

Seria: GÓRNICtwo z. 11

ZBIGNIEW RATAJEWICZ, ANDRZEJ WAKSMUNDZKI

Pracownia Fizykochemii

Zjawisk Powierzchniowych UMCS

POTENCJAŁY ELEKTRYCZNE

GRANIC FAZ BARYT - ROZTWORY WODNE

NIEKTÓRYCH SOLI NIEORGANICZNYCH

Streszczenie. Metodą kondensatora dynamicznego mierzono zależność zmian całkowitego skoku potencjału (zwanego dalej potencjałem Nernsta i oznaczanego ε) między barytem a roztworami niektórych chlorków i siarczanów metali jedno i dwuwartościowych oraz kwasu solnego od stężenia tych roztworów. Wartość $\Delta\varepsilon$ liczono jako różnicę pomiędzy potencjałami kompensacji (odczytanymi bezpośrednio na kompensatorze) dla danego szlifów zanurzonego w roztworze badanym i wzorcowym. Jako roztwór wzorcowy przyjęto 0,001 n KCl.

Na proszku otrzymanym z tego samego barytu co szlify przeprowadzono dodatkowo pomiary potencjału przepływu, z których obliczono wartości potencjału elektrokinetycznego ξ . Porównanie zmian ε i ξ pozwoliło na dyskusję budowy warstwy podwójnej.

W procesie flotacji decydującą rolę odgrywa stan powierzchni minerału oraz zmiany zachodzące na tej powierzchni w zależ-

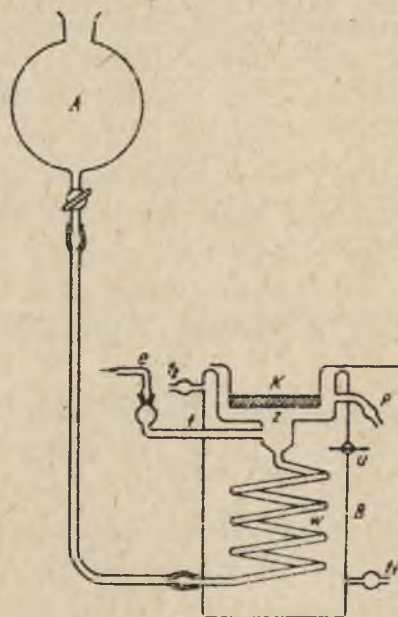
ności od składu roztworu. W warstwie powierzchniowej adsorbują się jony lub cząstki elektrycznie obojętne, które jednak posiadają albo stały moment dipolowy albo też moment wzbudzony, powstający skutkiem różnicy stałych dielektrycznych minerału i roztworu. W wyniku tej adsorpcji i orientacji cząstek polarnych zmiany stanu powierzchni minerału związane są ściśle ze zmianami potencjału elektrycznego występującego na granicy faz minerał - roztwór. Wobec tego badanie potencjałów elektrycznych występujących na takiej granicy faz w zależności od rodzaju minerału i składu roztworu powinno się przyczynić do wyjaśnienia budowy warstw powierzchniowych, a w związku z tym rzucić pewne światło na zjawiska zachodzące w procesie flotacji.

Dotychczas wyznaczano potencjał elektrokinetyczny, który niewiele mówi o zmianach zachodzących w elektrycznej warstwie podwójnej, ponieważ stanowi tylko część całkowitego skoku potencjału - od tzw. płaszczyzny poślizgu do wnętrza cieczy. Jedynie w przypadku półprzewodników takich jak galena Kamieński i Benis [1] opracowali metodę pozwalającą na pomiar zmian całkowitego skoku potencjału między fazą stałą i ciekłą. W poprzedniej pracy [2] autorzy przedstawili zasadę metody pozwalającej na pomiar całkowitego skoku potencjału ξ , zwanego dalej potencjałem Nernsta, która nadaje się w tym samym stopniu dla minerałów półprzewodzących co i dla bardzo dobrych izolatorów takich jak np. mika. Obecnie przedstawione będą wyniki pomiarów przeprowadzonych dla barytu i roztworów wodnych chlorków i siarczanów niektórych metali jedno- i dwuwartościowych.

