

D-417

UNIVERZITET U BEOGRADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIČKU HEMIJU

Slobodan K. Milonjić

SORPCIONI PROCESI NA GRANIČNOJ POVRŠINI
KOLOIDNOG SILICIJUMDIOKSIDA

Doktorska disertacija

Galerija
D

417

54.18(043.3)



050000417



UNIVERZITETSKA
BIBLIOTEKA
U BEOGRADU

COBISS ©

Beograd, 1981.

U N I V E R Z I T E T U B E O G R A D U
P R I R O D N O - M A T E M A T I Č K I F A K U L T E T
I N S T I T U T Z A F I Z I Č K U H E M I J U



Slobodan K. Milonjić

**SORPCIONI PROCESI NA GRANIČNOJ POVRŠINI
KOLOIDNOG SILICIJUMDIOKSIDA**

Doktorska disertacija

Beograd, 1981.

D-417

СЕРТИФИКАТ НА КАЧЕСТВО

Упо бр 417



Српска агенција за
качество
РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ

Београд, 1998

Ova disertacija je radjena u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i procesnu tehniku Instituta za nuklearne nauke "Boris Kidrič" u Vinči. Jedan deo ispitivanja je obavljen na katedri za koloidnu hemiju Hemijsko-tehnološkog instituta "D.I.Mendeljeev" u Moskvi (SSSR).

Zahvaljujem se Republičkoj zajednici nauke SR Srbije i Medjunarodnoj agenciji za atomsku energiju u Beču, čija su finansijska sredstva omogućila izradu ovog rada.

Posebnu zahvalnost izražavam prof.dr Milenku Šušiću, dopisnom članu SANU, koji je, i pored svojih brojnih obaveza, našao vremena da se prihvati rukovodjenja ovom tezom. Diskusije, saveti i sugestije koje mi je pružio prof.Šušić bile su od velike pomoći u toku pripreme završnog oblika ove disertacije.

Moj dragi prijatelj i kolega dr Miroslav Kopečni me je tokom izrade ovog rada mnogo zadužio svojom podrškom, stalnim interesovanjem i podsticanjem kao i na neposrednoj pomoći u jednom delu eksperimentalnog rada.

Koleginici Zoji Ilić, dipl.inž. dugujem zahvalnost na korisnim diskusijama u toku izrade rada.

Prof. dr Juriju G. Frolovu, šefu katedre za koloidnu hemiju Hemijsko-tehnološkog instituta "D .I.Mendeljeev" u Moskvi, zahvaljujem na korisnim diskusijama, prijateljstvu i gostoprimstvu.

Zahvaljujem se doc.dr Nadeždi Petranović na čitanju rukopisa i kritičkim primečbama.

Zahvalnost izražavam i prof.dr Slobodanu Ribnikaru, koji je takodje našao vremena da kritički razmotri ovaj rad.

Crteže je izradila Milanka Pavlović, tehn.sarađnik a tekst je kucala Dragoslava Vučinić. Obema se zahvaljujem na brizi i trudu oko tehničke opreme ovog rada.

Beograd, novembar 1981.god.

Slobodan Milonjić

S A D R Ž A J

Strana

1. U V O D	9
2. O P Š T I D E O	11
2.1. Sorpcija jona na neorganskim oksidima	11
2.1.1. <i>Sorpcija jona metala na silicijumdi-</i> <i>oksidu</i>	15
2.1.2. <i>Tačka nultog naelektrisanja i površin-</i> <i>sko naelektrisanje silicijumdioksida</i>	20
2.2. Stabilnost koloidnog silicijumdioksida	28
2.3. Korišćenje silicijumdioksida u hromatografi- ji gas-čvrsto	32
2.4. Toplota kvašenja silicijumdioksida	38
3. C I L J R A D A	45
4. E K S P E R I M E N T A L N I D E O	49
4.1. Korišćeni materijali	49
4.1.1. <i>Priprema koloidnog silicijumdioksida</i>	49
4.1.2. <i>Karakterizacija dobijenog materijala.</i>	50
4.1.3. <i>Priprema čvrstog silicijumdioksida ko-</i> <i>agulacijom koloidnog SiO₂</i>	52
4.1.4. <i>Karakterizacija čvrstog silicijumdiok-</i> <i>sida</i>	53
4.2. Aparati i uređjaji	55
4.3. Primenjene metode	56
4.3.1. <i>Metoda potenciometrijske titracije za</i> <i>izučavanje sorpcije jona na koloidnom</i> <i>silicijumdioksidu</i>	56
4.3.2. <i>Metode za određivanje stabilnosti ko-</i> <i>loidnog silicijumdioksida u prisustvu</i> <i>elektrolita</i>	57

4.3.3.	<i>Metoda za izučavanje sorpcije organskih jedinjenja na čvrstom silicijumdioksidu dobijenom iz koloidnog SiO₂</i>	58
4.3.4.	<i>Metoda za određivanje toplote kvašenja praha silicijumdioksida u vodi</i>	58
5.	E K S P E R I M E N T A L N I R E Z U L T A T I I D I S K U S I J A	61
5.1.	Sorpcija jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu	61
5.1.1.	<i>Površinsko naelektrisanje koloidnog silicijumdioksida u prisustvu jona alkalnih metala</i>	76
5.2.	Uticaj temperature na sorpciju Li ⁺ - i Cs ⁺ -jona na koloidnom silicijumdioksidu	78
5.3.	Stabilnost koloidnog silicijumdioksida u prisustvu elektrolita	89
5.4.	Adsorpcija organskih jedinjenja na čvrstom silicijumdioksidu	100
5.5.	Toplota kvašenja vodom prahova silicijumdioksida dobijenih iz koloidnog SiO ₂	110
6.	Z A K L J U Č A K	125
7.	L I T E R A T U R A	137
8.	P R I L O G	151

Spisak važnijih upotrebljenih simbola

- a - aktivnost jona u tečnoj fazi
 C - ravnotežna koncentracija jona u rastvoru
 C_{cc} - kritična koncentracija koagulacije
 D - koeficijent raspodele u sistemu tečnost/čvrsto
 d_s - srednji prečnik čestica SiO_2
 f - protok gasa nosača
 F - Faraday-eva konstanta
 ΔG - promena slobodne energije procesa sorpcije
 Γ - količina sorbovanih jona
 ΔH - promena entalpije procesa sorpcije
 ΔH - izosterna toplota procesa sorpcije
 $\Delta H_k, \Delta h_k$ - toplota kvašenja
 K_a - prividna konstanta jonizacije
 K_a^{int} - konstanta jonizacije
 K_R - koeficijent raspodele u sistemu gas/čvrsto
 K_L - Langmuir-ova konstanta
 k - Boltzmann-ova konstanta
 N_{OH} - broj silanolnih grupa
 N_S - ukupan broj mesta na površini
 pH_{tnn} - tačka nultog naelektrisanja
 pH_{iet} - izoelektrična tačka
 R - univerzalna gasna konstanta
 ΔS - promena entropije procesa sorpcije
 S_p - specifična površina oksida

- T - termodinamička temperatura
- t_M - mrtvo vreme hromatografskog uredjaja
- t_R - vreme zadržavanja (retenciono vreme)
- V_N - čista retencionna zapremina
- V_S - specifična retencionna zapremina
- z - naelektrisanje jona
- α - frakcija naelektrisanih mesta ili stepen jonizacije
- γ - koeficijent aktivnosti jona u tečnoj fazi
- μ - hemijski potencijal jona
- $\Delta\psi$ - razlika Galvano potencijala dve faze
- ψ_o - potencijal površine
- ψ_β - potencijal ravni specifično adsorbovanih kontraiona
- σ_o - gustina površinskog naelektrisanja
- ζ - zeta potencijal



1. U V O D

Posle Drugog svetskog rata, zahvaljujući progresu nauke i tehnologije, intenzivno se razvijalo područje nauke koje se bavilo materijalima. Jedna grupa tih materijala jesu neorganski sorbenti koji nalaze značajnu primenu u nuklearnoj tehnologiji.

Vidno mesto među neorganskim sorbentima zauzima silicijumdioksid (u različitim oblicima) zbog mogućnosti korišćenja za razdvajanje radioaktivnih izotopa, dekontaminaciju otpadnih voda radiohemijskih postrojenja, hromatografskom razdvajanju jona i sl. Ovakav interes prema silicijumdioksidu razumljiv je, s obzirom da ovaj materijal poseduje dobre sorpcione osobine kao i visoku termičku i radijaciono-hemijsku stabilnost. Silikagel je prvi put bio primenjen, u radiohemijskim ispitivanjima (SAD, 1943. god.), za razdvajanje prvih količina plutonijuma iz rastvora ozračenog uranijuma i smeše fisionih produkata /1/.

Silicijumdioksid postoji u različitim oblicima a klasifikaciju je moguće izvršiti prema četiri glavne karakteristike: kristalnoj strukturi, disperznosti, sastavu površine i poroznosti /2/. Prema prvom kriterijumu postoji kristalni (kvarc, tridimit, stišovit i koesit) i amorfni silicijumdioksid. Prema disperznosti razlikuju se sledeći oblici: rastvorni, sol, hidrogel, aerogel i taložni silicijumdioksid. Svi ovi oblici su, uglavnom, amorfni i mogu se shvatiti kao disperzni sistemi kod kojih je čvrsti silicijumdioksid raspodeljen u tečnoj ili gasnoj disperznoj sredini.

Koloidni silicijumdioksid predstavlja stabilni sol čestica amorfno silicijumdioksida. Usvojena definicija isključuje rastvore polisilicijumove kiseline u kojima su polimerni molekuli ili čestice tako male da nisu stabilne /3/. Prečnik čestica sola može varirati u granicama od 5 do 100 nm, koncentracija

tracija disperzne faze može dostići 50% a disperzna sredina može biti voda ili različiti organski rastvarači.

Koloidni silicijumdioksid nije imao značajniju primenu sve dok nije bilo moguće industrijski dobiti koncentrovan, standardizovan i stabilan sol. Godine 1941. Bird /4/ i 1951. god. Bechtold i Snyder /5/ su patentirali proces odvajanja natrijuma iz rastvora natrijumsilikata pomoću jonske izmene i dalji rast čestica do željene veličine. Koncentrujući sol uparivanjem, ovi autori su dobili koloidni silicijumdioksid koji je sadržavao 30 mas.% SiO_2 u obliku uniformnih čestica prečnika 10 do 15 nm. Od tada se naglo proširila primena koloidnog silicijumdioksida. U današnje vreme ovaj materijal nalazi izuzetnu primenu u više od 100 različitih grana industrije, a tehnološki procesi primene su, uglavnom, predmet tehničke odnosno patentne literature. Tako se ovaj materijal uspešno primenjuje kao vezivno sredstvo i punioc u proizvodnji vatrostalnih i keramičkih proizvoda, kalupa za livenje, specijalnih stakala, cementa, prevlaka, itd. Koloidni silicijumdioksid se takodje koristi za obradu površina podova, zidova, tkanina, hartije i metalnih proizvoda kao sredstvo protiv klizanja, radi lakšeg uklanjanja nečistoća sa površine, povećanja sposobnosti prema adheziji, itd. Najveću primenu, ovaj materijal, nalazi kao sirovina za dobijanje sorbenata, nosača katalizatora i fotoosetljivih materijala.

I pored ovako velike praktične primene koloidnog silicijumdioksida, još uvek su ostali nedovoljno ispitani mehanizam i termodinamika procesa sorpcije a i neki aspekti korišćenja ovog materijala.

2. O P Š T I D E O

2.1. Sorpcija jona na neorganskim oksidima

Za interpretaciju sorpcije jona metala na neorganskim oksidima predlagani su različiti modeli /6/:

- 1) Gouy-Chapman-Stern-Graham model,
- 2) model jonske izmene,
- 3) model gel sloja i
- 4) model formiranja površinskih kompleksa. Obimna eksperimentalna ispitivanja, na različitim oksidima, pokazala su da prva dva modela nemogu potpuno opisati proces sorpcije.

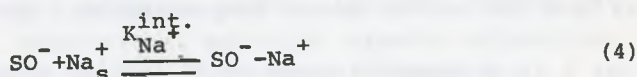
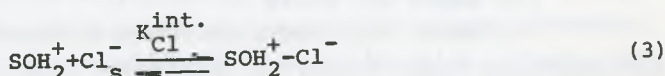
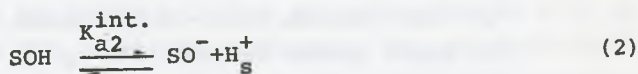
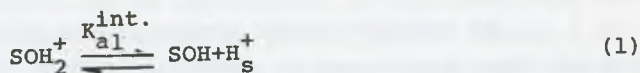
U današnje vreme se za analizu granične površine oksid/vodeni rastvor koriste dva poslednja modela koji se međusobno fundamentalno razlikuju. Jedna grupa autora /7-16/ zastupa mišljenje da je granična površina porozna, tako da joni koji određuju potencijal (H^+ - i OH^- - joni) i kontra joni mogu prodrati u čvrstu matricu blizu površine (gel sloj). Druga grupa autora /6,17-36/ rasmatra graničnu površinu kao ravnu nepropustljivu barijeru ili red mesta na površini. Ova mesta asociiraju ili disociraju dajući naelektrisane grupe a takodje mogu vezati kontraione (površinski kompleksi ili površinski jonski parovi).

Treba naglasiti da još uvek ne postoji model koji bi istovremeno bio u stanju da poveže eksperimentalne rezultate o količini sorbovanih jona, površinskom naelektrisanju i elektrokinetičkom potencijalu.

Nedavno su Davis, James i Leckie /33-36/ predložili model koji predstavlja sintezu modela formiranja površinskih kompleksa datog od strane više autora. Proveravanje ovog modela, od strane citiranih autora, na različitim sistemima oksid/rastvor dalo je zadovoljavajuće rezultate. S obzirom na ovo i

na činjenicu da se naši eksperimentalni podaci dobro opisuju ovim modelom, navedeni model biće ukratko izložen.

U slučaju 1:1 elektrolita, npr. NaCl, na površini oksida metala moguće su sledeće četiri reakcije asocijacije-disocijacije:



gde: SOH_2^+ , SOH , SO^- označavaju pozitivno, neutralno i negativno mesto na površini a $\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-$ i $\text{SO}^- - \text{Na}^+$ predstavljaju površinske komplekse na graničnoj površini. Indeks s označava površinu oksida.

Konstante ravnoteže za reakcije amfoterne jonizacije (1) i (2) površinskih mesta mogu se napisati kao:

$$K_{a1}^{\text{int.}} = \frac{[\text{SOH}] \cdot [\text{H}^+]_s}{[\text{SOH}_2^+]} \quad (5)$$

$$K_{a2}^{\text{int.}} = \frac{[\text{SO}^-] \cdot [\text{H}^+]_s}{[\text{SOH}]} \quad (6)$$

Koncentracija protona na površini oksida, $[\text{H}^+]_s$, može se izraziti preko koncentracije u masi rastvora, $[\text{H}^+]$, pomoću Boltzmann-ove raspodele:

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right) \quad (7)$$

Ovde e označava naelektrisanje elektrona, ψ_0 potencijal površine, k -Boltzmann-ovu konstantu i T -termodinamičku temperaturu.

Zamenom jednačine (7) u jednačine (5) i (6) dobija se:

$$Ka_1^{int.} = \frac{[SOH][H^+]}{[SOH_2^+]} \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right) \quad (8)$$

$$Ka_2^{int.} = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right) \quad (9)$$

Frakciju naelektrisanih mesta, α , (ili stepen jonizacije) moguće je izraziti kao:

$$\alpha_- = \frac{-\sigma_0}{N_s} \quad \text{za negativno naelektrisanu površinu} \quad (10)$$

$$\alpha_+ = \frac{\sigma_0}{N_s} \quad \text{za pozitivno naelektrisanu površinu} \quad (11)$$

Ovde σ_0 predstavlja gustinu površinskog naelektrisanja definisanu kao /37-39/:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (12)$$

gde je F - Faraday-ova konstanta, Γ_{H^+} i Γ_{OH^-} - količine sorbovanih H^+ - i OH^- - jona a N_s - ukupan broj mesta na površini.

Kombinacijom jednačina (10) i (11) sa jednačinama (8) i (9) dobijaju se izrazi za konstante jonizacije površinskih mesta.

$$Ka_1^{int.} = \frac{1-\alpha_+}{\alpha_+} [H^+] \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right) \quad (13)$$

$$Ka_2^{int.} = \frac{\alpha_-}{1-\alpha_-} [H^+] \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right) \quad (14)$$

Logaritmovanjem izraza (13) i (14) dobija se:

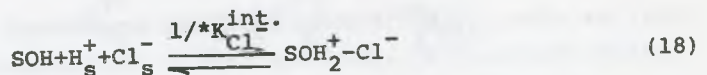
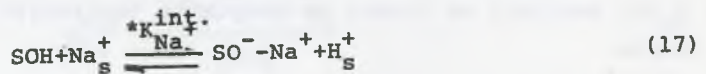
$$pK_{a1}^{int.} = pH + \log \frac{\alpha_+}{1-\alpha_+} + \frac{e\psi_0}{2,3 kT} \quad (15)$$

$$pK_{a2}^{int.} = pH - \log \frac{\alpha_-}{1-\alpha_-} + \frac{e\psi_0}{2,3 kT} \quad (16)$$

Jednačine (15) i (16) bez elektrostatičkog člana ($\frac{e\psi_0}{2,3 kT}$) predstavljaju oblik Henderson-Hasselbalch-ove jednačine koja se koristi za izračunavanje konstanti disocijacije slabih kiselina ili baza /40/ i konstanti jonizacije polielektrolita /41,42/.

Numeričke vrednosti $pK_{a1}^{int.}$ i $pK_{a2}^{int.}$ mogu se dobiti iz zavisnosti $pK_{a1} = pH + \log \frac{\alpha_+}{1-\alpha_+}$ odnosno $pK_{a2} = pH - \log \frac{\alpha_-}{1-\alpha_-}$ u funkciji stepena jonizacije površine (α_+ ili α_-). Ekstrapolacijom pK_{a1} i pK_{a2} na vrednost jonizacije α_+ ili α_- jednako nuli tj. na vrednost $\sigma_0 = 0$ i $\psi_0 = 0$ (odsustvo specifične adsorpcije) dobijaju se konstante jonizacije ili konstante kiselosti (engl. intrinsic acidity constants) $pK_{a1}^{int.}$ i $pK_{a2}^{int.}$. Prva dva člana desnih strana jednačine (15) i (16) predstavljaju prividne konstante jonizacije pK_{a1} i pK_{a2} . Ukoliko je formiranje površinskih kompleksa značajno, dobijene vrednosti prividnih konstanti jonizacije (pri $\alpha = 0$) zavisice od koncentracije elektrolita.

Davis, James i Leckie /33/ su pokazali da se reakcije jonizacije površinskih kompleksa mogu bolje pisati u obliku



Iz jednačina (1) - (4) i (17) i (18) proizilazi da je:

$$*K_{Na^+}^{int.} = K_{a2}^{int.} \cdot K_{Na^+}^{int.} \quad (19)$$

$$*K_{Cl^-}^{int.} = K_{a1}^{int.} / K_{Cl^-}^{int.} \quad (20)$$

Koristeći se sličnim izvodjenjem opisanim gore, citirani autori su u slučaju formiranja površinskih kompleksa dobili sledeće izraze:

$$p^* K_{Na^+}^{int.} = pH - \log \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} + \log [Na^+] + \frac{(e\psi_0 - e\psi_\beta)}{2,3 kT} \quad (21)$$

$$p^* K_{Cl^-}^{int.} = pH + \log \frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+} - \log [Cl^-] + \frac{(e\psi_0 - e\psi_\beta)}{2,3 kT} \quad (22)$$

U jednačinama (21) i (22) ψ_β predstavlja potencijal ravni specifično adsorbovanih kontraiona.

Numeričke vrednosti $p^* K_{Na^+}^{int.}$ i $p^* K_{Cl^-}^{int.}$ mogu se dobiti iz zavisnosti $p^* K_{Na^+} = pH - \log \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} + \log [Na^+]$ ili $p^* K_{Cl^-} = pH + \log \frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+} - \log [Cl^-]$ u funkciji stepena jonizacije površine (α_- ili α_+). Kada je površinsko naelektrisanje $\sigma_0 = 0$ tada je $\psi_0 = \psi_\beta$, pa je $p^* K_{Na^+}^{int.} = p^* K_{Na^+}$ i $p^* K_{Cl^-}^{int.} = p^* K_{Cl^-}$.

2.1.1. Sorpcija jona metala na silicijumdioksidu

U izlaganju i diskusiji eksperimentalnih podataka ovog rada upotrebljen je pojam sorpcija, dok je u ostalim slučajevima korišćen neposredan prevod iz izvorne literature (adsorpcija, jonska izmena, sorpcija, itd.).

Ispitivanja sorpcionih osobina različitih oblika silicijumdioksida, najčešće silikagela, započeta su još dvadesetih godina ovog veka /43/. Iako je, do sada objavljen znatan broj monografija o silicijumdioksidu /1-3,45-48/ u kojima su razmatrane i sorpcione osobine ovog materijala, smatrali smo za potrebu da se u ovom delu navedu, ukratko, važniji radovi

posvećeni sorpciji jona metala.

Izvestan broj autora /49-51/ je navodio da je silikagel sposoban da adsorbuje katjone iz alkalnih rastvora. Navedeni autori su zastupali mišljenje da je adsorpcija katjona iz neutralnih i slabokiselih rastvora moguća samo ako je aluminijum prisutan u silikagelu. Ovaj pogrešan zaključak, opovrgli su kasnije mnogi autori koristeći u svom radu radiohemijske i potencijometrijske metode.

Malati i Estefan su ispitivali adsorpciju jona alkalnih /52,53/ i zemnoalkalnih metala /53-55/ na kvarcu. Adsorpcija je izučavana iz razblaženih rastvora pri različitim pH vrednostima rastvora i različitim temperaturama. Dobijeni adsorpcioni afinitet ispitivanih katjona prati Hofmeister-ovu seriju ili liotropni redosled, tj. kod katjona datog naelektrisanja, afinitet opada sa porastom radijusa hidratisanog katjona.

Beljakova i Iljin /56,57/ su izučavali jonoizmenjivačka svojstva dve kristalne modifikacije polisilicijumovih kiselina, različitog hemijskog sastava, strukture i oblika čestica. Praćenje sorpcije jona alkalnih i zemnoalkalnih metala vršeno je potencijometrijskom i direktnom, radiometrijskom, metodom. Na jednom uzorku polisilicijumove kiseline, dobijeni redosled sorpcije jednovalentnih katjona u kiseljoj oblasti odgovara Hofmeister-ovoj seriji. U neutralnoj oblasti dolazi do izmene reda sorpcije i u alkalnoj oblasti dobijen je sledeći red: $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Redosled sorpcije dvovalentnih katjona na polisilicijumovim kiselinama, u kiseljoj oblasti, izgleda ovako: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Koristeći Henderson-Hasselbalch-ovu jednačinu autori su izračunali konstantu kiselosti silanolnih grupa kod izučavanih modifikacija SiO_2 .

James i saradnici su ispitivali adsorpciju Co^{2+} /58/, Zn^{2+} /59/, Hg^{2+} /60/, Co^{2+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} - i Ca^{2+} /61,62/, Co^{2+} -, La^{3+} - i Th^{4+} - jona /63/ na kvarcu. Eksperimentalni rezultati pokazuju da se kobalt adsorbuje specifično ili nespecifično u zavisnosti od pH rastvora i ukupne koncentracije kobalta /58/. Adsorpciono zasićenje se postiže pri uslovima precipitacije ko-

balta, što dovodi do promene naelektrisanja površine kvarca. Po našanje Hg(II) /60/ je slično ponašanju ostalih jona metala koji su sposobni da hidrolizuju. Izučavajući adsorpciju Fe^{3+} , Cr^{3+} i Ca^{2+} - jona na SiO_2 , James i Healy /61/ su pokazali da adsorpcija i hidroliza nisu direktno i prosto povezane. Isti autori su pokazali /63/, na primeru adsorpcije Co^{2+} , La^{3+} i Th^{4+} -jona na kvarcu, da u zavisnosti od koncentracije jona metala i pH rastvora može doći do promene naelektrisanja površine SiO_2 . Tako npr., tačka nultog naelektrisanja SiO_2 ($\text{pH}_{\text{t.n.n.}} \approx 2,0$) zavisi od količine Th^{4+} - jona u rastvoru i može dostići vrednost koja odgovara tački nultog naelektrisanja $\text{Th}(\text{OH})_4$ ($\text{pH}_{\text{t.n.n.}} = 9,8$). Na osnovu eksperimentalnih podataka o adsorpciji $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ i $\text{Cr}(\text{III})$ na kvarcu, James i Healy /62/ su predložili opšti matematički model adsorpcije jona metala, sposobnih da hidrolizuju, na graničnoj površini oksid/vodeni rastvor.

Sidorova i saradnici /64/ su ispitivali elektrokinetičke i adsorpcione osobine kvarca u vodenim rastvorima jona alkalnih metala metodom potenciometrijske titracije. Ovi autori su pokazali da se korekcija u veličini adsorpcije OH^- - jona, usled rastvaranja kvarca, mora uzeti u obzir za rastvore kod kojih je vrednost $\text{pH} \geq 9$. U radu je data i konstanta disocijacije površinskih silanolnih grupa.

Clause i Weiss /65/ su saopštili da potpuno hidratizirani čisti kvarc ne izmenjuje Co^{2+} -jona do $\text{pH} = 7,0$. Izmena je primetna samo posle termičkog tretmana koji dovodi do formiranja izolovanih silanolnih grupa ili posle uvođenja drugih katjona, npr. Al^{3+} , na površinu SiO_2 .

Greenberg /66/ je izučavao sorpciju Ca^{2+} -jona na kvarcu, amorfnom i koloidnom (Ludox) silicijumdioksidu. Dobijeni rezultati ukazuju na hemisorpciju Ca^{2+} -jona, a izoterme odgovaraju Langmuir-ovom tipu. Sorpciju Ca^{2+} -jona na silikagelu različite poroznosti ispitivala je Plačinda sa saradnicima /67/. Autori su pokazali da se sorpcija Ca^{2+} -jona može dovoljno jasno razdvojiti na dva procesa: brzi jonoizmenjivački proces i sporiji proces povezan sa formiranjem nove faze Ca-silikata.

Inv. 62 417



Praćenje adsorpcije Na^+ -jona na neporoznom i mikroproznom SiO_2 , Smit i saradnici /68-71/ su izvršili pomoću ²⁴Na kao obeleživača. U slučaju neporoznog SiO_2 nije opaženo formiranje gel sloja pri $\text{pH} = 10$, ni prodiranje Na^+ -jona u čvrstu fazu. Kod mikroproznog SiO_2 , sorpcija Na^+ -jona nije ograničena na površinu već se dešava i u unutrašnjosti.

Tadros i Lyklema su ispitivali adsorpciju jednovalentnih /8/ i dvovalentnih katjona /9/ na taložnom SiO_2 , pomoću potenciometrijske titracije. U slučaju adsorpcije jona alkalnih metala, iz rastvora koncentracije $C \leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $\text{pH} \leq 10$, redosled adsorpcije odgovara liotropnom redu. Tadros i Lyklema zaključuju da se do vrednosti $\text{pH} \sim 7,5$ jednovalentni i dvovalentni katjoni adsorbuju fizički. Pri $\text{pH} \geq 7,5$ jednovalentni joni se i dalje adsorbuju fizički, dok se dvovalentni joni hemisorbuju i teško ih je desorbovati. Treba napomenuti, da ovi autori pretpostavljaju postojanje negativnih grupa i kontra jona unutar čvrste matrice silikagela.

