegung, sondern auch durch direkte Experimente überzeugen konnten.

In die Redaktion eingelangt den 3. VII. 1955

LITERATÚRA

1. Michaelis L., Dokan Sh., Kolloid. Z. 37, 67 (1925).
2. Buzágh A., Kolloid. Z. 38, 222 (1926); 39, 218 (1926).
3. Buzágh A., Dux K., Kolloid. Z. 83, 279 (1938).
4. Gortikov W. M., Malinovskaja N. P., Kolloid. Ž. 2, 429 (1936); ref. Chem. Zbl. 2563, I (1937).
5. Gortikov W. M., Ostapenko J. G., Kolloid. Ž. 1, 303 (1935).
6. Kolthoff I. M., Biochem. Z. 176, 101 (1926).
7. Čůta F., Kohn R., Chem. Listy 40, 17 (1946).
8. Kohn R., Vašátko J., Chem. Zvesti 9, 589 (1955).
9. Smolenski K., Zero W., La Sucrerie Belge 146 (1936—1937).
10. Tomíček O., *Chemické indikátory*, Praha 1946, 13.
11. Kohn R., Chem. Zvesti 5, 80 (1951).
12. Votoček E., Heyrovský J., *Anorganická chemie*, Praha 1944, 708.
13. Fürth, *International critical tables; Phys. Chem. Technol.* VI, 1929, 101.
14. Kohn R., Vašátko J., dosiaľ neuverejnené merania.

Došlo do redakcie 3. VII.1955