

O PROCESU IZLUČIVANJA ALUMINIJSKOG HIDRATA NA OSNOVI BAYEROVA POSTUPKA

1. PROBLEMATIKA

Alkalični kružni proces, koji je potkraj devedesetih godina prošlog stoljeća uveo Bayer¹⁾, još i danas je najvažnija tehnička metoda dobivanja glinice raščinjavanjem boksita. Ipak je dosad objavljeno razmjerno malo radnji, koje bi objašnjavale osnovnu bit toga procesa.

Tehnički najvažniji progres i teoretski najzanimljiviji dio *Bayerova* patenta bez sumnje je pojav, da aluminatne otopine naginju raspadanju s dodatkom već izlučenoga aluminijskog oksihidrata. Na taj je način bilo moguće da se napusti prijašnji prilično komplicirani postupak, prema kojemu se aluminijski hidrat dobivao uvođenjem CO_2 u aluminatnu otopinu. Ne zadovoljava potpuno nijedno dosadašnje tumačenje cijepjenja aluminijskim hidratom kod procesa razlaganja, kako se u tehnici najčešće naziva početna faza raspadanja aluminatnih otopina.

Ta se činjenica uglavnom osniva na tome, što su istraživanja konstitucije aluminatnih otopina u toku posljednjih nekoliko godina dovela do različitih, često oprečnih* rezultata. Zbog toga je i otežano tumačenje procesa raspadanja aluminatne otopine, koje redovito počinje od konstitucije aluminata u tekućoj fazi. Osim toga nije posvećena dovoljna pažnja kinetici procesa, a ni »aktivitetu« hidratnog cijepiva, kojim se provodi razlaganje aluminatne otopine.

S obzirom na zahtjeve tehničke prakse kod ovih se istraživanja ispitivala kinetika procesa razlaganja, a kod toga i uvjeti za skraćivanje vremena razlaganja, koje obično traje pet do šest dana, a katkada i više. Sporo raspadanje aluminatne otopine zahtijeva kod tehničke provedbe velike rezervoare, provodne cijevi velikih dimenzija, a sve je to spojeno sa znatnim

troškovima. Zbog toga se već mnogo radilo na tome, da se trajanje procesa razlaganja skрати.

I ovdje izloženi pokusi vršili su se s istom namjerom, pri čemu se naročito ispitivao utjecaj veličine zrna hidratnog cjepiva na brzinu procesa izlučivanja. Treba naglasiti, da je za tehničku primjenu važno, da se skraćivanjem vremena izlučivanja dobije krupnozrnati aluminijski oksihidrat, koji se osim toga i dobro filtrira. S teoretskog je gledišta važno osnovno poznavanje procesa izlučivanja, mehanizma reakcija, utjecaja različitih ravnoteža, kao na pr. hidrolitičkih, ravnoteže topljivosti izlučenoga aluminijskog hidroksida u aluminatnoj lužini, pojave prezasićenosti i utjecaja, koji strane primjese u aluminatnoj otopini imaju na njeno raspadanje.

Za rješavanje toga zadatka pripremljena su hidratna cjepiva po različitim metodama i ispitivalo se njihovo djelovanje na proces izlučivanja. Radi utvrđivanja »aktiviteta« hidratnog cjepiva određivala se njegova topljivost u natrijskoj lužini, a veličina zrna mjerila se mikroskopom. Nadalje je veličina primarnih čestica određena iz rentgenograma po *Debye-Scherreru*.*

Za pokuse su upotrebljene aluminatne otopine bez stranih primjesa, kao i takve otopine, koje potječu iz jedne tvornice glinice. Na taj se način utvrdio utjecaj stranih primjesa, koje se nalaze u tehničkim aluminatnim otopinama. Radi određivanja ravnoteže ispitivala se topljivost aluminijskog oksihidrata i fino dispergiranog hidrata, upotrebljenog kao cjepivo. Na osnovu dobivenih rezultata opazilo se, da hidratno cjepivo djeluje na proces izlučivanja u izvjesnom smislu katalitički. Postignuti rezultati tumače se ovdje prema novijim teorijama o stvaranju klica i kristalizaciji²⁾ 15). Isto su tako iskorišćeni rezultati, koji su se dobili određivanjem gustoće piknometričkom metodom.

2. IZVOĐENJE POKUSA I EKSPERIMENTALNE PRIPREME

a) Općenito

Pokusi su se izvodili točno u okviru Bayerova postupka, i prema tome su upotrebljavane samo aluminatne otopine sa sadržajem od 100 g rastvorenog Al_2O_3 po litri. Molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ kretao se u granicama 1 : 1,8—1,9. Za izlučivanje su služile željezne cilindrične posude sadržine 17 litara. Svaka je takva posuda bila smještena u drugu posudu, dvostrukog volumena, koja je bila napunjena vodom, da bi se bolje odr-

* Rentgenska snimanja vršio je prof. dr. A. Peterlin, Fizikalni institut Univerziteta, Ljubljana.

žavala stalna temperatura. Svaka se posuda zagrijavala električnim grijalom, ugrađenim u dno posude. Budući da nije bilo relejnog regulatora temperature, to se temperatura održavala u granicama točnosti od 1 do 1,5° C povremenim ukopčavanjem ili iskopčavanjem kruga struje, a to je za predviđene pokuse bilo dovoljno. Temperatura se mjerila živinim termometrima, koji su bili učvršćeni na rubu posude za izlučivanje i uronjeni u aluminatnu otopinu. Posude za izlučivanje imale su miješala sa tri para međusobno okomitih krila. Sva su se miješala pokretala pomoću transmisije električnim motorom tako, da je brzina miješanja u svim posudama bila podjednaka (oko 50 okretaja u minuti). Pri izvođenju pokusa posude su napunjene sa 16 litara aluminatne otopine, sve je zagrijano na određenu početnu temperaturu, a zatim je dodano cjepivo. Temperatura se provjeravala danju i noću. Pošto je dodano cjepivo, mjerio se razmak između površine tekućine i ruba posude, a svaka dva sata dodavalo se toliko destilirane vode, koliko se za to vrijeme isparilo. Kod većine pokusa prilagođena je temperatura pogonskim uvjetima Bayerova postupka, t. j. ona se postepeno snižavala. Kinetički pak pokusi (vidi poglavlje 13.) izvedeni su kod konstantne temperature. Vremenski tok izlučivanja aluminijeskog oksihidrata praćen je analizama aluminatne otopine, koje su se vršile na niže opisani način.

Pipetom je izvađeno oko 25 ml aluminatne otopine, koja je filtrirana kroz suhi filter, a u filtratu su određeni Al_2O_3 i Na_2O . U prvih 48 sati analiziralo se svakih 12 sati, a kasnije svaka 24 sata. Sadržaj Al_2O_3 i Na_2O određivao se volumetrijski tropeolinom 00 i fenolftaleinom kao indikatorima. Iako je ova metoda naročito uobičajena u industriji glinice³⁾, ipak u analitičkoj literaturi⁴⁾ nema podataka o njezinoj točnosti, a ni točno izrađene radne upute. Metoda se osniva na promjeni pH, koja nastaje pri elektrometrijskoj titraciji kisele otopine aluminijske soli natrijevom lužinom⁵⁾. Važno je, da se titrira s »kisele strane« tropeolinom 00, jer s »alkalične strane« reakcija teče suviše sporo. Praktički se titracija aluminatne otopine izvodi na taj način, da se otopini doda kiselina u suvišku, a zatim se završna titracija izvodi lužinom, koja se retitrira kiselinom. Područje takozvane »vezane kiseline«, to jest ona količina, koja je potrebna za stvaranje aluminijske soli, indicira se u početku tropeolinom 00 (prelazno područje pH je 1,3—3,2), a na kraju fenolftaleinom (prelazno područje pH je 8,2—10,0). Budući da se nisu našli nikakvi podaci o točnosti ove metode, njezina se točnost morala provjeriti. U tu je svrhu u Erlennayerovoj

tikvici od jenskoga stakla, sadržine 1 litre, otopljeno 12,9935 g aluminijskog lima u 170 ml natrijske lužine. Za vrijeme reakcije tikvica se hladila, a njezin je otvor pokriven stakalcem. Titar lužine, koja je upotrebljena za otapanje, iznosio je 175,12 g Na_2O na litru. Analizom aluminijskog lima našlo se 99,75% Al, 0,15% Fe i 0,10% Si. Nakon rastvaranja dobivena je otopina ohlađena na 20° C, sadržaj je pretočen u odmjernu tikvicu od 250 ml., ispran i dopunjen do marke. Zatim je aluminatna otopina filtrirana kroz suhi filter, spremljena u jensku bocu i upotrebljavana za pojedina određivanja.

b) Izvođenje titracije

10 ml ovako pripremljene aluminatne otopine otpipetirano je u odmjernu tikvicu od 100 ml i dopunjeno destiliranom vodom do marke. Za titraciju tropeolinom 00 i fenoltaleinom uzimalo se po 10 ml te otopine. Kod titracije tropeolinom 00 dodano je (a da nije razrijeđeno vodom) 4—5 kapi 0,1% otopine tropeolina 00, slabo je zagrijano (40—50° C), a zatim je dodano n-HCl do jasno karminastocrvene boje (aluminijski hidrat, koji je nastao za vrijeme filtracije, mora se otopiti u suvišku solne kiseline, zbog čega je potrebno da se otopina još jednom zagrije). Suvišak kiseline titriran je sa n-NaOH do jasnožute boje i dodavano je toliko kapi n-HCl, dok nije nastala crvenkasta boja.

Za titraciju fenoltaleinom kao indikatorom razrijeđena je odmjerena količina otopine s nekih 50 ml vode, dodane su 2—3 kapi otopine fenoltaleina (1% alkoholne otopine), n-HCl u suvišku, zatim je zagrijano na oko 60° C i titrirano s n-NaOH do pojave slabocrvene boje. Titracija je izvedena dobro, ako crvena boja nestane, kad se doda jedna kap HCl, koja se ne uračunava u potrošak.

Radi provjeravanja točnosti metode svako se određivanje vršilo četiri puta. Iz četiri određivanja proračunata je srednja vrijednost i srednja griješka srednje vrijednosti po računu griješaka.

Na isti su se način vršila četiri određivanja titracijom sa n/2-HCl i n/2-NaOH. Razlika potroška n-HCl odnosno n/2-HCl kod titracije tropeolinom 00 i titracije fenoltaleinom daje sadržaj Al_2O_3 u aluminatnoj otopini, pri čemu 1 ml n-HCl odgovara 0,017 g Al_2O_3 . Potrošak normalne kiseline kod titracije fenoltaleinom daje sadržaj Na_2O u aluminatnoj otopini, pri čemu 1 ml n-HCl odgovara 0,031 g Na_2O . U istoj aluminatnoj otopini (10 ml dopunjeno vodom na 100 ml) određen je sadržaj aluminijskog oksida četiri puta: dva određivanja izvršena su taloženjem amonijakom po Biltzu⁶⁾, a dva taloženjem sa CO_2 po Frickeu i Meyringu⁷⁾.

Rezultati kontrolnog određivanja, izraženi u gram/lit Al_2O_3 , prikazani su u tabeli 1.

TABELA 1.

Redo- slijed	Supstanca	Način određivanja	Količina g/l
1	Al_2O_3	teoretski	97,99
2	Al_2O_3	sa n/2-HCl	$99,11 \pm 0,68$
3	Al_2O_3	sa n-HCl	$98,70 \pm 0,80$
4	Al_2O_3	srednja vri- jednost grav. odred.	98,27
5	Na_2O	teoretski	119,10
6	Na_2O	sa n/2-HCl	$119,10 \pm 0,60$
7	Na_2O	sa n-HCl	$120,8 \pm 1,00$

Za navedenu koncentraciju aluminatne otopine bila je točnost volumetrijskog određivanja dovoljna. Međutim, ispitivane su aluminatne otopine i veće koncentracije, ali su za Na_2O dobivene vrijednosti, koje su se znatno razlikovale. Izvori griješaka ove metode u prvom su redu teoretske prirode. Tok pH vrijednosti, koji je dobiven elektrometrijskom titracijom⁴⁾, pokazuje, da postoji postepeni prijelaz od vezane na slobodnu kiselinu, pa se zbog toga »točka neutralizacije« otopine aluminijske soli teško razaznaje indikatorima. Osim toga, treba uzeti u obzir, da otopine aluminijskih soli lako hidroliziraju, i da je točka prijelaza ovisna o koncentraciji soli. Na osnovu toga objašnjava se, zašto su titrationske vrijednosti ovisne o koncentraciji aluminatne otopine.

c) Priprema hidratnih cjepiva

Aluminijski hidrat, koji se dobiva tehničkim putem u procesu razlaganja, u većini je slučajeva tako krupnozrnat i neaktivan, da ga u kružni proces treba dodavati u vrlo velikim količinama, ako se primjenjuje kao cjepivo za izlučivanje hidrata iz još nerazložene lužine. Radi li se tehnički bez primjene hidratnog cjepiva, onda je za cijepljenje potrebno 100—200 postotaka već izlučenog hidrata, da bi se tako postigla brzina procesa razlaganja u onim granicama, koje još omogućuju ekonomično izvođenje procesa. Mora se naglasiti, da je brzina kružnog procesa određena trajanjem najsporije faze. Zbog toga se kao cjepivo moraju upotrebljavati velike količine hidrata

iz produkcije, jer inače proces razlaganja teče suviše sporo. To je bio povod, da se u mnogim slučajevima prešlo na posebnu pripremu cjepiva, koje je aktivnije, i koje treba dodavati u manjim količinama. Način pripremanja takvih »aktivnih hidratnih cjepiva« smatrao se većinom za tajnu, pa u literaturi o tom ima vrlo malo podataka.

Međutim, posljednjih je nekoliko godina kemija aktivnog stanja⁸⁾ toliko uznapredovala, da je i tu, na osnovi mnogobrojnih iskustava u pripremanju katalizatora, principijelno bilo moguće, da se odredi pravac, koji vodi do aktivnih hidratnih cjepiva. S obzirom na mnogobrojnost takvih postupaka ne mogu se spomenuti sve metode. Svakako, za tehničku praksu dolaze u obzir samo jednostavne i ekonomične metode. Općenito uzevši, aktivne čvrste supstance, sastavljene od čestica koloidalnih dimenzija, posjeduju naročita svojstva, na pr. veći sadržaj slobodne energije i veću reakcionu sposobnost, nego kad su u inaktivnom ili stabilnom stanju. Pri razmatranju kemizma Bayerova procesa već se prije došlo do spoznaje, da se može skratiti vrijeme razlaganja i smanjiti količina hidrata potrebna za cijepljenje, ako se smanji veličina čestica.

Tehnički se takvi aktivni hidrati najčešće pripremaju na taj način, da se aluminatne otopine cijepu hidratom iz produkcije kod nižih temperatura (25—35° C) i kod te temperature razlažu nekoliko dana. Tako pripremljeno hidratno cjepivo primjenjuje se kao »lužnato cjepivo«, t. j. kao razmuljeni fino-zrnati hidrat u razloženoj aluminatnoj lužini. Lužnato cjepivo ima tu tehničku prednost, da otpada filtriranje fino-zrnatog hidrata. Međutim, vrlo je nepovoljna primjena sušenog hidratnog cjepiva (vidi poglavlje 12.).