Ponašanje pirogenog i poroznog silicijumdoksida u prisustvu katjona alkalnih metala, ispitivao je Abendroth /72, 73/. Autor navodi redosled adsorpcije koji odgovara liotropnom redu. Treba napomenuti da je ovakav redosled nadjen za rastvorenje koncentracije $C \leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $\text{pH} \leq 9$. Isti redosled saopštava i Tien u svom radu /74/.

Ahrland sa saradnicima /75,76/ je ispitivao sorpciju niza jona metala na silikagelu. Autori su dobili sledeći redosled sorpcije: $\text{Zr(IV)} > \text{U(IV)} \approx \text{Pu(IV)} > \text{U(VI)} > \text{Gd} > \text{Ca} \approx \text{Ba} \approx \text{Na}$. Eksperimentalni podaci ukazuju na mogućnost separacije plutonijuma i fisionih produkata od uranijuma.

Najopsežnija ispitivanja sorpcije jona metala na silikagelu izvršili su Maatman i saradnici /77-80/, izučavajući izmenu više od dvadeset jona metala. Određena je konstanta disocijacije silanolnih grupa. Izmena jona alkalnih metala (Li^+ , Na^+ i K^+) izučavana je u temperaturskom opsegu 278-323 K. Ovi rezultati biće detaljnije diskutovani kasnije (deo 5.2) kada

bude govoreno o uticaju temperature na sorpciju Li^+ - i Cs^+ - jona na koloidnom SiO_2 . Maatman sa saradnicima /81/ navodi u jednom od svojih prvih radova, posvećenom ovoj problematici, da redosled izmene jona alkalnih metala pri visokim koncentracijama i pH vrednostima rastvora može biti suprotan Hofmeister-ovoj seriji.

Strelko i Stražesko sa svojim saradnicima /82-86/ detaljno izučavaju jonsku izmenu na silikagelu pomoću radiohemijske i potenciometrijske metode. Ovi autori su zaključili da adsorpcija jona alkalnih i zemnoalkalnih metala pri $\text{pH} \leq 7$ raste sa porastom njihovih kristalografskih radijusa /82,84/. Na silikagelu kod koga su, praktično, svi H^+ -joni zamenjeni Ca^{2+} -jonima (Ca-silikagel) red sorpcije katjona I i II grupe je obrnut, tj. $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ i $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ /82,83/. Sličan, obrnuti, red sorpcije ovih katjona opažen je i na silikagelu u H^+ -obliku pri $\text{pH} > 10,5$ i koncentraciji jona metala $C = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ /82,83,86/.

Dušina i Aleskovskij su ispitivali sorpciju sledećih juna: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} na silikagelu u prisustvu kompleksirajućih sredstava (NH_4OH , CH_3COONa). Potrebno je napomenuti, da ovi autori uravnotežavaju uzoraka izvode i u trajanju od 10 meseci; pri čemu dolazi do značajnog rastvaranja silikagela i formiranja silikata odgovarajućih metala /45,87/.

Adsorpciju Zn^{2+} -jona na silikagelu ispitivao je Koza-wa /88,89/. U radu /89/ je diskutovana mogućnost primene adsorpcije Zn^{2+} -jona za određivanje specifične površine različitih oksida.

Nečaev i saradnici /90,91/ su metodom potenciometrijske titracije ispitivali adsorpciju K^+ -jona i katjona dvovalentnih metala na kvarcu i silikagelu. Autori su predpostavili da se K^+ -jon sorbuje nespecifično, dok se Ba^{2+} -jon sorbuje specifično /91/. U radu /90/ je pored metode potenciometrijske titracije korišćena i analitička metoda za izučavanje adsorpcije. Po-

kazano je, da se metoda potenciometrijske titracije može koristiti za ispitivanje adsorpcije jona alkalnih metala.

Schindler sa saradnicima /32,92-94/ interakciju jona metala sa površinom silikagela rasmatra preko formiranja površinskih kompleksa. Autori navode konstante kiselosti površinskih hidroksilnih grupa.

Sorpciji jona metala na koloidnom SiO_2 posvećeno je samo nekoliko radova /66,95-97/. Sva ova izučavanja vršena su radi praćenja stabilnosti koloidnog silicijumdioksida. Matijević i saradnici /96/ navode tri različita modela za izmenu kationa sa silanolnim protonima. U prvom modelu predpostavljeno je da površina SiO_2 u početku sadrži dva tipa silanolnih grupa različite reakcione sposobnosti. Kod drugog modela, predpostavljeno je da prividna ravnotežna konstanta procesa izmene varira sa reakcijom. Treći model je kombinacija predpostavki prvog i drugog modela i pokazao se da najviše zadovoljava. Ovo je razumljivo s obzirom na veliki broj promenljivih parametara i metodu podešavanja (fitovanja).

2.1.2. Tačka nultog naelektrisanja i površinsko naelektrisanje silicijumdioksida

Izraz nulta tačka naelektrisanja (eng. zero point of charge, pH_{zpc}) upotrebljen je u oblasti koloida od strane Overbeek-a i saradnika /98/, Bolt-a /99/ a takodje i od strane Parks-a i De Bruyn-a u radu sa Fe_2O_3 /38/. Medjutim, Berube i De Bruyn /100/ su u kasnijem radu upotrebili izraz tačka nultog naelektrisanja (eng. point of zero charge, pH_{pzc}) koji prema našem mišljenju potpunije odgovara svom značenju. Ovaj termin je potpuno prihvaćen, mada ima autora koji i sada koriste stariji naziv /101/. Prema Ahmedu /98/ (a i mi smo istog mišljenja) potrebno je i dalje zadržati oznaku zpc (ane pzc) da bi se izbegla konfuzija sa oznakom pzc koja se koristi za potencijal nultog naelektrisanja (eng. potential of zero charge, pzc) u elektrohemiji.

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{tnn} , predstavlja pH vrednost pri kojoj je naelektrisanje površine, σ_0 , jednako nuli. Izoelektrična tačka, pH_{iet} , predstavlja vrednost pH pri kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. Tačka nultog naelektrisanja se obično određuje metodom potenciometrijske titracije. Tačka preseka adsorpcionih izoterma vodoničnih i hidrksilnih jona u funkciji pH za različite jonske jačine indifereentnog elektrolita daje pH_{tnn} . Izoelektričnu tačku moguće je odrediti nekom od metoda za merenje elektrokinetičkog potencijala: potencijal strujanja, sedimentacioni potencijal, elektroforeza i elektroosmoza.

Tačka nultog naelektrisanja jednaka je izoelektričnoj tački samo u odsustvu specifične adsorpcije kontra jona. U slučaju specifične adsorpcije kontra jona pH_{tnn} i pH_{iet} se pomeraju u suprotnim pravcima. Tako npr. specifična adsorpcija katjona pomera tačku nultog naelektrisanja prema nižim vrednostima pH, dok se izoelektrična tačka pomera prema višim vrednostima pH. U slučaju adsorpcije anjona dešava se obrnuto. Mišljenje nekih autora, da su tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka identične prema definiciji, kritikovano je od strane Lyklema-e /7,102,103/ i Ahmed-a /98/.

Tačke nultog naelektrisanja oksida zavise od nekoliko makroskopskih osobina oksidne faze /98/, kao što su: 1) stehiometrija (naročito površine), 2) poluprovodničke osobine oksida, 3) kristalna struktura, 4) stepen hidratacije površine (koji zavisi i od temperature tretmana) i 5) razlika u kiselim i baznim konstantama disocijacije površinskih hidrksilnih grupa.

Vrednost tački nultog naelektrisanja i izoelektričnih tački za veliki broj oksida, merene različitim metodama, sa kupljene su od strane Parks-a /104/ i Ahmed-a /98/. U tabelici 1 date su vrednosti pH_{tnn} i pH_{iet} za silicijumdioksid. Kao što se iz tablice 1 vidi dobijene su različite vrednosti za pH_{tnn} i za pH_{iet} , mada sve vrednosti leže u opsegu $\text{pH} = 1,5-3,7$. Činjenica je, da su sve korišćene metode nedovoljno osetljive u po-

Tablica 1. Vrednosti tačke multog naselektrisanja, pH_{tinn} , i izoelektrične tačke, pH_{let} , za silicijumdioksid

Oblik SiO_2	Elektrolit	pH_{tinn}	pH_{let}	Metoda odredjivanja			Literatura
				2	3	4	
Kvarc, gel i sol	-	-	1,5-3,7	-	-	-	104
Kvarc	KNO_3	3,6	-	Merenje promene pH rastvora usled dodatka oksida, potencijal strujanja			98 105
Kvarc	$NaCl, HCl$	2	2	pH_{tinn} merena prema sorpciji Na^+ , pH_{let} merena elektrokinetičkom metodom (potencijal i strujanja)			64
Kvarc	-	2	-	-	-	-	106
Gel	-	3	-	-	-	-	13
Gel	-	3	-	-	-	-	14
Kvarc	$NaCl$	-	2	elektrokinetički			107
Kvarc	-	-	2,5	potencijal strujanja			108
Gel	-	2,0*	-	elektroforeza			109
Gel	10^{-3} mol/dm ³ KCl	-	2	potencijal strujanja			8
	10^{-2} - 10^{-1} KCl	3	-)potenciometrijska titracija			
	10^{-3} - 10^{-2} KCl	2,5	-				
Kvarc	HCl	-	2	potencijal strujanja			110
Sol	$NaCl$	3,5	-	potenciometrijska titracija			99

Nastavak tablice 1.

1	2	3	4	5	6
Gel	-	2,5-3,0	-	Kalorimetrija	111
Gel	-	2,0-2,5	-	Potenciometrijska titracija	7
Staklasti	KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	2,5*	-	Potencijal strujanja	51
Sol	-	-	2-3	Merenjem promene pH za vreme disperzionog procesa	112
Kvarc	-	3,0	-	-	60
Kvarc	HNO_3 , KOH	-	2-3	Elektroforeza	60
Gel	KCl	1,80*	-	Elektroosmoza	113
Kvarc	KCl	2,0*	-	Elektroforeza i Koagulacija	58

*) Vrednosti pH_{tnn} označene sa zvezdicom ustvari predstavljaju pH_{iet} s obzirom na metodu određivanja. Mnogi autori i danas često greše u označavanju pH_{tnn} i pH_{iet} . Tako vrednosti označene od strane autora kao pH_{tnn} za okside: Fe_2O_3 /114/, Al_2O_3 i TiO_2 /108/, Al_2O_3 /101/, Al_2O_3 i MgO /115/, Al_2O_3 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , In_2O_3 , Co_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 i CdO /113/, TiO_2 /62/ predstavljaju pH_{iet} , jer su dobijene metodom elektroforeze ili potencijala strujanja.

menutom opsegu pH tj. da su sve vrednosti za pH_{tnn} i pH_{iet} dobijene ekstrapolacijom.

Kod neorganskih oksida površinsko naelektrisanje i potencijal površine su funkcija pH a vodonični i hidroksilni joni se označavaju kao joni koji određuju potencijal na graničnoj površini oksid-rastvor. Gustina površinskog naelektrisanja na graničnoj površini oksid-rastvor, σ_o , može se izračunati pomoću izraza datog jednačinom (12). Površinsko naelektrisanje se obično izražava u $\mu C \cdot cm^{-2}$ i ima pozitivnu, nula ili negativnu vrednost u zavisnosti da li je Γ_{H^+} veće, jednako ili manje od Γ_{OH^-} . Koristeći aproksimacije:

$$\sigma_o \cdot S_p \approx \Gamma_{H^+} \quad \text{na kiseljoj strani } pH_{tnn}$$

$$\sigma_o \cdot S_p \approx \Gamma_{OH^-} \quad \text{na alkalnoj strani } pH_{tnn}$$

(gde je S_p - specifična površina oksida).

Pozitivna naelektrisanja na površini oksida se razmatraju kao višak adsorbovanih H^+ -jona u odnosu na pH_{tnn} , a negativna naelektrisanja kao površinski višak OH^- -jona.

U oblasti pH iznad tačke nultog naelektrisanja površina SiO_2 dobija negativno naelektrisanje usled disocijacije površinskih hidroksilnih grupa. Ovo površinsko naelektrisanje neutrališe se viškom sakupljenih kontra jona u oblasti dvojnog sloja.

U literaturi postoji skroman broj radova posvećenih ispitivanju površinskog naelektrisanja silicijumdioksida. Bolt /99/ je ispitivao gustinu površinskog naelektrisanja koloidnog SiO_2 (Ludox) u funkciji koncentracije NaCl i pH rastvora. Za oblast koncentracije 0,001 do 1,0 mol/dm³ NaCl i pH = 5-10 površinsko naelektrisanje varira u granicama od -0,2 do -28,9 $\mu C \cdot cm^{-2}$. U slučaju kvarca Ahmed /105/ je dobio vrednost $\sigma_o = -60 \mu C/cm^2$ pri pH = 11 u prisustvu 1,0 mol/dm³ KNO_3 . Upoređujući vrednosti sa ukupnim brojem mesta po cm^2 ovaj autor je zaključio da se potpuna disocijacija monosloja površine kvarca deša-

va pri $\text{pH} \approx 11,5$. I za ostale okside Ahmed /98,105,116/ navodi da pri $\text{pH} \sim 11$ maksimalne vrednosti negativnog površinskog naelektrisanja iznose $60-65 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, pod uslovom da nema značajnijeg rastvaranja rešetke oksida.

Visoke vrednosti površinskog naelektrisanja, σ_{O}^- , koje čak premašuju gustinu silanolnih grupa, saopštene su od strane Tadros-a i Lyklema-e /8,9/. Ovi autori su u svojim ispitivanjima koristili taložni SiO_2 -komercijalni proizvod firme B.D.H. Da bi objasnili dobijene visoke gustine površinskog naelektrisanja autori su pretpostavili mogućnost prodiranja kontra jona u strukturu ispod površine poroznog oksida. Na osnovu ovih eksperimenata Lyklema /7,10/ je razvio model dvojnog sloja na poroznim površinama, izračunavajući raspodelu potencijala unutar površinskog sloja čvrste materije prema jednačini Poisson-Lang - muir-a.

Abendroth /72/ je pokazao da različite metode pripreme ne vode značajnijim razlikama u gustinama površinskog naelektrisanja kod neporoznih uzoraka silicijumdioksida. Taložni pirogeni SiO_2 imaju slične gustine površinskog naelektrisanja u prostim elektrolitima. Kasnije je isti autor /73/ proširio svoja istraživanja i na uzorke poroznog SiO_2 . Rezultati tih istraživanja su pokazali da je gustina naelektrisanja poroznog SiO_2 niža od onih za neporozni SiO_2 . Abendroth na osnovu tih istraživanja zaključuje da se model koji je razvio Lyklema nemože prihvatiti.

Yates i Healy /117/ su u svom radu koristili taložni SiO_2 dobijen od istog proizvođača (B.D.H.) kao i autori rada /8/. Njihove dobijene vrednosti za σ_{O}^- su niže od onih određjenih od strane Tadros-a i Lyklema-e ($\sim 70 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ prema $\sim 150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pri $\text{pH} = 10$). Međutim, treba napomenuti da se i specifične površine, određene B.E.T. metodom prema adsorpciji azota, takodje razlikuju. Yates i Healy ukazuju da poroznost za jone ne može biti objašnjena pomoću poroznosti određene adsorpcijom gasa. Kao moguće objašnjenje ovi autori navode prisustvo gel sloja od nekompletno kondenzovane polisilicijumove

kiseline na površini taložnog SiO_2 . Gustine površinskog naelektrisanja termički tretiranih uzoraka taložnog SiO_2 su niže ili slične onim za pirogeni SiO_2 dobijenim od strane Abendroth-a /72/.

U nizu radova posvećenih ispitivanju dvojnog električnog sloja pažnja autora je poklanjana zavisnosti potencijala dvojnog električnog sloja od koncentracije i sastava elektrolita. Ispitivanje te zavisnosti veoma je važno kako sa teorijske tako i praktične strane, naročito za rastvore sa jonima koji određuju potencijal.

Kada se govori o potencijalima dvojnog električnog sloja, treba razlikovati: /118/

1) Razliku Galvano potencijala dve faze, tj. razliku električnih potencijala u tačkama koje se nalaze u dubini čvrste (ψ^C) i tečne (ψ^T) faze; $\Delta\psi = \psi^C - \psi^T$

2) Potencijal površine, ψ_0 . On se obično računa od tačke nultog naelektrisanja ili izoelektrične tačke, pa je prema tome $\psi_0 \equiv (\psi^P - \psi^T) - (\psi^P - \psi^T)_{\text{tnn}}$, gde je ψ^P -potencijal površine čvrste faze na granici sa tečnom fazom;

3) Potencijal ravni (koja prolazi kroz centar prvog sloja kontra jona) kada su joni iz rastvora najbliži površini čvrste faze u odnosu na potencijal u masi rastvora ($\psi^T=0$), ψ_1 ;

4) Zeta, ζ , potencijal (takodje pri $\psi^T = 0$).

Veličina $\Delta\psi$ nemoguće je termodinamički odrediti zato što je nemoguće razdvojiti rad prenosa naelektrisanja iz jedne faze u drugu na "čisto-električnu" i "čisto-hemijsku" komponentu. Promenu $\Delta\psi$ u zavisnosti od aktivnosti jona u tečnoj fazi može biti strogo određena pomoću Nernst-ove jednačine date u diferencijalnom obliku (videti npr. (39)):

$$\frac{d(\Delta\psi)}{d \log a_i} = \pm \frac{23}{z_i} \frac{RT}{F} \quad (23)$$

gde se znak + ili - odnosi na katjon ili anjon koji određuje

potencijal; a_i - aktivnost datog jona u tečnoj fazi; z_i - naelektrisanje tog jona.

Što se tiče veličine ψ_1 za sada ne postoji direktna eksperimentalna metoda za njeno određivanje.

Za izračunavanje potencijala površine, ψ_0 , mnogi autori koriste izraz identičan Nernst-ovoj jednačini:

$$\psi_0 = \pm \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{(a_i)_{\text{tnn}}} \quad (24)$$

Korišćenje izraza (24) za okside kritikovano je, u poslednje vreme, od strane nekih autora /7,17,118/. Pretpostavka da je hemijski potencijal na površini čvrste faze konstantan može se prihvatiti samo za čvrste materije, kao što je AgJ, gde su joni koji određuju potencijal (Ag^+ i J^-) konstituenti rešetke. Objašnjenje leži u činjenici što se sastav površine čvrste materije ne menja za vreme adsorpcije jona koji određuju potencijal. U slučaju oksida, sastav površine i prema tome hemijski potencijal površinskih konstituenata, po pravilu, nisu više nezavisni od sastava rastvora. Zbog toga se za okside (u slučaju H^+ -jona) jednačina (24) piše u obliku:

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}^+})_{\text{tnn}}} - \frac{\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}} - (\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}})_{\text{tnn}}}{F} \quad (25)$$

Simbol $\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}}$ označava hemijski potencijal H^+ -jona na površini oksida. Jasno je, da $\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}}$ ne može biti dobijeno bez pretpostavki koje nemaju termodinamičku osnovu. Diferencijalni oblik jednačine (25) bio je dat od strane Berube-a i De Bruyn-a /21,100/. Ovi autori su na osnovu svojih eksperimentalnih podataka sugerisali da se za malo površinsko naelektrisanje $\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}}$ može uzeti konstantno. Međutim, njihovi rezultati nisu uverljivi kao što je to pokazao Breeuwsma /16/. Levine i Smith /17/ su nedavno dali dalju analizu problema izračunavajući $\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}}$ upotrebom statističko-mehaničkog modela.

2.2. Stabilnost koloidnog silicijumdioksida

Koagulacija koloidnih sistema može se dešavati pod dejstvom niza faktora: starenja sistema, promene koncentracije dispersne faze, promene temperature, mehaničkih dejstava, svetlosti, itd. Međutim, najvažniju teorijsku i praktičnu vrednost ima koagulacija izazvana dodatkom elektrolita /119/.

La Mer i Healy /120/ su definisali razliku između pojmova koagulacija i flokulacija. Oni su predložili da se pojam flokulacija koristi u specijalnom slučaju koagulacije kada je finalna struktura stvorena pomoću vezivanja organskih molekula ili koloidnih neorganskih čestica, pri čemu stvorena slabo vezana trodimenzionalna mreža ima pore koje omogućavaju laku filtraciju. Sa druge strane, izraz koagulacija se upotrebljava za slučajeve gde su čestice spojene zajedno u relativno guste agregate ili klastere koji su kompaktni i zbog toga ih je teško odvojiti filtracijom. Jasno je, da ne postoji oštra razlika između ovih pojmova.

Izraz agregacija Iler /3/ koristi za sve tipove vezivanja koloidnih čestica. Tako, agregacija, npr. kod SiO_2 sola, uključuje: 1) Geliranje. Ovde su čestice vezane zajedno u račvaste lance koji popunjavaju čitavu zapreminu sola tako da nema porasta koncentracije silicijumdioksida u bilo kojoj makroskopskoj oblasti sredine. Zaista, ukupna sredina postaje viskozna. 2) Koagulaciju, gde čestice prilaze jedna drugoj u relativno gusto-pakovane grude (hrpe) (eng. clumps), u kojima je SiO_2 koncentrovaniji nego u originalnom solu, tako da se koagulant setluje kao relativno gust precipitat. 3) Flokulaciju, gde su čestice vezane zajedno pomoću "mostova" od sredstava za flokulaciju, koji su dovoljno dugi da agregisana struktura ostaje otvorena i voluminozna.

Jasno je, da se ove razlike odnose uglavnom na razblažene sole koji sadrže samo nekoliko procenata SiO_2 . U koncentrovanim smešama moguće je razlikovati gel ali ne i praviti

razliku između koagulacije i flokulacije.

4) Koacervaciju. Kod ovog tipa agregacije čestice SiO_2 su okružene slojem adsorbovanog materijala koji čini čestice manje hidrofилnim, ali ne formira "mostove" između čestica. Čestice agregiraju kao koncentrovana tečna faza nemešljiva sa vodenom fazom.

Interakcija koloida sa elektrolitima zavisi od prirode čvrste faze, naročito od sastava njene površine, kao i od vrste i koncentracije jonskih vrsta u rastvoru. Količina adsorbovane vode na čvrstoj površini igra važnu ulogu kod stabilnosti koloida. Koloidi se klasifikuju na liofobne i liofilne. Uopšteno govoreći, liofobni koloidi "odbijaju", dok liofilne čestice reaguju sa molekulima rastvarača. Liofobni koloidi lakše koagulišu pomoću elektrolita nego liofilni.

Stabilnost hidrofobnih koloida uglavnom je povezana sa naelektrisanjem čestica, dok je u slučaju hidrofилnih koloida taj faktor od manjeg značaja /3/. Faktori koji utiču na površinsko naelektrisanje takodje će uticati na stabilnost sola. Veličina, oblik, stepen hidratacije, karakter liganda u kompleksiranju i ostali parametri igraju važnu ulogu /121/.

Imajući u vidu problematiku kojoj je posvećena ova disertacija a i zbog ograničenosti prostora, mi ćemo se zadržati samo na analizi radova posvećenih koagulaciji tj. uticaju elektrolita na stabilnost koloidnog SiO_2 . Stabilnost koloidnog SiO_2 u prisustvu elektrolita bila je predmet izučavanja mnogih autora. Bez obzira na znatan broj publikacija, mehanizam koagulacije pomoću elektrolita nije ni do danas potpuno jasan te je i opravdan zaključak Depasse i Watillon-a /122/ da će biti potrebni daljni eksperimenti za razjašnjenje tačne prirode ovog mehanizma.

Allen i Matijević /97,121,123,124/ su ispitivali koagulaciju koloidnog SiO_2 i zaključili da se mehanizam koagulacije ovog sola razlikuje od onog koji važi za liofobne koloidne. Kritične koncentracije koagulacije, za različite elektrolite,

nije bilo moguće korelisati sa promenama elektroforetske pokretljivosti ili zeta potencijala. Isti autori ukazuju da Schulze-Hardy zakon nije primenljiv na koloidni SiO_2 /121,125/.

Do sličnih zaključaka došao je i Harding /126/, koji je pokazao da ponašanje malih čestica SiO_2 ne može biti objašnjeno pomoću konvencionalne DLVO (Derjagin, Landau, Verwey, Overbeek) teorije, dok se čestice SiO_2 čija je veličina veća od 50 nm ponašaju prema teoriji dvojnog sloja, tj. kao klasični hidrofobni koloidi.

Da bi objasnili mehanizam koagulacije koloidnog SiO_2 pod dejstvom elektrolita, Allen i Matijević /97,123-125/ su pokazali da jonska izmena katjona (koji ne hidrolizuju) sa silanolnim protonima igra dominantnu ulogu u destabilizaciji koloidnog SiO_2 . To znači, da je za koagulaciju koloidnog SiO_2 odgovorna dehidratacija površine SiO_2 kao posledica jonske izmene. Kao rezultat ovih istraživanja i potvrdu rečenog Allen i Matijević /97,124,125/ daju jedinstvenu "krivu kritične izmene" za sve ispitivane katjone (videti sliku 24). To znači da koagulacija koloidnog silicijumdoksida nastupa kada je izmenjena neka kritična frakcija silanolnih protona pri datom pH.

Lyklema je u svom nedavnom teorijskom radu /127/ pokušao da koagulaciju SiO_2 sola objasni pomoću DLVO teorije uvođeći neke modifikacije. Autor ipak zaključuje da, za sada, ne postoji dovoljno podataka koji bi omogućili proveravanje tako modifikovane DLVO-teorije. Mišljenje ovog autora je da se pri rasmatranju destabilizacije SiO_2 sola ne treba pozivati na jonsku izmenu tj. sorpciju kao mehanizam destabilizacije.

Umesto pomenutog mehanizma dehidratacije, Depasse i Watillon /122/ su za objašnjenje koagulacije predložili međučestično povezivanje tj. formiranje kiselo-baznih veza između čestica:



Autori su utvrdili da su svi katjoni alkalnih metala u stanju da izvrše koagulaciju koloidnog silicijumdioksida u oblasti $\text{pH}=7-11$. Medjutim, iznad $\text{pH}=11$ samo su Li^+ - i Na^+ -joni u stanju da izazovu koagulaciju, dok K^+ -, Rb^+ - i Cs^+ -joni to nisu u stanju. S obzirom na visoku stabilnost koloidnog SiO_2 pri pH tački nultog naelektrisanja, DLVO-teorija ne može biti primenjena na ovaj sistem.

Za objašnjenje činjenice da se SiO_2 sol ne ponaša prema DLVO teoriji (nasuprot kvarcu čija se stabilnost može objasniti pomoću pomenute teorije), Kitchener /129/ smatra da se hidratacija kao i rastvorljivost SiO_2 moraju uzeti u obzir. Da bi podržao ove ideje autor navodi eksperimente Yarer-a i Pugh-a (bez citiranja literaturnog izvora) koji su pokazali da stabilnost suspenzija praha kvarca raste držanjem praha u vodi. Porast stabilnosti Kitchener objašnjava formiranjem filma silicijumove kiseline oko čestica kvarca.

Tschapek i Torres Sanchez /130/ su nedavno pokazali da postoji evidentna razlika u koagulaciji između koloidnog SiO_2 i suspenzija kvarca zbog znatne razlike u stepenu hidratacije njihovih površina. U literaturi /123/ postoji evidencija da su čestice koloidnog SiO_2 jako hidratizane.

Matijević i saradnici /124,125,131-134/ su ispitivali i uticaj katjona sklonih ka hidrolizi (Al^{3+} , La^{3+} , Cu^{2+}) na stabilnost koloidnog SiO_2 . Ovde treba imati u vidu činjenicu da pH utiče ne samo na stanje površine čestice SiO_2 već takodje i na sastav jonskih vrsta u rastvoru. Kao i u slučaju katjona koji ne hidrolizuju, i ovde je pokazano da ne postoji prosta zavisnost između stabilnosti koloidnog silicijumdioksida i njegove elektroforetske pokretljivosti. Povećane koncentracije u rastvoru jona koji hidrolizuju vode, po pravilu, pojavi promene naelektrisanja čestice.