Aparatura

Do pomiarów potencjałów Nernsta powierzchni mineralnych metodą kondensatora dynamicznego stosowano aparaturę opisaną w jednej z poprzednich prac [3]. Różnica polegała tylko na konstrukcji naczynka pomiarowego, która umożliwiała odpowiednie umieszczenie szlif. Schemat naczynka przedstawiony jest na rys. 1.

Ze zbiornika A badana ciecz dopływała przez cienką rurkę igelitową do naczynka B, gdzie roztwór przepływał przez węzownicę w otoczoną płaszczem wodnym w celu termostatowania. Rurka r wypełniona agarą z nasyconym KCl służyła jako klucz elektrolityczny łączący badany roztwór z elektrodą kalomelową e.



Rys. 1. Naczynko pomiarowe

A - zbiornik badanego roztworu, B - naczynko pomiarowe, w - węzownica do termostatowania badanego roztworu, t_1 i t_2 - dopływ i odpływ wody termostatującej, e - elektroda kalomelowa, r - klucz agarowy, p - przelew, u - uziemienie wody termostatującej, K - kubeczek ze szlifem mineralnym

Do zbiorniczka z wstawiony był kubeczek K, którego dno stanowił szlif z badanego minerału. W zbiorniczku tym roztwór stykał się z powierzchnią minerału, a nadmiar odpływał przelewem p. Kubeczek wykonany był z rurki szklanej, do której przyklejony był szlif mineralny o grubości 1,5-2 mm. Ruchomą okładkę kondensatora stanowiła złożona płytka mosiężna o powierzchni ok. 2 cm^2 umieszczona nad szlifem w odległości ok. 0,5 mm.

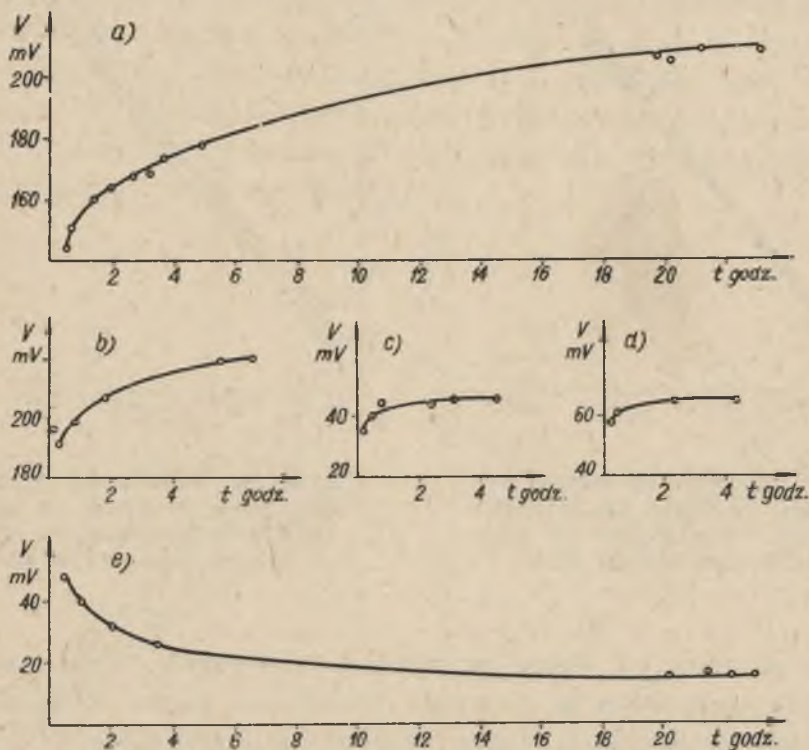
Pomiary

Pomiary potencjałów Nernsta dla danego szlif barytowego prowadzono w sposób następujący: najpierw mierzono potencjał kompensacji (odczytany na kompensatorze) dla granicy faz baryt - woda redestylowana. Następnie przeprowadzano pomiary dla roztworów KCl o stopniowo wzrastającym stężeniu aż do maksymalnego i z powrotem do najmniejszego; dla każdego stężenia obliczano średnią wartość potencjału. Później odmywano szlif wodą i w analogiczny sposób mierzono potencjały dla roztworów następnego elektrolitu. Ponieważ szlif powoli zmienia swoje własności powierzchniowe, celem porównania wyników dla różnych elektrolitów konieczne było wykonanie dodatkowych pomiarów dla roztworów 0,001 n oraz 1 n. Pomiary te pozwoliły na ustalenie wzajemnego położenia i nachylenia krzywych zależności ΔE od c . Większość pomiarów przeprowadzono w zakresie stężeń od 10^{-4} do 1 n.