Na ovaj način pripremljeno hidratno cjepivo ima, međutim, određenu donju granicu veličine zrna. Nije naime moguće, da se upotrebom krupnijeg hidrata kao cjepiva postigne hidratno cjepivo, kojega bi veličina zrna bila manja od $5-10 \cdot 10^{-4}$ cm. Prema tome su fizikalno-kemijska svojstva hidratnog cjepiva ovisna o prethodnom stanju hidrata, koji se upotrebljava za pripremu cjepiva.

Ako se želi postići hidratno cjepivo, kojega bi čestice bile manjeg radijusa, onda se moraju primijeniti sasvim druge metode. Za ovakve pokuse pripremljena su hidratna cjepiva na niže opisani način.

Hidratno cjepivo I. 100 g aluminijskog zrna, od približno 1—2 mm veličine, travljeno je sa 5% NaOH i, nakon ispiranja vodom, amalgamirano otopinom HgCl_2 ⁹⁾. Iz vlažne se mase u nekoliko minuta razvija, uz vrlo živu reakciju, pahuljasti, vo-

luminozni hidroksid. Nastali hidrat odvojen je od neotopljenog dijela aluminijske otopine i stavljen u 3 l aluminatne otopine, koja sadržava 100 g/l Al_2O_3 , a priređena je otapanjem aluminijevog lima u natrijskoj lužini. Molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ iznosio je u aluminatnoj otopini 1 : 1,8. Dodani aluminijevski oksihidrat otapao se u aluminatnoj otopini u koloidalnoj formi. Nakon toga se aluminatna otopina miješala četiri dana kod 18°C , pri čemu se izlučivao fino dispergirani aluminijevski oksihidrat, koji je lagano sedimentirao na dno posude. Dobiveni je hidrat rentgenski sniman Debye-Scherrerovom metodom i utvrđen je kao hidrargilit. Iz rentgenske interferencije određena je veličina primarnih čestica hidrata, koja je iznosila $1\text{--}2.10^{-5}$ cm. Nadalje je određena rastvorljivost hidrata u 4n-NaOH.

Hidratno cjepivo II. U 3 l destilirane vode otopljeno je 570 g NaOH i postepeno dodavano 296 g aluminijevog lima. Nakon otapanja aluminijske otopine je, radi odvajanja netopljivih sastojaka (Fe i Si), a još vruća, brzo filtrirana kroz Büchnerov lijevak. U toku otapanja isparila se oko 1 l vode. Otopina je zatim ohlađena na 15°C i analizirana. Analizom je ustanovljen sadržaj od 218 g/l Al_2O_3 i 185 g/l Na_2O , t. j. molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,395$.

Poslije toga dodano je toliko solne kiseline, da je molarni odnos bio 1 : 1. Dodatkom solne kiseline neutraliziran je višak Na_2O . Za neutralizaciju upotrebljena solna kiselina (35%) razrijeđena je u omjeru 1 : 1, hlađena i dolijevana aluminatnoj otopini uz intenzivno miješanje. Solna kiselina dodavala se tako da temperatura otopine, usprkos oslobođenoj toplini neutralizacije, nije porasla iznad 28°C . Dodavanjem solne kiseline nastala je intermedijarno aluminatna otopina molarnog odnosa 1 : 1, koja je nestabilna i odmah se raspada izlučujući aluminijevski oksihidrat. Trenutnim raspadanjem aluminatne otopine nastao je sluzavi hidrat koloidnih dimenzija. Već jedan sat nakon dodatka solne kiseline bila je koncentracija otopine samo još 82,5 g/l Al_2O_3 i 122 g/l Na_2O , a nakon četiri dana otopina je sadržavala u svemu 35 g/l Al_2O_3 . Zatim je talog nekoliko puta dekantiran vodom, dok nije ispran najveći dio NaCl. Nakon toga nadopunjeno je na isti volumen sa NaOH koncentracije 122 g/l Na_2O . Rentgenskim snimanjem ustanovilo se, da je nastao bajerit. Iz rentgenskih interferencija određena je veličina primarnih čestica bajerita, koja je iznosila $0,4.10^{-6}$ cm. Nadalje je određena topljivost preparata u 4n-NaOH.

Hidratno cjepivo III. Kao cjepivo upotrebljen je bajerit, pripremljen po Frickeu i Wullhorstu¹⁰). Hladna zasićena otopina NaOH zagrijana je, a zatim je dodavan veoma čisti $\text{Al}(\text{OH})_3$ do

zasićenja, nakon čega je dobivena otopina razrijeđena vodom do gustoće 1,15 i filtrirana. U filtrat se polagano uvodio CO_2 , pa se nakon tri dana dobio talog hidrata, koji se dekantirao vodom, filtrirao i sušio na zraku. Tako dobiveni preparat rentgenski je identificiran kao bajerit.

Ovo se cjepivo upotrebilo za cijepljenje aluminatne otopine koncentracije 100 g/l Al_2O_3 i molarnog odnosa 1:1,8. Aluminatna otopina priređena je otapanjem aluminijskih zrnaca u NaOH. Deset litara ove aluminatne otopine cijepljeno je sa 100 g bajerita. Izlučivanje je trajalo pet dana, a kod temperature od 25° C. Izlučeni je hidrat spremljen u bocu zajedno s otopinom.

Hidratno cjepivo IV. Kao cjepivo upotrebljen je hidrargilit po Achenbachu¹¹⁾, a priređen po propisu Schultena¹²⁾. U natrijskoj je lužini (1050 g NaOH u 5,6 l vode) otopljeno 350 g aluminijskih strugotina. Nakon otapanja otopina je ponovo nadopunjena destiliranom vodom na 5,6 l i od neotopljenog odvojena filtracijom. Filtrirana otopina zagrijana je na temperaturu od 95° C i preko površine strujao je CO_2 (nije uveden u otopinu). Nakon tri dana reakcija je prekinuta, a dobiveni matični lug sadržavao je još 50 g/l Al_2O_3 . Talog je odfiltriran, ispran vrućom vodom i sušen na zraku. Talog, dobiven na ovaj način, fizikalno je vrlo nejednolik i djelomice se sastojao od vrlo finog hidrata. Ovaj je preparat upotrebljen za cijepljenje aluminatne otopine na isti način, kao što je to opisano pri dobivanju hidratnog cjepiva III. Dobiveno hidratno cjepivo spremljeno je zajedno s razloženom otopinom u bocu.

Hidratno cjepivo V. Hidrat iz produkcije, koji se tehnički dobiva Bayerovim postupkom, upotrebljen je za cijepljenje tehničke aluminatne otopine (vidi pod d). U 2 l aluminatne otopine dodano je 100 g tog hidrata. Proces razlaganja trajao je šest dana, kod 35° C. Hidratno je cjepivo zajedno s razloženom aluminatnom otopinom spremljeno u bocu.

Sva navedena hidratna cjepiva upotrebljena su kao »lužnata cjepiva«, to jest kao razmuljeni izlučeni hidrat u razloženoj aluminatnoj otopini. Podaci o dodanim količinama cjepiva izraženi su, jednostavnosti radi, u volumnim procentima lužnatog cjepiva prema ukupnom volumenu cijepljene aluminatne otopine.

Izvedeno je nekoliko pokusa sa sušenim hidratnim cjepivom. Hidratno cjepivo I filtriralo se, dobro ispralo i na zraku sušilo. Zatim se jedan dio hidrata sušio još četiri sedmice u eksikatoru sa CaCl_2 , a drugi se dio nakon hidriranja sušio u sušioniku kod 105° C do konstantne težine.

d) Opis aluminatnih otopina, koje su upotrebljene kod pokusa

Pokusi razlaganja vršili su se sa četiri različite aluminatne otopine, koje su se međusobno razlikovale po stepenu čistoće.

Aluminatna otopina A je aluminatna lužina, dobivena otapanjem aluminijevskih zrnaca u NaOH. Stvoreni talog Fe i Si odvojen je filtriranjem. Pritom su se aluminijevska zrnca, NaOH i voda uzimali u takvim uteznim omjerima, da je dobivena aluminatna otopina sadržavala 100 g/l Al_2O_3 i da je imala molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,8$. Aluminatna otopina dobivena na ovaj način, nije sadržavala stranih primjesa, što naročito vrijedi za SiO_2 , jer su se za otapanje aluminija u NaOH upotrebljavale željezne posude.

Aluminatna otopina B tehnička je aluminatna otopina, dobivena iz pogona jedne tvornice glinice. Ona je sadržavala 100 g/l Al_2O_3 i molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,9$. Otopina je sadržavala u litri ove nečistoće: 25,4 g Na_2CO_3 , 11,95 g Na_2SO_4 , 0,8 g NaCl, manje od 0,1 g CrO_3 , manje od 0,2 g V_2O_5 , manje od 0,1 g P_2O_5 , 0,5 g SiO_2 , 0,01 g čestica crvenog mulja u obliku sedimenta. Za oksidaciju organske supstance, koja je bila sadržana u 1 litri, potrošeno je 695 ml n/10 KMnO_4 .

Za određivanje organske supstance uzeto je 50 ml aluminatne otopine, koja je zakiseljena s H_2SO_4 . Nastali CO_2 uklonjen je kuhanjem, a zatim je otopina još vruća, titrirana sa KMnO_4 do pojave ružičaste boje. Još su točnije vrijednosti dobivene, ako se otopini, koja je zakiseljena sa H_2SO_4 , a iz koje je uklonjen CO_2 , dodao kromat, i ako se tako dobivena otopina ugrijala. Pritom organske tvari (huminska kiselina), sadržane u aluminatnoj otopini, oksidiraju u CO_2 . Ugljikov dioksid je apsorbiran u apsorpcionim cijevima, koje su sadržavale natrijsko vapno. Odvagnuta količina CO_2 , pomnožena faktorom 0,471, daje sadržaj huminske kiseline. Aluminatna otopina B sadržavala je 4,23 g/l huminske kiseline.

Aluminatna otopina C tehnička je aluminatna otopina iste koncentracije kao i aluminatna otopina B, koje se priprema vršila češćenjem aluminatne otopine B aktivnim ugljenom. Uzelo se 50 l aluminatne otopine B i dodalo se 75 g aktivnog ugljena, koji je prethodno razmuljen u malo destilirane vode. Dodatkom aktivnog ugljena postizava se znatno razbistravanje smeđe obojene aluminatne otopine, a potrošak KMnO_4 smanjuje se i iznosi 430 ml n/10- KMnO_4 , što odgovara sadržaju huminske kiseline od 2,62 g/l.

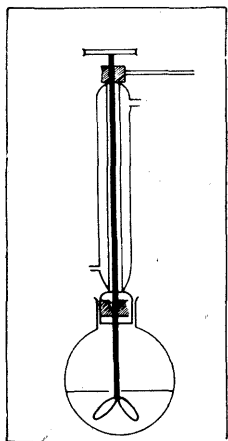
Aluminatna otopina D. Tehničke aluminatne otopine sadržavaju uvijek male količine fino dispergiranih čestica crvenog

mulja, koje preostaju nakon dekantacije i filtracije aluminatne lužine. Takve aluminatne otopine sadržavaju prosječno 0,015 g/l čvrste supstance, koja se sastoji uglavnom od željeznog oksihidrata. Kod boksita, koji slabo dekantiraju, može njihov sadržaj biti još i veći.

Poznato je, da na kristalizacione pojave znatno utječu vrlo male količine stranih primjesa. Zbog toga se ispitivao utjecaj željeznog oksihidrata na proces razlaganja. Aluminatnoj otopini A dodano je toliko fino raspršenoga željeznog oksihidrata, da je jedna otopina sadržavala 0,015 g/l Fe_2O_3 , a drugi 0,08 g/l. Priprema fino dispergirana željeznog oksihidrata izvršena je na ovaj način: u 400 ml otopljeno je 6,28 g Mohrove soli, to je zakiseljeno s malo sumporne kiseline, oksidirano sa H_2O_2 i željezo je taloženo u hladnom s amonijakom. Talog je razmuljen u 600 ml vode i peptiziran s malo razrijeđene HCl . Na ovaj način dobiveni fino raspršeni željezni oksihidrat dodan je, pet minuta prije cijepjenja, u 16 l aluminatne otopine A.

3. ODREĐIVANJE TOPLJIVOSTI ALUMINIJSKOG OKSIHIDRATA I HIDRATNOG CJEPIVA U $4n\text{NaOH}$ KAO MJERILO »AKTIVITETA« I ODREĐIVANJE BRZINE OTAPANJA

Termodinamički stabilna ravnoteža procesa razlaganja, kod određene temperature, data je ravnotežom topljivosti aluminijevog oksihidrata u NaOH . Uspostavljanje ravnoteže pri procesu razlaganja teče zbog prezasićenja vrlo sporo, pa je za određivanje ravnoteže primijenjen drugi put, to jest otapanje aluminijevog oksihidrata u NaOH .



Sl. 1.

Otopini $4n\text{NaOH}$ odgovara sadržaj od 124 g/l Na_2O , a to je približno ista koncentracija Na_2O kao i kod aluminatne otopine, koja se razlaže po Bayevu postupku.

Određivanje topljivosti vršilo se u aparaturi, koja je prikazana na slici 1.

Na okruglu jensku tikvicu sa brušenim grlom nataknuo je Liebigovo hladilo, koje je na oba kraja imalo ugrađene ležaje. Kroz hladilo je prolazila čelična šipka, učvršćena u oba ležaja. Na donjem kraju šipke bila su smještena dva krila, koja su služila

kao miješalo, a na gornjem kraju remenica, gonjena elektromotorom. Aparatura je do ruba tikvice stavljena u termostatski, a kroz hladilo je propuštana voda za hlađenje. Za određivanje topljivosti odvađeno je 25 g aluminijskog oksihidrata, dodano je 450 ml 4nNaOH, i aparatura je stavljena u pogon. Da bi se postigla ravnoteža, otapanje se vršilo sedam do osam dana kod nižih temperatura (18°—40° C), a kod viših temperatura (40°—60° C) tri do četiri dana. Sadržaj Al_2O_3 u lužini određivao se gravimetrijski kao $\text{Al}(\text{OH})_3$ taloženjem sa CO_2 po Frickeu i Meyringu¹³. Na gornji način određivala se topljivost aluminijskog oksihidrata, kao i topljivost pojedinih hidratnih cjepiva. Radi ispitivanja veličine zrna i fizikalne jednodržnosti hidrata povećavale su se također, kod određivanja topljivosti, odvage pri istoj količini NaOH. Nadalje je određivana i brzina otapanja i to kod 25° C.