Stumm i saradnici /135-137/ su rasmatrali neke hemijske aspekte stabilnosti koloida, naročito koagulaciju i promenu naelektrisanja SiO_2 pomoću jona metala koji hidrolizuju. Ovi

autori su zaključili da se polimerni hidrokso-metalni kompleksi jače adsorbuju u odnosu na monomerne metalne jone zbog čega izazivaju koagulaciju pri nižim kritičnim koncentracijama koagulacije.

Na kraju treba pomenuti radove Matijevića i saradnika /132,138/ posvećene heterokoagulaciji koloidnog SiO_2 sa polivinilhloridnim lateksom u prisustvu Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} i La^{3+} -jona. U zavisnosti od eksperimentalnih uslova moguća je selektivna koagulacija koloidnog SiO_2 u prisustvu PVC lateksa ili stabilizacija lateksa pomoću koloidnog SiO_2 .

2.3. Korišćenje silicijumdioksida u hromatografiji gas-čvrsto

Gasna hromatografija ima veliki značaj u izučavanju sorpcionih karakteristika različitih sorbenata pri vrlo niskim pokrivenostima. Ova metoda nije ograničena samo na niske pokrivenosti već ju je moguće primeniti i u radu sa većim koncentracijama sorbata.

Za izračunavanje konstante ravnoteže i izosterne toplote sorpcije, prema položaju maksimuma uskih simetričnih hromatografskih pikova, neophodno je odrediti čistu retencionu zapreminu, V_N . Vrednost čiste retencione zapremine izračunava se prema sledećem izrazu /139,140/:

$$V_N = (t_R - t_M) \cdot f \cdot \frac{T}{T_f} \cdot \frac{P_0 - P_w}{P_0} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right] \quad (26)$$

gde je: t_R -vreme zadržavanja (retenciono vreme) potrebno da uzorak sorbata prodje od ulaza (injektora) do izlaza (detektora); t_M -mrtvo vreme hromatografskog uređjaja tj. vreme potrebno da uzorak sorbata koji se ne sorbuje na sorbentu prodje od ulaza do izlaza; f -protok gasa nosača; T -temperatura kolone; T_f -temperatura uređjaja za merenje protoka; P_0 -pritisk u mera-

raču protoka (obično atmosferski); p_w -napon pare vode na temperaturi na kojoj je vršeno merenje protoka; p_i -ulazni pritisak gasa nosača i p_o -izlazni pritisak gasa nosača (obično atmosferski).

U hromatografiji gas-čvrsto čistu retencionu zapreminu moguće je pretvoriti u specifičnu retencionu zapreminu, V_S , deleći V_N sa površinom sorbenta u koloni, S_P . Specifična retencionna zapremina, za datu temperaturu kolone i određeni par sorbat-sorbent, jednaka je koeficijentu raspodele, K_R /141/:

$$\frac{V_N}{S_P} = V_S = K_R \quad (27)$$

Izosternu toplotu sorpcije pri granično maloj (nultoj) pokrivenosti sorbenta moguće je izračunati iz zavisnosti /139,142/:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln(K_R/T)}{d(1/T)} \quad (28)$$

gde je R -univerzalna gasna konstanta. Prikazujući $\ln(K_R/T)$ u funkciji $(1/T)$ dobija se prava linija čiji nagib predstavlja vrednost $(-\Delta H/R)$. Ovde treba ukazati da mnogi autori za izračunavanje izosterne toplote sorpcije koriste zavisnost $\ln K_R = f(1/T)$. Na ovaj način izračunata izosterna toplota niža je od prave vrednosti za član RT (T -srednja vrednost temperature intervala) /139,142/. Na ovo su ukazali i Habgood i Hanlan /143/ u svom radu publikovanom pre više od dvadeset godina.

Uporedjenje toplota sorpcije za različite sorbate moguće je na istoj koloni, dok je poredjenje toplote sorpcije za isti sorbat na različitim kolonama od manjeg značaja pošto vrednosti promene entropije sorpcije variraju od jedne kolone do druge /144/.

Promena slobodne energije sorpcije povezana je sa koeficijentom raspodele preko izraza /141/:

$$\Delta G = - RT \ln K_R \quad (29)$$

Na kraju, promenu entropije odgovarajućeg sorpcionog procesa moguće je dobiti iz klasične jednačine:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (30)$$

Kiseljev sa saradnicima /142,145,146/ je izvršio klasifikaciju adsorbenata i adsorbata u zavisnosti od mogućih interakcija. Prema toj klasifikaciji adsorbati se dele u četiri grupe (A, B, C, D) dok su adsorbenti podeljeni u tri grupe (I, II, III). U grupu A spadaju molekuli koji imaju sferne simetrične elektronske oblake ili σ -veze (plemeniti gasovi, zasićeni ugljovodonici). U grupu B spadaju molekuli koji imaju funkcionalne grupe sa slobodnim elektronskim parovima (etri, ketoni, nitrili, tercijski amini i sl.) ili π -veze (nezasićeni i aromatični ugljovodonici). U grupu C spadaju molekuli na čijoj periferiji je lokalno koncentrisano pozitivno naelektrisanje. To su neka metalorganska jedinjenja, npr. metil-litijum. Na kraju, u grupu D spadaju molekuli čije funkcionalne grupe imaju susedne karike tipa B i C. To su molekuli koji sadrže hidroksilne, primarne i sekundarneaminske grupe i sl.

Prema Kiseljevu i saradnicima /142,146/ svi adsorbenti podeljeni su u tri grupe. U I grupu spadaju adsorbenti koji samo nespecifično dejstvuju sa bilo kojim molekulima. Na njihovoj površini nema ni funkcionalnih grupa ni izmenjenih jona. To su: grafitna čadaj, bornitrid, zasićeni ugljovodonici (odgovarajući porozni polimeri i monoslojevi). U II grupu spadaju specifični adsorbenti na čijoj površini su izdignuti centri sa koncentrisanim pozitivnim naelektrisanjem: kisele hidroksilne i karboksilne grupe i katjoni (naročito katjoni sa malim radijusom i velikim naelektrisanjem). U ovu grupu adsorbenata spadaju: SiO_2 sa hidroksiliranom površinom, porozni polimeri sa karboksilnim grupama, zeoliti, neorganske soli (npr. sulfati). Na kraju, III-oj grupi pripadaju adsorbenti na čijoj površini je

lokalno koncentrisana elektronska gustina. To su: porozni polimeri i monoslojevi na čijoj površini su izdignute takve funkcionalne grupe kao što su: >O , —CN , ≡N i sl.

Molekuli grupe A djeluju nespecifično sa adsorbentima sve tri grupe. Molekuli grupe B i grupe D djeluju nespecifično sa adsorbentima I grupe i specifično sa adsorbentima II grupe, a također i sa adsorbentima III grupe, ukoliko je moguće specifično dejstvo između odgovarajućih funkcionalnih grupa u molekulu i površine adsorbenta. Molekuli grupe D na površini nespecifičnog adsorbenta (adsorbent I grupe) specifično djeluju jedan sa drugim uz formiranje vodoničnih veza. Na površini nespecifičnog adsorbenta mnogi molekuli grupe A, B i D sposobni su da formiraju asocijate različite stabilnosti.

Silicijumdioksid se koristi u različitim hromatografskim sistemima kao što su: tečna hromatografija, jonoizmenjivačka hromatografija, hromatografija gas-čvrsto ili kao nosač za hromatografiju gas-tečnost. Brojni radovi su urađeni i posvećeni analitičkoj primeni i teorijskim izučavanjima ovog materijala. U nedavno objavljenoj monografiji Unger-a /2/ rasmatra se primena ovog materijala u svim hromatografskim sistemima izuzev kod sistema hromatografije gas-čvrsto.

Phillips i Scott /147/ su prvi predložili upotrebu modifikovanih sorbenata u hromatografiji gas-čvrsto. Sve do tog vremena SiO_2 (a i ostali oksidni sorbenti) je korišćen, uglavnom, za analizu lakih ugljovodnika i permanentnih gasova /148/. Modifikacija se sastoji u prevlačenju čvrstog sorbenta sa neorganskom solju ili polimerom. Pri tome se smanjuje broj aktivnih mesta za interakciju sorbata sa površinom a također se i površina sorbenta redukuje i postaje homogenija. Na taj način se dobijaju simetričniji hromatografski pikovi sa kraćim vremenima zadržavanja.

Cooke i Barry /149/ su pokazali da konvencionalna tehnika za pripremu modifikovanih sorbenata pomoću rotacionog uparivača nije prihvatljiva. Razlog tome je što se izvesna ko-

ličina odmerene soli deponuje na zidove staklene flaše i što je koncentracija metalnih jona u elektrostatički adherovanom materijalu veća od one u masi materijala za red veličine. Citirani autori su, na primeru silikagela, pokazali da se mnogo bolji rezultati dobijaju ako se odgovarajuća količina silikagela uravnotežava, u plastičnim flašama, sa rastvorom željene soli.

Značajan doprinos u izučavanju ponašanja modifikovanog silikagela u hromatografiji gas-čvrsto dao je Sawyer sa saradnicima /141,150-154/. U radu /150/ izučavani su površinski kompleksi formirani od strane aromatičnih molekula sa LaCl_3 na silikagelu. Eksperimentalni podaci su pokazali da se hromatografija gas-čvrsto može uspešno koristiti za izučavanje kompleksiranja površine, naročito kod slabih površinskih kompleksa. Gerber i Sawyer /154/ su merili retencione zapremine O_2 , N_2 , inertnih gasova i metana na poroznom SiO_2 modifikovanom sa NaCl , LaCl_3 i Na_2MoO_4 u cilju izučavanja prirode nespecifičnih interakcija. Dobijeni rezultati ukazuju da je energija interakcije, pri desorpciji na poroznom SiO_2 , direktno proporcionalna polarizabilnosti molekula sorbata izuzev u slučaju metana. Na primeru sorpcije serije cikličnih alkena (C_5 - C_8), polialkena i alkana na poroznom SiO_2 , Brookman i Sawyer /141,151/ su pokazali da se hromatografija gas-čvrsto može efikasno koristiti za određivanje molekulskih struktura cikličnih nezasićenih ugljovodonika. Cadogan i Sawyer /152/ su ispitivali uticaj termičkog tretmana (523-973K) modifikovanog silikagela i poroznog SiO_2 na retencione zapremine različitih sorbata. Dobijene maksimume ili minimume kod zavisnosti $\Delta(\Delta G) = f(T)$, $\Delta(\Delta H) = f(T)$ i $\Delta(\Delta S) = f(T)$ pri $T = 773$ - 873K autori su objasnili dehidrosilacijom sorbenata. U slučaju benzola toplota sorpcije na hidrosiliranoj površini SiO_2 je veća u odnosu na dehidrosilirani uzorak. Rezultati ovih autora su u skladu sa rezultatima Kiseljev-a /155/. Promene termodinamičkih parametara procesa sorpcije različitih ugljovodonika i halogenmetana u odnosu na njihove molarne refrakcije, dipolne momente i specifične interakcije određivali su Okamura i Sawyer /153/. Kao sorbent

korišćen je porozni SiO_2 modifikovan sa Na_2SO_4 .

Guillemin i saradnici /156-159/ su detaljno ispitivali mogućnost korišćenja čistog SiO_2 , u obliku sfernih čestica tzv. sferosila, u hromatografiji gas-čvrsto. Svi ovi radovi posvećeni su analitičkoj primeni u cilju razdvajanja različitih molekula. Pri tome je ispitivan uticaj temperature aktivacije, specifične površine, poroznosti i modifikacije čvrstog sorbenta. Posebnu pažnju Guillemin /160/ je posvetio specifičnoj površini kao važnom parametru u hromatografiji. Silicijum dioksid se ne preporučuje za razdvajanje polarnih jedinjenja (pre svega onih koja sadrže kiseonik) zato što ova jedinjenja daju nesimetrične pikove (tzv. tegljenje). Međutim, korišćenjem modifikatora kao što su Carbowax 20 ili silikonska ulja moguće je dobiti zadovoljavajuće rezultate razdvajanja /156-158/.

Smolková i saradnici /161-163/ su određivali sorpcione izoterme n-heksana, cikloheksana i benzola na različitim uzorcima sferosila. Ovi autori su pokazali /161/ da je sorbovana količina po jedinici površine za tri različita tipa sferosila ista, na osnovu čega su zaključili da je koncentracija silanolnih grupa približno ista. U sledećem radu Smolková i saradnici /162/ su saopštili rezultate ispitivanja uticaja termičkog tretmana sferosila (od 373 do 1273K) na sorpciju benzola i heksana. Toplota sorpcije benzola opada sa porastom temperature tretmana, dok je u slučaju n-heksana dobijena ista vrednost bez obzira na temperaturu tretmana. Ovi autori su takodje pratili promenu kristalne strukture uzoraka sferosila u zavisnosti od temperature tretmana. Uzorak sferosila specifične površine $210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ je zadržavao amorfnu strukturu do temperature tretmana od 1073K, pri 1173K postao je delimično kristalan, dok je pri 1283K potpuno kristalisan (α -kristobalit). U slučaju uzorka čija je $S_p = 27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ delimična kristalizacija se dešava pri 1073K. Dalja ispitivanja ovih autora /163/ su pokazala da se na polaznom sferosilu polarne supstance, sa visokim tačkama ključanja, nereverzibilno sorbuju. Autori navode da se organski molekuli, bez konkretnog navođenja o kojim se molekulima radi, katalitički ras-

padaju na ovakvom materijalu. Simetrične i oštre pikove eluiranja za polarne supstance moguće je dobiti na termički tretiranom sferosilu.

Kiseljev sa saradnicima posebnu pažnju posvećuje ispitivanju adsorpcionih osobina modifikovanog silikagela. Kao modifikator površine ovi autori koriste trimetilsilan /164/, poliarilat /165/, i poliamid /166/. Datar i Ramanathan /167/ za modifikaciju površine silikagela koriste Cu(II)-jedinjenja. Kiseljev /168/ je pokazao da prisustvo, na površini SiO_2 , nečistoća koje formiraju jake Lewis-ove kisele centre (kao što su Al i B) izaziva porast u energiji vezivanja između elektron-donor molekula. Efekat je specijalno primetan pri dehidroksilaciji kada jaki Lewis kiseli centri postaju otkriveni.

Cook, Barry i Solomon /144/ su izučavali sorpciju nekih alkana, alkena i aromatičnih jedinjenja na silikagelu modifikovanom hloridima Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} i Ca^{2+} . Interesantno je napomenuti da su ovi autori dobili izuzetno visoku vrednost ($-98.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) za toplotu sorpcije 1-pentena na nemođifikovanom silikagelu. Autori navode da zbog hemisorpcije ΔH nije određena za 1-heksen i 1-hepten.

2.4. Toplota kvašenja silicijumdioksida

Mnoga istraživanja su izvedena na određivanju toplota kvašenja različitih vrsta SiO_2 , kako u vodi tako i u organskim rastvaračima. Pregled literature (podaci dati u tablici 2) ukazuje na znatne protivrečnosti i neslaganja u vrednostima toplota kvašenja (ΔH_k) dobijenim u različitim laboratorijama a često i od strane istih istraživača. Iz tablice 2 se vidi da toplote kvašenja prašova SiO_2 variraju u širokim granicama. Očevidno je, da se struktura i sastav površine razlikuju ne samo od praha do praha nego se i znatno modifikuju uslovima pod kojima su uzorci pripremani.

Tablica 2. Toplote kvašenja, $-\Delta h_k$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), silicijumdioksida u različitim tečnostima

Vrsta SiO_2	Način pripremanja adsorbenta	S_{2P-1} m g	Tečnost za kvašenje	$-\Delta h_k - 2$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	Literatura
Aerosil TK-800	termički tretiran	129	voda	505	179
Mleveni kvarc	pri 423K (vakuum)	4,3	"	510	
Linde SiO_2 prah	termički tretiran pri 573-633K (vakuum)	328	benzol cikloheksan n-oktan metanol voda	97 68 54 185 261	180
Silika gel	"	366	benzol voda	100 263	
Aerosil	termički tretiran pri 423K (vakuum)	120	heptan butilalkohol butilhlorid nitropropan	110 188 223 285	181
Porozni SiO_2	termički tretiran pri 523K	701	voda	165	182
Kvarc	uzorci vakuumirani pri 388-633K, termički tretiran u vazduhu do 1373K	0,83-0,91	voda	160-1450*	169
Kvarc	termički tretiran pri 383-723K (vakuum)	0,07-1,28 162 - 188	voda voda	457-892 88,8-182	183
Kvarc	termički tretiran pri 383-723K (vakuum)	7,5	voda	308 -410	184

Nastavak tablice 2.

1	2	3	4	5	6
Kvarc	termički tretiran	0,046-7,5	voda	330-940	170
amorfni	pri 383-723K (vakuum)	353 - 746	voda	150-278	
Silikagel	termički tretiran pri 383-673K (vakuum)	353 - 746	benzol	75-160	185
Kvarc	termički tretiran	0,070-1,28	cikloheksan	30-85	
amorfni	pri 383-723K (vakuum)	1,28 188-812	voda	460-900	
amorfni	termički tretiran pri 973-1333K	8,5-147,5	metanol	430-454	186
Aerosil	termički tretiran do 973K	144-355	voda	160-460	
"	termički tretiran do 773K (vazduh)	155	voda	160	187
"	termički tretiran od 773K (vakuum)	155	voda	107-175**	
"	termički tretiran od 700K (vakuum)	144-171	benzol	120-186**	172
Aerosil	termički tretiran pri 300-773K (vakuum)	200	benzol	92-121	
Silikagel	termički tretiran pri 293-1273K (vakuum)	272-349	voda	98-224	173
Aerosil	termički tretiran pri 293-1173K (vakuum)	95,8-220,9	voda	79,4-430,0	174
				18,2-62,0	175

Nastavak tablice 2.

1	2	3	4	5	6
Silikagel	termički tretiran pri 450-1250K (vazduh, vakuum, he- lium, kiseonik, voda)	15-733	voda alkoholi benzol cikloheksan toluol hlороform	78-195 80-210 68-91 49 78-98 69-86	188
Kvarc	termički tretiran pri 373-673K (vakuum)	5,1	voda HCl (0.001-0.1 mol/dm ³)	364-447 346-952	189
Silikagel	termički tretiran pri 573-973K	340-695	voda	45-182	190
Kvarc	termički tretiran pri 373-573K (vakuum)	31,7-50,8	voda	210-242	191
Aerosil	Termički tretiran pri 573-973K (vazduh)	120-240	alkoholi	128-254	192
Silikagel	termički tretiran pri 293-1173K (vazduh)	695-178	voda	96-199	
Aerosil	termički tretiran pri 573K (vazduh)	244	voda	172	176, 193
Kvarc	termički tretiran pri 573K (vazduh)	-	voda	296	
Silikagel	termički tretiran pri 293-1173K (vazduh)	695-275	voda	93-200	177

* Ponovljena merenja 183/ sa istim materijalom ukazuju na netažnost ovako visoke vrednosti Δh_k .

** Merenje toplote čvršeno pri 284,7-327,7K

Rezultati dobijeni kod različitih uzoraka SiO_2 degaziranih u vakuumu pokazuju maksimum na krivoj: toplota kvašenja u vodi prema temperaturi degazacije. Ovaj maksimum se nalazi pri temperaturi od $T=573\pm 50\text{K}$ /169-177/. Za objašnjenje ovog maksimuma u literaturi postoje tri hipoteze. Prema jednoj hipotezi /169,176,177/, za vreme kvašenja hidroksilne grupe na površini SiO_2 formiraju vodonične veze sa molekulima vode. Pri temperaturama višim od 573K dešava se kondenzacija površinskih hidroksilnih grupa. Silanolne grupe prelaze u siloksanove grupe koje se teško rehidroksiliraju kvašenjem u vodi; prema tome, dolazi do smanjenja toplote kvašenja. Sa druge strane, pri nižim temperaturama površinske hidroksilne grupe su delimično pokrivene izvesnom količinom molekula fizički adsorbovane vode tako da toplota kvašenja postaje manja. Pri temperaturi $T=573\pm 50\text{K}$ postoji najveća koncentracija površinskih hidroksilnih grupa što dovodi do maksimuma u toploti kvašenja.

Prema drugoj hipotezi /170,174,175,178/, termički tretman vodi formiranju siloksanove površine usled kondenzacije površinskih hidroksilnih grupa. Kvašenjem u vodi uzoraka SiO_2 sa siloksanovom površinom dolazi do stvaranja hidroksilnih grupa. Toplota kvašenja raste pošto i dehidroksilacija raste sa porastom temperature termičkog tretmana. Posle određene temperature tretmana dolazi do smanjenja toplote kvašenja što je posledica formirane siloksanove površine koju je teško ponovo rehidroksilirati.

Nasuprot gore pomenutim objašnjenjima Tyler i saradnici /172/ navode da toplota kvašenja SiO_2 u vodi i benzolu sadrži član koji odražava remećenje strukture sloja tečnosti koji se nalazi oko čestice. Činjenica je, danas već dobro poznata u literaturi, da se voda blizu površine SiO_2 znatno razlikuje od vode u masi (tečnog stanja) i zavisi od poroznosti uzorka.

Nedavan rad Kondo-a i saradnika /188/, posvećen izučavanju toplote kvašenja silikagela u vodi i nekim organskim rastvaračima, ukazuje da ne postoji prosta zavisnost toplote kvašenja od temperature termičkog tretmana. Ovi autori ukazuju da ne-

ma maksimuma saopštenog ranije. Medjutim, vrednosti toplota kvašenja u vodi i alifatičnim alkoholima proporcionalne su gustini površinskih OH-grupa u oblasti 0-4 OH/nm².

Veliki broj autora /174-177,190,192,194,195/ je pokazao da toplota kvašenja SiO₂ u vodi i drugim polarnim rastvaračima zavisi primarno od sadržaja vode u uzorku i proporcionalna je (najmanje kvalitativno) broju hidrosilnih grupa na površini i njihovoj mogućnosti za interakciju sa tečnom vodom. Nažalost, nemoguće je direktno meriti sadržaj površinskih OH-grupa u funkciji veličine čestice kod kristalnih modifikacija SiO₂, pa i ostalih oksida. Poznato je, da su infracrvena merenja ograničena na uzorke sa visokim specifičnim površinama ($S_p > 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) /196,197/ koji su, po pravilu, kompletno amorfni.

Eksperimentalni podaci izvesnog broja autora sugeriraju da toplota kvašenja SiO₂ u vodi može zavisiti od specifične površine praha. Hackerman i saradnici /169,186,196/ su saopštili da su toplote kvašenja relativno grubih prahova ($S_p < 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) veće za faktor 2 ili više od onih dobijenih za prahove velikih specifičnih površina ($S_p > 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i za gele. Do istog zaključka došao je i Jegorov sa saradnicima /176,177,191/ koji navode da uzorci SiO₂ sa većom specifičnom površinom imaju manju toplotu kvašenja i obrnuto. Ponavljajući svoja mikrokolorimetrijska merenja o uticaju veličine čestica SiO₂ na ΔH_k , Hackerman i saradnici /183,196/ su prethodno dobijene rezultate pokušali da interpretiraju preko kristalne strukture SiO₂ površine. Njihovi rezultati ukazuju da su mnogi prahovi kristalnog kvarca amorfni u površinskom sloju. Ovo mišljenje podržavaju i drugi autori /199-202/.

Taylor i Hockey /187/ su pokazali da toplota kvašenja u vodi termički tretiranog amornog SiO₂ ne zavisi od specifične površine praha. Za ova ispitivanja autori su koristili prah čija se S_p nalazi u oblasti od 8,5 do 147,5 m²·g⁻¹. Isti autori navode da su toplote kvašenja u vodi kristalnih modifikacija SiO₂ verovatno veće od onih za amorfne uzorke. Ovu pret-

postavku podržavaju Wade i saradnici /196/. Uzrok ovog fenomena, do sada, je ostao nejasan. Prema našem mišljenju jedno od mogućih objašnjenja moguće je naći u specifičnoj površini. Pošto se toplota kvašenja obično saopštava kao toplota oslobodjena po jedinici površine ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) kada se čista čvrsta materija uroni u tečnost za kvašenje, to će vrednosti toplota kvašenja zavisiti od upotrebljene metode za određivanje specifične površine čvrste materije. S obzirom da kristalne modifikacije SiO_2 imaju niske vrednosti S_p (reda nekoliko m^2/g) to i greške u određivanju istih mogu biti velike.

Navedeni literaturni podaci ukazuju da toplota kvašenja u vodi prahova SiO_2 zavisi od sledećih parametara: strukture čestica, poroznosti, hidratacije površine, nečistoća, temperature kvašenja, termičkog tretmana kao i od vrste atmosfere za vreme termičkog tretmana.

3. C I L J R A D A

Granična površina silicijumdioksid/elektrolit bila je predmet, a i danas je, najintenzivnijih izučavanja u odnosu na sve ostale granične površine oksid/vodeni rastvor. Ovo je i razumljivo, s obzirom na izuzetne važnosti različitih oblika silicijumdioksida, stakla, silikata, itd. u skoro svim oblastima nauke i tehnologije.

S obzirom na današnju važnost koloidnog silicijumdioksida izuzetno je malo pažnje, do sada, posvećeno izučavanju sorpcionih osobina ovog materijala. Najdalje se otišlo u oblasti ispitivanja stabilnosti koloidnog silicijumdioksida u prisustvu elektrolita i različitih organskih jedinjenja, s obzirom da je poznavanje stabilnosti osnovni preduslov za dalje korišćenje ovog materijala. U literaturi ne postoje podaci o sorpcionim osobinama čvrstog materijala dobijenog iz ovog sosa.

U želji da doprinesemo boljem poznavanju sorpcionih osobina koloidnog silicijumdioksida, kao jedne od bitnih karakteristika tog materijala, odlučili smo se da ispitamo: 1) Sorpciju jona alkalnih metala iz vodenih rastvora; 2) Stabilnost koloidnog silicijumdioksida u prisustvu jona alkalnih metala; 3) Sorpciju niza organskih jedinjenja na prahovima dobijenim iz koloidnog silicijumdioksida, i 4) Toplotu kvašenja vodom prahova dobijenih iz koloidnog silicijumdioksida.

1. Izučavanje sorpcije jona metala na silicijumdioksidu pri višim vrednostima pH i koncentracije, važno je, pre svega, zbog selektivnosti. Iz iznetih literaturnih podataka (deo 2.1.1) može se videti da ne postoji jedinstveno mišljenje o selektivnosti sorpcije jona metala na ovom sorbentu. Sorpciju jona metala na koloidnom silicijumdioksidu izučavalo je

nekoliko autora, prvenstveno sa ciljem određivanja stabilnosti ovog sola. Imajući u vidu da je, do sada, malo pažnje posvećeno koloidnom SiO_2 odlučili smo se, da u našem radu, detaljno ispitamo sorpciju jona alkalnih metala u zavisnosti od pH rastvora, koncentracije jona metala, vrste anjona i specifične površine koloidnog silicijumdioksida. Posebno smo se orjentisali na ispitivanje uticaja temperature na sorpciju jona alkalnih metala na koloidnom SiO_2 , s obzirom da takva ispitivanja na ovom sorbentu nisu radjena.

2. Najveći broj radova posvećenih koloidnom silicijumdioksidu odnosi se na ispitivanje stabilnosti ovog sola. Međutim, cilj naših izučavanja vezanih za ovu problematiku bio bi da se ovaj problem rasvetli više sa gledišta uticaja sorpcije jona alkalnih metala na stabilnost koloidnog silicijumdioksida.