Aczkolwiek badanie kinetyki adsorpcji nie było celem tej pracy, trzeba było jednak ustalić, po jakim czasie można przyjąć, że układ znajduje się w stanie równowagi. W tym celu wyznaczono szereg krzywych zależności potencjału Nernsta od czasu. Kilka takich krzywych przedstawiono na rys. 2. Widać, że czas ustalania się równowagi jest bardzo różny. Jeżeli świeżo nalany roztwór jest bardziej stężony niż poprzedni, to na ogół równowagę można przyjąć za ustaloną już po 3-4 godzinach, przy czym ustala się ona tym prędzej im bardziej stężony roztwór. W przeciwnym przypadku, jeśli badany roztwór jest mniej stężony od poprzedniego, czas ustalania się równowagi jest znacznie dłuższy na skutek wolno odbywającej się desorpcji i w dużej mierze zależy od stosunku stężeń roztworu poprzedniego i obecnie badanego. Jeśli stosunek ten wynosi 10 to czas jest rzędu 6-8 godzin, natomiast przy stosunku 1000 czas przekracza 12 godzin, przy czym badany roztwór trzeba wielokrotnie odświeżać. W przypadku zanurzenia do roztworu świeżo oczyszczonej powierzchni równowaga ustala się po 6-12 godzinach.

Dla porównania potencjałów Nernsta dla danego szlif i różnych elektrolitów, a szczególnie dla porównania własności

różnych szlifów konieczne było przyjęcie jakiegoś punktu odniesienia, ponieważ nie mierzy się bezwzględnej wartości tych potencjałów, lecz ich zmiany. Za taki punkt zerowy obrano potencjał kompensacji dla granicy faz badany szlif - 0,001 n roztwór KCl. Przeprowadzono pomiary na pięciu szlifach barytowych. Wartości potencjału Nernsta (względne) dla tego samego roztworu elektrolitu na powierzchniach różnych szlifów wykazywały rozbieżności sięgające do 20%, mimo że wszystkie badane



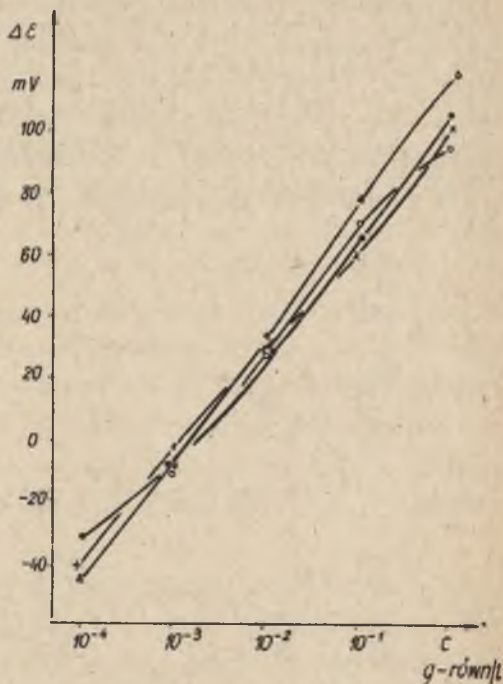
Rys. 2. Zależność potencjału kompensacji od czasu kontaktu szlif barytowego z roztworami NiCl_2