4. PROMJENA VELIČINE ZRNA ALUMINIJSKOG OKSIHIDRATA U OVISNOSTI O VREMENU RAZLAGANJA ALUMINATNE LUŽINE

Kinetičke pokuse procesa razlaganja pratila su i mjerenja veličine zrna izlučivanog hidrata. U toku izlučivanja aluminijskog oksihidrata pokazalo se, da je prvi dan izlučeni hidrat najkrupniji, a da drugog i trećeg dana izlučene pojedine frakcije sadržavaju uvijek više manjih čestica. Prema teorijama o stvaranju kristala iz otopina¹⁵) ne bi se mogli očekivati takvi rezultati, jer, općenito, uzevši, iz jako zasićenih otopina ispadaju fino kristalinični talozi, a iz slabo zasićenih naprotiv krupnozrnati. S obzirom na sporo stvaranje aluminijskog oksihidrata moglo bi se pretpostaviti, da su mogućnosti rasta čestica, koje se izlučuju drugoga i trećeg dana, znatno smanjene već izlučenim hidratom, budući da novo izlučene čestice hidrata ne mogu više u toj otopini tako dobro rasti. Da bi se ova pojava ispitala, vršili su se pokusi tako, da je nakon prvog dana izlučeni hidrat izdvojen iz izlučivača, i aluminatna je lužina još jedamput cijepljena.

Mjerenje veličine zrna, t. j. u mikroskopu vidljivih sekundarnih čestica, vršilo se kod krupnozrnatih preparata mikroskopski, a kod fino disperznih preparata veličina je čestica dobivena iz rentgenskih interferencija. Budući da se na temelju rentgenskih interferencija mogu identificirati veličine kristala tek ispod 10^{-5} cm, to su se mikroskopska mjerenja veličina 10^{-4} do 10^{-5} cm vršila manje točno, tako da se mogao ocijeniti samo red veličine.

5. PIKNOMETRIČKO ODREĐIVANJE GUSTOĆE ALUMINIJSKOG OKSIHIDRATA

Da bi se fizikalno karakterizirali hidrati, koji su dobiveni pri procesu razlaganja, određivala se gustoća pojedinih preparata. Za određivanje gustoće upotrebljeni su piknometri, opremljeni termometrom, podijeljeni u desetinke stupnjeva. Mjerenja su se vršila na osnovi *Harmsovih* uputa¹⁴⁾, navedenih u monografiji »Gustoća tekućih i čvrstih tvari«. Kod mjerenja je vaganje reducirano na zrakoprazan prostor. Kao piknometrička tekućina služio je ksilol, iz kojega je prije upotrebe uklonjena voda bezvodnim CaCl_2 . Mjerenja su se vršila kod 25°C s točnošću od $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

6. PRIKAZ REZULTATA PROCESA RAZLAGANJA

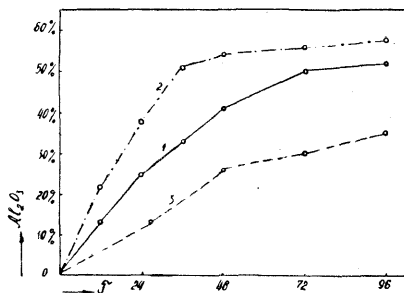
Kod ispitivanja je glavna pažnja posvećena proučavanju ovih pitanja:

- utjecaj veličine zrna hidratnog cjepiva na kinetiku procesa razlaganja;
- djelovanje hidratnog cjepiva, razmuljenog u razloženoj aluminatnoj otopini, i djelovanje suhoga hidratnog cjepiva;
- utjecaj stranih primjesa, sadržanih u aluminatnoj otopini, na brzinu procesa razlaganja i osobine izlučenog hidrata;
- djelovanje bajerita i hidrargilita kao cjepiva;
- Uloga hidratnog cjepiva u procesu razlaganja.

Rezultati ispitivanja prikazani su na dijagramima 2 do 7. Na apscisu je nanoseno vrijeme τ u satima, a na ordinatu količina izlučenog hidrata, izražena u % Al_2O_3 . Budući da je aluminatna otopina, koja se razlagala, redovno sadržavala 100 g Al_2O_3 , to se dobivala količina Al_2O_3 , koja je odgovarala izlučenom hidratu, tako da se od 100 oduzela količina Al_2O_3 u otopini.

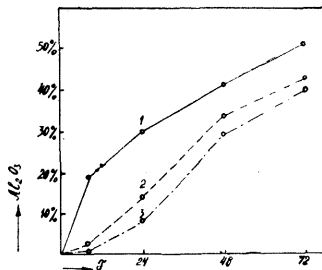
Iz dijagrama na slici 2. razabira se utjecaj veličine zrna hidratnog cjepiva. Za razlaganje je upotrebljena aluminatna otopina C (vidi poglavlje 2., d). Cijepljeno je »lužnatim cjepivom«. Krivulja 1 prikazuje rezultat cijepljenja sa 1,54 vol % hidratnog cjepiva I; krivulja 2 sa 0,15 vol % hidratnog cjepiva II; krivulja 3 sa 17,0 vol % hidratnog cjepiva V. Temperatura je prilagođena praktičnim uvjetima rada po Bayerovu postupku. Početna temperatura iznosila je 55°C , konačna temperatura

nakon četiri dana 40°C . Svakih dvanaest sati snižavana je temperatura tako, da je odgovarala linearnoj krivulji hlađenja od 55° — 40°C .



Sl. 2. Utjecaj veličine zrna hidratnog cjeviva na brzinu izlučivanja

Dijagram na sl. 3. prikazuje rezultate ispitivanja, koja su se vršila hidratnim cjevivom I, pripremljenim na različite načine. Krivulja 1 odgovara »lužnom cjevivu« (1,54 vol %); krivulja 2 hidratnom cjevivu, sušenom kod sobne temperature

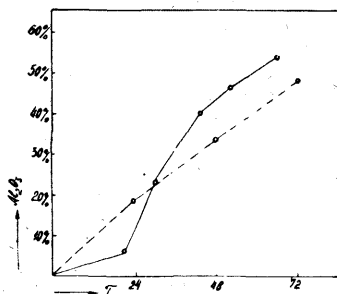


Sl. 3. Brzina izlučivanja hidrata sa različito pripremljenim cjevivima

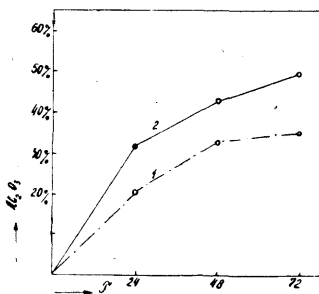
sa CaCl_2 ; krivulja 3 hidratnom cjevivu, sušenom kod 100°C . U sva tri slučaja upotrebljene su iste količine hidratnog cjeviva, i to 1,67 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ na litru aluminatne lužine. Mora se naročito

istaći, da se kod upotrebe sušenog hidratnog cjepiva opazilo pogoršanje kvalitete izlučenog hidrata s obzirom na veličinu zrna. Dobiveni je hidrat bio disperzan mnogo jače negoli kod upotrebe lužnatog cjepiva (vidi i pogl. 13.). U ovim pokusima razlagana je aluminatna otopina A kod početne temperature od 60° C i konačne od 40° C.

Dijagram na slici 4. prikazuje raznolik tok izlučivanja kod upotrebe čiste aluminatne otopine A — krivulja 1, i tehničke aluminatne otopine B — krivulja 2. Tehnička aluminatna otopina B sadržavala je navedene nečistoće (vidi pogl. 2., d). Cijepljenje se vršilo sa 0,62 vol % lužnatog cjepiva I. Početna temperatura iznosila je 50° C, a konačna 35° C. Mora se naročito istaći, da se ovako raznolik tok izlučivanja pojavljuje samo onda, kad se cijepi s malo cjepiva. Doda li se više cjepiva, te razlike nestaju, i u oba se slučaja dobiva tok, kakav je prikazan krivuljom 1, sl. 3.



Sl. 4. Tok izlučivanja hidrata u aluminatnim otopinama A i B

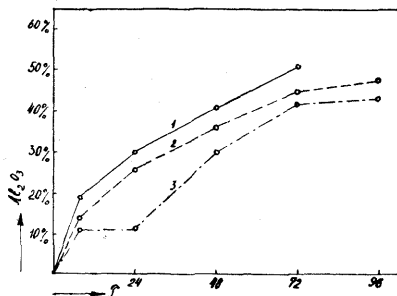


Sl. 5. Utjecaj organskih supstancija na tok razlaganja

Dijagram na sl. 5. prikazuje utjecaj organskih supstancija na brzinu procesa razlaganja. Kao što se vidi, organske supstancije usporavaju proces razlaganja. Krivulja 1 odgovara razlaganju aluminatne otopine B, a krivulja 2 aluminatne otopine C. Kao što je već spomenuto, otopina C dobivena je obradom otopine B s aktivnim ugljenom, pri čemu je uklonjen dio huminske kiseline.

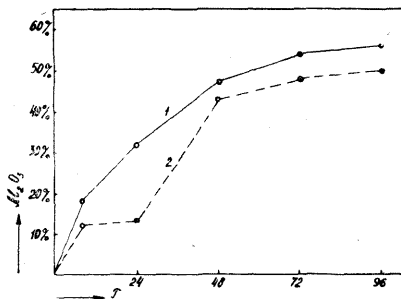
Cijepljeno je sa 1,25 vol % hidratnog cjepiva I. Početna temperatura bila je 55° C, a konačna 40° C.

Dijagram na sl. 6. prikazuje utjecaj fino dispergiranoga željeznog oksihidrata u aluminatnoj otopini na tok razlaganja. Krivulja 1 prikazuje razlaganje aluminatne otopine A, krivulja



Sl. 6. Utjecaj fino dispergiranoga željeznog oksihidrata u aluminatnoj otopini na tok razlaganja

2 razlaganje aluminatne otopine D sa 0,015 g/l Fe_2O_3 , a krivulja 3 razlaganje iste otopine 0,08 g/l Fe_2O_3 . Cijepljeno je sa 1,54 vol % hidratnog cjepiva I. Početna je temperatura bila 60° C, a konačna 40° C.



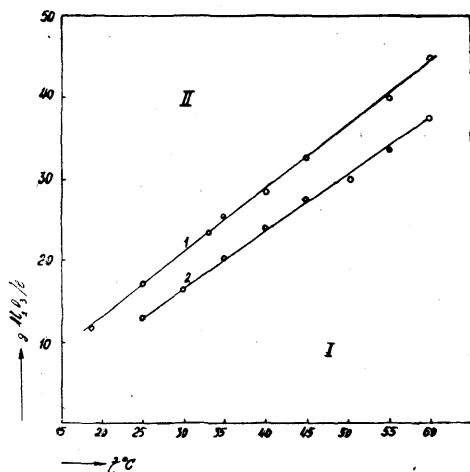
Sl. 7. Djelovanje hidratnog cjepiva III i IV

Krivulja 1 na sl. 7. prikazuje djelovanje hidratnog cjepiva IV, a krivulja 2 hidratnog cjepiva III. Razlaganje aluminatne

otopine A vršilo se cijepljenjem sa 1,54 vol % hidratnog cjepiva III odnosno IV. Početna temperatura bila je 60° C, a konačna 40° C.

7. REZULTATI ODREĐIVANJA TOPLJIVOSTI HIDRATA I HIDRATNOG CJEPIVA U 4nNaOH

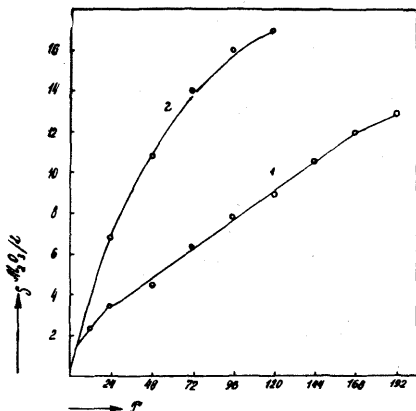
Na dijagramu sl. 8. nanescena je na apscisi temperatura u °C, a na ordinati topljivost aluminijskog oksihidrata izražena u g/l Al_2O_3 . Krivulja 1 odnosi se na topljivost hidratnog cjepiva



Sl. 8. Topljivost izlučenoga hidrata i hidratnog cjepiva I u 4nNaOH pri raznim temperaturama

I, krivulja 2 odgovara topljivosti hidrata nakon prvog dana razlaganja (odvojena frakcija). Za hidratno cjepivo II (bajerit) topljivost kod 25° C iznosi 20,2 g/l Al_2O_3 , a kod 28,5° C 23,5 g/l Al_2O_3 .

Krivulja 1 na sl. 9. prikazuje brzinu otapanja aluminijskog oksihidrata (iz aluminatne otopine A prvog je dana odvojena



Sl. 9. Brzina otapanja izlučenoga hidrata i hidratnog cjepiva I kod 25° C

frakcija), a krivulja 2 brzinu otapanja hidratnog cjepiva I. Na apscisi je nanoseno vrijeme τ u satima, a na ordinati količina otopljenoga hidrata, izražena u g/l Al_2O_3 .

8. ISPITIVANJE STRUKTURE ALUMINIJSKOG OKSIHIDRATA, DOBIVENOG UVOĐENJEM CO_2 U ALUMINATNU OTOPINU

*Fricke*¹⁶⁾, *Fricke* i *Jucaitis*¹⁷⁾, pa i *Fricke* i *Wullhorst*¹⁸⁾ izradili su metodu za pripremanje čistog hidrargilita i bajerita. Uvjeti, koje navode navedeni autori, moraju se strogo održavati, jer se inače dobiva smjesa obiju modifikacija trihidrata.

Postavlja se pitanje, da li uvođenjem CO_2 u aluminatnu otopinu (kod 25° C), koju sadržava 100 g/l Al_2O_3 , a čiji je molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{NaO} = 1 : 1,8$, nastaje čisti hidrargilit, bajerit ili smjesa obiju modifikacija. Za pogonsku praksu ovo pitanje nema direktnog značenja, ako se radi po Bayerovu postupku, jer danas ne dolazi više u obzir pripremanje cjepiva uvođenjem CO_2 u aluminatnu otopinu. Uvođenje CO_2 u aluminatnu otopinu potrebno je u rijetkim slučajevima, kad se tvornica stavlja u pogon, a nema raspoloživog cjepiva. Neki

tehnički stručnjaci drže, da na taj način pripravljeno hidratno cjepivo nije naročito zgodno za cijepljenje, međutim, o tom pitanju postoje različita mišljenja.

Talog, koji nastane uvođenjem CO_2 u aluminatnu otopinu, kod navedene koncentracije, rentgenski je identificiran kao smjesa od 80% bajerita i 20% hidrargilita. Tom je preparatu gustoća određena piknometrički (vidi pogl. 9.). Ako se gornji preparat upotrebi kao cjepivo kod temperature razlaganja od $55\text{--}60^\circ\text{C}$, već u drugoj »generaciji« nastaje čisti hidrargilit (vidi pogl. 14.).

9. REZULTATI ISPITIVANJA VELIČINE ZRNA HIDRATA, REZULTATI RENTGENSKIH SNIMANJA I ODREĐIVANJA GUSTOĆE

U tabeli 2. dani su rezultati mjerenja veličine zrna pojedinih preparata.

TABELA 2.