3. Iako je silikagel jedan od najčešće korišćenih sorbenata u hromatografiji gas-čvrsto, u literaturi ne postoji ni jedan podatak o mogućnosti korišćenja sorbenata dobijenih iz koloidnog silicijumdioksida. Iz tih razloga, smatrali smo važnim, ispitati ponašanje takvih čvrstih sorbenata ili nosača prema sorpciji organskih jedinjenja. Planirani su eksperimenti iz čijih rezultata bi se sagledao uticaj modifikacije površine silicijumdioksida na mehanizam sorpcije ovih jedinjenja. U tom cilju predviđen je rad, u širokom temperaturnom intervalu, sa polaznim silicijumdioksidom (tj. SiO_2 u H-obliku) i sa prahovima modifikovanim sa jonima alkalnih metala.

4. Sve do nedavno, smatralo se da maksimalnu toplotu pri kvašenju vodom oslobadjaju uzorci silicijumdioksida termički tretirani pri $573 \pm 50\text{K}$. Slična ispitivanja sa prahovima dobijenim iz koloidnog silicijumdioksida nisu saopštena u literaturi. Predviđeni su eksperimenti sa kojima bi se ispitao uticaj termičkog tretmana na ovakav materijal. Ovo je od značaja s obzirom na monodisperznost u oblik primarnih čestica koloidnog silicijumdioksida. Takodje je predviđeno praćenje uticaja termičkog tretmana na promenu kristalne strukture.

Imajući ovo u vidu, očekujemo da rezultati ovih ispitivanja, kao originalan doprinos, doprinesu rešavanju problema vezanih za koloidni silicijumdioksid i prahove dobijene iz ovog materijala, a koji su istaknuti na osnovu kratke analize literaturnih podataka.

Imajući ovo u vidu, obavezno da razmatraju ovu is-
 pitivanja, kao originalna dopisna, dopisna razmena u godiš-
 na verzija sa kolektivni ili individualni i posebno godišnje. U
 ovom materijalu, a koji su izdati u obliku različitih
 literaturnih podataka.

1. U ovom slučaju razmatranje treba biti
 na osnovu razmatranja izdatih na svim razmatranjima
 na osnovu ovog razmatranja, posebno razmatranje izdati na
 osnovu razmatranja, posebno razmatranje izdati na osnovu
 razmatranja, posebno razmatranje izdati na osnovu razmatranja.

2. U ovom slučaju razmatranje treba biti
 na osnovu razmatranja izdatih na svim razmatranjima
 na osnovu ovog razmatranja, posebno razmatranje izdati na
 osnovu razmatranja, posebno razmatranje izdati na osnovu
 razmatranja, posebno razmatranje izdati na osnovu razmatranja.

3. U ovom slučaju razmatranje treba biti
 na osnovu razmatranja izdatih na svim razmatranjima
 na osnovu ovog razmatranja, posebno razmatranje izdati na
 osnovu razmatranja, posebno razmatranje izdati na osnovu
 razmatranja, posebno razmatranje izdati na osnovu razmatranja.

4. E K S P E R I M E N T A L N I D E O

4.1. Korišćeni materijali

4.1.1. *Priprema koloidnog silicijumdioksida*

Koloidni silicijumdioksid dobijen je metodom jonske izmene, slično postupku opisanom u literaturi /99,203,204/. Vodeni rastvor natrijumsilikata (vodeno staklo), u kome je koncentracija SiO_2 ~3,5 mas.%, propušten je kroz staklenu kolonu (prečnika $d=75$ mm, visine $h=300$ mm), koja je sadržavala 500 g katjonskog izmenjivača KU-2 u H-obliku, brzinom od $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. Periodično je vršena kontrola pH efluenta. Prva količina efluenta, $\sim 300 \text{ cm}^3$, sa vrednošću $\text{pH} > 3$ je odbačena. Naredne količine efluenta (polisilicijumova kiselina) čija pH vrednost iznosi 2-3 su sakupljene. Podešavanje pH sakupljenog efluenta ($\sim 2500 \text{ cm}^3$) izvršeno je dodavanjem rastvora NaOH (1 mol/dm^3). Rastvor polisilicijumove kiseline zapremine 400 cm^3 sa vrednošću $\text{pH}=7,2-7,6$ prenet je u stakleni balon sa tri otvora, zapremine $3,5 \text{ dm}^3$. Zagrevanje staklenog balona ostvareno je pomoću ultratermostata napunjenog glicerinom. Temperatura termostata sa glicerinom od 380 K regulisana je kontaktnim termometrom. U balonu je održavana temperatura ključanja sola ($\sim 374 \text{ K}$). Rastvor polisilicijumove kiseline držan je pri temperaturi ključanja u trajanju od 1,5 h radi formiranja centara kristalizacije. U sol koji ključa dodavan je, kapanjem, preostali deo efluenta, u trajanju od 3-3,5 h, pomoću levka za odvajanje. Pri ovome nastaje proces rasta polaznih čestica do srednjeg prečnika, $d_{\text{sr}} \sim 10 \text{ nm}$. Posle dodatka čitave količine efluenta produžavano je zagrevanje još 15 minuta. Dobijeni koloidni silicijumdioksid ohladjen je do sobne temperature.

Pri procesu jonske izmene katjonski izmenjivač prelazi u Na-oblik. Za dalje korišćenje katjonski izmenjivač treba

prevesti u H-oblik. Regeneracija jonoizmenjivača izvodi se sa 3% rastvorom H_2SO_4 . Posle regeneracije jonoizmenjivač je ispiran sa destilovanom vodom do neutralne reakcije.

4.1.2. Karakterizacija dobijenog materijala

U cilju karakterizacije pripremljenog koloidnog silicijumdioksida vršeno je:

- a) određivanje sadržaja silicijumdioksida,
- b) određivanje sadržaja Na_2O ,
- c) merenje pH pripremljenog sola i
- d) određivanje veličine čestica silicijumdioksida.

a) Određivanje sadržaja silicijumdioksida

Određivanje sadržaja SiO_2 u pripremljenom solu vršeno je volumetrijskom metodom /205,206/ na sledeći način. Ođmerena količina (~10 g) koloidnog silicijumdioksida prenet je u merni sud od 100 cm^3 i dopunjena sa destilovanom vodom. Od ovog rastvora odpipetirano je 25 cm^3 u erlenmajer od 50 cm^3 i neutralisano sa HCl ($0,1\text{ mol/dm}^3$), uz indikator metil crveno, do isčezavanja žute boje. Rastvor je zatim prenet u porcelansku šolju (prethodno zaštićenu sa parafinom), dodato je 4 g suvog NaF , nekoliko kapi indikatora metil crvenog i titrisano sa HCl ($1,0\text{ mol/dm}^3$) do isčezavanja žute boje.

Sadržaj silicijumdioksida određuje se prema izrazu:

$$SiO_2 = \frac{v \cdot k \cdot h \cdot 0,015}{G} 100, \% \quad (31)$$

gde je: v -zapremina HCl ($1,0\text{ mol/dm}^3$) utrošena pri titraciji (cm^3); k -koeficijent popravke za HCl ($1,0\text{ mol/dm}^3$); h -razblaženje rastvora; $0,015$ -koeficijent za preračunavanje i G -masa koloidnog silicijumdioksida (g).

b) Određivanje sadržaja Na_2O

Koncentracija Na_2O u pripremljenoj solu određivana je volumetrijskom metodom /205/.

Odmerena količina (~10 g) koloidnog silicijumdioksida prenet je u merni sud od 100 cm^3 i dopunjena sa destilovanom vodom. Od ovog rastvora odpipetirano je 25 cm^3 i titrisano sa HCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) uz metiloranž.

Sadržaj alkalije izračunat je prema formuli:

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{v \cdot k \cdot h \cdot 0,0031}{G} 100, \% \quad (32)$$

gde je: v -zapremina HCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) utrošena pri titraciji (cm^3); k -koeficijent popravke HCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$); h -razblaženje rastvora; $0,0031$ faktor za preračunavanje i G -odvaga koloidnog silicijumdioksida (g).

c) Merenje pH koloidnog silicijumdioksida

Jedna od najvažnijih karakteristika koloidnog silicijumdioksida je pH pošto se ponašanje koloidnog SiO_2 može da menja sa malim promenama ove veličine. Merenje pH se obično vrši /3/ uz korišćenje staklenih elektroda otpornih na alkalije.

d) Određjivanje veličine čestica silicijumdioksida

Za određivanje veličine čestica čvrstog SiO_2 u pripremljenom solu korišćena je metoda predložena od strane Sears-a /207/.

Uzorak koloidnog silicijumdioksida, koji sadrži 1,5 g čvrstog SiO_2 , prenet je u čašu zapremine 250 cm^3 . Radi neutralizacije slobodne alkalije koja se nalazi u solu dodata je razblažena HCl do vrednosti $\text{pH}=3-3,5$. U ovaj rastvor uneto je 30 g NaCl i sa destilovanom vodom zapremina je dovedena do 150 cm^3 . Termostatiranjem, uz stalno mešanje, održavana je temperatura rastvora na $298 \pm 0,5 \text{ K}$. Standardnim rastvorom NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) pH rastvora sola doveden je do vrednosti $\text{pH}=4$ i sa istim rastvorom hidroksida nastavljena je titracija do vrednosti $\text{pH}=9$ (stabilna vrednost).

Izračunavanje specifične površine, S_p , silicijumdioksida vrši se pomoću empirijske jednačine /207/:

$$S_p = 32 \cdot v \cdot k - 25, \text{ m}^2/\text{g} \quad (33)$$

gde je: v -zapremina NaOH ($0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$) utrošena na titraciju so-
la od $\text{pH}=4$ do $\text{pH}=9$ (cm^3); k -koeficijent popravke NaOH ($0,1$
 mol/dm^3).

Srednji prečnik čestica SiO_2 moguće je izračunati pre-
ma obrascu:

$$d_s = \frac{6}{S_p \cdot \rho} \quad (34)$$

gde je: S_p -specifična površina (m^2/g) i ρ -gustina amorfnog sili-
cijumdioksida ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). S obzirom da je $\rho=2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ /3/ gornji
izraz prelazi u

$$d_s = \frac{2720}{S_p}, \text{ nm} \quad (35)$$

4.1.3. Priprema čvrstog silicijumdioksida koagulacijom koloidnog SiO_2

U cilju dobijanja čvrstog silicijumdioksida i prevo-
djenja u Li-,Na-,K- i Cs-oblik vršena je koagulacija koloidnog
silicijumdioksida na sledeći način. U 400 g koloidnog silicijum-
dioksida dodata je, uz mešanje, odgovarajuća količina hlorida
pomenutih jona (da bi koncentracija iznosila $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$). Pomoću
rastvora NaOH vršeno je doterivanje pH pripremljenih rastvora
do vrednosti $\text{pH}=10$. Ovako pripremljeni rastvori uravnotežavani
su u plastičnim sudovima (uz mešanje) u trajanju od 4-5 h. Pos-
le toga disperzna faza je odvajana od disperzne sredine filtra-
cijom (vodeni vakuum). Dobijena disperzna faza (SiO_2 sa sorbo-
vanim jonom) sušena je na vazduhu, sitnjena i ispirana sa des-
tilovanom vodom do negativne reakcije na Cl^- -jon. Ovako dobije-
ni materijal sušen je na vazduhu a zatim u sušnici pri $T=383 \text{ K}$
u trajanju od 24 h.

Radi dobijanja čvrstog SiO_2 u H-obliku određena količina (400 g) koloidnog silicijumdioksida je tretirana na sledeći način. Pomoću NaCl izvršena je koagulacija i odmah je počela filtracija u cilju odvajanja čvrste faze. Čvrsta faza (delimično suva) preneti je u plastičnu flašu u koju je dodato 200 cm^3 HCl ($0,15 \text{ mol/dm}^3$) u cilju desorpcije sorbovanog Na^+ -jona. Uravnotežavanje je vršeno u trajanju od 24 h. Posle uravnotežavanja pH rastvora je iznosio 2,2 što odgovara vrednosti pH_{tnn} za SiO_2 (tablica 1). Pri ovoj vrednosti pH, silicijumdioksid se nalazi u H-obliku tj. nema sorbovanih Na^+ -jona. Čvrst materijal je odvojen filtracijom, sušen na vazduhu i ispran sa destilovanom vodom do negativne reakcije na Cl^- -jone. Posle toga materijal je sušen na vazduhu a zatim u sušnici pri $T=383 \text{ K}$ u trajanju od 24 h.

4.1.4. Karakterizacija čvrstog silicijumdioksida

Karakterizacija pripremljenog čvrstog silicijumdioksida vršena je prema određivanju:

- a) kristalne strukture,
- b) specifične površine i
- c) količine sorbovanih jona.

a) Određivanje kristalne strukture

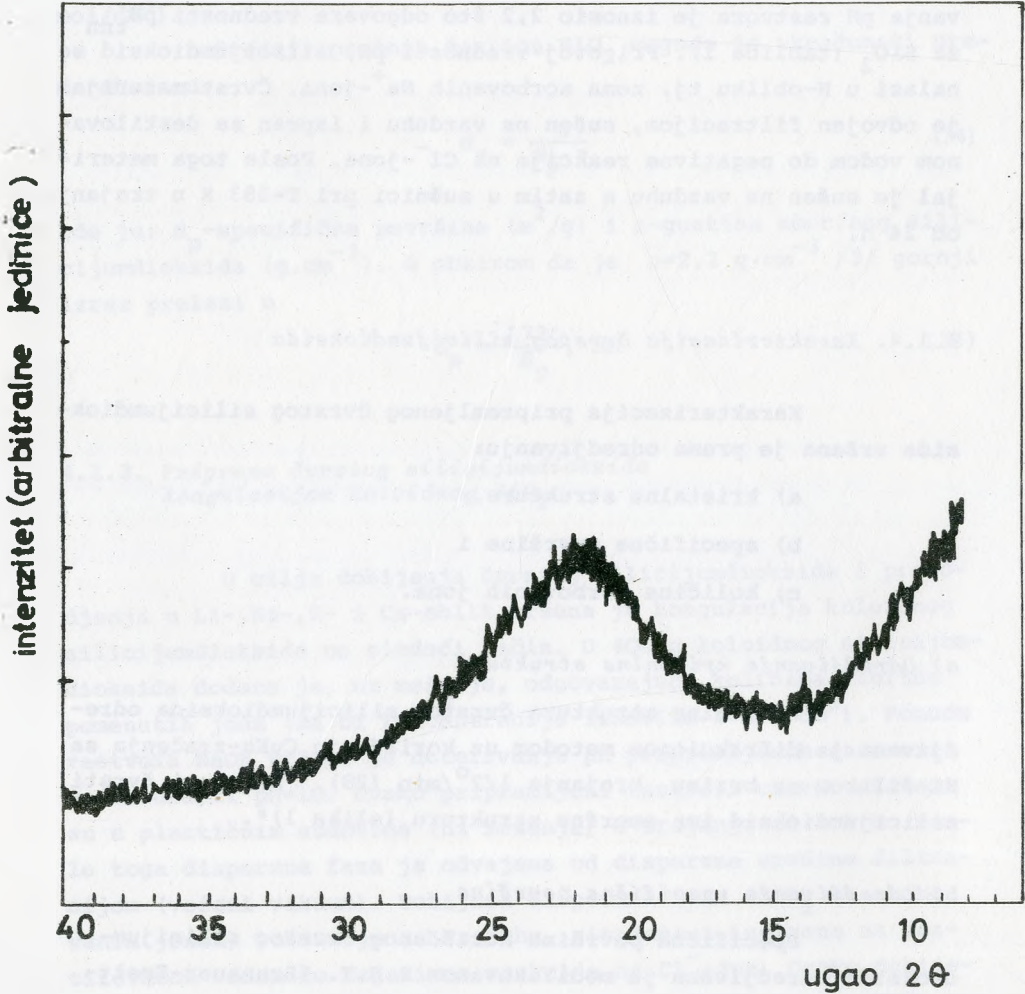
Kristalna struktura čvrstog silicijumdioksida određivana je difrakcionom metodom uz korišćenje $\text{CuK}\alpha$ -zračenja sa Ni-filtrom uz brzinu brojanja $1/2^\circ/\text{min}$ (2θ). Dobijeni čvrsti silicijumdioksid ima amorfnu strukturu (slika 1)*.

b) Određivanje specifične površine

Specifična površina korišćenog čvrstog silicijumdioksida određivana je modifikovanom B.E.T. (Brunauer-Emett-

* Određivanje kristalne strukture izvršio je S. Malčić, dipl. fiz. hem., naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke "Boris Kidrič", u Vinči, na čemu mu se najlepše zahvaljujem.

Teller) metodom u "jednoj tački" uz odgovarajuće korekcije. Uzorci su degazirani u vakuumu (1.33Pa) pri 423 K. Na ovako oslobođene površine sorbovan je azot čistoće 99,9%, sušen provođenjem kroz silikagel. Posle sorpcije na temperaturi tečnog azota, gas je desorbovan na temperaturi nešto višoj od sobne.



Sl. 1. Dobiđeni difraktogram praha SiO_2 pripremljenog iz koloidnog silicijumdoksida

Specifična površina izračunavana je iz razlike pritisaka u mernom i uporednom sudu jednake zapremine koji su se u toku sorpcije i desorpcije identično tretirali.

c) Odredjivanje količine sorbovanih jona

Za odredjivanje količine sorbovanog jona oko 1 g tačno odmerenog čvrstog silicijumdioksida uravnotežavano je sa 20 cm^3 HCl ($\sim 0,03 \text{ mol/dm}^3$). Uravnotežavanje je izvodjeno u plastičnim flašicama pri sobnoj temperaturi u trajanju od 24 h. Filtriranjem je odvojen rastvor od čvrstog materijala. Izmerene vrednosti pH rastvora nakon uravnotežavanja ($\text{pH}=2,0-2,2$) ukazuju na potpunu desorpciju ranije sorbovanih jona ($\text{pH}=\text{pH}_{\text{tnn}}$). Količina jona alkalnih metala u rastvoru odredjena je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije /208/. Dobijene su sledeće vrednosti sorbovanih jona alkalnih metala:

$\text{SiO}_2\text{-Li}$	sorbovano	$0,12 \text{ mmol Li}^+/\text{g SiO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-Na}$	"	$0,35 \text{ mmol Na}^+/\text{g SiO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-K}$	"	$0,27 \text{ mmol K}^+/\text{g SiO}_2$
$\text{SiO}_2\text{-Cs}$	"	$0,45 \text{ mmol Cs}^+/\text{g SiO}_2$

4.2. Aparati i uređaji

Za odredjivanje sorpcije jona alkalnih metala korišćena je modifikovana aparatura za potencimetrijsku titraciju sa staklenom i srebro/srebrohloridnom elektrodom, uz stalno uvođenje azota radi sprečavanja apsorpcije CO_2 iz vazduha. Merenje pH rastvora vršeno je pomoću pH-metra (proizvodnje "Poles-pečat", SSSR) tip pH-121 sa tačnošću $0,02 \text{ pH}$ jedinice.

Praćenje promene optičke gustine rastvora pri koagulaciji koloidnog silicijumdioksida vršeno je upotrebom fotokolorimetra (proizvodnje "Elektromedyczna", Warszawa, Poland) tip KF-5 uz korišćenje filtra FG 7 (550 nm).

Odredjivanje sorbovane količine alkalnih metala na čvrstom silicijumdioksidu vršeno je na atomskom apsorpcionom

spektrofotometru firme Perkin Elmer, Model 403.

Specifična površina pripremljenih uzoraka čvrstog silicijumdioksida merena je korišćenjem komercijalnog aparata areametra firme Ströhlein.

Praćenje promene kristalne strukture čvrstog silicijumdioksida pri termičkom tretmanu vršeno je rentgenskim difraktometrom Siemens Kristalloflex 4 sa GM-brojačem.

Gasni hromatograf firme Perkin Elmer, model 881 sa plameno-jonizacionim detektorom korišćen je za izučavanje sorpcije organskih jedinjenja na čvrstom silicijumdioksidu. Registracija hromatograma vršena je uz korišćenje pisača proizvodnje Hitachi/Perkin Elmer, Model 159.

Merenje toplote kvašenja vodom čvrstog silicijumdioksida izvodjeno je upotrebom kalorimetra diferencijalnog tipa sa izotermkim omotačem, konstruisanog u Institutu za nuklearne nauke "B.Kidrič" Vinča. Detaljan opis i postupak rada pomenutog kalorimetra dati su ranije /209,210/. S obzirom da su merene vrednosti toplota kvašenja relativno niske, radi preciznijeg odredjivanja ove veličine, dobijeni signali su pojačavani (X8) korišćenjem Hewlett Packard pojačavača, tip 2470 A.

4.3. Primenjene metode

4.3.1. *Metoda potenciometrijske titracije za izučavanje sorpcije jona na koloidnom silicijumdioksidu*

Količina sorbovanih jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu merena je metodom potenciometrijske titracije /38,99/, uz korišćenje staklene i srebro/srebrohloridne elektrode. U svakom ogledu izvodjena je titracija 250 cm³ rastvora odredjene koncentracije jona alkalnih metala u prisustvu koloidnog silicijumdioksida (1 g preračunato na čvrsti SiO₂). Titracija je izvodjena u polietilenskom sudu u cilju sprečavanja kontaminacije rastvora sa Si koji bi mogao nastati rastva-

ranjem staklene posude, uz održavanje konstantne temperature ($\pm 0,2$ K). Za vreme titracije rastvor je neprekidno mešan pomoću magnetne mešalice. Zbog sprečavanja koagulacije koloidnog SiO_2 i radi prevodjenja silicijumdioksida u H-oblik pH rastvora elektrolita i sola SiO_2 je, pomoću razblažene HCl, doveden do vrednosti $\text{pH}=2,8$. Ova vrednost pH bliska je vrednosti tačke nultog naelektrisanja sa SiO_2 . Titracija rastvora je izvodjena sa rastvorom alkalije ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) koji sadrži isti katjon, sem u slučaju cezijumovih soli kod kojih je za titraciju upotrebljen NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Rastvor alkalije dodavan je po $0,25$ do $0,5 \text{ cm}^3$ svakih 5 min . Vreme trajanja jedne titracije iznosilo je $\sim 4 \text{ h}$. Na isti način izvodjena je i titracija rastvora bez dodatka koloidnog silicijumdioksida (blanko proba). Iz razlike količine alkalije utrošene pri titraciji probe sa koloidnim silicijumdioksidom i blanko probe, pri određenoj vrednosti pH, moguće je izračunati sorbovanu količinu datog jona.

4.3.2. Metode za određivanje stabilnosti koloidnog silicijumdioksida u prisustvu elektrolita

Pri ispitivanju stabilnosti koloidnog silicijumdioksida u prisustvu elektrolita primenjen je prethodno pomenuti postupak potenciometrijske titracije pri čemu je momenat koagulacije registrovan vizuelno /130/. Da bi uporedili rezultate o stabilnosti koloidnog SiO_2 u prisustvu elektrolita dobijene vizuelnim putem, stabilnost je praćena i merenjem optičke gustine rastvora. Postignuta je dobra saglasnost pri poredjenju rezultata dobijenih ovim dvema metodama. Tako npr. koagulacija koloidnog silicijumdioksida iz rastvora $0,75 \text{ mol/dm}^3$ KCl se dešava pri $\text{pH}=8,30$ (određeno vizuelno), dok je korišćenjem kolorimetra dobijeno da se koagulacija dešava pri $\text{pH}=8,25$.

4.3.3. *Metoda za izučavanje sorpcije organskih jedinjenja na čvrstom silicijumdioksidu dobijenom iz koloidnog SiO₂*

U poslednje vreme gasna hromatografija se koristi kao brza i veoma tačna metoda za izučavanje procesa adsorpcije na površinama čvrstih materijala /139,142,146,168/. Termodinamički parametri koji opisuju proces sorpcije mogu se izračunati direktno iz hromatograma. Prednosti ove metode predstavljaju: brzina eksperimenta, ispitivanje sorpcije pri niskim pokrivenostima sorbenta, mogućnost modifikacije sorbenta u koloni, rad i pri povišenim temperaturama i ispitivanje sorpcije u dinamičkim uslovima.

U našim eksperimentima hromatografske kolone od nerđajućeg čelika dužine 2 m i unutrašnjeg prečnika 2,2 mm pune su sa tačno odredjenom količinom pripremljenog čvrstog SiO₂, veličine čestica 0,125-0,250 mm (60-120 mesh-a). Pre rada svaka kolona je kondicionirana u struji azota pri 523 K u trajanju od 24 h. Kao gas nosač korišćen je azot prečišćen pre ulaska u hromatograf. Protok gasa nosača varirao je u granicama 10-20 cm³ min⁻¹. Uzorci sorbata unošeni su mikrošpicem u hromatografski sistem kao mali uzorak pare. Vremena zadržavanja merena su štopericom sa tačnošću ± 0,2 sec. Srednja vrednost vremena zadržavanja, dobijena iz najmanje tri nezavisna merenja, korišćena je za dalju obradu podataka. Pretpostavljenno je, da je mrtvo vreme sistema jednako vremenu zadržavanja metana pri datoj temperaturi kolone.

4.3.4. *Metoda za određivanje toplote kvašenja praša silicijumdioksida u vodi*

Za izučavanje interakcije silicijumdioksid-voda odabrali smo kalorimetrijsku metodu koja omogućava direktno merenje toplote kvašenja i određivanje površinske energije silicijumdioksida. Toplota kvašenja je merena unošenjem 0,1-0,3 g uzorka SiO₂ u 200 cm³ destilovane vode. Dobijeni eksperimentalni

rezultati predstavljaju srednje vrednosti 8-10 pojedinačnih merenja, što je u skladu sa preporukama. Naime, prema preporuci o publikaciji rezultata kalorimetrijskih merenja broj pojedinačnih merenja treba da iznosi 8-12 /211,212/.

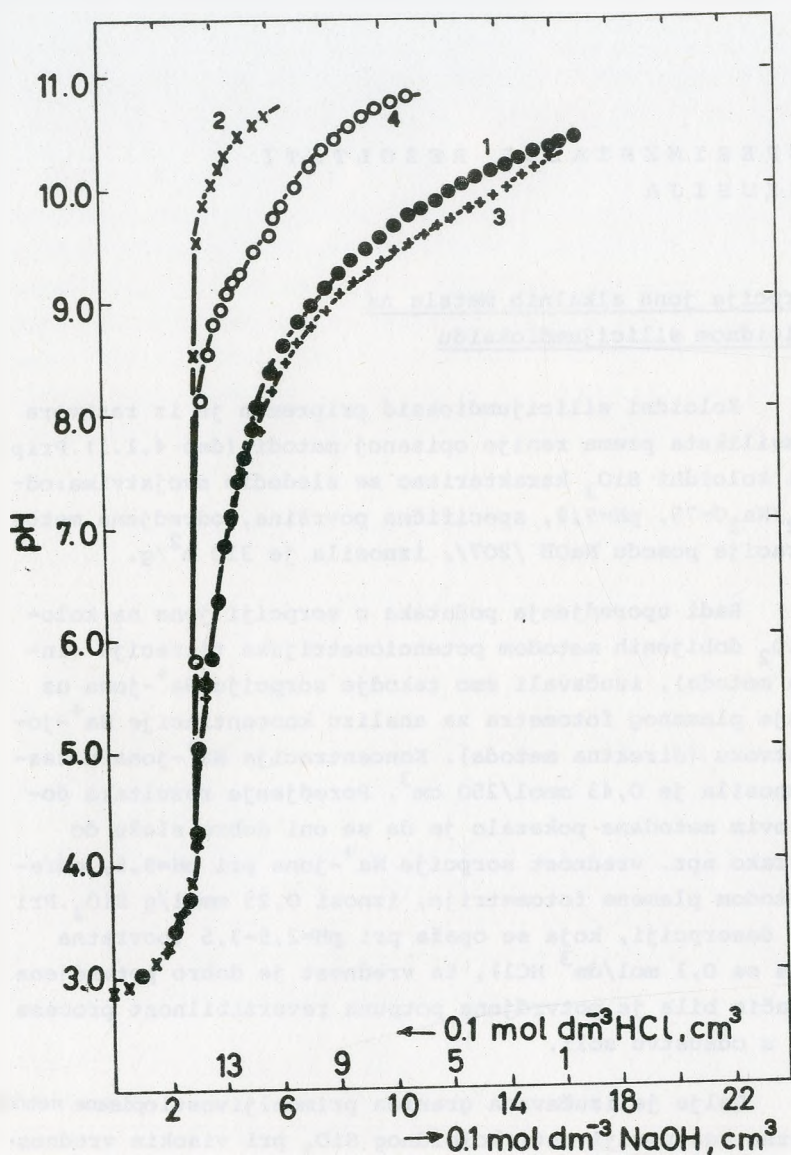
5. EKSPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Sorpcija jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu

Koloidni silicijumdioksid pripreman je iz rastvora natrijumsilikata prema ranije opisanoj metodi (deo 4.1.1). Pripremljeni koloidni SiO_2 karakterisao se sledećim svojstvima: odnos $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=75$, $\text{pH}=9,8$, specifična površina, određena metodom titracije pomoću NaOH /207/, iznosila je $310 \text{ m}^2/\text{g}$.