a - roztwór 10^{-3} n NiCl_2 kontaktuje ze szlifem zanurzonym uprzednio w wodzie destylowanej, b - 10^{-2} n NiCl_2 kontaktuje ze szlifem zanurzonym uprzednio w 10^{-3} n NiCl_2 , c - 10^{-1} n NiCl_2 kontaktuje ze szlifem zanurzonym uprzednio w 10^{-2} n NiCl_2 , d - 1 n NiCl_2 kontaktuje ze szlifem zanurzonym uprzednio w 10^{-1} n NiCl_2 , e - 10^{-3} n NiCl_2 kontaktuje ze szlifem zanurzonym uprzednio w 1 n NiCl_2

szlifcy sporządzone były z jednego kawałka barytu. Rozbieżności te dla roztworów KCl i NaCl przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Zależność zmian potencjału Nernsta na różnych szlifach barytowych od stężenia roztworów KCl

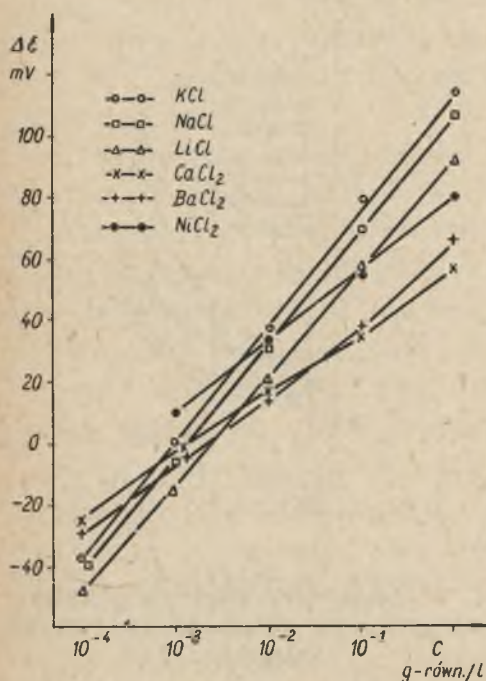


Rys. 4. Zależność zmian potencjału Nernsta na różnych szlifach barytowych od stężenia roztworów NaCl

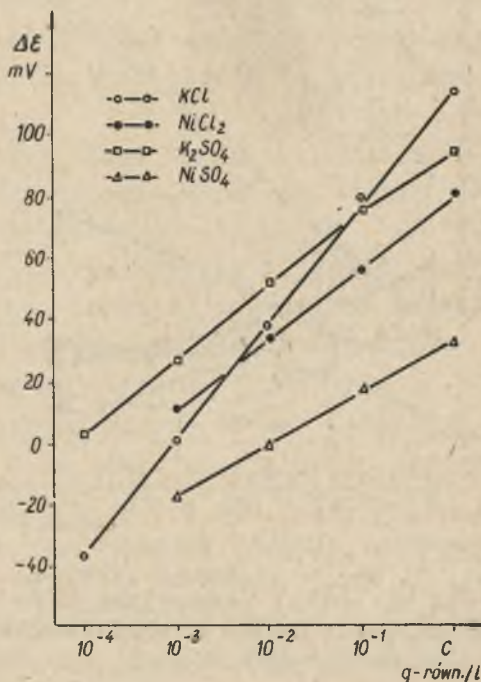
Krzywe na rys. 3 i 4 nie mają charakteru zupełnie przypadkowego, lecz zgrupowane są w pewnym przedziale rzędu 10–20 mV, co uzasadnia znajdowanie krzywej opartej na uśrednionych wartościach potencjału. Krzywa taka obrazować będzie zależność $\Delta\varepsilon = f(c)$ dla barytu (ściślej dla danego okazu mineralogicznego) i określonego rodzaju elektrolitu.