Redo- slijed	Oznaka	Veličina zrna	Veličina čestica
a	b	c	d
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, frakcija nakon prvog dana razlaganja; aluminatna otopina A	$8\text{--}12 \cdot 10^{-3}$	—
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, frakcija nakon prvog dana razlaganja; aluminatna otopina B	$5\text{--}8 \cdot 10^{-3}$	—
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, frakcija nakon drugog i trećeg dana razlaganja; aluminatna otopina A, B	$1\text{--}5 \cdot 10^{-3}$	—
4	Hidratno cjepivo I	oko $2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
5	Hidratno cjepivo II	—	$4,0 \cdot 10^{-6}$
6	Hidratno cjepivo V	$5\text{--}10 \cdot 10^{-4}$	—

Preparati 1, 2 i 3 dobiveni su cijepljenjem hidratnim cjepivom I. Rezultati u koloni c dobiveni su mikroskopskim mjerenjem, a kolona d sadržava vrijednosti za veličine čestica,

dobivene rentgenografski. Mora se napomenuti, da se mikroskopskim mjerenjem dobivaju veličine sekundarnih čestica, a rentgenskim snimanjem veličine pojedinih kristalita ili primarnih čestica.

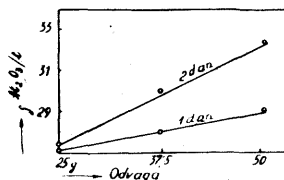
Taložne frakcije, koje su odvojene prvoga, drugog i trećeg dana razlaganja, sastojale su se isključivo od hidrargilita, kako je to utvrđeno rentgenskim ispitivanjem. Takav je rezultat dobiven bez obzira na to, je li se radilo o čistoj aluminatnoj otopini A ili tehničkoj aluminatnoj otopini B. Piknometričkim određivanjem gustoće dobio se isti rezultat (vidi tabelu 3.).

TABELA 3.

Redo- slijed		ρ (25°)	Gubitak ža- renjem u %
a	b	c	d
1	Frakcija poslije prvog dana, aluminatna otopina A	$2,4202 \pm 0,0011$	34,88
2	Frakcija poslije prvog dana, aluminatna otopina B	$2,4193 \pm 0,0015$	34,93
3	$\text{Al}(\text{OH})_3$ dobiven uvođenjem CO_2 u aluminatnu otopinu (vidi pogl. 8.)	$2,4081 \pm 0,0012$	35,05

*Fricke i Severin*¹⁹⁾ našli su, da hidrargilit ima gustoću 2,424 kod 20° C, a bajerit 2,529. Kako se u tabeli 3. pod 3 radi o preparatu (vidi pogl. 8.) s gustoćom 2,4081, koji je smjesa od približno 20% hidrargilita i 80% bajerita, to bi se iz toga za čisti bajerit-preparat mogla proračunati vrijednost za gustoću 2,405. Ovaj je proračun samo približan, jer se rentgenskim snimanjem nikada ne može utvrditi točan procentualni sastav, i jer vrijednosti za gustoću nisu reducirane na potpuno bezvodnu supstanciju (teoretski gubitak žarenjem 34,65%). U svakom je slučaju potrebno, da se gustoća čistih bajerit-preparata još jedamput provjeri. Na osnovi teoretskih razmatranja proizlazi, da bi bajerit morao imati manju gustoću od hidrargilita, jer je bajerit u odnosu prema hidrargilitu nestabilan, i jer gotovo uvijek spojevi s većom toplotnom stvaranja imaju i veću gustoću.

U dijagramu sl. 10. prikazani su rezultati određivanja topljivosti aluminijskog oksihidrata u 4n Na OH s povećavanom odvagom.



Sl. 10. Ispitivanje fizikalne jedinstvenosti aluminijskog oksihidrata određivanjem topljivosti u ovisnosti o količini taložne supstance, kod 45°C

Kao mjerilo za fizikalnu jedinstvenost aluminijskog oksihidrata *Fricke*²⁰) je prvi istakao ovisnost njegove topljivosti u lužinama o povećanoj odvazi taložne supstancije. Topljivost fizikalno potpuno jedinstvenih preparata neovisna je o relativnoj količini taložne supstance, a kod smjesa različite veličine zrna i prema tome različito topljivih čestica s povećanom količinom taložne supstancije topljivost raste. Ova se pojava objašnjava tako, što kod manje količine taložne supstancije čestice veće topljivosti nisu još postigle stepen zasićenja, jer se u taložnoj supstanciji još ne nalaze u dovoljnom broju. Dijagram sl. 10. pokazuje, da kod procesa razlaganja ne postoje uvjeti za izlučivanje fizikalno jedinstvenih preparata. Taložna frakcija nakon prvog dana razlaganja mnogo je homogenija negoli taložna frakcija nakon drugog dana razlaganja. Naročito je jako disperzan hidrat, koji se izlučio trećega i četvrtog dana, iako je brzina izlučivanja bila znatno manja. Pa i u onom slučaju, kad se hidrat, izlučen nakon prvoga dana, iz izlučivača ukloni, i otopina ponovo cijepi, dobiva se jaka ovisnost topljivosti o povećanoj količini taložne supstancije. Kod daljeg povećanja odvage dobiva se pravac, koji ide paralelno s apscisom, kako se to vidi u dijagramu sl. 10.

10. DQSADAŠNJE SPOZNAJE O TEORETSKIM OSNOVAMA PROCESA RAZLAGANJA

Teoretsko razmatranje procesa razlaganja mora uvijek početi sa sastavom razrijeđenih aluminatnih otopina. Pitanje konstitucije amfoternih elektrolita u alkaličnim otopinama nije još do danas potpuno objašnjeno, iako se u literaturi mnogo

obrađuje. Ima autora, koji uopće negiraju amfoterni karakter $\text{Al}(\text{OH})_3$ i aluminate smatraju za koloidalne otopine, to jest za peptizirane soli aluminijuskog hidrata²¹⁾. Ovo gledište dokazuje činjenica, da se električna vodljivost lužine dodatkom $\text{Al}(\text{OH})_3$ naročito ne mijenja, i da se tim dodatkom povećava njezin viskozitet. Protiv toga gledišta govori i samo opažanje autora, a to je, da se aluminatne otopine ne mogu koagulirati. Postojanje koloidalnih čestica ne može se dokazati ultramikroskopom. Iako to nije bezuvjetni dokaz, da koloidne čestice ne postoje, ipak se mora uzeti u obzir, da bi se one kod mnogobrojnih i različitih metoda dobivanja aluminatnih otopina ipak jednom morale pojaviti, jer veličina čestica jako ovisi o načinu njihova pripremanja. Ne smije se zaboraviti, da se kod zamišljene koloidne prirode aluminatnih otopina ne bi nikad mogla stvoriti prava ravnoteža topljivosti, a ispitivanja topljivosti hidrargilita u natrijskoj lužini, u nekoliko uporednih pokusa, dala su stvarno konstantne vrijednosti zasićenja.

Prema ispitivanjima *Ostvalda*⁴⁰⁾ i *Ostvalda i Buzágha*⁴¹⁾ između jako disperznih i koloidnih otopina postoje ove vrlo karakteristične razlike. Za jako disperznu (molekularno disperznu) topljivost vrijedi, kod fizikalno potpuno jedinstvene supstancije (ista veličina zrna), *Gay-Lussacovo* pravilo, prema kojemu je topljivost neovisna o količini taložne supstance. Ovakav idealizirani slučaj rijetko se pojavljuje kod realnih kristala oksihidrata, a pogotovu se ne pojavljuje pod uvjetima, koji se traže po Bayerovu postupku. Tu se uvijek izdvaja smjesa zrna različitih veličina i prema tome različito topljivih čestica. Iz dijagrama sl. 10. vidi se, da taložna frakcija nakon prvog dana razlaganja pokazuje mnogo manju ovisnost topljivosti o povećanoj odvazi nego ona nakon drugog dana. Ovisnost topljivosti s povećanom količinom taložne supstance svodi se u ovom slučaju na postojanje energetski nehomogene supstance, a to znači, da sadržava čestice različite topljivosti. Kod jednoga potpuno homogenog preparata bez sumnje bi vrijedilo *Gay-Lussacovo* pravilo. Uostalom, *Fricke i Jucatis*⁴²⁾ su izradili metodu za pripremanje hidrargilita, kod kojega je bilo zadovoljeno *Gay-Lussacovo* pravilo, to jest topljivost je bila neovisna o količini taložne supstance.

Peptizirani solovi vladaju se sasvim drugačije. U većini slučajeva nailazi se na ovisnost topljivosti o količini taložne supstance, koja kod točno određene količine taloga pokazuje maksimum, a kod daljeg povećanja topljivost se smanjuje. Takav se odnos može izvesti na osnovu čisto energetskih opa-

žanja na solu⁴¹⁾. Kod svih molekularno disperznih otopina krivulja topljivosti nikad nema maksimuma.

Protiv tumačenja o koloidnoj disperziji aluminijeskog hidrata govore i rezultati mnogih autora, koji su potencimetrijski titrirali otopinu aluminijeskog klorida sa NaOH. Pri tom se moglo, kod takozvanoga »aluminatnog skoka« besprijekorno dokazati »stvaranje soli«²³⁾. Protiv stvaranja prave soli ima, međutim, također nekoliko prigovora. Dosad nije pošlo za rukom, da se iz razrijeđenih aluminatnih otopina, kakvi se upotrebljavaju za razlaganje po Bayerovu postupku, izdvoji točno definirani, čvrsti natrijski aluminat²⁴⁾. Kao donju granicu koncentracije, kod koje se iz vodenih otopina natrijskog aluminata dobiva čvrsti aluminat, *Fricke* i *Jucaitis*²⁵⁾ navode 22% Na₂O kod 30° C. Dobiveni aluminat ima sastav 2 Na₂O.2Al₂O₃.5H₂O. Ispod 22% Na₂O, a kod 30° C, dolazi uvijek kao taložna supstancija aluminijски hidrat. Osim toga, i vodene su aluminatne otopine nestabilne i samo onda ograničeno postoje, kad je molarni odnos Na₂O : Al₂O₃ veći od 1. Koncentriranije otopine redovito su stabilnije nego razrijeđenije. Zamišljena aluminatna otopina molarnog odnosa Al₂O₃ : Na₂O = 1 : 1 raspada se trenutno izlučujući Al(OH)₃. Ovu činjenicu uzimaju u obzir čak i autori, koji su se izjasnili za stvaranje pravih soli pri nastajanju aluminata. *Slade* i *Polak*²⁶⁾ su objavili, da se mjerenjem vodljivosti razrijeđenih aluminatnih otopina mogla utvrditi prisutnost aluminata, koji su se brzo raspadali.

U literaturi se za natrijski aluminat u vodenim otopinama navodi formula NaAlO₂²⁷⁾, što odgovara natrijskoj soli jednobazične aluminijske kiseline HAlO₂. Ova formula zadovoljava za aluminatne otopine, kojih je koncentracija Na₂O veća od 22%. Kod razrijeđenih otopina, koje se raspadaju djelomice spontano, a djelomice s dodatkom hidratnog cjepiva, izlučujući Al(OH)₃, gornja se formula može također upotrebiti, ako proces raspadanja promatramo kao hidrolizu, i to prema reakcionoj jednadžbi

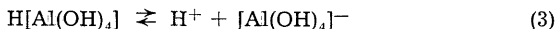
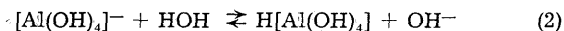
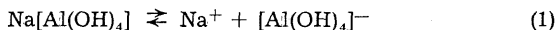


Izlučivanje aluminijeskog oksihidrata po Bayerovu postupku u literaturi se stvarno prikazuje kao hidroliza²⁸⁾. *Fricke*²²⁾ je prvi posumnjao, da se ovdje ne radi o čistoj hidrolizi, i s pravom je ukazao na činjenicu, da efektivni stupanj hidrolize, koji se

postigao pri razlaganju, ne stoji ni u kakvu razmjeru s jakošću kiseline (vidi pogl. 11.). On međutim nije dao nikakvih podataka o hidrolitičkoj ravnoteži, ali je držao, da pored hidrolitičke ravnoteže postoji još ravnoteža aluminata s koloidno otopljenim hidratom, ali ni za to nije pružio nikakvih dokaza. Do takva tumačenja dolazi *Fricke* na osnovu eksperimenata, koji su pokazali, da svježe pripremljene aluminatne otopine pokazuju manju vodljivost, a i manje sniženje točke ledišta, od onih, koji su dulje vremena stajali. Nadalje, da izlučivanje aluminijanskog hidrata i povišenje vodljivosti kod procesa razlaganja ne teku paralelno. Međutim, takva pojava ne mora bezuvjetno biti vezana sa prisutnošću koloidnoga aluminijanskog hidrata (vidi pogl. 12.). Iako *Fricke* dopušta mogućnost prijelaza u jednu polikiselinu, ipak se odlučuje za koloidnu »ravnotežu«. Djelovanje hidratnog cjepiva promatra on kao ubrzano koagulaciono djelovanje koagulacionih centara, koje nastaje uvođenjem cjepiva u fino razdijeljeni i dobro peptiziranu sol aluminijanskog oksihidrata. Za ovakvo tumačenje nedostaju dokazi o postojanju koloidnih soli aluminijanskog oksihidrata, a osim toga i ostali bi koagulatori morali imati isto djelovanje. Iz ovih se izlaganja vidi, da se hipoteza o koloidalnom obliku razrijeđenih aluminatnih otopina, kao i hipoteza o stvaranju prave soli, ne mogu održati. Tako *Beljajev*⁵⁹⁾ na osnovu radova *Strokov*⁶²⁾ drži, da su aluminatne otopine, zbog specifičnih pojava, kompliciraniji sistemi nego obične solne otopine. Ovo shvaćanje *Beljajeva* upućuje već na mogućnost, da postoje kompleksni ioni, iako to sam autor nije naročito naglasio. Ako se prihvati formula NaAlO_2 , može se izlučivanje $\text{Al}(\text{OH})_3$ objasniti samo hidrolizom. Korak dalje ide *Werner*²⁹⁾, koji aluminatima u vodenoj otopini pripisuje kompleksni anion $[(\text{Al}(\text{OH})_4)]^-$. U tom se slučaju proces razlaganja može tumačiti kao raspadanje kompleksne soli, koje nastaje djelovanjem hidratnog cjepiva zbog prekoračenja ravnoteže topljivosti, pri čemu hidroliza ima samo sporedan značaj. Međutim, tako predloženoj *Wernerovoj* formuli posvećena je u literaturi vrlo malena pažnja. *Wernerovo* gledište zastupa i *Heyrovsky*³⁰⁾, koji stabilnost kompleksnog iona $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ osniva na prisutnosti 4 hidroksilne grupe u prvoj *Wernerovoj* koordinacionoj sferi. Isto stajalište zastupaju *Harasymenko*³¹⁾, *Meerwein*³²⁾ i *Remy*³³⁾. U radovima *Bauermeistera*³⁴⁾ govori se o odnosima ravnoteže hidrata u lužinama, a podatke o odnosima ravnoteže pri procesu razlaganja daju u svojem radu³⁵⁾ *Bauermeister* i *Fulda*.