Radi uporedjenja podataka o sorpciji jona na koloidnom SiO_2 dobijenih metodom potenciometrijske titracije (indirektna metoda), izučavali smo takodje sorpciju Na^+ -jona uz korišćenje plamenog fotometra za analizu koncentracije Na^+ -jona u rastvoru (direktna metoda). Koncentracija Na^+ -jona u rastvoru iznosila je $0,43 \text{ mmol}/250 \text{ cm}^3$. Poredjenje rezultata dobijenih ovim metodama pokazalo je da se oni dobro slažu do $\text{pH}=9,5$. Tako npr. vrednost sorpcije Na^+ -jona pri $\text{pH}=9,5$, određena metodom plamene fotometrije, iznosi $0,25 \text{ mmol}/\text{g}$ SiO_2 . Pri potpunoj desorpciji, koja se opaža pri $\text{pH}=2,5-3,5$ (povratna titracija sa $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HCl}$), ta vrednost je dobro potvrđjena. Na taj način bila je potvrđjena potpuna reverzibilnost procesa sorpcije u odsustvu soli.

Dalje je izučavana granica primenljivosti opisane metode zbog znatne rastvorljivosti koloidnog SiO_2 pri visokim vrednostima pH . Na slici 2 dat je tipičan izgled krivih dobijenih pri titraciji rastvora $1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$. Pri određenoj pH vrednosti, razlika između krivih 1 i 2 (slika 2) predstavlja zapreminu baze potrebne za neutralizaciju oslobodjenog vodoničnog jona za vreme sorpcije. Ako je potenciometrijska titracija izvodjena do vrednosti $\text{pH} > (9,0-9,5)$, opažen je histerezis (ne-



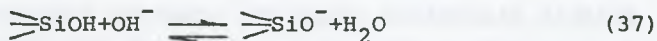
S1. 2. Tipičan oblik krivih potenciometrijske titracije koloidnog SiO_2 u prisustvu $1,0 \text{ mol/dm}^{-3}$ NaCl: 1- u prisustvu koloidnog SiO_2 , 2- bez koloidnog SiO_2 , 3- povratna titracija sa $0,1 \text{ mol/dm}^{-3}$ HCl, 4- titracija rastvora posle odvajanja disperzne faze, $T = 298 \text{ K}$.

podudaranje sorpcione i desorpcione krive titracije), koji objašnjavamo znatnom rastvorljivošću koloidnog SiO_2 u toj oblasti pH. Ispitivanja su pokazala, da oblik krive desorpcije zavisi od vrste jona, njegove koncentracije u rastvoru i vrednosti pH do koje je izvodjena titracija. Za sve ispitivane katjone reverzibilnost sorpcije opaža se pri $\text{pH} < (8,0-8,5)$, ukoliko je titracija izvodjena do $\text{pH} < 9,5$. Ukoliko je sorpcija ispitivana pri visokim vrednostima pH, to je dobijeni histerezis veći i pH vrednost, od koje se krive poklapaju, se pomera ka nižim vrednostima. Dobijeni histerezis moguće je objasniti na sledeći način. Pri rastvaranju SiO_2 dešava se depolimerizacija koja je praćena apsorpcijom OH^- -jona i zato se pri povratnoj titraciji troši manje kiseline nego što je bilo dodato alkalije (slika 2, kriva 3).

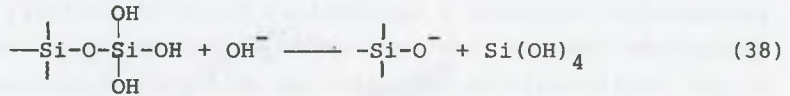
Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da se do vrednosti $\text{pH} \leq 8,5$ odigrava proces jonske izmene prema reakciji (36):



Porast pH rastvora vodi ka većoj disocijaciji površinskih silanolnih grupa, prema reakciji (37):



Kako se rastvorljivost koloidnog SiO_2 ekstremno povećava pri vrednostima $\text{pH} > 9,5$ (rastvorljivost veća od 10^{-3} mol/dm^3) /3, 213-215/ to se odgovarajuća količina OH^- -jona troši i na proces rastvaranja. Dalje, iz literature /2,44,96,117/ je poznato da na površini SiO_2 mogu postojati različite grupe (tj. grupe različitih reakcionih sposobnosti) kao ≡SiOH ; >Si(OH)_2 i -Si(OH)_3 . Povećanje pH rastvora vodi ka stvaranju silicijumove kiseline tj. ka desorpciji sorbovane (nekondenzovane) silicijumove kiseline prema reakciji (38):



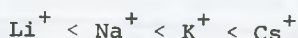
Da bi utvrdili prirodu rastvorenih jedinjenja centrifugiranjem smo odvojili disperznu sredinu od koagulisanе disperzne faze. Prozračni rastvor smo zakiselili sa HCl do pH=2,8 a zatim titrisali rastvorom NaOH (slika 2, kriva 4). Položaj krive 4 zavisi od vrednosti pH do koje je izvodjena titracija a prema tome od količine rastvorenog SiO₂ u prisustvu elektrolita. Titracija sola u prisustvu elektrolita daje prevoj koji odgovara pK ~ 7, dok titracija rastvorenog dela koloidnog SiO₂ u prisustvu istog elektrolita daje vrednost pK od 9,3 do 10. Na osnovu toga moguće je zaključiti da do pH=9,0-9,5 u sorpciji učestvuju površinske silanolne grupe sa pK ≈ 6,8 /92,93/, a pri rastvaranju se formira ortosilicijumova kiselina, čija je prva konstanta jonizacije bliska vrednosti pK ≈ 9,5 /92/.

Interesantno je napomenuti da su Matijević i saradnici /96/, ispitujući proces jonske izmene Na⁺-jona na koloidnom SiO₂, prepostavili postojanje dve vrste silanolnih grupa različite reakcione sposobnosti i dobili konstante pK_I=5,5 i pK_{II}=9,0. Međutim, Matijević u radu /216/ navodi da je vrednost pK ortosilicijumove kiseline jednaka pK jonizacije površinskih silanolnih grupa pri srednjoj pokrivenosti površine. To je razumljivo pošto se pri titraciji koloidnog SiO₂ u prisustvu raznih elektrolita dobija samo jedan prevoj koji odgovara pK vrednosti površinskih silanolnih grupa. Da bi otkrili drugi prevoj potrebno je odvojiti koagulisanu disperznu fazu od disperzne sredine kao što je to bilo uradjeno u našim ogledima.

Imajući u vidu napred izloženo, sorpcija katjona alkalnih metala (Li⁺, Na⁺, K⁺ i Cs⁺) na koloidnom SiO₂ izučavana je metodom potenciometrijske titracije do pH=9,0-9,5. Koncentracija hlorida pomenutih katjona varirana je u intervalu od 0,1 do 2,5 mol/dm³, a temperatura je održavana na 298 ± 0,2 K.

Dobijeni eksperimentalni podaci o sorpciji katjona

alkalnih metala iz hloridnih rastvora prikazani su u tablici 1P*. Iz tablice 1P se vidi da sa povišenjem pH raste veličina sorpcije ispitivanih jona. Pri nižim koncentracijama elektrolita i nižim vrednostima pH opaža se bolja sorpcija katjona sa većim atomskim brojem, tj. dobijen je sledeći red sorpcije:



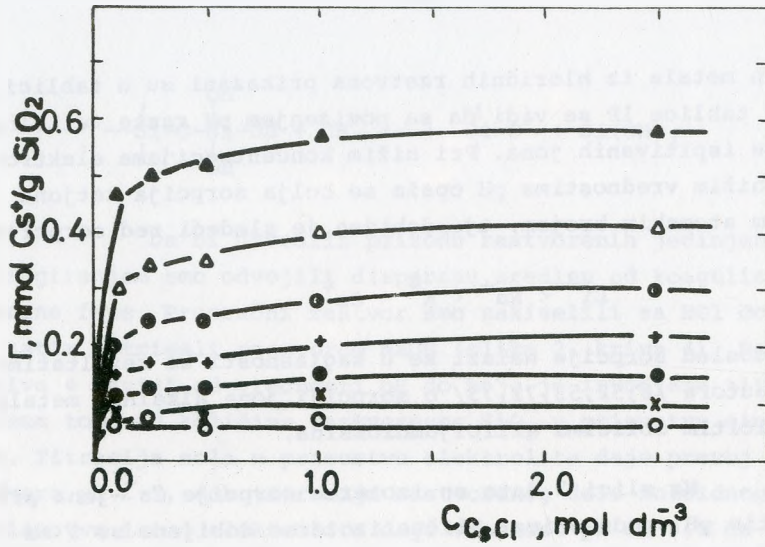
Ovaj redosled sorpcije nalazi se u saglasnosti sa rezultatima drugih autora /8,52,53,72,73/ o sorpciji jona alkalnih metala na različitim oblicima silicijumdioksida.

Na slici 3 date su izoterme sorpcije Cs^+ -jona pri različitim pH vrednostima. Slične izoterme dobijene su i za ostale ispitivane katjone. Dobijene izoterme odgovaraju Langmuir-ovom tipu adsorpcionih izoterma. Granične vrednosti veličine sorpcije, Γ_{∞} , i Langmuir-ove konstante, K_L , za ispitivane katjone pri različitim vrednostima pH određene su ekstrapolacijom linearnog oblika izoterma. U tablici 3 date su vrednosti Γ_{∞} za različite vrednosti pH kao i vrednosti K_L za pH=8,0, za sve ispitivane katjone.

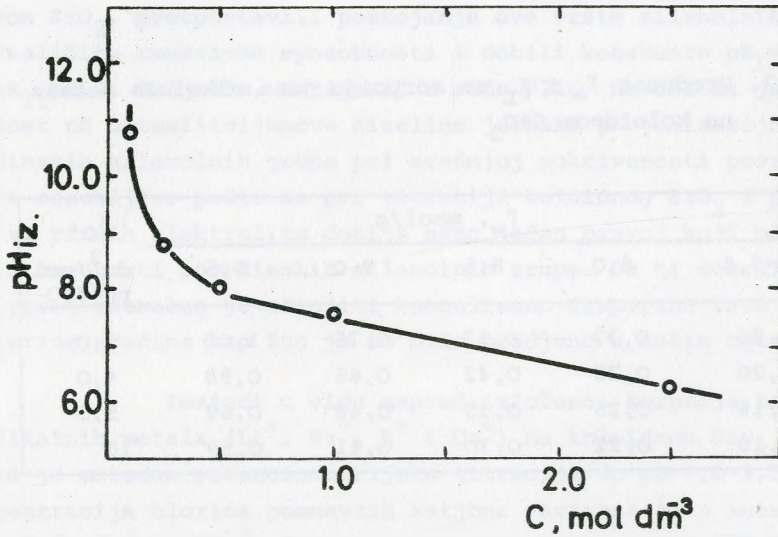
Tablica 3. Vrednost Γ_{∞} i K_L za sorpciju jona alkalnih metala na koloidnom SiO_2

Jon	Γ_{∞} , mmol/g					K_L , dm ³ /mol pH=8,0
	pH=7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	
Li^+	0,26	0,37	0,53	0,75	1,00	2,0
Na^+	0,20	0,28	0,42	0,66	0,98	4,0
K^+	0,16	0,25	0,35	0,48	0,69	5,5
Cs^+	0,15	0,22	0,30	0,41	0,59	18

* Oznakom P uz redni broj biće obeležavane tablice i slike koje su iz tehničkih razloga izdvojene u poseban prilog.

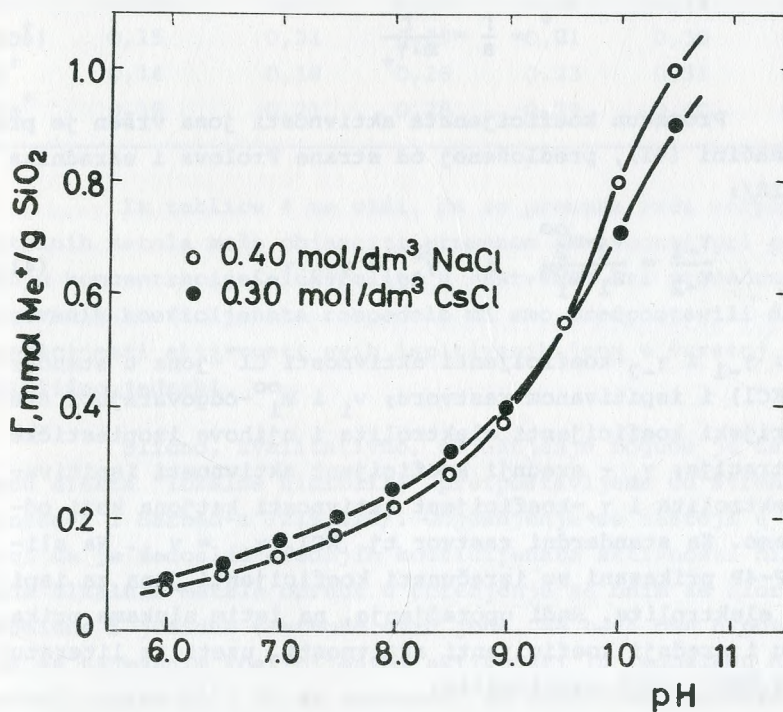


Sl. 3. Izoterme sorpcije Cs^+ -jona na koloidnom SiO_2 pri različitim pH vrednostima:
 o 6,5, x 7,0, ● 7,5, + 8,0, ○ 8,5, Δ 9,0, ▲ 9,5,
 $T = 298 \text{ K}$.



Sl. 4. Zavisnost pH izmene reda sorpcije u funkciji koncentracije jona alkalnih metala. $T = 298 \text{ K}$.

Prikazivanjem zavisnosti veličine sorpcije katjona, Γ , u funkciji njihovih kristalografskih radijusa utvrđena je promena redosleda sorpcije pri određenim vrednostima pH. Na slici 4 data je zavisnost pH izmene reda sorpcije u funkciji koncentracije jona u rastvoru za ispitivane katjone. Takva pojava primećena na silikagelu, opisana je kvalitativno u radu /84/. Mi smo zapazili takvu pojavu i u radu Matijeveća i Allena /97/, posvećenom izučavanju stabilnosti SiO_2 sola u prisustvu elektrolita. Upoređenjem izoterme sorpcije za $0,3 \text{ mol/dm}^3$ CsCl i $0,4 \text{ mol/dm}^3$ NaCl, datih u radu /97/, primećena je izmena reda sorpcije ova dva jona pri $\text{pH} \approx 9$. (slika 5)*.



Sl. 5. Izmena reda sorpcije Na^+ - i Cs^+ -jona na koloidnom SiO_2 (Ludox). Podaci preračunati iz rada /97/ (slika 2).

* Zahvaljujem se prof.dr E.Matijeveću, Institute of Colloid and Surface Science, Clarkson College, Potsdam, U.S.A., na korisnim diskusijama.

Da bi objasnili tu činjenicu mi smo izračunali koeficijente raspodele za sve ispitivane jone prema jednačini:

$$D = \frac{\Gamma}{C}, \text{ cm}^3/\text{g} \quad (39)$$

gde je: Γ -veličina sorpcije datog jona pri odredjenom pH (mmol/g SiO_2) i C-ravnotežna koncentracija jona u rastvoru (mmol/cm³).

Imajući u vidu da je sorpcija izučavana iz koncentrovanih rastvora izračunali smo takodje i korigovane koeficijente raspodele prema jednačini:

$$D^* = \frac{\Gamma}{a} = \frac{\Gamma}{m \cdot \gamma_+} \quad (40)$$

Proračun koeficijenata aktivnosti jona vršen je prema jednačini (41), predloženoj od strane Frolova i saradnika /217,218/:

$$\frac{\gamma_{-1}}{\gamma_{-2}} = \frac{v_2 \cdot m_2^{\text{OO}}}{v_1 \cdot m_1^{\text{OO}}} \quad \text{i} \quad \gamma_{\pm 2}^2 = \gamma_{+2} \cdot \gamma_{-2} \quad (41)$$

gde su: γ_{-1} i γ_{-2} -koeficijenti aktivnosti Cl^- -jona u standardnom (KCl) i ispitivanom rastvoru; v_1 i m_1^{OO} -odgovarajući stehiometrijski koeficijenti elektrolita i njihove izopiestičke koncentracije; γ_{\pm} - srednji koeficijent aktivnosti ispitivanog elektrolita i γ_+ -koeficijent aktivnosti katjona koji određujemo. Za standardni rastvor tj. KCl, $\gamma_{+1} = \gamma_{-1}$. Na slikama 1P-4P prikazani su izračunati koeficijenti jona za ispitivane elektrolite. Radi uporedjenja, na istim slikama prikazani su i srednji koeficijenti aktivnosti, uzeti iz literature /219,220/, ovih elektrolita.

Ovde treba napomenuti da se nedavno, u isto vreme kada su publikovani ovi naši rezultati, pojavio rad Hurlena /221/ posvećen određivanju koeficijenata aktivnosti jona alkalnih metala. Slaganje između rezultata, prikazanih na slikama 1P-4P i onih datih od strane Hurlena, je dobro bez obzi-

ra na razlike u metodama određivanja.

U tablici 4 date su vrednosti D i D* za određivanje vrednosti pH rastvora i koncentraciju 1 mol/dm^3 .

Tablica 4. Vrednosti D i D* pri sorpciji jona alkalnih metala iz 1 mol/dm^3 rastvora na koloidnom SiO_2

Jon	D, cm^3/g			D*, cm^3/g		
	pH=7,5	8,0	8,5	7,5	8,0	8,5
Li^+	0,15	0,22	0,32	0,16	0,24	0,35
Na^+	0,15	0,21	0,29	0,21	0,30	0,41
K^+	0,14	0,18	0,26	0,23	0,31	0,45
Cs^+	0,15	0,21	0,28	0,29	0,40	0,55

Iz tablice 4 se vidi, da se promena reda sorpcije alkalnih metala može objasniti promenom aktivnosti pri povećanju koncentracije elektrolita u rastvoru. Pri proračunu korigovanih koeficijenata raspodele mi smo prepostavili da su koeficijenti aktivnosti svih ispitivanih jona u čvrstoj fazi približno jednaki.

Slično, kvalitativno, objašnjenje moguće je dati pomoću efekta "lokalne hidrolize" pretpostavljene od strane Robinson-a i Harned-a /219,222/. Objašnjenje se sastoji u činjenici da je redosled srednjih koeficijenata aktivnosti hidrokksida alkalnih metala obrnut u poredjenju sa onim za hloridne, bromidne i jodidne rastvore ovih jona. Na bazi ove hipoteze, jon sa najmanjim koeficijentom aktivnosti (u redosledu hidrokksida), naime Li^+ , će se sorbovati na negativnoj površini u najvećoj količini.

Treba, dakle, podvući da redosled sorpcije jona alkalnih metala na koloidnom SiO_2 (mišljenja smo i na drugim oblicima SiO_2 i drugim neorganskim oksidima) zavisi od koncen-

tracije i pH rastvora ovih elektrolita. Donošenje zaključaka na osnovu rada samo sa rastvorima koncentracije $C < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $\text{pH} < 10$ može biti samo jednostrano i odnosi se samo na ispitivane uslove. Uopštavanje ovakvog zaključka može biti pogrešno, naročito za koncentrovanije rastvore. Niz autora /8,9,72,223-225/ upravo čini ovakvu grešku.

U cilju izučavanja uticaja anjona na veličinu sorpcije odredjivali smo sorpciju katjona Li^+ , Na^+ i Cs^+ iz rastvora njihovih sulfata (tablica 2P). Iz tablica 1P i 2P vidi se, da veličina sorpcije katjona alkalnih metala ne zavisi od vrste anjona (u slučaju Cl^- i SO_4^{2-} -jona). Dobijeni podaci o veličini sorpcije slažu se u granicama greške eksperimenta.

Takodje smo ispitivali zavisnost veličine sorpcije katjona alkalnih metala od specifične površine koloidnog silicijumdioksida. U tablici 3P dati su eksperimentalni podaci o sorpciji Li^+ - i Cs^+ -jona iz hloridnih i sulfatnih rastvora na koloidnom SiO_2 različitih specifičnih površina. Kao što se iz tablice 3P vidi dobijena je ista veličina sorpcije na uzorcima koloidnog silicijumdioksida različitih specifičnih površina. Kao potvrda rečenom govori i činjenica da krive titracije, u prisustvu SiO_2 , ne pokazuju diskontinuitet oko pH vrednosti gde čestice počinju da koagulišu. Pri koagulaciji svakako dolazi do povećanja razmera čestica SiO_2 tj. do smanjenja specifične površine SiO_2 .

Plačinda i saradnici /67/ su pokazali da sorpcija Ca^{2+} -jona na silikagelu ne zavisi od specifične površine ovog sorbenta (radjeno sa silikagelom specifične površine $S_p = 58-278 \text{ m}^2/\text{g}$).

Dobijeni podaci u saglasnosti su i sa rezultatima Heston-a i saradnika /226/. Ovi autori su zaključili, da u oblasti $\text{pH}=7-10,5$ broj adsorbovanih OH^- -jona po jedinici površine ne zavisi od veličine čestica koloidnog SiO_2 . Objašnjenje ove pojave nalazi se u činjenici da broj silanolnih grupa ne zavisi od specifične površine SiO_2 . Čertov i sarad-

nici /227/ su ispitivali zavisnost koncentracije površinskih i unutarglobulnih silanolnih grupa i specifične površine kserogela (suvi SiO_2). Pomenuti autori ukazuju, da koncentracija površinskih i unutarglobulnih silanolnih grupa kod sintetizovanih kserogela ostaje praktično konstantna i ne zavisi od specifične površine SiO_2 .

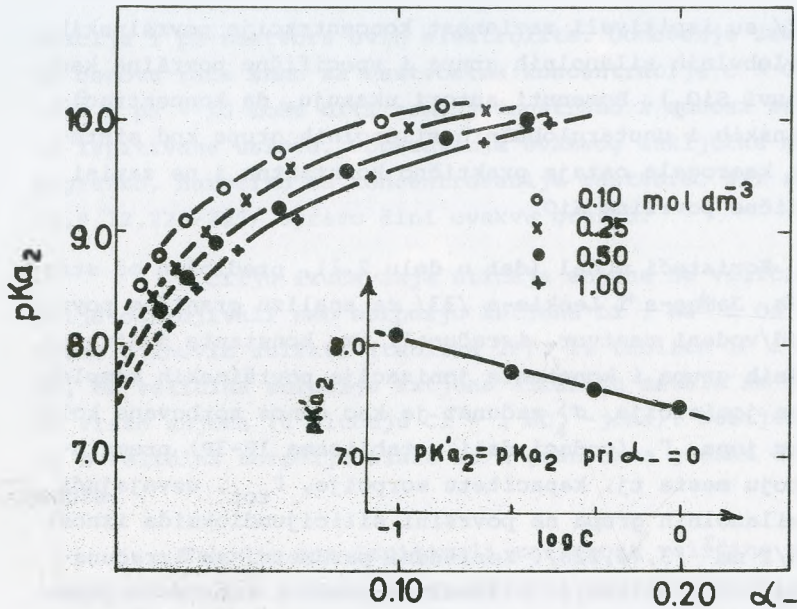
Koristeći model (dat u delu 2.1), predložen od strane Davis-a, James-a i Leckie-a /33/ za analizu granične površine oksid/vodeni rastvor, izračunali smo konstante jonizacije silanolnih grupa i konstante jonizacije površinskih kompleksa. Stepenn jonizacije, α , računat je kao odnos sorbovane količine datog jona, Γ , (podaci dati u tablicama 1P-3P) prema ukupnom broju mesta tj. kapacitetu sorpcije, Γ_{tot} , usvajajući da broj silanolnih grupa na površini silicijumdoksida iznosi $7,85 \text{ SiOH}/1 \text{ nm}^2$ /3,44,228/. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa dati su u tablicama 4P-10P.

Na slici 6 dat je primer grafičkog odredjivanja konstanti jonizacije, $\text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}}$, za sistem: koloidni SiO_2 /rastvor CsCl pri 298 K. Grafičkom ekstrapolacijom krivih na vrednost $\alpha_- = 0$ dobijaju se konstante jonizacije površinskih hidrosilnih grupa, $\text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}}$; za različite koncentracije elektrolita. Na sličan način odredjene su vrednosti konstanti jonizacija silanolnih grupa u prisustvu ostalih ispitivanih katjona.

U cilju provere ispravnosti grafičke ekstrapolacije izvršili smo numeričko izračunavanje vrednosti konstanti jonizacije silanolnih grupa, $\text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}}$. Oblik krivih $\text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}} = f(\alpha_-)$, dat na slici 6, može se predstaviti matematičkim izrazom:

$$\text{pK}_{\text{a}2} = \text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}} + \frac{\alpha_-}{a+b \cdot \alpha_-} \quad (42)$$

gde su a i b konstante. Jednačina data izrazom (42) predstavlja oblik Langmuir-ove adsorpcione izoterme pomerene po ordinatnoj osi za vrednost $\text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}}$. Jednačinu (42) moguće je predstaviti u obliku prave linije /229/:



Sl. 6. Zavisnost prividnih konstanti jonizacije u funkciji stepena jonizacije za sistem koloidni SiO_2 /rastvor $CsCl$ $T = 298$ K.

$$\frac{\alpha_- - \alpha_{-1}}{pK_{a2} - pK_{a21}} = a + b\alpha_{-1} + \frac{b}{a} (a + b\alpha_{-1}) \cdot \alpha_- \quad (43)$$

nanoseći na apscisnu osu vrednosti α_- a na ordinatnu osu vrednosti $\frac{\alpha_- - \alpha_{-1}}{pK_{a2} - pK_{a21}}$. U jednačini (43) α_{-1} i pK_{a21} predstavljaju koordinate bilo koje tačke na eksperimentalnoj krivoj. Na slici 5P data je dobijena tipična zavisnost za ispitivani sistem koloidni SiO_2 /rastvor $CsCl$. Sa slike se vidi da je dobijena prava linija koja odgovara jednačini (43). Određivanjem konstanti a i b moguće je, zamenom u jednačinu (42), izračunati vrednost $pK_{a2}^{int.}$. Korišćenjem računara Hewlett-Packard 25* izračunate su konstante a i b u jednačini (43) metodom najmanjih kvadrata.