Badano roztwory następujących związków: KCl, NaCl, LiCl, BaCl₂, CaCl₂, NiCl₂, K₂SO₄, NiSO₄ oraz HCl. Stwierdzono, że kwas solny zmienia powierzchnię barytu, która nie powraca do stanu pierwotnego nawet po tygodniu kontaktu z roztworami obojętnymi. Z tego powodu na wykresach 5 i 6 nie uwzględniono HCl. Celem porównania wpływu różnych kationów na potencjał powierzchni barytu zestawiono uśrednione wyniki uzyskane dla chlorków

poszczególnych metali na wykresie 5. Na osi odciętych, podobnie jak i na dalszych wykresach, stężenie podane jest w skali logarytmicznej. Wartości potencjału Nernsta dla wszystkich badanych soli rosną ze wzrostem stężenia. Zależność $\Delta\epsilon = f(\log c)$ dla kationów jednowartościowych oraz dla NiCl_2 w granicach błędów można przyjąć za liniową. Natomiast wykresy dla BaCl_2 i CaCl_2 są liniami lekko zakrzywionymi. Widoczna jest wyraźna różnica w nachyleniu krzywych, które dla kationów jednowartościowych są znacznie bardziej strome niż dla dwuwartościowych. Dla porównania wpływu anionów Cl^- i SO_4^{--} na rys. 6 zestawiono krzywe dla KCl , K_2SO_4 , NiCl_2 i NiSO_4 . Z wykresów tych wynika, że anion SO_4^{--} zmniejsza nachylenie krzywych $\Delta\epsilon = f(\log c)$ względem Cl^- , przy czym różnica ta jest znacznie wyraźniejsza dla soli potasowych niż dla niklawych.

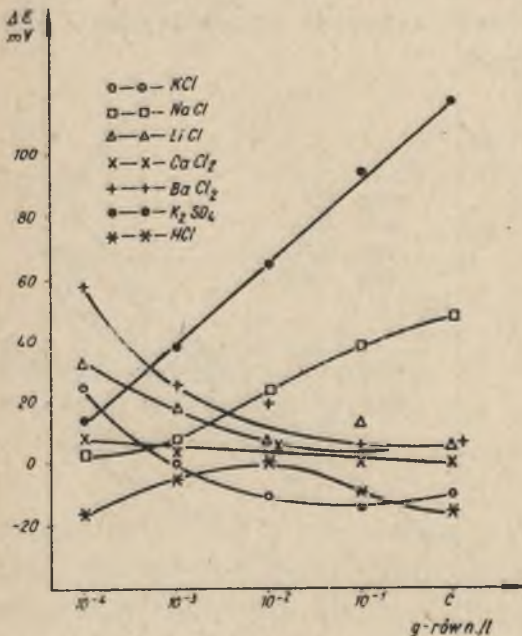


Rys. 5. Wpływ stężenia roztworów soli o różnych kationach na zmiany potencjału Nernsta na barycie

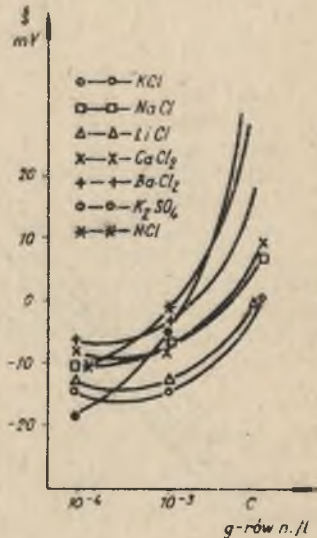


Rys. 6. Wpływ stężenia roztworów soli o różnych anionach na zmiany potencjału Nernsta na barycie

Kwas solny zmienia stan powierzchni barytu. Na tak zmienionej powierzchni przeprowadzono pomiary dla różnych soli. Wyniki zestawiono na rys. 7. Wartości przeważnie maleją ze wzrostem stężenia soli oprócz roztworów K_2SO_4 i $NaCl$, przy czym wykres dla $NaCl$ jest znacznie mniej stromy niż w przypadku powierzchni niezmienionej działaniem HCl . Kontakt z roztworem K_2SO_4 powtórnie zmienia stan powierzchni, które dalej wykazuje podobne własności jak przed działaniem HCl . Powtarzalność pomiarów na powierzchni zmodyfikowanej działaniem kwasu solnego jest zła, tak że krzywe na rys. 7 mają raczej charakter orientacyjny.