11. HIDROLITIČKA RAVNOTEŽA U TEHNIČKIM ALUMINATNIM OTOPINAMA

Da bismo odredili ulogu hidrolitičkih procesa pri razlaganju aluminatnih otopina, potrebna su slijedeća razmatranja. Ako se, po Werneru, pretpostavi, da razrijeđene aluminatne otopine sadržavaju anione $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, onda formula natrijskog aluminata glasi $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Kod prave hidrolize natrijske aluminatne otopine dolaze u obzir ove pojedinačne reakcije:



Kao stupanj hidrolize označava se dio natrijskog aluminata, koji s vodom, ili bolje rečeno s H^+ -ionima vode, stvara $\text{Al}(\text{OH})_3$.

$$\beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[c]}$$

gdje $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ znači molarnu koncentraciju hidrolizom nastalog aluminijevog hidroksida, a $[c]$ molarnu koncentraciju otopljenog aluminata.

Jednadžba (2) prikazuje hidrolitičku ravnotežu. Ona je dana konstantom hidrolize

$$K_{\text{hidr}} = \frac{[\text{HAl}(\text{OH})_4] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \cdot [\text{HOH}]} \quad (5)$$

Konstanta disocijacije jednobazične aluminijevske kiseline dana je sa

$$K_{\text{H}_x} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{HAl}(\text{OH})_4]} \quad (6)$$

Između konstante disocijacije i konstante hidrolize postoje, kako se lako može pokazati, ovi odnosi. Iz jednadžbe (6) dobiva se

$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = \frac{K_{\text{H}_x}}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{HAl}(\text{OH})_4]$$

Iz jednadžbe (5) izlazi

$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HAl}(\text{OH})_4]}{K_{\text{hydr}}}$$

Iz toga slijedi za konstantu disocijacije

$$K_{\text{H}_x} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{hydr}}} \quad (7)$$

gdje je $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = P_{\text{H}_2\text{O}}$ i znači ionski produkt vode. Za K_{hydr} dobiva se prema tome

$$K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{H}_x}} \quad (8)$$

Wood³⁶⁾ je konstantu disocijacije odredio iz konstanata hidrolize razrijeđenih alkaličnih aluminatnih otopina. Ravnoteža, postignuta nakon četiri sedmice kod 25° C, smatrala se kao konstantna. Stupanj hidrolize iznosio je 35%, pa je konstanta disocijacije bila $K_{\text{H}_x} = 6,3 \cdot 10^{-13}$ (25° C). Blum³⁷⁾ je dobio znatno veći rezultat, i to potenciometrijskom titracijom otopine aluminijskog klorida s natrijskom lužinom, pri čemu je kod »aluminatnog skoka« koncentracija H^+ -iona iznosila $10^{-10,5}$. Ova je vrijednost bila uvrštena u jednadžbu (6). Molarna koncentracija $[\text{HAl}(\text{OH})_4]$ bila je tada jednaka vrijednosti, koja se našla pri »aluminatnom skoku« za $\text{OH}^- = 10^{-3,5}$. Za $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ stavljena je koncentracija $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \cdot 0,8$ s pretpostavkom, da je 80% natrijskog aluminata ionizirano. Za konstantu disocijacije K_{H_x} dobivena je onda vrijednost $5,0 \cdot 10^{-8}$.

Kod Woodove vrijednosti treba primijetiti ovo. Čim se kod aluminatnih otopina zbog hidrolize izluči aluminijski hidroksid, on dalje djeluje na raspadanje aluminatne otopine, pa se prema tome više ne radi o pravoj hidrolitičkoj ravnoteži. Izlučivanje $\text{Al}(\text{OH})_3$ započinje doduše hidrolizom, ali dalje raspadanje aluminatne otopine ne slijedi više samo na osnovu hidrolitičkog procesa. Stoga je razumljivo, da je vrijednost konstante disocijacije po Woodu znatno manja (jer je pretpostavljen i manji stupanj hidrolize) nego ona vrijednost, koja je određena po Blumu, drugom metodom.

Sva određivanja konstante disocijacije jednobazične aluminijske kiseline, koja su navedena u literaturi, daju veće vrijednosti, ako se to određivanje nije vršilo mjerenjem stupnja hidrolize. Fricke nalazi sličnu vrijednost kao Blum, a Treadwell

i Zürcher²³) nalaze vrijednost za konstantu disocijacije 10^{-10} . Pri tomu treba uzeti u obzir, da se vrijednosti za konstantu disocijacije, zbog različitog stepena starosti hidrata, prilično kolebaju.

Maffei²⁸), koji je na osnovu mjerenja vodljivosti alkaličnih aluminatnih otopina proračunao vrijednost za K_{Hx} sa 6.10^{-12} , morao je isto tako dobiti manju vrijednost, jer se zbog otapanja aluminata oslobađaju OH^- -ioni, zbog čega nastaje jača hidroliza. To se odražava i u većoj vodljivosti (vidi pogl. 12.: Polimerizacija aluminatnih iona). Ipak, i u onom slučaju, kad se vrijednost konstante disocijacije, koju je našao Wood, uvrsti u jednadžbu (8), rezultati izračunanog stupnja hidrolize ne zadovoljavaju prema efektivno postignutom izlučivanju aluminijskog oksihidrata u procesu razlaganja

$$K_{hydr} = \frac{P_{H_2O}}{K_{Hx}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-13}} = 2,01 \cdot 10^{-2}$$

Ako se zatim izračuna stupanj hidrolize neutralne aluminatne otopine (s pretpostavkom da je stabilan) po jednadžbi

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{hydr}}{C}} \left(\sqrt{1 + \frac{K_{hydr}}{4C}} - \sqrt{\frac{K_{hydr}}{4C}} \right) \quad (9)$$

tada se za normalnu aluminatnu otopinu dobiva stupanj hidroliza 13,12% (25° C), a za n/10-aluminatnu otopinu stupanj hidrolize 29,5% (25° C).

Kod tehničkog dobivanja aluminijskog hidrata po Bayerovu postupku razlažu se jače alkalične otopine, jer bi inače raspadanje otopine moglo započeti prije nego se provede proces razlaganja. Ako postoji na pr. aluminatna otopina sa 102 g/l Al_2O_3 i 120 g/l Na_2O , onda to odgovara hidroksilnoj koncentraciji (računato na slobodni Na_2O) od $120 - 61,99 = 58,01$ g/l, odnosno $\frac{58,01}{61,99} = 0,937$ mol/l.

Zbog prisutnosti hidroksilnih iona bit će, naravno, hidroliza jako potisnuta (vidi jednadžbu 5.). Još će niži biti stupnjevi hidrolize, ako se za proračun upotrebe konstante disocijacije dobivene drugim metodama.

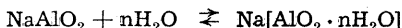
Zaključno se može kazati, da pri razlaganju alkaličnih aluminatnih otopina, kakve se primjenjuju kod Bayerova postupka s molarnim odnosom $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1,8 - 2,0$, hidroliza ima podređenu ulogu, i to zato, jer iskorištenje, koje se postiglo pri razlaganju, ne stoji ni u kakvom razmjeru s jakošću aluminijске kiseline.

12. IZLUČIVANJE ALUMINIJSKOG HIDRATA PREMA TEORIJAMA O STVARANJU KLICA I BRZINI KRISTALIZACIJE

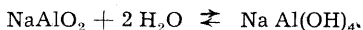
a) Stanje prekoračenja

Radovi, koje su objavili *Fricke* i *Jucaitis*²⁵⁾, o ravnoteži, koja nastaje otapanjem hidrargilita u NaOH, sadržavaju zanimljiv podatak. Iz aluminatnih otopina, ako je koncentracija Na₂O veća od 22%, nastaje kao taložna supstanca natrijski aluminat, a ispod te granice uvijek se taloži Al(OH)₃. Ovaj eksperimentalni nalaz ukazuje, da samo kod koncentriranih aluminatnih otopina (više od 22% Na₂O) postoje otopljene molekule NaAlO₂, a s postepenim razrjeđenjem otopine počinje stvaranje »solvatnih kompleksa«. Pod solvatnim kompleksom razumijeva se labavi kemijski spoj, koji je vjerojatno nastao djelovanjem sila elektrostatičke prirode. Iz odnosa stabiliteta moglo bi se zaključiti, da su ovi solvati sastavljeni od labavih kompleksa molekula.

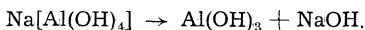
Sasvim formalno može se ovakav prijelaz iz čistog aluminata u solvatni kompleks prikazati formulom



ako je $n = 2$, dobiva se

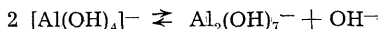


Proces razlaganja može se tada smatrati kao jednostavno raspadanje kompleksa pod utjecajem hidratnog cjepiva.



Kao što je već spomenuto (vidi pogl. 10.), ustanovljeno je, da svježe priređene aluminatne otopine, obratno od onih, koje su dulje vremena stajale (pretpostavlja se, da se za to vrijeme ne izdvaja hidrat), pokazuju manju vodljivost i manje sniženje ledišta. Pri razlaganju izlučeni hidrat i porast vodljivosti ne teku paralelno. Ta se pojava većinom svodi na peptizaciju aluminijevog hidrata u aluminatnoj otopini. S druge strane eksperimentalno uobičajenim sredstvima nije pošlo za rukom da se potvrdi postojanje takvog sola. Mnogo je prihvatljivije tumačenje, da aluminati naginju polimerizaciji, što je *Heyrovsky*⁴⁴⁾ eksperimentalno lako dokazao kod litijskog aluminata. Aluminijaska je kiselina u uskom srodstvu s bornom kiselinom, što se odrazuje u sličnosti konstante disocijacije.

Aluminatni ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ima tendenciju, da u razrijeđenim otopinama polimerizira prema jednadžbi



što se odražava u povećanju vodljivosti i sniženju točke leđišta. Ovo dovoljno objašnjava, zašto porast vodljivosti i izlučivanje aluminijuskog hidrata ne teku paralelno.

Raspadanje solvatnih kompleksa, s obzirom na stabilitetne odnose, jasno je sa stajališta termodinamike. Na osnovu topljivosti hidrargilita u natrijskoj lužini može se, naime, pokazati, da je aluminatna otopina, koja se razlaže po Bayerovu postupku, prema hidrargilitu ili bajeritu kao taložnoj supstanciji, nestabilna ili prezasićena. Pri tomu se može, jednostavnosti radi, posve formalno aluminatna otopina smatrati za otopinom aluminijuskog oksihidrata u $4n\text{NaOH}$.

U dijagramu na sl. 8. točke topljivosti $\text{Al}(\text{OH})_3$, u području temperature između 20° i 60°C , leže na pravcu, koji predstavlja liniju koegzistencije stabilne aluminatne otopine (I) i nestabilne aluminatne otopine (II). Nestabilna aluminatna otopina pada u područje prekoračenja. Uzme li se u dijagramu na sl. 8. jedna točka u području prekoračenja (II) i doda li se otopini nekoliko aktivnih klica cjepiva, principijelno će se izlučivati aluminijски oksihidrat tako dugo, dok se ne dostigne linija koegzistencije. Kod tehničke provedbe Bayerova procesa dolazi se u područje II na taj način, da se boksit raščinjava pri višim temperaturama s lužinom, koja sadržava 290—300 g/l Na_2O . Pri tom se otapaju hidrati aluminijuskog oksida. Nakon raščinjavanja otopina se razređuje tako, da sadrži 100 g/l Al_2O_3 , čime se topljivost hidrata u aluminatnoj otopini jako smanjuje. Kod 100°C postoji još, po *Bauermeisteru*³⁴), stabilno stanje. Razlaganje se vrši kod nižih temperatura, pa se zbog toga aluminatna otopina hladi. Prekoračenje linije koegzistencije postizava se podhlađivanjem. Step en prezasićenosti može se proračunati po *Volmeru*¹⁵), a prema *Gibbsu*, iz razlike termodinamičkih potencijala kod konstantne temperature.

Za termodinamički potencijal zasićene otopine vrijedi

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln c_s$$

gdje c_s znači koncentraciju zasićenja.

Za termodinamički potencijal prezasićene otopine vrijedi

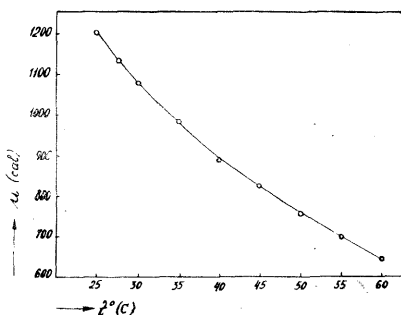
$$\mu_{1/II} = \mu_0 + RT \ln c$$

gdje c znači koncentraciju prezasićene otopine.

Stepen prezasićenosti može se izraziti razlikom obaju termodinamičkih potencijala

$$\mu_{I/II} - \mu_I = RT \ln \frac{c}{c_s} \quad (10)$$

Razlika $\mu_{I/II} - \mu_I$ ima značenje reverzibilne radnje, koju sistem vrši pri prijelazu iz stanja II u stanje I. Strogo uzevši, za proračunavanje termodinamičkog potencijala treba staviti aktivitet umjesto koncentracija. Ove su vrijednosti proračunate za koncentraciju $c = 100$ za različite temperature i unesene su u dijagram sl. 11.



Sl. 11. Termodinamički potencijali prekoračenja pri različitim temperaturama

b) Stvaranje klica

Za pravi je kristalizacioni proces karakteristično, da se pri izlučivanju pojavljuje znatan toplinski efekt. Veoma je važna činjenica, da izlučeni kristali hidrata predstavljaju već prisutne granične površine. Svatko, tko ima praktičnog iskustva s provođenjem Bayerova postupka, može potvrditi, da se kod pripremanja hidratnog cjepiva, koje se izlučuje pri niskim temperaturama, opaža znatno povišenje temperature. Oba se pojava mogu objasniti, prema novijim teorijama o stvaranju faza, na ovaj način.

Po Volmeru¹⁵⁾ i Gibbsu može se kazati, da je prekoračenje stabilneta neke faze moguće zbog toga, što se kod stvaranja nove faze uvijek mora vršiti radnja.

Gibbs je, a kasnije na drugi način i Volmer, teoretskim putem izveo vrijednost za radnju pri stvaranju klica. Ta vrijednost iznosi za kristale

$$A_K = 1/3 \sum \sigma_i O_{iK} \quad (11)$$

gdje σ_i znači slobodnu površinsku energiju (napetost površine), O_i površinu klice. Izraz $\sum \sigma_i O_{iK}$ znači algebarsku sumu umnoška svih površinskih energija prema otopini s površinom svih klica. Vrijednost σ_i nije kod svih površina klica jednaka, nego svaka površina čestice ima drugu vrijednost σ .