* Zahvaljujem se mr R. Stevanoviću, dipl. inž., iz Instituta za nuklearne nauke "B. Kiderič" Vinča, na pomoći u pravljenju programa za ova izračunavanja.

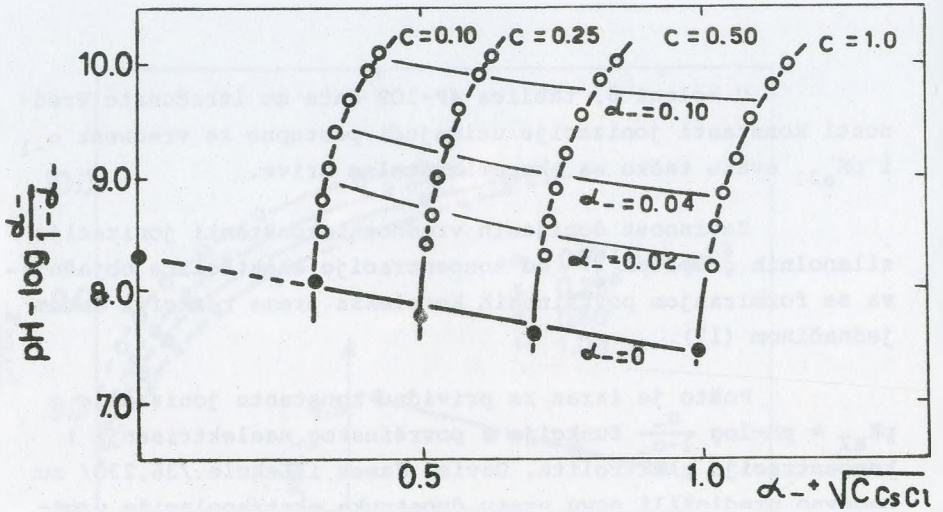
U koloni 8, tablica 4P-10P date su izračunate vrednosti konstanti jonizacije uzimajući postupno za vrednost α_{-1} i pK_{a21} svaku tačku sa eksperimentalne krive.

Zavisnost dobijenih vrednosti konstanti jonizacije silanolnih grupa $pK_{a2}^{int.}$ od koncentracije elektrolita objašnjava se formiranjem površinskih kompleksa prema reakciji datom jednačinom (17).

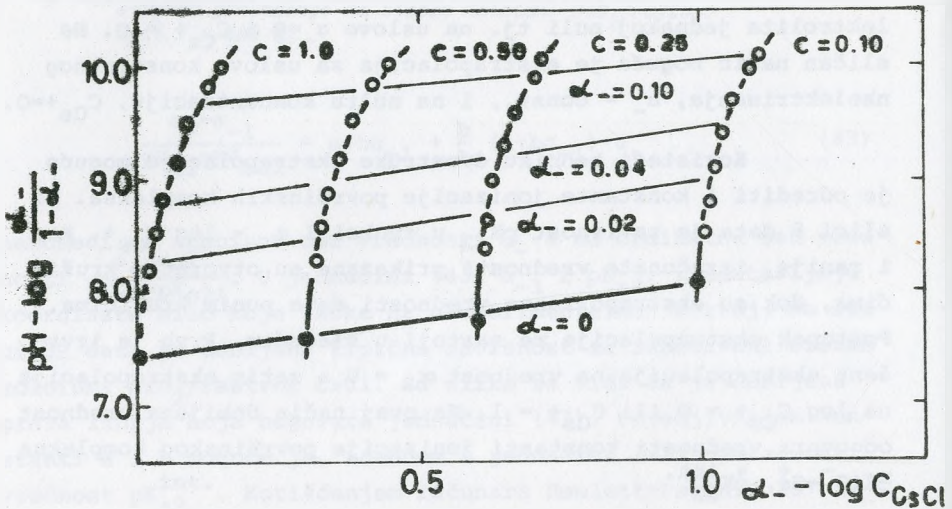
Pošto je izraz za prividnu konstantu jonizacije $pK_{a2} = pH - \log \frac{\alpha_{-}}{1 - \alpha_{-}}$ funkcija i površinskog naelektrisanja i koncentracije elektrolita, Davis, James i Lekcie /36,230/ su nedavno predložili novu vrstu dvostruke ekstrapolacije u cilju dobijanja vrednosti $pK_{a2}^{int.}$. Na slici 7 data je zavisnost pK_{a2} u funkciji $\alpha_{-} + (C_{CS}^{+})^{1/2}$. Izračunate vrednosti pK_{a2} prikazane su otvorenim kružićima. Dobijene krive, za svaku jonsku jačinu, su ekstrapolisane do vrednosti $\alpha_{-}=0$. Ekstrapolisane vrednosti prikazane su punim kružićima. Ovako ekstrapolisane vrednosti su dalje ekstrapolisane na koncentraciju elektrolita jednakoj nuli tj. na uslove $\alpha_{-}=0$ i $C_{CS}^{+} = 0$. Na sličan način moguća je ekstrapolacija za uslove konstantnog naelektrisanja, $\alpha_{-} = \text{const.}$, i na nultu koncentraciju, $C_{CS}^{+}=0$.

Koristeći tehniku dvostruke ekstrapolacije moguće je odrediti i konstante jonizacije površinskih kompleksa. Na slici 8 data je zavisnost pK_{a2} u funkciji $\alpha_{-} - \log C_{CS}^{+}$. Kao i ranije, izračunate vrednosti prikazane su otvorenim kružićima, dok su ekstrapolisane vrednosti date punim kružićima. Postupak ekstrapolacije se sastoji u sledećem. Prvo je izvršena ekstrapolacija na vrednost $\alpha_{-} = 0$ a zatim ekstrapolacija na $\log C_{CS}^{+} = 0$ ili $C_{CS}^{+} = 1$. Na ovaj način dobijena vrednost odgovara vrednosti konstanti jonizacije površinskog kompleksa $\geq SiO^{-} - Cs^{+}$, $pK_{a2}^{int.}$.

U tablici 5 date su dobijene vrednosti konstanti jonizacije površinskih silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa za koloidni silicijumdioksid u prisustvu jona alkalnih metala. U istoj tablici, radi uporedjenja, nave-



Sl. 7. Zavisnost prividne konstante jonizacije u funkciji površinskog naelektrisanja i koncentracije elektrolita. Uslov da je $\sigma_0 = (C)^{1/2} = 0$ daje $\text{pK}_{\text{a2}}^{\text{int.}}$.



Sl. 8. Zavisnost prividne konstante jonizacije u funkciji površinskog naelektrisanja i logaritma koncentracije elektrolita. Uslov da je $\sigma_0 = \log C = 0$ daje konstantu kiselosti površinskog kompleksa $\text{pK}_{\text{Na}}^{\text{int.}}$.

dene su i sve, nama poznate, literaturne vrednosti ovih konstanti za silicijumdioksid različite strukture.

Tablica 5. Konstante jonizacije silonalnih grupa i konstante jonizacije površinskih kompleksa jona alkalnih metala i površine silicijumdioksida. $T = 298 \text{ K}$.

Ispitivani sistem	$pK_{a2}^{\text{int.}}$	$*pK_{a2}^{\text{int.}}$	Literatura
koloidni SiO_2/LiCl	7,55	7,00	ovaj rad
" / Li_2SO_4	8,30	7,10	"
" / NaCl	7,75	7,00	"
" / Na_2SO_4	7,95	6,65	"
" / KCl	8,55	6,95	"
" / CsCl	8,30	7,40	"
" / Cs_2SO_4	8,30	6,75	"
silikagel / KCl	7,2	6,7	33
kvarc / NaCl	5,3	-	106
silikagel /0,1 M NaClO_4	6,81*	-	92
" /0,1 M NaClO_4	6,8*	-	93
" /1,0 M NaClO_4	6,71*	-	93
" /0,1 M NaClO_4	6,8*	-	6**
" /0,5 M NaClO_4	7,2*	-	6**
" /1,0 M NaClO_4	7,2*	-	6**
kvarc /0,1 M NaCl	3,5*	-	56
silikagel /0,1 M NaOH	7,7*	-	82,86
" /0,1 M KOH	7,2*	-	82,86

* Ove vrednosti predstavljaju konstantu jonizacije silanolnih grupa pri navedenoj koncentraciji elektrolita, ekstrapolisane na vrednost $\alpha_- = 0$.

** Autori navode kao literaturu /92/, u kojoj se ne saopštavaju ove vrednosti.

Iz tablice 5 se vidi da konstante jonizacije silanolnih grupa i konstante jonizacije površinskih kompleksa imaju slične vrednosti. To ukazuje na slabo kompleksiranje

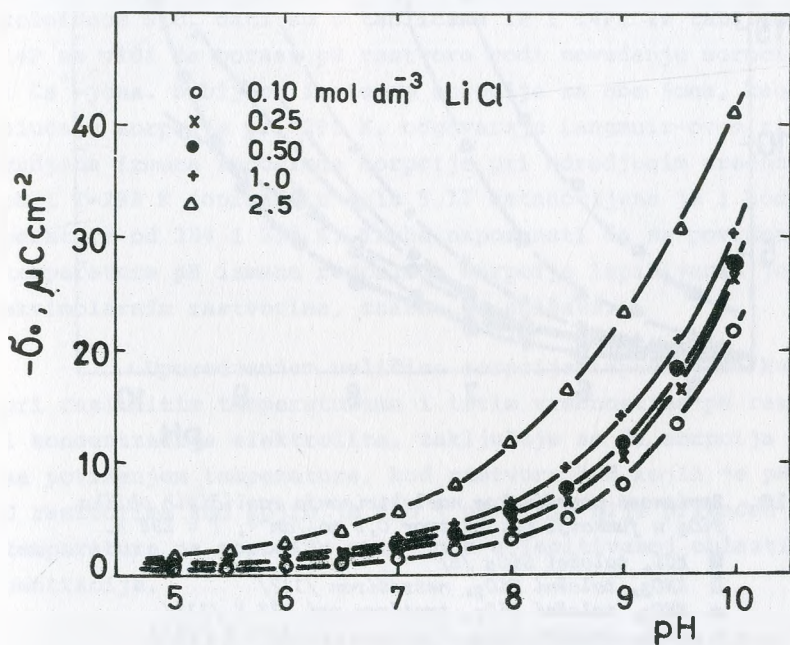
izučavanih jona sa površinom koloidnog silicijumdioksida. Ovakav zaključak je, u potpunosti, u skladu sa rezultatima Davis-a i saradnika /33,34,36/. Ovi autori su našli da su konstante formiranja površinskih kompleksa, većine katjona sa površinom silicijumdioksida, znatno niže od odgovarajućih vrednosti za ostale oksidne površine.

5.1.1. Površinsko naelektrisanje koloidnog silicijumdioksida u prisustvu jona alkalnih metala

Za izračunavanje gustine površinskog naelektrisanja, σ_0 , koloidnog SiO_2 iz podataka o sorpciji potrebno je poznavati tačku nultog naelektrisanja (pH_{tnn}). Zbog nedovoljne osetljivosti potenciometrijske metode u oblasti niske sorpcije (niske vrednosti pH) teško je dati zaključak o položaju tačke nultog naelektrisanja za sve oblike silicijumdioksida. Svi autori koji su radili sa silicijumdioksidom slažu se da je vrednost pH_{tnn} niska (videti deo 2.1.2). Izračunate vrednosti σ_0 (prema jednačini 12) zasnivaju se na tački nultog naelektrisanja $\text{pH}_{\text{tnn}} = 3$ i specifičnim površinama određenim metodom opisanom u delu 4.1.4.b. Prihvatanje tačne vrednosti pH_{tnn} kod silicijumdioksida nije kritično za izračunavanje površinskog naelektrisanja pošto su sorpcione izoterme oko pH_{tnn} gotovo horizontalne.

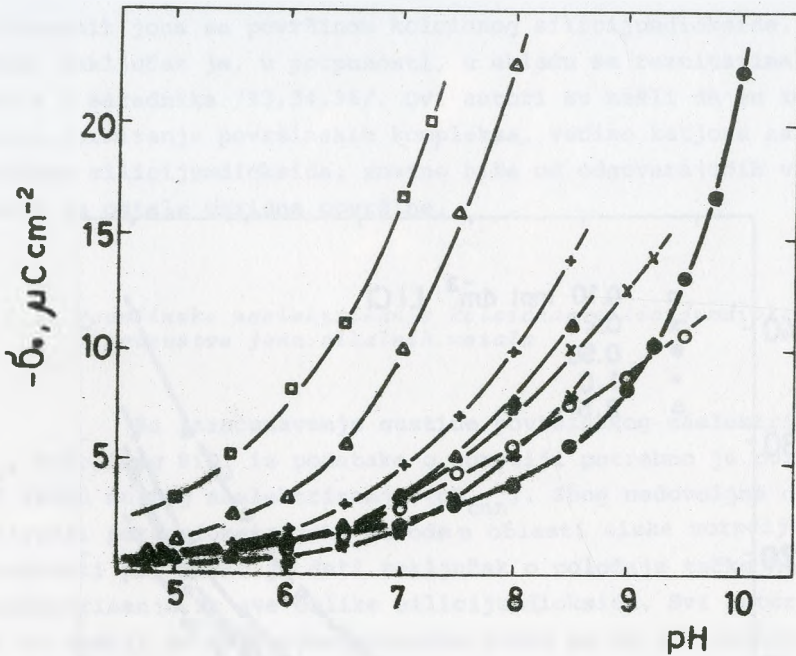
Imajući u obzir činjenice iznete u delu 2.1.2. naši rezultati o površinskom naelektrisanju koloidnog SiO_2 su predstavljeni u obliku zavisnosti $\sigma_0 = f(\text{pH})$ a ne u obliku $\sigma_0 = f(\Psi_0)$. Primeri zavisnosti $\sigma_0 = f(\text{pH})$ dati su na slici 9 za LiCl kao prateći elektrolit. Zavisnost $\sigma_0 - \text{pH}$ sa ostalim kontrajonima (Na^+ , K^+ i Cs^+) su iste prirode kao i kod Li^+ -jona. Izračunate vrednosti površinskog naelektrisanja koloidnog SiO_2 u prisustvu jona alkalnih metala date su u tablicama 11P-13P.

Upoređenje naših podataka sa odgovarajućim podacima iz literature, dobijenim za različite oblike SiO_2 (kvarc,



Sl. 9. Zavisnost površinskog naelektrisanja koloidnog silicijumdioksida od pH, u prisustvu LiCl. $T = 298 \text{ K}$.

gel, sol), dato je na slici 10. Kvalitativni izgled krivih je sličan i značajnija razlika u gustini površinskog naelektrisanja ne postoji kod SiO_2 sledećih oblika: neporozno-taložnih, pirogenih i koloidnih. Mnogo veća gustina površinskog naelektrisanja dobijena je za taložni-mikroporozni SiO_2 . Mogući uzroci ovakvog ponašanja taložnog (poroznih uzoraka) silicijumoksida diskutovani su u delu 2.1.2.



Sl. 10. *Zavisnost površinskog naelektrisanja različitih oblika SiO₂ u funkciji pH. Rastvor 0,1 mol/dm³, T = 298 K.*

- KCl, taložni SiO₂ /8/
- KNO₃, taložni SiO₂, netretiran /117/
- × KNO₃, taložni SiO₂, tretiran pri 773 K /117/
- KNO₃, taložni SiO₂, tretiran pri 1073 K /117/
- + KCl, neporožni SiO₂ /73/
- △, * KCl, porozni SiO₂ /73/
- KCl, koloidni SiO₂ /naši rezultati/

5.2. Uticaj temperature na sorpciju Li⁺- i Cs⁺-jona na koloidnom silicijumdioksidu

U ovom delu izloženi su eksperimentalni rezultati ispitivanja uticaja temperature na sorpciji Li⁺- i Cs⁺-jona na koloidnom silicijumdioksidu. Korišćeni koloidni SiO₂ imao je iste karakteristike kao onaj korišćen za ispitivanje sorpcije jona alkalnih metala pri 298 K (deo 5.1.). Za ispitiva-

nje sorpcije korišćena je metoda potenciometrijske titracije, detaljno opisana u delu 4.3.1. ovog rada. Sorpcija je izučavana u temperaturskom intervalu od 284 do 323 K.

Dobijeni eksperimentalni podaci o uticaju temperature na sorpciju Li^+ - i Cs^+ -jona, iz hloridnih rastvora, na koloidnom SiO_2 dati su u tablicama 1P i 14P. Iz tablica 1P i 14P se vidi da porast pH rastvora vodi povećanju sorpcije Li^+ - i Cs^+ -jona. Dobijene izoterme sorpcije za oba jona, kao i u slučaju sorpcije pri 298 K, odgovaraju Langmuir-ovom tipu. Utvrđena izmena redosleda sorpcije pri odredjenim vrednostima pH i $T=298$ K (opisana u delu 5.1) ustanovljena je i kod temperature od 284 i 323 K. Treba napomenuti da sa povišenjem temperature pH izmene redosleda sorpcije ispitivanih jona, u ekvimolarnim rastvorima, znatno se snižava.

Upoređenjem veličine sorpcije ispitivanih katjona pri različitim temperaturama i istim vrednostima pH rastvora i koncentracije elektrolita, zaključuje se da sorpcija raste sa povišenjem temperature, kod rastvora kod kojih je $\text{pH} > 7,5$. U rastvorima kod kojih je $6,0 < \text{pH} < 7,5$ nije primećen uticaj temperature na sorpciju ovih jona u ispitivanoj oblasti koncentracija.

U cilju odredjivanja termodinamičkih veličina procesa sorpcije (toplote, promene slobodne energije i entropije) potrebno je odrediti konstante ravnoteže reakcije sorpcije izučavanih jona pri različitim temperaturama. Mi smo, koristeći već opisani model Davis-a i saradnika /33/, izračunali konstante jonizacije silanolnih grupa i konstante formiranja kompleksa Li^+ - i Cs^+ -jona sa površinom koloidnog SiO_2 . Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti formiranja površinskih kompleksa dati su u tablicama 15P-18P. Isti parametri za temperaturu od 298 K dati su ranije u tablicama 5P-6P.

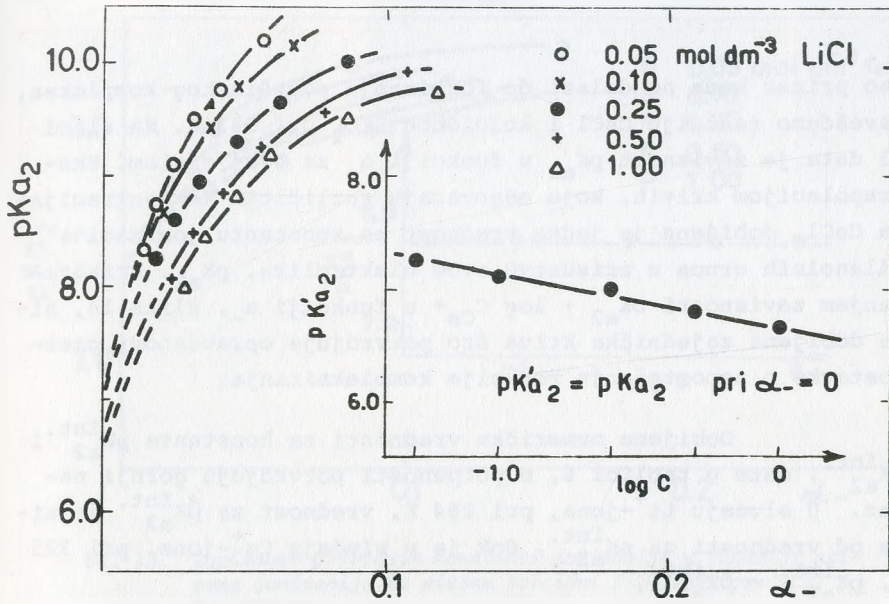
U tablici 6 date su dobijene vrednosti konstanti jonizacija silanolnih grupa i konstanti formiranja površinskih

kompleksa u prisustvu Li^+ - i Cs^+ -jona pri različitim temperaturama. U istoj tablici, radi uporedjenja, navedene su i vrednosti ovih konstanti (iz tablice 5) za imenovane jone pri 298K.

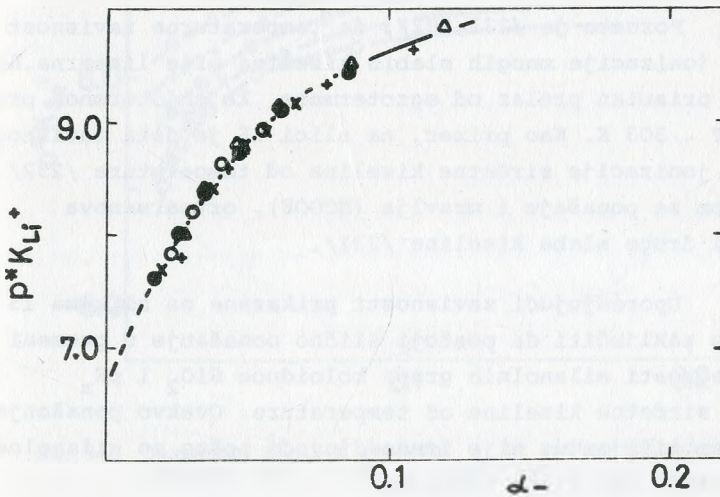
Tablica 6. Uticaj temperature na konstante jonizacije silanolnih grupa i konstante formiranja površinskih kompleksa Li^+ - i Cs^+ -jona sa površinom koloidnog SiO_2

Temperatura, K	Koloidni SiO_2/LiCl		Koloidni SiO_2/CsCl	
	$\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$	$\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$	$\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$	$\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$
284	7,65	6,70	-	-
289	-	-	7,60	7,55
298	7,55	7,00	8,30	7,40
323	8,05	7,15	7,75	7,75

Iz tablice 6 se vidi da konstante jonizacije silanolnih grupa i konstante jonizacije površinskih kompleksa imaju, kao i u slučaju $T = 298 \text{ K}$, slične vrednosti. To govori o slabom kompleksiranju izučavanih jona sa površinom koloidnog SiO_2 . U slučaju kada između jona i površine koloidnog SiO_2 dolazi do formiranja kompleksa, tada vrednosti konstanti jonizacije silanolnih grupa, $\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$, treba da zavise od koncentracije elektrolita. Tipičan primer ovakvog slučaja je i reakcija LiCl sa koloidnim SiO_2 , pri 284 K. Na slici 11 prikazana je zavisnost prividnih konstanti jonizacije, pK_{a2} , u funkciji stepena jonizacije, α_- , za sistem koloidni $\text{SiO}_2/\text{rastvor LiCl}$ pri 284 K. Grafičkom ekstrapolacijom krivih na vrednost $\alpha_- = 0$ dobijaju se konstante jonizacije površinskih hidrosilnih grupa, $\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$, za različite koncentracije elektrolita. Potvrda procesa kompleksiranja ilustrovana je na slici 12, gde je data zavisnost $\text{pK}_{a2} + \log C_{\text{Li}^+}$ u funkciji α_- . Dobijena zajednička kriva, za sve ispitivane koncentracije, ukazuje na proces formiranja kompleksa Li^+ -jona sa površinom SiO_2 .



Sl. 11. Zavisnost prividnih konstanti jonizacije u funkciji stepena jonizacije za sistem koloidni SiO_2 /rastvor $LiCl$. $T = 284 K$.



Sl. 12. Zavisnost $p^*K_{Li^+}$ u funkciji α_- za sistem koloidni SiO_2 /rastvor $LiCl$. $T = 284 K$. Oznake kao na slici 11.

Kao primer kada ne dolazi do formiranja površinskog kompleksa, navešćemo reakciju CsCl i koloidnog SiO₂ pri 323 K. Na slici 13 data je zavisnost pK_{a2} u funkciji α₋ za ovaj sistem. Ekstrapolacijom krivih, koje odgovaraju različitim koncentracijama CsCl, dobijena je jedna vrednost za konstantu jonizacije silanolnih grupa u prisustvu ovog elektrolita. pK_{a2}. Prikazivanjem zavisnosti pK_{a2} + log C_{Cs+} u funkciji α₋, slika 14, nije dobijena zajednička kriva što potvrđuje opravdanost pretpostavke o nepostojanju reakcije kompleksiranja.

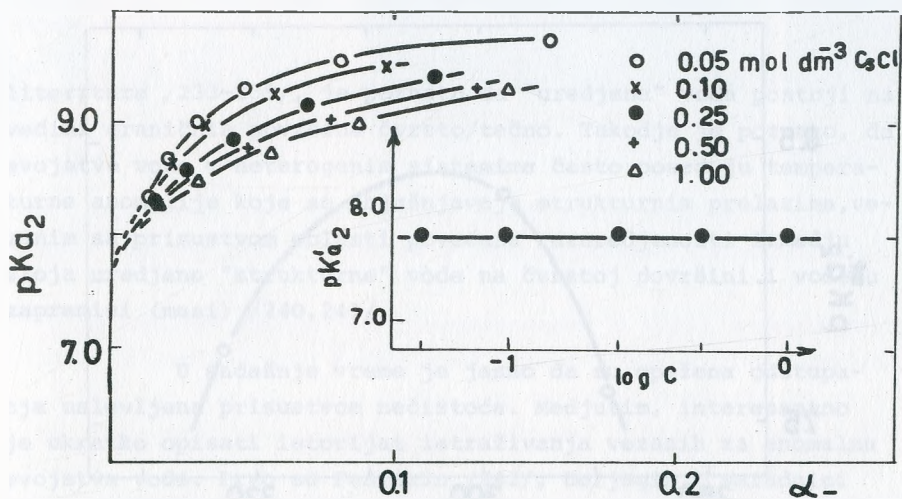
Dobijene numeričke vrednosti za konstante pK_{a2}^{int.} i pK_{a2}^{*int.}, date u tablici 6, u potpunosti potvrđuju gornji nalaz. U slučaju Li⁺-jona, pri 284 K, vrednost za pK_{a2}^{*int.} je niža od vrednosti za pK_{a2}^{int.}, dok je u slučaju Cs⁺-jona, pri 323 K, pK_{a2}^{int.} = pK_{a2}^{*int.}.

Interesantno je napomenuti da je u prisustvu CsCl dobijena izrazita krivolinijska zavisnost konstante jonizacije silanolnih grupa od temperature. Zavisnost pK_{a2}^{int.} = f(T) ima izražen maksimum pri temperaturi od 303 ± 5 K (slika 15).

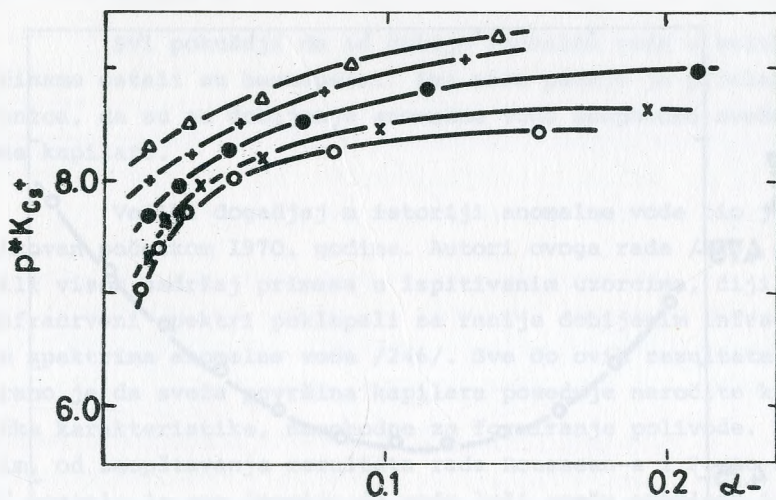
Poznato je /231,232/, da temperaturna zavisnost konstante jonizacije mnogih slabih kiselina nije linearna. Kod mnogih je prisutan prelaz od egzotermnog ka endotermnom procesu pri T ~ 303 K. Kao primer, na slici 16 je data zavisnost konstante jonizacije sirćetne kiseline od temperature /232/. Slično ovom se ponašaju i mravlja (HCOOH), ortoarsenova (H₃AsO₄) i druge slabe kiseline /231/.