Rys. 7. Wpływ stężenia elektrolitów na zmiany potencjału Nernsta na powierzchni barytu trawionego kwasem solnym



Rys. 8. Zależność potencjału elektrokinetycznego barytu od stężenia różnych elektrolitów

Przedstawione powyżej wyniki pomiarów określają zmiany całkowitej różnicy potencjałów między fazą stałą i ciekłą. Celem wyciągnięcia wniosków dotyczących rozkładu jonów w elektrycznej warstwie podwójnej dodatkowo przeprowadzono badania potencjału elektrokinetycznego na proszku otrzymanym z tego samego barytu co szlify. ξ wyznaczano na podstawie pomiarów poten-

cjału przepływu dla roztworów w zakresie stężeń 10^{-4} - 10^{-2} g-równ./l (rys. 8), gdyż dla stężeń wyższych czułość po miaru była zbyt mała. Już dla roztworów 10^{-2} n wyniki mogą być obarczone dużym błędem i mają raczej charakter orientacyjny. Z tego powodu na rys. 8 dla roztworów K_2SO_4 , HCl i $BaCl_2$ brak punktów dla stężenia 10^{-2} g-równ./l; potencjał elektrokinetyczny osiągał wówczas wysokie wartości dodatnie rzędu kilkuset miliwoltów.

Dyskusja

Kryształy mineralnego barytu mają budowę jonową. W węzłach sieci krystalograficznej znajdują się jony Ba^{++} i SO_4^{--} , przy czym jony barowe są mniejsze od jonów siarczanowych ($r_{Ba^{++}} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{SO_4^{--}} = 2 \text{ \AA}$) i gorzej polaryzowalne. W związku z tym ostatnim można się spodziewać, że znajdujące się na powierzchni jony Ba^{++} będą słabiej związane. Przypuszczenie to można uzasadnić następująco:

Przyjmijmy, że utworzony jest długi łańcuch z kationów i anionów o równej wartościowości umieszczonych na prostej linii prostej, przy czym kation zupełnie nie ulega polaryzacji, natomiast anion jest silnie spolaryzowany. Jeżeli na końcu łańcucha znajduje się kation, to (pomijając wpływ zmiany efektywnych promieni jonów, która powinna wystąpić na końcu łańcucha) odległość pomiędzy środkami ładunku dodatniego i ujemnego sąsiednich jonów znajdujących się na brzegu łańcucha będzie w pierwszym przybliżeniu taka sama jak w środku łańcucha. Natomiast w przypadku, gdy łańcuch kończy się anionem - jego polaryzacja spowoduje znaczne przesunięcie ładunku ujemnego w kierunku sąsiedniego kationu.

Ponieważ siła przyciągania elektrostatycznego maleje z kwadratem odległości - kation znajdujący się na końcu łańcucha będzie znacznie słabiej związany niż umieszczony w analogicznej pozycji anion (przy założeniu, że wielkość sił Van der Waalsa nie ulegnie większej zmianie).

Podobnie jak dla pojedynczego łańcucha jonów tak i dla przestrzennie uporządkowanego skupienia kationów i anionów jakim jest kryształ jonowy, polaryzowalność poszczególnych rodzajów

jonów powinna decydować o sile ich wiązania, o ile wartościowości kationu i anionu są jednakowe.

Jeżeli zanurzymy do wody świeżo oszlifowaną powierzchnię barytu, to słabiej związane jony Ba^{++} będą początkowo przechodzić do roztworu w nieco większej ilości niż jony SO_4^{--} w związku z czym powierzchnia ładować się będzie ujemnie dotąd, aż wytworzony gradient potencjału spowoduje powstanie równowagi dynamicznej, przy której obydwa rodzaje jonów będą miały jednakowe prawdopodobieństwo przejścia do roztworu. Wobec tego wartości potencjału Nernsta i potencjału elektrokinetycznego będą ujemne. Bezwzględna wartość potencjału Nernsta jest niemierzalna, natomiast wartość potencjału ξ jest ujemna i wynosi ok. -6 mV.