Odnos između pojedinih vrijednosti za σ daje Wulfova⁴⁵⁾ jednadžba

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \frac{\sigma_3}{h_3} \quad (12)$$

što znači, ako se od središta kristala, u položaju ravnoteže, na sve granične površine spuste okomice, onda su pojedine udaljenosti od središta do površine proporcionalne odgovarajućim površinskim energijama. To znači, da površine s najvećom površinskom energijom imaju najmanje oplošje.

Međutim, jednadžba (12) ima malu praktičnu vrijednost, jer se eksperimentalno može mjeriti samo srednja površinska energija σ . Veličina σ može se naime proračunati iz odnosa topljivosti malih i velikih kristala. Za razliku termodinamičkih potencijala kapljice radijusa r i tekućine s ravnom površinom vrijedi, po Volmeru, jednadžba

$$(\mu_r - \mu_\infty) = \frac{2\sigma}{r} v \quad (13)$$

gdje σ znači napetost površine, a v molarni volumen.

Ako se jednadžba (13) primijeni na kristale, s pretpostavkom, da vrijedi zakon o idealnim plinovima, ona glasi

$$RT \ln \frac{p_{h_1}}{p_\infty} = \frac{2\sigma_1}{h_1} v = \frac{2\sigma_2}{h_2} v \quad (13a)$$

Ako se mjesto napetosti para stavi topljivost, dobije se jednadžba analogna Thomsonovoj⁴⁶⁾

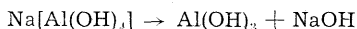
$$RT \ln \frac{L'}{L} = \frac{2\sigma}{r} v \quad (14)$$

gdje L' znači topljivost fino disperznog hidrata radijusa r , a L topljivost grubog hidrata.

Kod primjene jednadžbe (14) mora se imati na umu, da je ona samo približna, jer pretpostavlja valjanost osmotskih zakona, koji vrijede samo za razrijeđene otopine. Nadalje se pretpostavlja, da su σ i v konstantni, što nije vjerojatno, ako se radi o malim i velikim kristalima. Ipak se može gornja jednadžba upotrebiti za približno određivanje σ , da bi se s dobivenom vrijednošću mogao dobiti red veličine za radnju, koju treba upotrebiti pri stvaranju klica. Vrijednost σ bila bi

$$\sigma = \frac{158 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 32,22} \approx 1250 \text{ erga/cm}^2$$

Radnja pri stvaranju klica može se usporediti s energijom aktivacije, a njena vrijednost može biti mjerilo za kinetičku stabilnost sistema u stanju prekoračenja, u odnosu prema stvaranju nove kristalinične faze. U ovom se slučaju mora naročito uzeti u obzir, da se visoki stepen prekoračenja ne može objasniti velikom radnjom, koja je potrebna za stvaranje klica. Svakako se moraju uzeti u obzir i one sile aktivacije, koje su potrebne da se izazove reakcija raspadanja



Nadalje se mora uzeti u obzir niski koeficijent difuzije aluminatnih otopina prema drugim prezasićenim vodenim otopinama. Svaka pojava, koja smanjuje radnju pri stvaranju klica, mora izazvati ubrzanu kristalizaciju. Stoga osobito značenje imaju rubovi izlučivača, miješala, pa termometri, koji su uronjeni u otopinu. Isto djelovanje imaju čestice prašine, čestice fino dispergiranoga crvenog mulja, koje su zbog nepotpune filtracije ostale u otopini. Naročito povoljan granični slučaj nastaje, kad za smanjenje radnje pri stvaranju klica služe sami kristali hidrata. Tada će površinska energija na mjestu rasta biti jednaka nuli, a klica može sa znatnim smanjenjem radnje izrasti u gotov kristal.

c) *Pojedinačne pojave faza pri procesu razlaganja*

Značenje hidratnog cjepiva za kinetiku procesa razlaganja proizlazi iz izloženih [u prijašnjoj točki b)] zakona o stvaranju klica, kao i iz povoljnog utjecaja, koji na njihovo stvaranje imaju mali kristali, sposobni za rast. Međutim samo time ne mogu se objasniti sva opažanja, koja se mogu uočiti u pojedinim vremenskim intervalima procesa razlaganja.

Prije svega se mora istaknuti praktično iskustvo, da hidratno cjepivo ne smije biti ni prekrupno, ni pre sitno.

Upotrebom pregrubog hidrata teče proces razlaganja suviše sporo, pa je zbog toga potrebna velika količina cjepiva; prejako disperznim hidratom postizava se doduše brzina, koja zadovoljava, ali je izlučeni hidrat odviše sitan, pa tehnički ne odgovara, jer se pojavljuju teškoće pri filtraciji, a kod kalcinacije nastaju zbog prašenja materijala veliki gubici.

Moglo bi se očekivati, da će se moći utjecati na veličinu zrna izlučenoga hidrata upotrebom vrlo finog cjepiva na taj način, da se cijepi vrlo malim količinama takvog cjepiva, kako bi ono u otopini imalo mogućnost za normalan rast. Ta pretpostavka, međutim, ne odgovara stvarnosti. U dijagramu sl. 2. prikazana krivulja 2 odgovara cijepljenju sa svega 0,15 vol. % vrlo fino dispergirano g hidrata. U praksi se cijepi sa mnogo većom količinom cjepiva, pa je ipak izlučeni hidrat vrlo fin. Prema tome, osim rasta kristala hidratnog cjepiva, koje se dodaje aluminatnoj otopini, značajna je još jedna važna pojava.

Kod određivanja uvjeta, koji su potrebni da nastane hidrargilit, utvrđeno je, da se pri reakcionim odnosima, kakvi vladaju u procesu razlaganja, po Bayeru, hidrargilit izlučuje i onda, kad se cijepljenje vrši bajeritom. U tom slučaju nastaje zapravo smjesa hidrata, koja se sastoji od hidrargilita i bajerita. Fricke je zatim opazio, ako postoje uvjeti za stvaranje bajerita (brzo izlučivanje), da on nastaje čak i onda, kad se cijepljenje vrši hidrargilitom. Obje se pojave mogu protumačiti samo tako, da kristalinično cjepivo, uneseno u aluminatnu otopinu, raste dalje zadržavajući svoju kristaliničnu strukturu, ali da ono u isto vrijeme u otopini stvara hidratni sol, koji se već prema uvjetima stvaranja razvija u hidrargilit ili bajerit. Ne može se prihvatiti, da će već izgrađeno kristalinično cjepivo u otopini prijeći u svoju polimorfnu formu, jer pretvorba bajerita u hidrargilit teče vrlo sporo. Međutim, vrlo je vjerovatno, da će se čestica sola, koja je odvojena od kristala i još nepotpuno izgrađena, pretvoriti u takvu modifikaciju, kojoj odgovaraju reakcioni uvjeti otopine.

Ako se prihvati takvo tumačenje, onda je razumljivo, zašto se sa mnogo manjim količinama fino disperznog cjepiva postizava isto djelovanje kao i s velikim količinama grubo disperznoga. Kod grubo disperznog hidrata proces je kristalizacije već gotovo dovršen, te postoji mala mogućnost odvajanja sola, i zato su potrebne velike količine cjepiva, a fino disperzno hidratno cjepivo može se, naprotiv, cijepati na manje čestice sola. Ako je hidrat suviše disperzan, tako da se nalazi gotovo u amorfnom stanju, on šalje u otopinu previše čestica sola, pa zbog toga nastaje jako dispergirani hidrat.

Za potvrdu ovog gledišta treba navesti još jedan dalji rezultat pokusa. Dijagram sl. 3. prikazuje rezultate onih pokusa, koji su se vršili s hidratnim cjepivom I, pripremljenim na različite načine. Krivulje 2 i 3 odgovaraju izlučivanju hidrata kod upotrebe sušenoga hidratnog cjepiva. Ovaj eksperimentalni nalaz potvrđuje gore navedenu pretpostavku. Sušeno hidratno cjepivo manje je podesno za stvaranje sola nego ono, koje je nakon pripreme sačuvano nefiltrirano u razmuljenom stanju. Zbog toga kod upotrebe sušenoga hidratnog cjepiva nastaje sporo izlučivanje.

Prema tome se djelovanje hidratnog cjepiva može objasniti tako, da njegova prisutnost smanjuje radnju, koja je potrebna za stvaranje klica. Uneseni kristali hidrata u otopini se razvijaju u krupnije kristale, a u isto se vrijeme odvajaju u otopinu čestice sola, koje djeluju kao klice, i već prema svojem broju izrastaju u kristalinične hidrate različitog disperziteta. Prema Weygandovoj⁴⁷⁾ definiciji to odgovara prisilnom stvaranju klica.

d) *Proces rasta kristala*

Ako nastaje nova faza kod tipa reakcije AB (tekuće) $\rightarrow A$ (čvrsto) + B (tekuće), moraju se razlikovati dva dijela procesa, koji su kinetički različiti, i to brzina stvaranja klica i brzina kristalizacije. Odnos obiju brzina određuje disperznost nove faze, jer oba faktora djeluju suprotno. Brzina stvaranja klica jako je ovisna o količini i prirodi cjepiva, što nužno proizlazi iz prije navedenih razmatranja. Pod brzinom kristalizacije razumijeva se brzina linearnog rasta kristala okomito na određenu kristalnu površinu. Ona se može, za razliku od brzine stvaranja klica, izraziti u apsolutnim mjerama. Razumljivo je, da kod supstancije s velikom brzinom kristalizacije broj klica, t. j. broj kristalizacionih centara na jedinicu volumena, nema za strukturu nove faze tako veliko značenje kao u onom slučaju, kad je brzina stvaranja klica veoma velika. Budući da su pri procesu razlaganja i brzina stvaranja klica i brzina kristalizacije veoma spore, to obje veličine moraju međusobno stajati u pravilnu odnosu. Praktički je najpovoljniji odnos onda, kad je hidratno cjepivo fino disperzno, t. j. kad donja granica veličine zrna iznosi $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm. Kod te veličine zrna dovoljna je za cijepljenje količina od 1,5—3,0 vol. % lužnatog cjepiva. Ispod te granice izlučeni je hidrat suviše sitan. Uputno je, da se »aktivitet« cjepiva ispita određivanjem njegove topljivosti u $4nNaOH$ (vidi dijagram sl. 8.).

Može se uzeti, da su elementarni procesi rasta kristala principijelno povoljno riješeni. Oni su objašnjeni u radnjama Kossela⁴³), Stranskoga⁴⁹) i Volmera¹⁵).

Međutim, unatoč relativno velikom prekoračenju, mala brzina kristalizacije pri izlučivanju hidrata ne može se tumačiti tako jednostavno. Ona se ne može potpuno objasniti ni relativno malim difuzionim koeficijentom otopine, ni velikim difuzionim slojem na granici kristala. Najvjerojatnija je pretpostavka, da je stvaranje hidrata vezano s velikim steričkim smetnjama. Isto tako i obratni pojav, t. j. otapanje hidrata u lužini, teče veoma sporo (vidi dijagram sl. 9.). Kod mjerenja ravnoteže hidrargilita i vodene pare Fricke i Severin su opazili neobično sporo izjednačenje tlaka para, što su doveli u vezu s velikom toplinom aktivacije i steričkim smetnjama. Pitanje naravi otopine bit će obrađeno u poglavlju 15.

Krupno disperzni kristali hidrata dobivaju se obično kod više temperature (50°—60° C). Ova se temperatura može primijeniti u početku procesa razlaganja, jer je prekoračenje dosta veliko, a brzina izlučivanja hidrata ovisna je o stepenu prezasićenja (vidi pogl. 13.). Kasnije se temperatura svakako mora sniziti, jer bi proces razlaganja zbog nedovoljnog prezasićenja tekao suviše sporo. U praksi se temperatura regulira laganim ohlađivanjem. Aluminatna otopina uvodi se u izlučivače s naznačenom temperaturom i hladi se do svršetka procesa, već prema volumenu posude, tako da se temperatura snizi za 10—15° C.

Skrativši i jako pojednostavivši računske operacije, Volmer¹⁵) je za djelomice teško rastopljive taloge dao formulu za srednji volumen čestica, koje su se izlučile:

$$\bar{V} \approx K_1 \cdot e^{\left(\frac{K_2}{\ln \frac{c_1}{c_s}} \right)^{1/3}} \quad (15)$$

gdje su $\bar{V}$ srednji volumen čestica, K_1 i K_2 konstante karakteristične za svaku pojedinu supstanciju, c_1 koncentracija na početku reakcije, c_s koncentracija zasićenja, e baza prirodnih logaritama.

Iz formule se vidi, da je veličina čestica, koje nastaju pri taloženju, ovisna samo o odnosu $\frac{c_1}{c_s}$, t. j. da kod iste početne koncentracije otopine (c_1) čestice bivaju to manje, što je manja njihova topljivost u odnosnom otapalu.

Povišenje temperature djeluje povoljno na izlučivanje većih čestica, jer se povišenjem temperature povećava topljivost hidrata u lužini, kao što se to vidi iz jednadžbe (17). Ipak su taložne frakcije drugoga i trećeg dana razlaganja finije (vidi pogl. 9.), unatoč smanjenju odnosa $\frac{C_1}{C_s}$, pa i onda, kad se taložna frakcija nakon prvog dana razlaganja ukloni iz izlučivača. Tu treba uzeti u obzir, da se koncentracija OH^- iona u otopini za vrijeme procesa i dalje mijenja, tako da povišenje temperature može vjerojatno djelovati ne samo na povećanje topljivosti, već i na promjenu veličina K_1 i K_2 . Ovaj primjer jasno pokazuje, da veličina čestica nije ovisna samo o odnosu koncentracija $\frac{C_1}{C_s}$, već da kod toga djeluju i drugi važni faktori. Prema postavkama Habera³⁰⁾, s kojima se Volmer¹⁵⁾ ne slaže, moglo bi se to kvalitativno tumačiti smanjenjem brzine redanja zbog promjene temperature i koncentracije OH^- iona. Haberova se postavka ne može međutim kvantitativno formulirati, jer nedostaje točna fizikalna definicija brzine redanja. U praksi je vrlo važno, da se dobije što grublji i jednoličniji hidrat. Stoga se u mnogim tvornicama glinice omogućuje dalji rast hidratnih čestica, koje su se izlučile u drugom dijelu procesa razlaganja. To se može izvršiti na jednostavan način tako, da se s pomoću naročitih separatora fine čestice hidrata vraćaju natrag u pogon i miješaju sa svježom aluminatnom otopinom, koja je namijenjena razlaganju. Na kraju, cijeli proces razlaganja može biti modificiran tako, da se cijepljenje vrši samo hidratom.

Naravno, kod takvog su »cijepjenja« potrebne mnogo veće količine hidrata nego kod upotrebe specijalno pripremljenih cjepiva. Razlozi za to već su prije navedeni. Zbog toga se u mnogim zemljama ponovo počelo raditi po Bayerovu patentu, prema kojemu se kao supstancija za cijepljenje upotrebljava već izlučeni hidrat, tako da nastaje kontinuirani kružni proces.

13. PROCES RAZLAGANJA KAO KATALITIČKI POJAV

Već pri sasvim formalnom kinetičkom promatranju procesa razlaganja vidi se, da je djelovanje hidratnog cjepiva katalitičko, jer različita cjepiva utječu na skraćivanje vremena razlaganja različito. U literaturi je već nekoliko puta ukazano na povezanost između katalize i procesa rasta kristala⁵¹⁾.