Upoređujući zavisnosti prikazane na slikama 15 i 16 može se zaključiti da postoji slično ponašanje u promeni pK_{a2}^{int.} vrednosti silanolnih grupa koloidnog SiO₂ i pK_a vrednosti sirćetne kiseline od temperature. Ovakvo ponašanje, prema našem mišljenju, nije iznenadjujuće pošto se silanolne grupe ponašaju kao slaba kiselina.

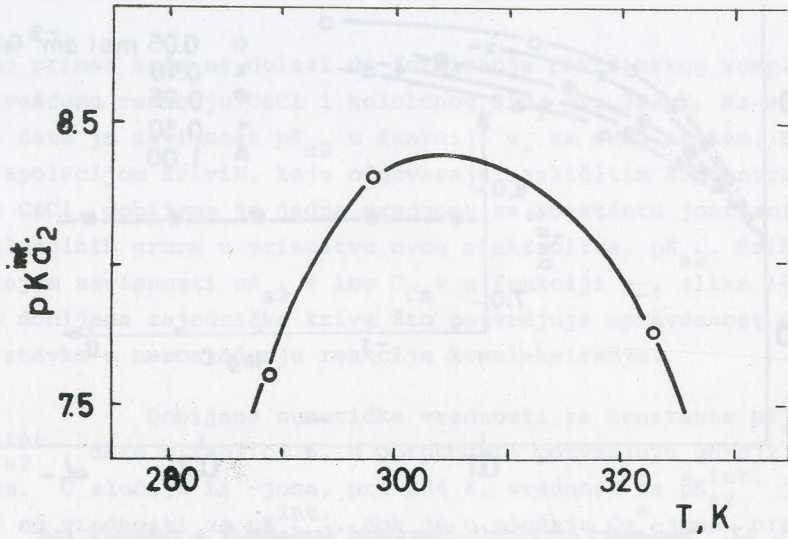
Kao sledeće, moguće, objašnjenje navodimo i ponašanje vode na graničnoj površini silicijumdioksid/rastvor. Iz



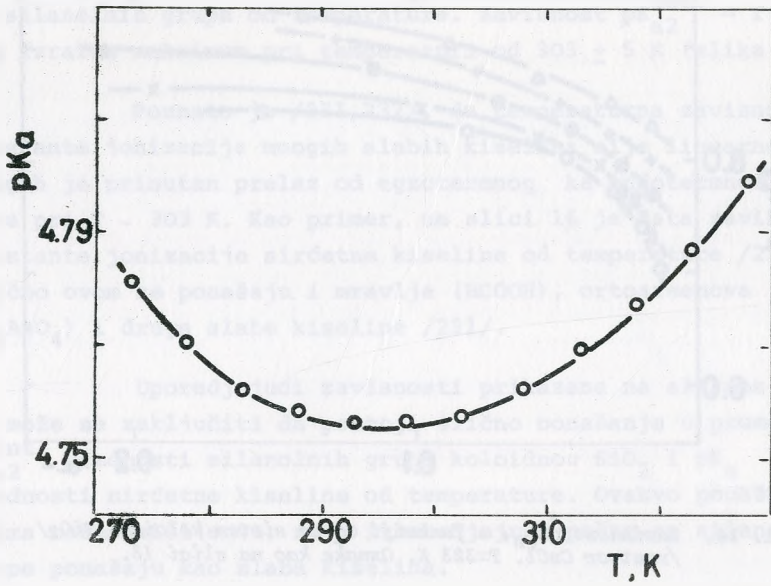
Sl. 13. Zavisnost prividnih konstanti jonizacije u funkciji stepena jonizacije za sistem koloidni SiO_2 /rastvor CsCl. $T = 323$ K.



Sl. 14. Zavisnost $p^*K_{Cs^+}$ u funkciji α za sistem koloidni SiO_2 /rastvor CsCl. $T = 323$ K. Označe kao na slici 13.



Sl. 15. Uticaj temperature na konstantu jonizacije silanolnih grupa koloidnog SiO_2 u prisustvu CsCl .



Sl. 16. Zavisnost konstante jonizacije, K_a , sirćetne kiseline od temperature /232/.

literature /233-239/, je poznato da "uredjena" voda postoji na većini graničnih površina čvrsto/tečno. Takođe je poznato, da svojstva vode u heterogenim sistemima često poseduju temperaturne anomalije koje se objašnjavaju strukturnim prelazima, vezanim sa prisustvom oblasti povećane razuredjenosti između sloja uredjene "strukturne" vode na čvrstoj površini i vode u zapremini (masi) /240,241/.

U sadašnje vreme je jasno da su opažena odstupanja uslovljena prisustvom nečistoća. Međutim, interesantno je ukratko opisati istorijat istraživanja vezanih za anomalna svojstva vode. Prvo su Fedjakin /242/, Derjagin i saradnici /243/ saopštili da voda kondenzovana u uskim kvarcnim kapilarama ima anomalna svojstva. Tako se, jedno vreme, smatralo da je otkriven novi oblik vode - "anomalna voda" ili "polivoda". Takođe je predlagano da se polimerna voda zove "voda II" ili "ciklična voda" /244/.

Svi pokušaji da se dobije anomalna voda u velikim količinama ostali su bezuspešni. Sve više pažnje je privlačila činjenica, da su za dobijanje anomalne vode neophodne sveže izvučene kapilare.

Veliki događaj u istoriji anomalne vode bio je rad publikovan početkom 1970. godine. Autori ovoga rada /245/ su otkrili visok sadržaj primesa u ispitivanim uzorcima, čiji su se infracrveni spektri poklapali sa ranije dobijenim infracrvenim spektrima anomalne vode /246/. Sve do ovih rezultata smatrano je da sveža površina kapilara poseduje naročite katalitičke karakteristike, neophodne za formiranje polivode. Međutim, od saopštavanja rezultata rada Roussean-a i Porto-a /245/ postalo je sve jasnije da voda luži svežu staklenu ili kvarcnu površinu i onečišćava se primesama.

Istorija anomalne vode je završena 1974. godine, kada su Derjagin i saradnici /247/ publikovali rad, u kojem su saopštili da anomalna voda predstavlja vodu koja sadrži kolidne i molekularno rastvorne primese. Osnovni problem, kao

što navodi Adamson /244/, nije se sastojao u eksperimentalnim podacima, koji su bili potpuno realni, već u njihovoj interpretaciji.

Mi ćemo navesti dva primera koji jasno pokazuju uticaj anomalnog ponašanja vode u sistemu silicijumdioksid/rastvor. Prvi se odnosi na eksperimentalne rezultate Ball-a i Fuerstenan-a /248/ o temperaturnoj zavisnosti adsorpcije u sistemu kvarc/rastvor dodecilamonijumacetata. Autori su našli da su adsorbovane količine pri 298 K niže od onih pri 278 i 318 K, za ravnotežne koncentracije dodecilamonijumacetata do $\sim 5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³. Ilustracije radi, mi smo na slici 17 prikazali uticaj temperature na adsorpciju dodecilamonijumacetata na kvarcu iz rastvora koncentracije $1,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ i pri pH=7. Sa slike 17 je uočljiv izraziti minimum pri ~ 300 K.

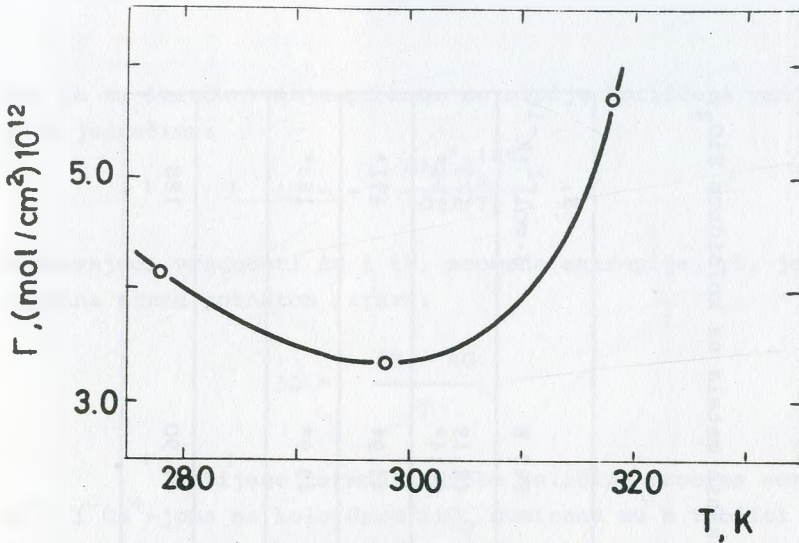
Drugi primer anomalnog ponašanja vode se može sagledati iz rada Tyler-a i saradnika /172/. Ovi autori su ispitivali uticaj temperature vode na toplotu kvašenja uzoraka silicijumdioksida (aerosila). Na slici 18 data je zavisnost toplote kvašenja od temperature vode u kalorimetru. Navedena zavisnost ima izraziti maksimum pri ~ 300 K. Ovakva zavisnost važi za sve uzorke silicijumdioksida termički tretirane, u atmosferi vazduha, pri temperaturama $T \leq 598$ K.

Mišljenja smo, da se naše predloženo objašnjenje o anomalnom ponašanju vode može prihvatiti kod primećenih uticaja temperature na konstantu jonizacije silanolnih grupa (naši rezultati) i u oba, gore navedena, primera.

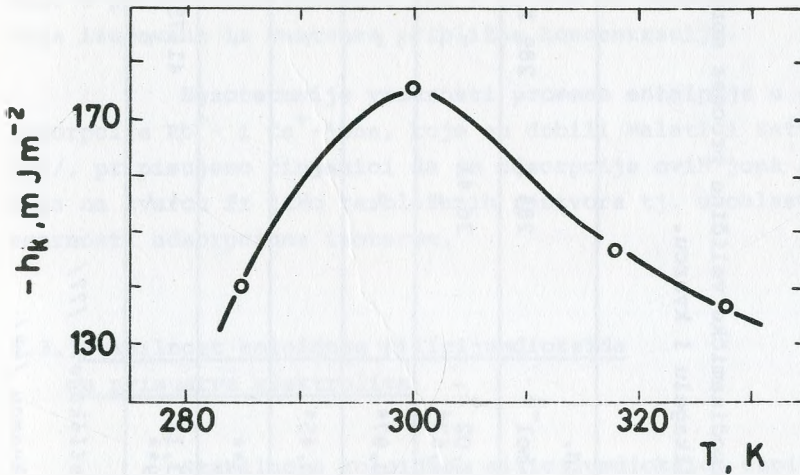
Dobijene konstante formiranja površinskih kompleksa, $pK_{a2}^{int.}$, date u tablici 6, korišćene su za izračunavanje promene slobodne energije, promene entalpije i promene entropije procesa sorpcije Li⁺- i Cs⁺-jona na koloidnom SiO₂.

Promena slobodne energije za navedeni proces sorpcije računata je prema jednačini:

$$\Delta G = - RT \ln K_{a2}^{int.} \quad (44)$$



Sl. 17. Uticaj temperature na adsorpciju dodecylamonijumacetata na kvarcu. Ravnotežna koncentracija dodecylamonijumacetata $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7$. Podaci preračunati sa slike 4 rada /248/.



Sl. 18. Uticaj temperature na toplotu kvašenja SiO_2 u vodi. Podaci preračunati sa slike 3 rada /172/.

Tablica 7. Termodinamičke veličine procesa sorpcije jona alkalnih metala na koloidnom SiO_2 , silikagelu i kvarcu.

Jon	$-\Delta H$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			$-\Delta S$, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
		284 K	289 K	298 K	
Li^+	12,02	36,41	-	39,92	173
	14,63*	-	-	42,2*	190*
Na^+	10,87*	-	-	40,1*	171*
K^+	10,45*	-	-	40,1*	168*
Rb^+	23**	-	-	-	-
Cs^+	13,12	-	41,75	42,20	188
	19**	-	-	-	-

* Sorpcija na silikagelu /77/

** Sorpcija na kvarcu /52/

dok je za izračunavanje promene entalpije korišćena van't Hofova jednačina:

$$\Delta H = - R \frac{d \ln K_{a2}^{*int.}}{d(1/T)} \quad (45)$$

Poznavajući vrednosti ΔG i ΔH , promena entropije, ΔS , je određivana prema poznatom izrazu:

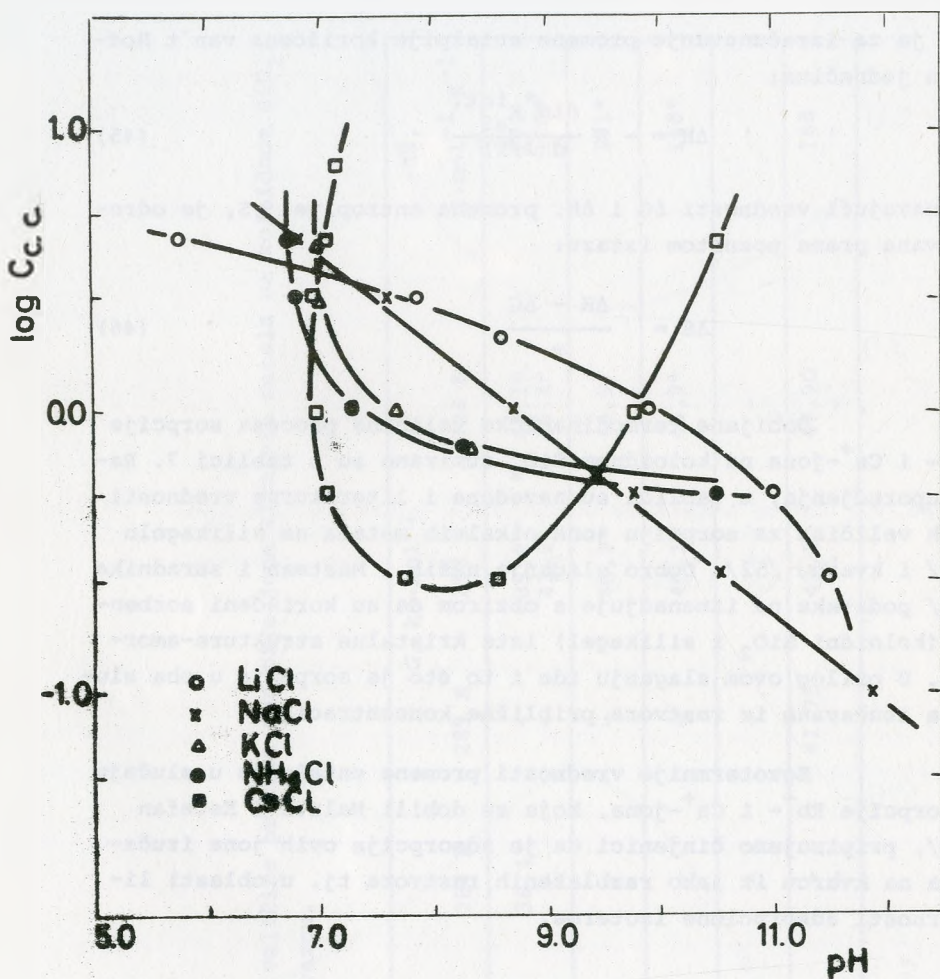
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (46)$$

Dobijene termodinamičke veličine procesa sorpcije Li^+ - i Cs^+ -jona na koloidnom SiO_2 sumirane su u tablici 7. Radi uporedjenja, u tablici su navedene i literaturne vrednosti ovih veličina za sorpciju jona alkalnih metala na silikagelu /77/ i kvarcu /52/. Dobro slaganje naših i Maatman i saradnika /77/ podataka ne iznenađuje s obzirom da su korišćeni sorbenti (koloidni SiO_2 i silikagel) iste kristalne strukture-amorfne. U prilog ovom slaganju ide i to što je sorpcija u oba slučaja izučavana iz rastvora približne koncentracije.

Egzotermnije vrednosti promene entalpije u slučaju adsorpcije Rb^+ - i Cs^+ -jona, koje su dobili Malati i Estefan /52/, pripisujemo činjenici da je adsorpcija ovih jona izučavana na kvarcu iz jako razblaženih rastvora tj. u oblasti linearnosti adsorpcione izoterme.

5.3. Stabilnost koloidnog silicijumdioksida u prisustvu elektrolita

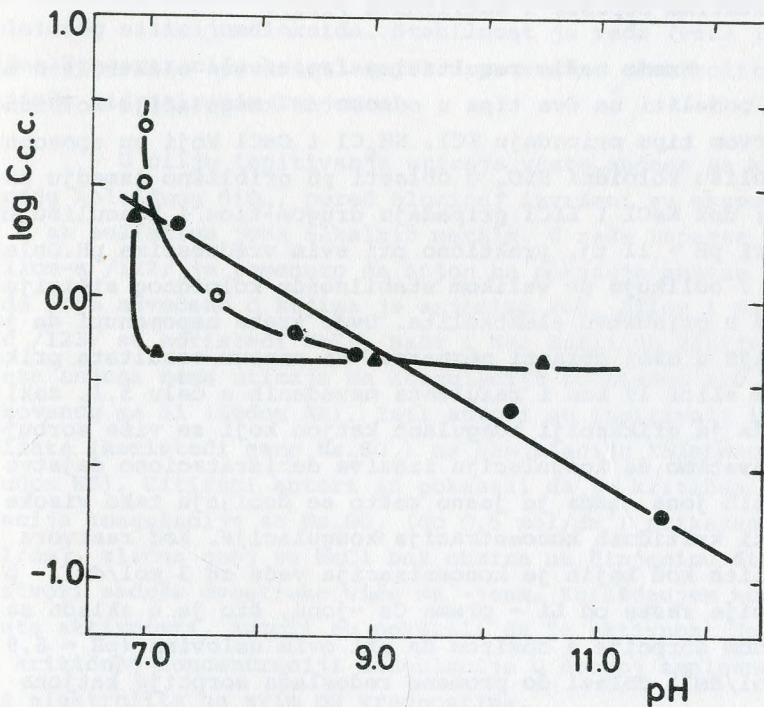
Stabilnost koloidnog silicijumdioksida ispitivana je u prisustvu hlorida i sulfata alkalnih metala pri različitim pH vrednostima. Korišćeni koloidni SiO_2 je imao iste karakteristike kao i materijal upotrebljen za ispitivanje sorpcije jona alkalnih metala (deo 5.1).



Sl. 19. Zavisnost logaritma kritične koncentracije koagulacije koloidnog SiO_2 u prisustvu elektrolita od pH. $d_{SR} = 9$ nm, $T = 298$ K.

Na slici 19 date su zavisnosti logaritama kritičnih koncentracija koagulacije ($\log C_{cc}$) LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl i CsCl u funkciji pH. Za svaki elektrolit koagulacija se dešava u oblasti iznad prikazanih krivih. Samo je u prisustvu NaCl dobijena linearna zavisnost $\log C_{cc}$ od pH rastvora. U slučaju LiCl zavisnost $\log C_{cc} = f(\text{pH})$ ima konveksni oblik, dok za KCl,

NH_4Cl i CsCl ova zavisnost ima konkavan oblik. Takvi rezultati ukazuju da koagulacija zavisi od više faktora. Interesantno je uporediti naše rezultate sa rezultatima Allen-a i Matijevića /97,123/ kao i Depasse-a i Watillon-a /128/, bez obzira što su eksperimentalni uslovi a i korišćene metode za određivanje stabilnosti koloidnog SiO_2 bile različite. Naši rezultati i rezultati dobijeni od strane citiranih autora imaju isti opšti trend.



Sl. 20. Zavisnost kritične koncentracije koagulacije koloidnog SiO_2 u prisustvu KCl od pH . $T = 298 \text{ K}$. ○ - naši podaci, ● - ref. /97/, ▲ - ref. /122/.

Razlika je uočljiva između naših rezultata i podataka Allen-a i Matijevića /97/ za slučaj koagulacije koloidnog SiO_2 u prisustvu KCl . Kao primer možemo navesti da se koagulacija SiO_2 sola (koncentracije $0,4 \text{ g SiO}_2/100 \text{ cm}^3$) u rastvorima KCl koncentracije $0,50 \text{ mol/dm}^3$ ne dešava se ni pri

pH=12 (slika 20). Allen i Matijević /97/ su za pomenuti elektrolit dobili pravolinijsku zavisnost $\log C_{CC}$ u funkciji pH. Istu razliku, u vezi stabilnosti koloidnog SiO_2 u prisustvu KCl, navode i Depasse i Watillon /122/. Njihovi rezultati ukazuju na beskonačnu stabilnost koloidnog SiO_2 u prisustvu K^+ -jona pri pH vrednostima većim od 11. Ovi autori navode da koloidni SiO_2 u alkalnoj sredini ne može koagulirati čak i u zasićenim rastvorima KCl. Naši rezultati, u vezi ponašanja koloidnog SiO_2 u prisustvu KCl, se nalaze u odličnoj saglasnosti sa rezultatima Depasse i Watillon-a /122/.

Prema našim rezultatima ispitivane elektrolite moguće je podeliti na dva tipa u odnosu na koagulaciju koloidnog SiO_2 . Prvom tipu pripadaju KCl, NH_4Cl i CsCl koji su sposobni da koagulišu koloidni SiO_2 u oblasti pH približno između pH=7 i pH=11; dok NaCl i LiCl pripadaju drugom tipu i koagulišu SiO_2 sol i pri pH > 11 tj. praktično pri svim vrednostima pH. Oblast sa pH < 7 odlikuje se velikom stabilnošću koloidnog silicijum-dioksida u prisustvu elektrolita. Ovde treba napomenuti da je i sorpcija u ovoj oblasti neznatna. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 19 kao i rezultata navedenih u delu 5.1. zaključujemo da je efikasniji koagulant katjon koji se više sorbuje. Ako prihvatimo da koagulaciju izaziva dehidrataciono dejstvo sorbovanih jona, tada je jasno zašto se dobijaju tako visoke vrednosti kritičnih koncentracija koagulacije. Kod rastvora elektrolita kod kojih je koncentracija veća od 3 mol/dm^3 , pH koagulacije raste od Li^+ - prema Cs^+ -jonu, što je u skladu sa redosledom sorpcije s obzirom da pri ovim uslovima (pH = 6,9 i $C = 2 \text{ mol/dm}^3$) dolazi do promene redosleda sorpcije katjona alkalnih metala (videti sliku 4). Prema tome, za rastvore kod kojih je $C \geq 3,0 \text{ mol/dm}^3$ red koagulacije i sorpcije imaju sledeći izgled:

$$\text{pH}_{\text{koag.}} : \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$$

$$\Gamma (\text{mmol Me}^+/\text{g SiO}_2) : \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$$

Stabilnost SiO_2 sola u prisustvu elektrolita se smanjuje sa povišenjem pH rastvora. Za rastvore čija je koncen-

tracija elektrolita manja od $2,5 \text{ mol/dm}^3$ pH koagulacije raste od Cs^+ - prema Li^+ -jonu. Ovo je, takodje, u skladu sa redosledom sorpcije ovih katjona tj. za $C \leq 2,5 \text{ mol/dm}^3$ imamo sledeći redosled:

$$\text{pH}_{\text{koag.}} : \text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$$

$$\Gamma (\text{mmol Me}^+/\text{g SiO}_2) : \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$$

Kao rezultat dehidratacije površine čestica opada stabilnost koloidnog silicijumdioksida. Stabilnost je veća (veća je kritična koncentracija koagulacije) u prisustvu elektrolita sa najjače hidratisanim katjonom.

U cilju ispitivanja uticaja vrste anjona na koagulaciju koloidnog SiO_2 , pored hlorida, izvršeni su eksperimenti i sa sulfatima jona alkalnih metala. U radu Depasse i Wattillon-a /122/ je pomenuto da anjon ne pokazuje znatan uticaj, mada nije navedeno o kojima je anjonima reč. Allen i Matijević /123/ su koristeći NaCl , NaBr i NaJ došli do zaključka da vrsta anjona nema uticaja na koagulaciju koloidnog SiO_2 modifikovanog sa Al (Ludox AM). Isti autori su ispitivali i uticaj sulfata (koristeći samo Na_2SO_4) na koagulaciju koloidnog SiO_2 (Ludox HS). Citirani autori su pokazali da je kritična koncentracija koagulacije za Na_2SO_4 (do $0,5 \text{ mol/dm}^3$) prikazana u mol/dm^3 , slična onoj za NaCl bez obzira na činjenicu što Na_2SO_4 rastvori sadrže dvostruko više Na^+ -jona. Korišćenjem koeficijenta aktivnosti, autori su pokazali da je aktivnost Na^+ -jona na kritičnoj koncentraciji koagulacije u dobroj saglasnosti za oba elektrolita na svim pH vrednostima.

Mi smo detaljno ispitivali ovaj efekat koristeći sulfatne rastvore do maksimalno mogućih koncentracija (zasićeni rastvori). U slučaju K_2SO_4 utvrđeno je da se koagulacija koloidnog SiO_2 ne dešava (iz rastvora do $0,5 \text{ mol/dm}^3$) ni do $\text{pH}=12$. U slučaju ostalih elektrolita (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 i Cs_2SO_4) dobijena je slična zavisnost kritičnih koncentracija koagulacije (izražena u mol/dm^3) za razblažene rastvore, dok je za koncen-

trovane rastvore dobijena znatna razlika (tablica 8).