Przy niewielkiej zawartości w roztworze chlorków metali jedno czy dwuwartościowych (10^{-4} - 10^{-3} g-równ./l) następuje silny wzrost ξ przy równoczesnym nieznacznym spadku wartości ξ lub utrzymaniem się tej wartości na prawie niezmienionym poziomie. Na podstawie tych danych można przyjąć, że początkowo na jonach Ba^{++} adsorbują się jony Cl^- , a równocześnie słabiej przyciągane (trudniej polaryzowalne) jony dodatnie są adsorbowane w mniejszym stopniu bezpośrednio na jonach SO_4^{--} (szczególnie dotyczy to jonów jednowartościowych) lecz tworzą chmurę jonową równoważącą ujemny ładunek powierzchni.

Bezwzględna wartość składowej potencjału wytworzonej przez układ zaadsorbowane aniony - równoważące ich ładunek kationy znajdujące się w chmurze jonowej musi być znacznie mniejsza niż wartość składowej utworzonej z nadmiaru kationów (zobojętniających nadmiar jonów SO_4^{--} na powierzchni barytu) oraz równoważących je anionów w głębi roztworu przy dalszym wzroście stężenia następuje stały wzrost obydwóch potencjałów, przy czym potencjał ξ dla niektórych soli zmienia znak na dodatni a dla $BaCl_2$ silnie rośnie do wysokich wartości dodatnich. Związane to jest z zagęszczaniem dodatniej chmury jonowej i przesuwaniem jej poza płaszczyznę poślizgu (w kierunku powierzchni minerału). Jony Ba^{++} w przypadku roztworów chlorku baru przy większych stężeniach w znacznym stopniu wbudowują się w sieć krystaliczną $BaSO_4$ powodując znaczny wzrost potencjału ξ (rys. 8) i nieco silniejszy niż Ca^{++} wzrost ξ (rys. 5).

Przy jeszcze wyższych stężeniach potencjał ξ powinien ulec zmniejszeniu w związku ze zwężeniem warstwy dyfuzyjnej, zjawiska tego jednak w przypadku wyznaczania ξ z pomiarów potencjału przepływu nie stwierdzono.

Nieco inny charakter zmian występujących w roztworach K_2SO_4 związany jest z silną adsorpcją jonów SO_4^{--} .

Przy małych stężeniach potencjał ξ jest bardziej ujemny niż np. w przypadku KCl, gdyż ilość zaadsorbowanych ujemnych ładunków (w postaci jonów SO_4^{--}) jest większa. Równocześnie jednak adsorbowane dwuwartościowe jony ujemne silniej przyciągają kationy K^+ , w związku z czym średnia odległość zaadsorbowany anion - kation z ohmury jonowej w roztworze musi być wyraźnie mniejsza niż dla anionów jednowartościowych. Wobec tego całkowity skok potencjału przy tych samych stężeniach K_2SO_4 i KCl będzie bardziej dodatni dla siarczanu. Ze wzrostem stężenia roztworu K_2SO_4 następuje powolniejszy wzrost zagęszczenia i tak już dość gęstej ohmury jonowej, wystarczający jednak do przesunięcia jej poza płaszczyznę poślizgu, co powoduje mniejsze nachylenie krzywej zależności $\Delta \xi = f(\log c)$ niż dla KCl przy równoczesnym gwałtownym wzroście potencjału elektrokineetycznego do wysokich wartości dodatnich.

Kwas solny, jak stwierdzono, zmienia stan powierzchni barytu w sposób nieodwracalny lub może raczej - trudnodwracalny. Dotyczy to pomiarów potencjału Nernsta. Natomiast przy pomiarach potencjału przepływu powierzchnia oczyszcza się znacznie łatwiej. Związane to jest prawdopodobnie z różną szybkością rozpuszczania minerału, która ze względu na sposób przeprowadzania obydwóch rodzajów pomiarów, przy wyznaczaniu ξ jest wielokrotnie mniejsza. Przy nieznacznych stężeniach HCl charakter zmian jest podobny jak dla soli obojętnych, z tym jednak, że potencjał ξ znacznie szybciej wzrasta w roztworach HCl. Związane to jest prawdopodobnie z mniejszą średnicą jonów hydroksyniowych od średnic innych zhydratyzowanych kationów. Wobec tego warstwa dyfuzyjna zaczyna się przypuszczalnie znacznie bliżej powierzchni minerału niż płaszczyzna poślizgu.