Prema tome su »aktivna mjesta« katalizatora⁵²⁾ identična s onim mjestima, na kojima se naročito pojavljuju procesi rasta

kristala ili procesi otapanja. Po *Stranskom*⁵³⁾ se i sami katalitički procesi mogu promatrati kao pojave rasta kristala, pri čemu kristali djeluju kao katalizatori na taj način, što na njima nastaje prolazno nagomilavanje reakcionih komponenata.

Iz dijagrama sl. 3. može se najbolje razabrati, da proces razlaganja mnogo ovisi o sposobnosti rasta kristaliničnog cjepiva. Hidratno cjepivo, dobiveno sušenjem, usporuje izlučivanje ne samo time, što ne može lako slati u otopinu čestice sola, već i zato, što nema sposobnosti rasta, a to se vidi po tome, što nastaje fino disperzan hidrat. Naravno, i grubo disperzno hidratno cjepivo, kad se upotrebi kao cjepivo, gubi svoju sposobnost rasta, i tada djelovanjem cijepljenja nastaje druga navedena elementarna pojava. Zato je kod pripreme aktivnih hidratnih cjepiva vrlo važno, da se održi sposobnost rasta hidratnog cjepiva, kako ne bi prevagnuo drugi elementarni pojav, t. j. stvaranje čestica sola.

Brzina izlučivanja aluminijskog hidrata može se prikazati jednačbom, koja je određena empirijski, i to u slučaju, ako se razlaganje provodi pri konstantnoj temperaturi i ako se cijepi s dosta hidratnog cjepiva (srednji aktivitet — hidratno cjepivo I), i to

$$\frac{c_x}{\tau} = k(\delta - c_x). \quad (16)$$

Kod toga je $\delta = c_A - L$ prekoračenje otopine, gdje c_A znači početnu koncentraciju, a L topljivost hidrate kod određene temperature razlaganja. c_x je količina izlučenog hidrata nakon vremena τ (u satima). Ispravnost jednačbe (16) prikazuje tabela 4.

TABELA 4.

τ	c_x	$k = \frac{c_x}{\tau(\delta - c_x)}$
1	2	3
24	32	2,77.10 ⁻²
48	47	2,96.10 ⁻²
72	54	2,88.10 ⁻²
96	57,5	2,66.10 ⁻²

Kolona 1 sadrži vrijeme τ u satima, kolona 2 količinu izlučenog hidrata c_x preračunatu u Al_2O_3 g/l, kolona 3 vrijednosti za k .

izračunate prema jednadžbi (16). Razlaganje se vršilo kod temperature od 35° C, a cijepilo se sa 6 vol % hidratnog cjeviva I. δ je bio 80.

Izraz $\frac{c_x}{\tau}$ ne smije se zamijeniti diferencijalnim razlomkom $\frac{dc_x}{d\tau}$, jer bi se inače proces razlaganja mogao smatrati reakcijom I. reda. Ako se integrira diferencijalna jednadžba reakcije prvog reda

$$\frac{dc_x}{d\tau} = k(\delta - c_x) \quad (17)$$

dobiva se

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\delta}{\delta - c_x} \quad (18)$$

Izračuna li se k prema jednadžbi (18), dobivaju se različite vrijednosti. Proces razlaganja ne može se smatrati za reakciju nekoga određenog reda, jer za to nedostaje fizikalna podloga. Konstanta brzine k, dobivena iz jednadžbe (16), ne prikazuje pravu konstantu raspadanja k_w jednoga spontanog procesa, već konstantu brzine katalitičkog procesa, izazvanog hidratnim cjevivom. Konstanta k ovisi o aktivitetu i količini hidrata, upotrebljenog za cijepljenje. Odnos između k_w i k nije jednostavan, niti ga je teoretski lako obuhvatiti.

Upotrebom vrlo aktivnoga hidratnog cjeviva (vidi dijagram sl. 2., krivulja 2) dobiva se takav tok brzine, da bi se reakcija mogla smatrati za reakciju prvoga reda. Krivulja 1 dijagrama sl. 2. ne bi više zadovoljavala jednadžbu (18), iako se u oba slučaja može računati s istim kemizmom reakcije. Bilo bi, dakle, potpuno pogrešno iz toka brzine katalizirane reakcije stvarati zaključke o mehanizmu procesa raspadanja. Prema tome, jednadžba (16) ima samo formalno značenje. Dimenzija konstante k u jednadžbi (16) jest τ^{-1} . Konstanta k zapravo je konstanta brzine procesa razlaganja. Poznavanje faktora, koji uvjetuju vrlo lagan tok kristalizacije aluminijskog oksihidrata u usporedbi s ostalih kristalizacionim pojavama, ima veliko teoretsko i praktičko značenje. Radi toga je veoma važno poznavati ovisnost konstante k o temperaturi, jer se onda može izračunati toplina aktivacije procesa. Pokusi, izvedeni kod različitih temperatura, daju ovisnost konstante k o temperaturi. U prvih 12 do 24 sata opaža se, da između temperatura od 25° i 45° C brzina izlučivanja raste s temperaturom. Nakon 24 sata

izlučivanja nastaje obrnuta pojava, jer je kod viših temperatura manja prezasićenost. Kod temperatura od 35°, 40° i 45° C dobivene su nakon 12-šatnog razlaganja (cijepljeno sa 2,14 vol % hidratnog cjevica I) niže navedene količine izlučenog hidrata, preračunate na Al_2O_3 g/l (vidi tabelu 5.).

TABELA 5.

$^{\circ}\text{C}$	Al_2O_3 g/l	$\frac{c_x}{\tau}$	k
1	2	3	4
35	16	$\frac{16}{12} = 1,33$	0,0208
40	18	$\frac{18}{12} = 1,50$	0,0258
45	20	$\frac{20}{12} = 1,66$	0,0314

Vrijednost konstante k, koja je dana u tabeli 5., izračunata je iz jednadžbe (16).

Ovisnost konstante k o temperaturi dana je u većini slučajeva dosta točno Arrheniusovom jednadžbom

$$k = C \cdot e^{-\frac{A_w}{RT}}$$

odnosno

$$\log k = -\frac{A_w}{4,573 \cdot T} + \log C \quad (19)$$

gdje je A_w toplina aktivacije kataliziranog procesa, a C konstanta, koje će fizikalno značenje biti još spomenuto. Ako uzmemo, da su obje veličine, A_w i C, u intervalu temperature 35—40° C konstantne, onda vrijedi za

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{A_w (T_2 - T_1)}{4,573 \cdot T_2 \cdot T_1}$$

odnosno

$$A_w = \frac{\log \frac{k_2}{k_1} \cdot 4,573 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \quad (20)$$

Ako se odgovarajuće vrijednosti stave u jednadžbu (20), dobiva se u našem slučaju za energiju aktivacije vrijednost

$$\frac{0,09356 \cdot 4,573.313.308}{5} = 8,24 \text{ kcal .}$$

Kako je vrijednost konstante

$$k = C \cdot 10^{-5,8575}$$

dobivamo za

$$C = \frac{0,0208}{10^{-5,8575}} \text{ , a log } C = 4,1756$$

Konstanta C, koja je kod homogenih reakcija zapravo faktor učestalosti izvršenih sudara u jedinici vremena⁵⁴⁾, kod heterogenih reakcija označuje mjerni broj katalitički aktivnih centara. Slično kao kod heterogenih reakcija, može se i kod ove vrste katalizirane reakcije, kao što je proces raspadanja, konstanta C smatrati za mjerni broj čestica, koje su sposobne za rast. Mora se svakako još uzeti u obzir, da veličina C može sadržavati još jedan faktor manji od jedan, koji obuhvaća steričke smetnje. Za poznavanje prirode cjepiva važne su veličine C i A_w . Kod praktične provedbe procesa razlaganja važno je napomenuti, da se povišenje izraza A_w može kompenzirati povišenjem vrijednosti izraza C.

14. DA LI SE PRI RAZLAGANJU IZLUČUJE HIDRARGILIT ILI BAJERIT?

*Fricke*⁵⁵⁾ je već prije proučavao to pitanje i došao do rezultata, da se kod propisnog provođenja Bayerova postupka kao taložna supstanca uvijek izlučuje hydrargilit, i da bajerit dolazi u hidratu samo u novim tvornicama. Ova su opažanja potpuno potvrđena, jer se hydrargilit stvara čak i u onom slučaju, kad se cijepljenje vrši bajeritom. Po *Ostwaldovu* pravilu postepenosti moralo bi se kod razlaganja, osobito kod brza izlučivanja, uvijek računati s pojavom energetski bogatijega izomernog oblika, t. j. s bajeritom. *Stranski* i *Totomanov*⁵⁶⁾ pokazali su, da *Ostwaldovo* pravilo postepenosti ne obuhvaća neki naročiti prirodni zakon, nego da je jedino veličina brzine stvaranja klica mjerodavna za strukturu nove faze. Za brzinu stvaranja klica vrijedi jednadžba, koja je slična Arrheniusovoj

$$I = K \cdot e^{-\frac{A_k}{kT}} \quad (21)$$

gdje je I brzina stvaranja klica, a A_K radnja potrebna za nastajanje klica. Jednadžba (21) može se primijeniti i za jedan mol tako, da se umjesto k stavi plinska konstanta R , pa tada izraz A_K označuje radnju pri stvaranju klica za jedan mol. Jednadžba (19) i (21) nisu samo formalno slične, ali ipak postoji razlika između A_{K_1} i A_w . A_K je reverzibilna radnja, a A_w je toplina aktivacije.

Kao što je već spomenuto u pogl. 8., hidratno cjepivo, dobiveno uvođenjem CO_2 u aluminatnu lužinu, nije pogodno za tehničku upotrebu. Iako se danas u fabricaciji glinice po Bayerovu postupku takav hidrat u redovnom pogonu ne upotrebljava kao cjepivo, pitanje upotrebe takvog hidrata teoretski je zanimljivo, pa će se ovdje ukratko razmotriti.

Krivulja 2 dijagrama na sl. 7. daje tok izlučivanja hidrata u slučaju, ako se cijepi lužnatim cjepivom, koje je pripravljeno cijepljenjem čistim bajeritom. Brzina je izlučivanja dosta velika, ali je izlučeni hidrat suviše sitan. To je vjerojatno razlog, što takvo cjepivo ne odgovara, jer je u praksi potreban hidrat, koji se dobro filtrira.

Bajerit je energetske bogatiji od hidrargilita, što se vidi već iz njegove veće topljivosti (vidi pogl. 7.). Ako se označi topljivost bajerita sa L_B , a topljivost hidrargilita sa L_H , tada je termodinamički potencijal prijelaza bajerita u hidrargilit dan jednadžbom

$$G = RT \ln \frac{L_B}{L_H} + p \Delta V \quad (22)$$

gdje je $p \Delta V$ rad izvršen zbog promjene volumena. Dalje, prema drugom zakonu termodinamike, vrijedi

$$G = U + p \Delta V - TS \quad (23)$$

gdje je U promjena unutarnje energije, a S promjena entropije. Ako uvrstimo namjesto $U + p \Delta V = W_p$ toplinski efekt kod konstantnog pritiska, onda se za W_p dobiva

$$W_p = G - TS = G + T \frac{\partial G}{\partial T} \quad (24)$$

$$\text{gdje je } \frac{G}{T} = -S \quad (25)$$

Iz topljivosti i temperaturnih koeficijenata topljivosti, s pretpostavkom, da vrijedi zakon za idealno razrijeđene otopine, mogu se izračunati G i W_p . Za pretvorbu bajerit-hidrargilit

(oboje fino dispergirani preparati) dobivaju se po jednadžbama (22) i (24) za G i W_p ove vrijednosti:

$$G = 2,3 \cdot 1,985.298 \log \frac{20,2}{17} + p \Delta V = 96,85 +$$

$$+ 5,54.10^{-3} \sim 96,86 \text{ cal}$$

$$G_{25}^0 = 96,86 - \frac{\partial G}{\partial T} = -4,33 \text{ cal. stupanj}^{-1}$$

$$G_{28,5}^0 = 81,71 \text{ T } \frac{\partial G}{\partial T} = -298 \cdot 4,33 = -1290$$

$$W_p = 96,86 - (-1290) = 1386 \text{ cal odnosno } 1,38 \text{ kcal}$$

Direktnim određivanjem topline otapljanja bajerita i hidrargilita u fluorovodičnoj kiselini *Fricke* i *Wullhorst*¹⁸⁾ našli su, da W_p iznosi 1,2 kcal. To ujedno potvrđuje, da se razrijeđene aluminatne otopine kod navedenih koncentracija mogu termodinamički tretirati kao otopine aluminijskog oksihidrata u natrijskoj sužini. Nadalje, da se kod niskih koncentracija Al_2O_3 (topljivost hidrata kod 25° C) za proračunavanje termodinamičkih potencijala mogu upotrebiti koncentracije umjesto aktiviteti. Strogo uzevši, ako se radi s većim koncentracijama, moraju se pri izračunavanju uvrstiti aktiviteti umjesto koncentracije.

Jednadžbe (22, 23, 24, 25) vrijede ne samo za polimorfne pretvorbe, nego se s pomoću njih može proračunati razlika slobodne energije (F) kao i ukupne energije (U) fino dispergiranoga i krupnije kristaliziranog hidratnog cjepiva⁵⁷⁾. Jednadžba (22) tada glasi

$$F = RT \ln \frac{L'}{L} \quad (22a)$$

gdje je L' topljivost aktivnoga hidratnog cjepiva, a L topljivost stabilnoga krupno disperznog hidrata. Tako se za slobodnu energiju kod 25° C dobiva

$$F = 2,3 \cdot 1,985.298 \log \frac{17}{13} = 158 \text{ cal}$$

a za promjenu ukupne energije U

$$U = 1,171 \text{ odnosno } 1,17 \text{ kcal.}$$

Ako se iz vrijednosti topljivosti, koje su dobivene kod viših temperatura, izračunaju slobodna energija (F) i ukupna energija (U), dobivaju se netočne vrijednosti, jer se zbog povećanja koncentracije ne može više primijeniti zakon idealno razrijeđene otopine, pa prema tome ni jednačbe (22 i 22a). Kao što se vidi iz vrijednosti za U, povišenje ukupne energije je znatno, i to zbog velike površine fino dispergiranoga hidratnog cjepiva.

15. UTJECAJ STRANIH PRIMJESA, PRISUTNIH U TEHNIČKIM ALUMINATNIM LUŽINAMA, NA BRZINU IZLUČIVANJA I NA VELIČINU ZRNA

U tehničkim aluminatnim lužinama nakupe se s vremenom strane primjese, koje na proces razlaganja djeluju različito. Te se primjese nalaze ili otopljene molekularno disperzno ili su pak koloidno suspendirane. Kemijski utjecaj različitih primjesa dosad uglavnom nije objašnjen. Koloidno disperzne primjese, a to su u prvom redu čestice crvenog mulja, kremična kiselina i organske supstancije, zbog svojih graničnih površina (vidi izlaganje u pogl. 12 b.) djeluju na stvaranje klica. U dijagramu sl. 4. jasno se vidi, da čiste aluminatne otopine trebaju kao poticaj za reakciju raspadanja veće količine hidratnog cjepiva nego tehničke otopine. Kod tehničkih otopina, kod stvaranja klica, djeluju dakle još i nespecifični izazivači kristalizacije. Kasnije se slika doduše sasvim mijenja, jer primjese jako poremećuju kristalizaciju, a iz čistih se aluminatnih otopina dobiva mnogo grublje zrno hidrata. Sasvim je sigurno, da rastu kristala primarno prethodi adsorpcija sastojina, koje grade kristal. Adsorpcija čini predstepenicu za konačno ugrađivanje u kristaliničnu mrežicu. U građivanje stranih sastojina izaziva poremećaje, jer se remeti idealno pravilna građa prostorne mrežice. Iz dijagrama sl. 5. i 6. jasno se vidi vrlo jak utjecaj koloidalno dispergiranih primjesa. Stoga je potrebno, da se aluminatne otopine prije razlaganja očiste filtracijom po mogućnosti s dodatkom aktivnog ugljena ili aktivne glinice⁵³⁾. Prema podacima *Beljajeva*⁵⁹⁾ na proces razlaganja naročito negativno djeluje kremična kiselina, pa on kao krajnju granicu omjera $Al_2O_3 : SiO_2$ preporučuje 250—300 : 1. Međutim, i organske supstancije jako usporavaju izlučivanje, kao što se to navodi u jednom američkom patentu⁶⁰⁾. Prema tom patentu aluminatne se otopine mogu stabilizirati, t. j. sačuvati od raspadanja, dodatkom šećera, dekstrina ili škroba. »Prave« primjese također utječu na kristalizaciju, ali je još malo poznato djelovanje

pojedinih komponenata. Prema tome, za praksu je važno, da aluminatne otopine budu što čišći, i radi toga je potrebno da se povremeno pročišćuju.

16. ZAKLJUČNO RAZMATRANJE

U ovoj se radnji nastojalo, da se prema postignutim rezultatima, objasni reakcioni mehanizam djelovanja cjepiva (čestica aluminijuskog hidrata), koje ima različit stepen disperziteta, na proces razlaganja aluminatnih otopina. Pritom smo se služili teorijama o stvaranju klica i rastu kristala, koje su se razvile posljednjih dvadeset godina. Naročito dragocjene zaključke dali su kinetički pokusi procesa raspadanja natrijskog aluminata. Kako priroda aluminatnih otopina nije još jednoznačno riješena, tako da bi se sve pojave kod procesa razlaganja mogle objasniti (vidi o tome pregled *Beljajeva*⁵⁹), to smo neke od tih pojava mogli obraditi samo formalno termodinamički. Može se smatrati, da je otapanje aluminata prava kristalizaciona pojava, i da protiv koloidalne naravi otopine ima toliko prigovora, da se ova hipoteza mora konačno napustiti.

Naročito je važan rezultat, da hidrolitičke pojave pri razlaganju aluminatnog kompleksa imaju samo podređeno značenje. Uloga hidrolize pri procesu razlaganja, u literaturi se naročito naglašava, iako dosad ni jedan od autora nije taj problem obradio računski. Proračunate konstante hidrolize i stupnjevi hidrolize ne stoje ni u kakvu razmjeru s efektivno postignutim iskorišćenjem Al(OH)_3 pri samom razlaganju. Proces razlaganja aluminatne lužine nije se dosad uvrštavao u katalitičke procese (63). Ako se pojam katalize ne shvati suviše usko, a osim toga, ako se uzme u obzir što znači proces rasta kristala za »aktivne centre«, kao i jaka ovisnost brzine procesa razlaganja o nastanku cjepiva, onda se proces razlaganja aluminatne lužine može smatrati za autokatalitički proces. Primjenom iskustava o pripremanju katalizatora dolazi se također do »aktivnih« hidratnih cjepiva, kojih upotreba skraćuje vrijeme razlaganja. S druge strane, na takav se način s pomoću klica reakcija ne usmjeruje prema određenoj modifikaciji hidrata⁶⁴). Uvijek se stvara ona modifikacija hidrata, za koju u otopini postoje uvjeti stvaranja, bez obzira na to, cijepi li se hidrargilitom ili bajeritom. Dakle, nastaje ona modifikacija, koja kod danih uvjeta ima najmanju brzinu stvaranja klica (jednadžba 21.).

Još uvijek ostaje neobjašnjeno pitanje, zašto raspadanje aluminatnih otopina teče tako sporo, dok se to kod drugih

zasićenih otopina ne događa. Ako se postavi kao cilj dalje skraćanje procesa razlaganja, onda je taj problem od naročitoga teoretskog i praktičkog značenja. Definitivna se objašnjenja mogu očekivati tek onda, kad se temeljito upozna priroda aluminatnih otopina.

17. ZAKLJUČAK

a) Ispitana je kinetika razlaganja aluminijuskog hidrata upotrebom različitih aluminatnih cjepiva i utvrđen je utjecaj veličine kristala cjepiva na brzinu izlučivanja.

b) Dobiveni rezultati izvršenih pokusa tumačeni su prema novijim teorijama o stvaranju klica, kod čega se može zaključiti, da je samo aluminijski hidrat podesan da izazove kristalizaciju. U tu su svrhu iskorišteni i rezultati rentgenskih snimanja, kao i rezultati dobiveni određivanjem gustoće.

c) Određivanjem topljivosti hidrargilita u 4n-NaOH kod različitih temperatura utvrđeni su stabilitetni odnosi aluminatne lužine, koja se razlaže po Bayerovu postupku.

d) Kristalinično cjepivo djeluje na smanjivanje radnje kod stvaranja klica, kao i na odvajanje čestica hidratnog sola, koje u otopini samostalno rastu u veće kristale. Na taj se način može objasniti, zašto aluminijski hidrat suviše velikog disperziteta nije podesan za cijepljenje.

e) Naši rezultati uspoređeni su s rezultatima drugih autora, i njihovo je gledište podvrgnuto kritici.

f) Hidrolitičke pojave imaju kod procesa razlaganja sasvim sporedno značenje.

LITERATURA

- ¹⁾ Bayer, K. J., D. P. 656 604 (1892); A. P. 515 895 (1892). — ²⁾ Straumanis, M., Handbuch der Katalyse, IV. Bd., Wien, Springer, 1943. — Kossel, W., Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, mathem.-physikal. Kl., 1927., 135—143. — Stranski, I. N., Jb. Univ. Sofia, physik.-mathem. Abt., 24 (1927—28), 2, 297. — ³⁾ Hiller, H., Laboratoriumsbuch für die Tonerdeindustrie, Halle (1922). — ⁴⁾ Fresenius-Jander, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III., Berlin 1942. — ⁵⁾ Davis, H. L. i Farnham, E. C., J. phys. chem., 36 (1932) 1057. — ⁶⁾ Biltz, H. i Biltz, W., Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig, Hirzel, 1937., str. 60. — ⁷⁾ Fricke, R. i Meyring, K., Z. anorg. u. allg. Chem., 188 (1930) 127. — ⁸⁾ Hedwall, J. A., Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig, 1938. — Hedwall, J. A., Handbuch der Katalyse, Bd. VI., Wien, 1943. — Hüttig, G. F., Handbuch der Katalyse, Bd. VI., Wien, 1943. — Fricke, R., Handbuch der Katalyse, Bd. IV., Wien, 1943. — ⁹⁾ Wislizenius, H., Z. angew. Chem. 17 (1904) 805, Z. anal. Chem. 44 (1905) 104. — ¹⁰⁾ Fricke, R. i Wullhorst, B., Z. anorg. u. allg. Chem., 205 (1932) 131. — ¹¹⁾ Achenbach, H., Chemie der Erde, 6

(1931) 307. — ¹²) de Schulten, A., Bull. Soc. franç. Minéral., **19** (1896) 157. — ¹³) Fricke, R. i Meyring, K., loc. cit. — ¹⁴) Horms, H., Die Dichte flüssiger und fester Stoffe, Braunschweig, Vieweg, 1941. — ¹⁵) Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung, Dresden-Leipzig, Th. Steinkopf, 1939. — ¹⁶) Fricke, R., Z. anorg. u. allg. Chem., **175** (1928) 249. — ¹⁷) Fricke, R. i Jucaitis, P., Z. anorg. u. allg. Chem., **191** (1930) 129. — ¹⁸) Fricke, R. i Wullhorst, B., Z. anorg. u. allg. Chem., **205** (1932) 131. — ¹⁹) Fricke, R. i Severin, H., Z. anorg. u. allg. Chem., **205** (1932) 287. — ²⁰) Fricke, R., Kolloid. Z., **49** (1929) 229. — Z. phys. Chem., **113** (1924) 248. — ²¹) Dhar, N. R. i Ghosh, S., Z. anorg. u. allg. Chem., **152** (1926) 405. — Dhar, N. R. i Ghosh, S., Chem. News, **133** (1926) 177. — Mohanlal, R. i Dhar, N. R., Z. anorg. u. allg. Chem., **174** (1928) 1. — ²²) Fricke, R., Z. Elektrochem., **26** (1920) 129. — ²³) Hildebrand, I. H., J. Am. Chem. Soc., **35** (1913) 863. — Blum, W., J. Am. Chem. Soc., **35** (1913) 1500; **38** (1916) 1284. — Treadwell, W. D. i Boner, J. E., Helv. Chim. Acta, **17** (1934) 774. — Treadwell, W. D. i Zürcher, M., Helv. Chim. Acta, **16** (1932) 980. — Nicolsky, B. P. i Paramonova, V. I., Zhurnal prikladnoj Chim., **B 2** (1931) 687; Z. phys. Chem. (A) **159** (1932) 47. — Jander, G. i Jahr, K. F., Kolloid-Beihfte, **43** (1935/36) 295. — ²⁴) Roth, W. A., Wirth, G. i Berendt, H., Z. Elektrochem., **48** (1942) 264. — ²⁵) Fricke, R. i Jucaitis, P., Z. anorg. u. allg. Chem., **191** (1930) 129. — ²⁶) Slade, R. E. i Polack, W. G., Z. Elektrochem., **21** (1914) 31. — ²⁷) Fricke, R. i Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig, 1937., System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, str. 105. — ²⁸) Fricke, R. i Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig, 1937., str. 67. — Fricke, R. i Meyring, K., Z. anorg. u. allg. Chem., **214** (1933) 269. — ²⁹) Werner, A., Neuere Anschauungen der anorganischen Chemie, (1923). — ³⁰) Heyrovský, J., J. chem. Soc., **117** (1920) 1023; Bull. international de l'Académie des Sciences de Bohême, 1921/22.; Chem. N., **125** (1922) 198. — Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1929. — ³¹) Herasymenko, P., Rec. Trav. chim., **44** (1925). — ³²) Meerwein, H., Lieb. Ann., **455** (1927) 234. — ³³) Remy, H., Lehrbuch der anorg. Chemie, Leipzig, 1938. — ³⁴) Bauermeister, G., Aluminium, **23** (1941) 205. — ³⁵) Bauermeister, G. i Fulda, W., Aluminium, **25** (1943) 97. — ³⁶) Wood, I. K., J. chem. Soc., London, **93** (1908) 411. — ³⁷) Blum, W., J. Amer. chem. Soc., **35** (1913) 1499. — ³⁸) Maffei, A., Gazz. chim. Ital., **64** (1934) 149. — ³⁹) Remy, H., Lehrbuch der anorgan. Chemie, Leipzig, 1939., I. Bd. — ⁴⁰) Ostwald, W., Kolloid. Z., **43** (1927) 249. — ⁴¹) Ostwald, W. i v. Buzágh A., Kolloid. Z., **41** (1927) 165; **43** (1927) 215; **50** (1930) 65. — ⁴²) Fricke, R. i Jucaitis, P., Z. anorg. u. allg. Chem., **191** (1930) 129. — ⁴³) Buzágh, A., Kolloidik, Dresden, Th. Steinkopf, 1936. — ⁴⁴) Heyrovský, J., Collection of Czechoslovak Chemical Communications, I, (2) 1929. — ⁴⁵) Wulf, G., Z. Kristallogr., Mineral., Petr., **34** (1901) 449. — ⁴⁶) Thomson, W., Philos. Mag. J. Sci., (4) **42** (1871) 448. — ⁴⁷) Weygand, G., Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig, 1941. — Z. anorg. u. allg. Chem., **224** (1935) 265. — ⁴⁸) Kossel, W., Naturwiss., **18** (1930) 901. — ⁴⁹) Stranski, I. N., Z. phys. Chem., **136** (1928) 259; Z. phys. Chem., (Abt. B) **17** (1932) 127. — ⁵⁰) Haber, F., Naturwiss., **13** (1925) 1007. — ⁵¹) Straumanis, M., Handbuch der Katalyse, IV. Bd., Wien, Springer, 1943., str. 269. — ⁵²) Taylor, H. S., Z. Elektrochem., **35** (1929) 542. — Schwab, G. M. i Pietsch, E., Z. Elektrochem., **35** (1929) 135. — Z. phys. Chem., Abt. B **1** (1929) 385; **2** (1929) 262. — ⁵³) Stranski, I. N., Z. Elektrochem., **36** (1930) 25. — ⁵⁴) Eucken, A., Lehrbuch der chemischen Physik, II, Bd (2) Leipzig, 1944., str. 1131. — ⁵⁵) Fricke, R., Z. anorg. u. allg. Chem.,

175 (1928) 249; 179 (1929) 287. — ⁵⁶⁾ Stranski, I. N. i Totomanov, D., Z. phys. Chem., (A) 163 (1933) 399. — ⁵⁷⁾ Hüttig, G. F., Handbuch der Katalyse, VI. Bd., Wien, Springer, 1943, str. 347. — ⁵⁸⁾ Muhačev, Legkije metaly, 11 (1936) 14. — ⁵⁹⁾ Beljajev, A. J., Metalurgija legkih metalov, Moskva, 1945., str. 86. — ⁶⁰⁾ Spence, H. i Craigh, Th. J. I., A. P., 1157436 (1914). — ⁶¹⁾ Iskoljdsky, I. I., Himija rastvorov aljuminievoj promišljenosti, ONTI, 1947. — Kurbatov, V. J. i Funk, E. P., O prirode aluminatnih rastvorov, Otčet 1933, Lb. f.—h., LHTI. — ⁶²⁾ Stokov, F. I. i dr. Trudij GIPH, vyp. 32, 1940, 95—114. — ⁶³⁾ Kohlschütter, H. W., Handbuch der Katalyse, IV. Bd., Wien, 1943, str. 391. — ⁶⁴⁾ Nitschmann, H., Reaktionslenkung durch Keime, Helv. chim. Acta, 21 (1938) 1609.

*(Primljeno na sjednici Odjela za matematičke, fizičke
i tehničke nauke dne 2. XI. 1949.)*