Przy większych stężeniach HCl (gdzie ξ jest praktycznie niemierzalny) następuje niewielki spadek wartości ξ . Można to

wytłumaczyć powstawaniem na powierzchni słabiej związanych od SO_4^{--} jonów HSO_4^- , które następnie w większym stopniu przechodzą do roztworu. Jony te prawdopodobnie częściowo zastępowane są jonami Cl^- , które z kolei słabiej przyciągają jony hydroksyniowe. Wobec tego średni odstęp chmury jonów dodatnich od powierzchni minerału rośnie, co związane jest z obniżeniem potencjału Nernsta. Powierzchnia barytu zawierająca znaczną część jonów Cl^- , które zastąpiły jony SO_4^{--} przy zetknięciu się z roztworami obojętnych chlorków może ładować się dodatnio, a ze wzrostem stężenia potencjał jej będzie maleł. Takie wytłumaczenie zachodzących zmian wskazuje na niezwykle małą szybkość rozpuszczania się barytu, zgodny z tym jednak jest fakt regeneracji wytrawionej kwasem solnym powierzchni przez roztwory siarczanu potasu.

Dla wyprowadzenia ilościowych zależności dotyczących warstwy podwójnej konieczna jest znajomość jej pojemności jako funkcji ϵ . Dotychczas jednak metodą pomiaru tej wielkości nie jest znana.

WNIOSKI

1. Pomiar całkowitego skoku potencjału na różnych szlifach barytowych otrzymanych z tego samego okazu mineralogicznego są powtarzalne z dokładności 10-20%.
2. Zależność $\Delta \epsilon$ od stężenia roztworów obojętnych soli nieorganicznych jest w przybliżeniu liniowa.
3. Wartości ϵ dla roztworów soli obojętnych rosną ze wzrostem stężenia roztworu.
4. Kwas solny zmienia w istotny sposób stan powierzchni barytu; roztwory K_2SO_4 regenerują tak zmienioną powierzchnię.
5. Równoległy pomiar ϵ i ξ pozwala na prawdopodobne określenie mechanizmu zmian zachodzących na powierzchni minerału.

LITERATURA

- [1] Kamiński B., Benis: Roczn. Chem. 16, 81, 1936; 17, 89, 1937.
- [2] Waksmundzki A., Ratajewicz Z.: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. 9, 451, 1961.
- [3] Waksmundzki A., Ratajewicz Z.: Roczn. Chem. 35, 1717, 1961.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГРАНИЦ ФАЗ БАРИТ-РАСТВОРЫ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Р е з ю м е

Методом динамического конденсатора исследовано зависимость изменений полного скачка потенциала (называемого дальше потенциалом Нернста и обозначенного ε) между баритом а растворами некоторых хлоридов и сульфатов металлов одно и дву хвалентных а также соляной кислоты от концентрации этих растворов.

Значение $\Delta \varepsilon$ считано как разницу между потенциалами компенсации (отсчитанными непосредственно на компенсаторе) для данного шлифа образца погруженного в исследованном и сравнительном растворе. В качестве сравнительного раствора применено 0,001 n KCl.

На порошке из этого же барита что шлифы производили измерения потенциала течения, с которых вычислено значение электрокинетического потенциала ξ . Сравнение изменений ε и ξ дало возможность обсудить строение двойного слоя.

INTERFACE ELECTRIC POTENTIALS OF BARITE - SOME INORGANIC
SALT SOLUTIONS

S u m m a r y

There was used the method of dynamic condenser to measure of the total jump potential change (it is called Nernst's (ε) potential) among barite and some single-valued and bivalent metals chloride and sulphate solutions, as well as hydrochloric acid, into their strength dependence. The ($\Delta\varepsilon$) value was calculated like a difference of potentials compensation (to be taken as compensator readings) for the same microsection sinked in tested and master solutions. The 0,001 n KCl was used as the master solution. On the powder which was reached from the same barite microsection, the additional measurements of potential passage were made. On the base of this measurements the value of (ξ) electro-kinetic potential was calculated. Comparison of (ε) and (ξ) changes, made possible the discussion of duplex layer structure.