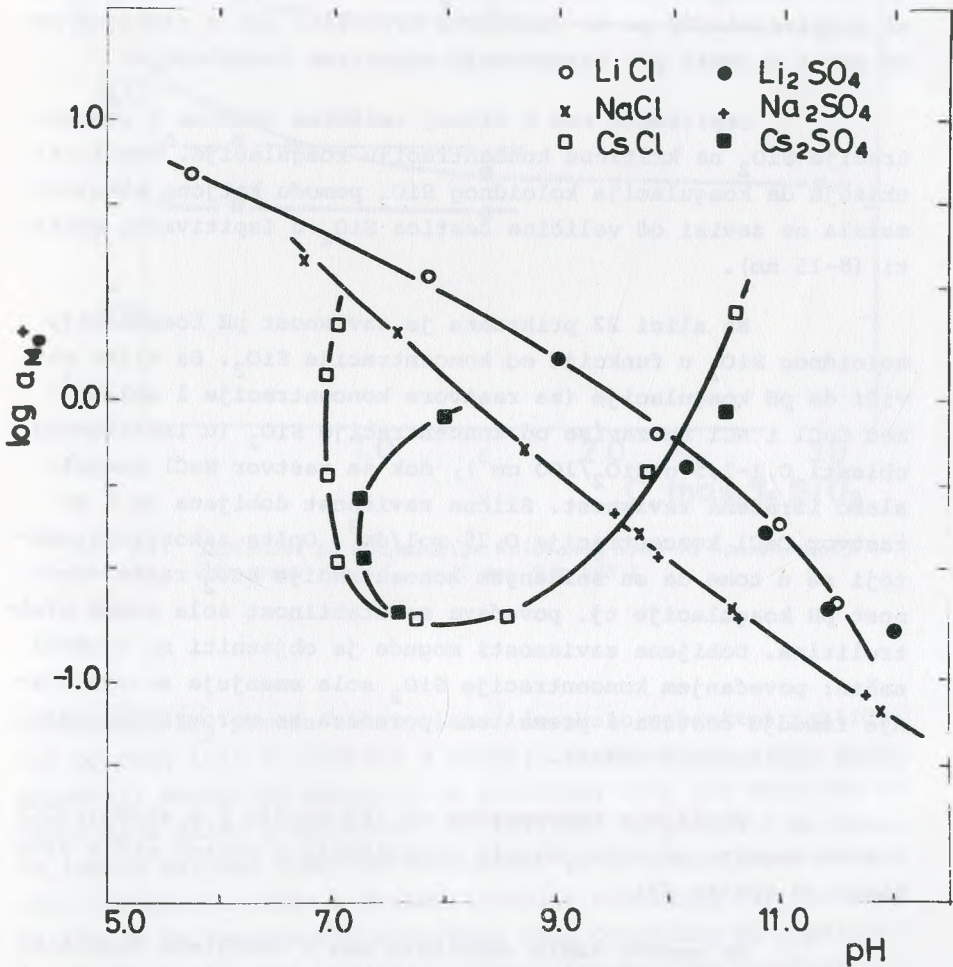
Tablica 8. Vrednosti kritičnih koncentracija koagulacije koloidnog SiO_2 u prisustvu nekih elektrolita za različite pH vrednosti

Kritična koncentracija koagulacije, mol/dm^3	pH koagulacije					
	LiCl	Li_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	CsCl	Cs_2SO_4
2,50	7,85	9,00	7,60	-	6,95	8,05
1,25	8,80	9,60	8,10	-	6,95	7,55
1,00	10,05	10,10	8,70	9,50	6,95	7,30
0,50	11,00	10,80	9,70	9,90	7,05	7,30
0,25	11,50	11,40	10,55	10,60	7,55	7,60
0,10	-	12,00	11,85	11,75	-	-

Da bi objasnili ovu razliku, korišćenjem koeficijenata aktivnosti izračunali smo aktivnost katjona alkalnog metala na kritičnoj koncentraciji koagulacije. Dobijena zavisnost $\log a_{\text{Me}^+}$ u funkciji pH prikazana je na slici 21. Sa slike se vidi da je za Li^+ - i Na^+ -jon dobijena zajednička kriva bez obzira da li se radi o hloridnim ili sulfatnim rastvorima. U slučaju Cs^+ -jona primetno je odstupanje za rastvore kod kojih je $a_{\text{Cs}^+} > 0,25 \text{ mol/dm}^3$. Treba napomenuti da dobijeno slaganje ne znači i indiferentnost anjona. U datom slučaju uticaj anjona uzet je u obzir pomoću koeficijenata aktivnosti. Što je u rastvoru anjon jače vezan sa katjonom (što se opaža u slučaju sulfata) to je veća koncentracija elektrolita potrebna za koagulaciju.

Interesantno je razdvojiti čitavu oblast pH koagulacije na tri dela, slično onome kao što su to uradili autori u radu /122/, na zonu I ($\text{pH} < 5,50$), zonu II ($\text{pH} = 5,50-10,50$) i zonu III ($\text{pH} > 10,50$). Koloidni SiO_2 je jako stabilan u zoni I gde je, kao što je već napomenuto, sorpcija jona zanemar-

ljiva. S obzirom na visoku stabilnost koloidnog SiO_2 pri pH tački nultog naelektrisanja, DLVO teorija ne može biti primenjena na ovaj sistem. U zoni II, gde se dešava koagulacija pod dejstvom svih ispitivanih katjona alkalnih metala, stvoreni koagulant nemoguće je peptizovati pomoću kiseline (smanjenjem pH čak i do vrednosti tačke nultog naelektrisanja). Izuzetak predstavlja koagulant nastao pod dejstvom Cs_2SO_4 , kod



S1. 21. Zavisnost $\log a_{\text{He}^+}$ pri kritičnoj koncentraciji koagulacije koloidnog SiO_2 od pH rastvora $d_{\text{gr}} = 9 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

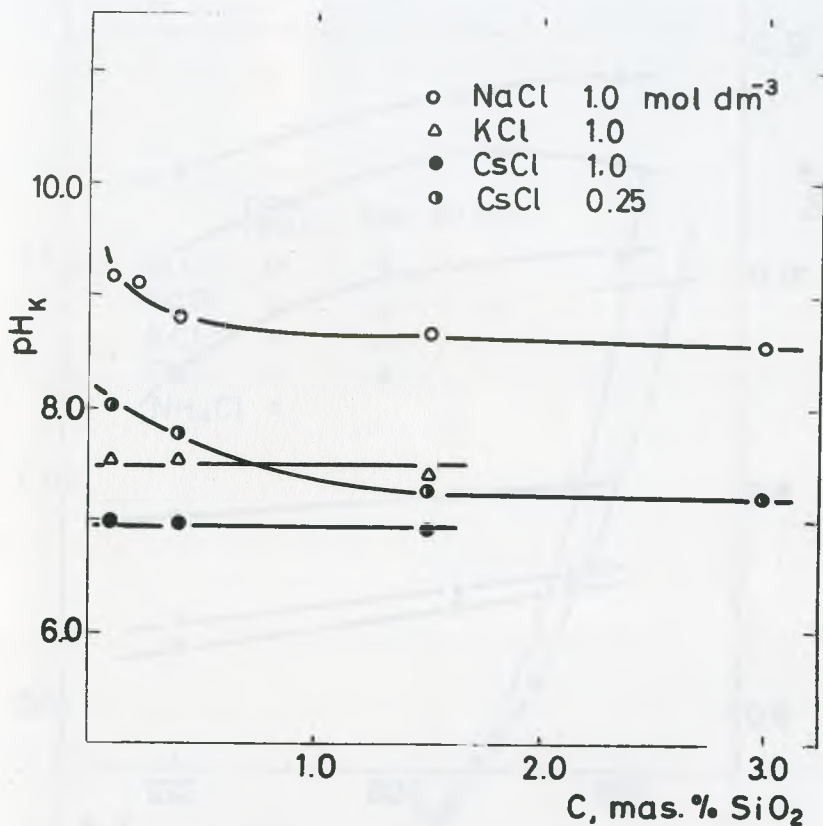
kojeg dodatak kiseline izaziva peptizaciju. Ovo znači, da u slučaju Cs^+ -jona peptizacija zavisi od vrste anjona što bi svakako trebalo da se odrazi i na koagulaciju. Zaista, sa slike 21 uočljiva je jasna razlika u koagulaciji za CsCl i Cs_2SO_4 . U zoni III samo su Li^+ - i Na^+ -jon u stanju da izazovu koagulaciju koloidnog SiO_2 . Nastali koagulant u ovom slučaju lako se peptizuje pomoću kiseline bez obzira na vreme proteklo od momenta koagulacije. Ovde treba imati u vidu činjenicu da je pri $\text{pH} > 9,5$ rastvorljivost amornog SiO_2 znatna bez obzira na prisutni elektrolit /3/ pa se formirani silikatni jon u rastvoru mora uzeti u obzir pri rasmatranju mehanizma koagulacije.

Ispitivali smo i uticaj veličine čestica i koncentracije SiO_2 na kritičnu koncentraciju koagulacije. Rezultati ukazuju da koagulacija koloidnog SiO_2 pomoću katjona alkalnih metala ne zavisi od veličine čestica SiO_2 u ispitivanoj oblasti (8-15 nm).

Na slici 22 prikazana je zavisnost pH koagulacije koloidnog SiO_2 u funkciji od koncentracije SiO_2 . Sa slike se vidi da pH koagulacije (za rastvore koncentracije 1 mol/dm^3) kod CsCl i KCl ne zavise od koncentracije SiO_2 (u ispitivanoj oblasti $0,1-1,5 \text{ g SiO}_2/100 \text{ cm}^3$), dok za rastvor NaCl postoji slabo izražena zavisnost. Slična zavisnost dobijena je i za rastvor CsCl koncentracije $0,25 \text{ mol/dm}^3$. Opšta zakonitost sastoji se u tome da sa sniženjem koncentracije SiO_2 raste vrednost pH koagulacije tj. povećava se stabilnost sola prema elektrolitima. Dobijene zavisnosti moguće je objasniti na sledeći način: povećanjem koncentracije SiO_2 sola smanjuje se rastojanje između čestica i prema tome povećava se verovatnoća njihovog međusobnog sudara.

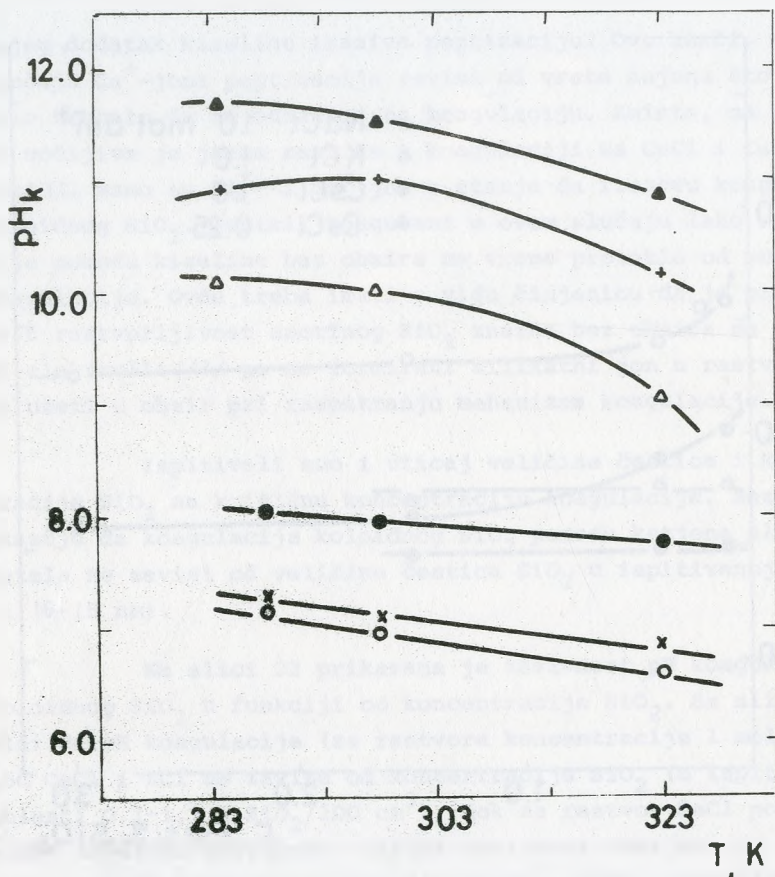
Povišenje temperature od 283 do 323 K u slučaju LiCl i CsCl izaziva promenu oblasti koagulacije u stranu nižih vrednosti pH (slika 23).

Na osnovu naših rezultata kao i rezultata drugih autora /97,122-124,130/ može se zaključiti da destabilizacija



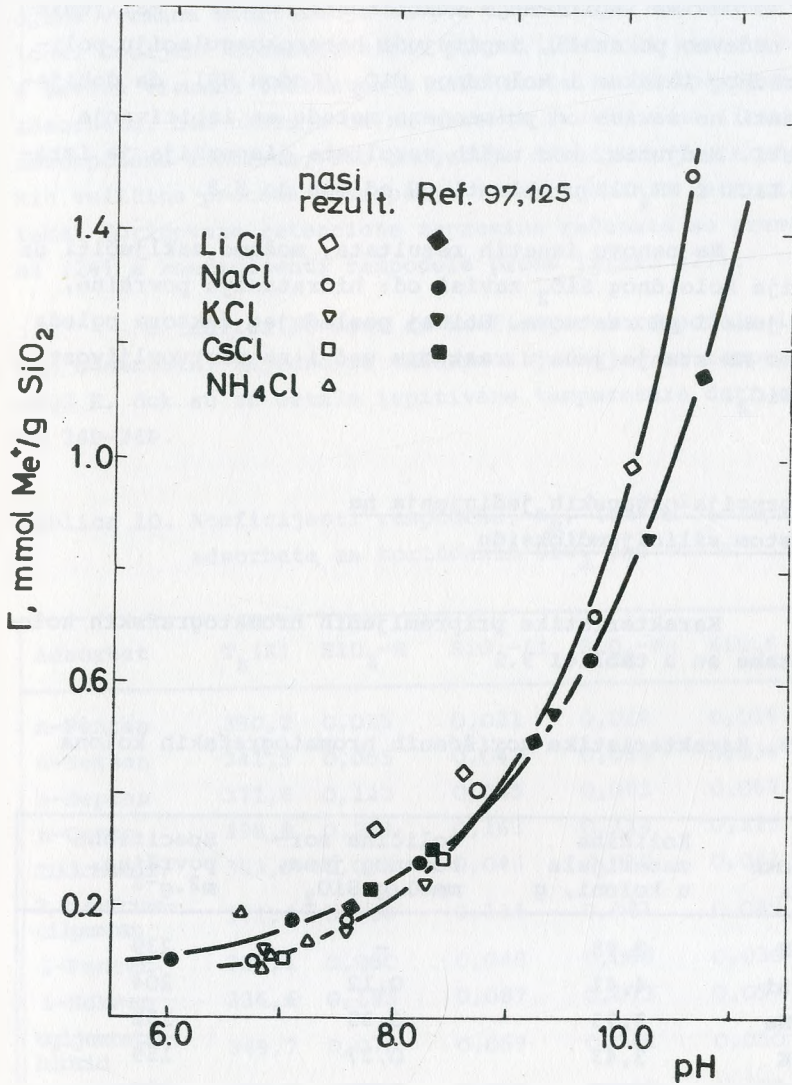
Sl. 22. Zavisnost pH koagulacije koloidnog SiO_2 od koncentracije disperzne faze $d_{SP} = 11 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

koloidnog SiO_2 pomoću elektrolita ide preko mehanizma različitog od onog koji se očekuje u slučaju liofobnih koloida. Da bi objasnili mehanizam koagulacije koloidnog SiO_2 pod dejstvom elektrolita Allen i Matijević /97,123,124/ su pokazali da jonska izmena katjona (koji ne hidrolizuju) sa silanolnim protonima igra dominantnu ulogu u destabilizaciji koloidnog SiO_2 . To znači, da je za koagulaciju koloidnog SiO_2 odgovorna dehidratacija površine SiO_2 kao posledica jonske izmene. Kao rezultat



S1. 23. Uticaj temperature na pH koagulacije koloidnog SiO_2
 ● 0,26, x 0,50, ○ 1,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CsCl
 ▲ 0,25, + 0,50, △ 1,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiCl

ovih istraživanja i potvrdu rečenog Allen i Matijević /97/ daju jedinstvenu "krivu kritične izmene" za sve ispitivane katjone. Prema tome, koagulacija koloidnog SiO_2 nastupa kada je izmenjena neka kritična frakcija silanolnih protona pri datom pH. Mi smo interpretirali naše rezultate na isti način i dobili "krivu kritične sorpcije" za sve ispitivane jone. Na slici 24 pored "krive kritične sorpcije" koju smo mi dobili, radi uporedjenja, data je i "kriva kritične izmene" dobijene od strane Allen-a i Matijevića /97/.



S1. 24. "Kriva kritične sorpcije" jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu. $T = 298 \text{ K}$.

Kao što se sa slike 24 vidi, dobijena je slična zavisnost bez obzira na razliku uzoraka koloidnog SiO_2 i pri-

menjenih metoda za ispitivanje stabilnosti. Bleir i Matijević /138/ su nedavno pokazali, ispitujući heterokoagulaciju polivinilhloridnog lateksa i koloidnog SiO_2 (Ludox HS), da dobijeni rezultati ne zavise od primenjene metode za ispitivanje stabilnosti. Međutim, kod naših rezultata disperzija je izražena (za LiCl i NH_4Cl) u oblasti pH od 6,8 do 8,8.

Na osnovu iznetih rezultata, možemo zaključiti da koagulacija koloidnog SiO_2 zavisi od: hidratacije površine, sorpcije jona i pH rastvora. Uticaj poslednjeg faktora ogleda se ne samo na stanje jona u rastvoru već i na rastvornost čvrstog SiO_2 .

5.4. Adsorpcija organskih jedinjenja na čvrstom silicijumdioksidu

Karakteristike pripremljenih hromatografskih kolona prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Karakteristike korišćenih hromatografskih kolona

Vrsta adsorbenta u koloni	Količina materijala u koloni, g	količina sorbovanog jona, mmol/g SiO_2	Specifična površina, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{SiO}_2\text{-H}$	3,95	-	239
$\text{SiO}_2\text{-Li}$	4,41	0,12	204
$\text{SiO}_2\text{-Na}$	3,73	0,35	152
$\text{SiO}_2\text{-K}$	3,43	0,27	159
$\text{SiO}_2\text{-Cs}$	3,04	0,45	124

Retencione zapremine za sve ispitivane adsorbate merene su na svim kolonama pri 343, 373, 403, 433, 473, i 503 K sa izuzetkom adsorbata čija su vremena zadržavanja bila duža od 90 min. U tablicama 19P-23P prikazana su eksperimentalno odre-

djena vremena zadržavanja za sve ispitivane adsorbate i sve kolone. Dobijeni hromatografski pikovi imalu si simetričan oblik a merena vremena zadržavanja nisu zavisila od količine unetog adsorbata. Ovo ukazuje da su merenja izvršena na linearnom delu adsorpcione izoterme, što omogućuje odredjivanje termodinamičkih veličina procesa adsorpcije iz korigovanih retencionih podataka. Korigovane retencione zapremine računata su prema jednačini (26) a koeficijenti raspodele prema izrazu (27).

U tablici 10 dati su koeficijenti raspodele ispitivanih adsorbata, zajedno sa tačkama ključanja, za temperaturu $T = 403$ K, dok su za ostale ispitivane temperature dati u tablicama 24P-26P.

Tablica 10. Koeficijenti raspodele, K_R , (cm^3/m^2), ispitivanih adsorbata sa korišćenim SiO_2 pri 403 K

Adsorbat	T_k (K)	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	SiO_2K	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	390,2	0,025	0,021	0,019	0,019	0,024
n-Heksan	341,9	0,055	0,042	0,035	0,037	0,048
n-Heptan	371,6	0,123	0,085	0,063	0,067	0,091
n-Oktan	398,8	0,281	0,163	0,114	0,125	0,171
Cikloheksan	353,9	0,055	0,046	0,038	0,041	0,050
2,2,4-Trime- tilpentan	372,4	0,168	0,114	0,081	0,089	0,118
1-Penten	303,1	0,080	0,043	0,038	0,030	0,038
1-Heksen	336,6	0,183	0,087	0,073	0,057	0,075
Ugljentetra- hlorid	349,7	0,076	0,059	0,048	0,050	0,064
Hloroform	334,9	0,094	0,073	0,059	0,059	-
Metilenhlorid	312,9	0,065	0,057	0,046	0,042	0,063
Benzol	353,3	0,381	0,301	0,272	0,184	0,226
Hlorbenzol	404,9	0,832	0,485	0,320	0,296	0,431
Brombenzol	429,2	1,480	0,766	0,514	0,479	0,684
Toluol	383,8	1,212	0,810	0,723	0,464	0,560

Uticaj hemijskog tretmana tj. vrste sorbovanih jona na zadržavanje ispitivanih organskih jedinjenja je evidentan iz tablice 10 (a takodje i iz tablica 24P-26P). Najveće vrednosti koeficijenata raspodele dobijene su na koloni punjenoj sa $\text{SiO}_2\text{-H}$ (nemodifikovani SiO_2). Kod ostalih kolona, modifikacija površine SiO_2 sa jonima alkalnih metala vodi smanjenju koeficijenata raspodele svih adsorbata. Ovo je normalno očekivati pošto modifikovane površine imaju manje aktivnih mesta za interakciju sa adsorbatima. Iz tablice 10 se takodje vidi da koeficijenti raspodele serije n-parafina (od n-pentana do n-oktana) rastu sa porastom dužine lanca kao i sa porastom molekulske mase i tačke ključanja.

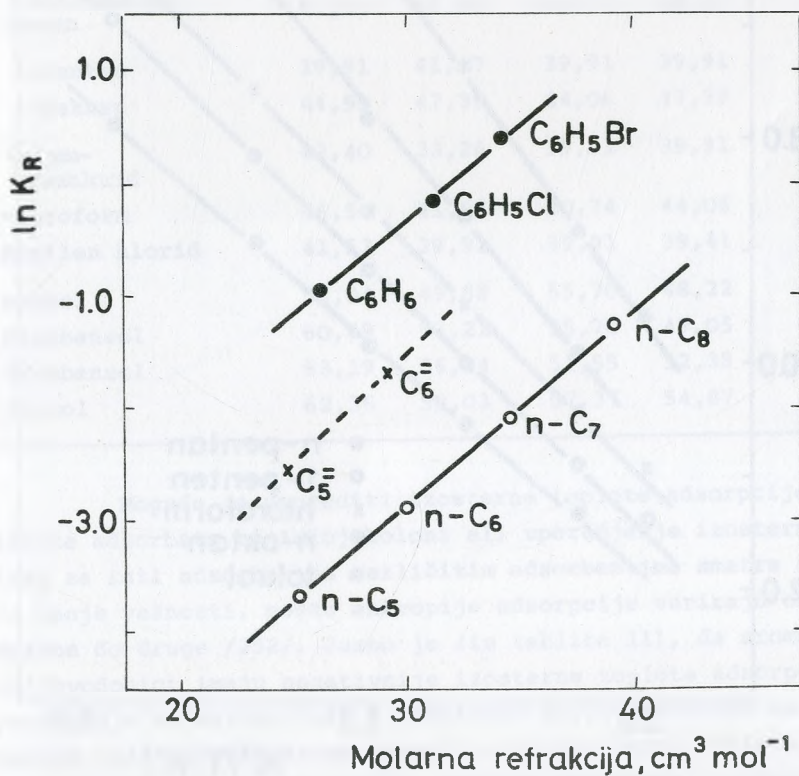
Uloga geometrijskog faktora može se sagledati iz K_R vrednosti za n-heksan (n-alkan), cikloheksan (cikloalkan), n-oktan i izooktan (račvasti alifat). Uopšte, cikloalkani se duže zadržavaju od n-alkana (sa istim brojem ugljenikovih atoma) u hromatografiji gas-tečnost; dok je u slučaju hromatografije gas-čvrsto ovaj redosled obrnut /249/. Ovaj redosled važi za $\text{SiO}_2\text{-H}$ pri $T \leq 373$ K i za $\text{SiO}_2\text{-Na}$ i $\text{SiO}_2\text{-Cs}$ pri $T = 343$ K. Međutim u slučaju $\text{SiO}_2\text{-H}$ pri $T \geq 403$ K, $\text{SiO}_2\text{-Li}$ i $\text{SiO}_2\text{-K}$ pri $T \geq 343$ K i za $\text{SiO}_2\text{-Na}$ i $\text{SiO}_2\text{-Cs}$ pri $T \geq 373$ K, cikloheksan se duže zadržava u odnosu na n-heksan. Uporedjenje retencije za linearni n-oktan i račvasti izooktan (2,2,4-trimetilpentan) potvrđuje gornji zaključak. Na svim ispitivanim materijalima i pri svim temperaturama n-oktan se zadržava duže u odnosu na izooktan. Linearni ugljovodonici (u našem slučaju n-oktan) poseduju više vodoničnih atoma koji mogu prići površini adsorbenta i prema tome duže se zadržati u poredjenju sa račvastim ugljovodicima (u ovom slučaju izooktanom) sa istim brojem ugljenikovih atoma.

U slučaju hlorsupstituisanih ugljovodnika K_R vrednosti za sve ispitivane adsorbente rastu sa porastom broja hlor atoma do hloroforma a onda opadaju. Ovako ponašanje hlorsupstituisanih ugljovodnika primećeno je i kod kaolinita /250/, magnetita /251/, sferosila /158/ i silicijumdioksida (modifikovanog

sa 10% Na₂SO₄) /153/.

Alkeni i aromati se duže zadržavaju, pri svim temperaturama i na svim kolonama, u odnosu na odgovarajuće alkane. Duža retencija je izazvana doprinosom specifičnih reakcija π -veza pomenutih adsorbata sa površinom adsorbenta.

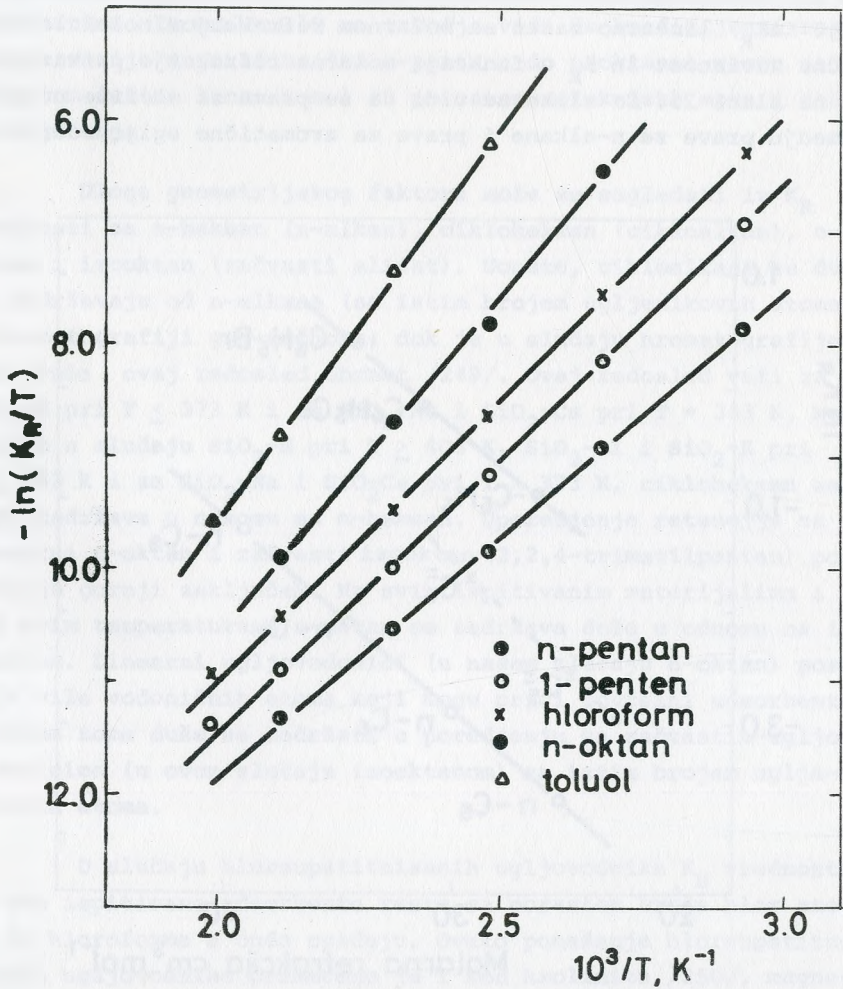
Iz dobijenih vrednosti (tablica 10) može se zaključiti da za jedinjenja iste strukture (npr. n-alkane) K_R vrednosti (tj. $\ln K_R$) linearno rastu sa molarnom refrakcijom molekula. Tipična zavisnost $\ln K_R$ u funkciji molarne refrakcije prikazana je na slici 25. Sa slike se vidi da se prava za olefine nalazi izmedju prave za n-alkane i prave za aromatične ugljovodonike,



S1. 25. Zavisnost $\ln K_R$ u funkciji molarne refrakcije za neka organska jedinjenja na SiO₂-H koloni (T=403K)

što ukazuje da je polarizacioni efekat kod olefina manje izražen u odnosu na isti efekat kod aromatičnih adsorbata.

Izosterne toplote adsorpcije, ΔH , izračunavane su iz zavisnosti $\ln(K_R/T)=f(1/T)$ (jednačina (28)). Ovakve zavisnosti, za neke od ispitivanih jedinjenja i za SiO_2 -Li kolonu, prikazane su na slici 26.



S1. 26. Zavisnost $\ln(K_R/T)$ u funkciji $1/T$ za reprezentativna jedinjenja na SiO_2 -Li koloni.

Dobijene vrednosti ΔH date su u tablici 11.

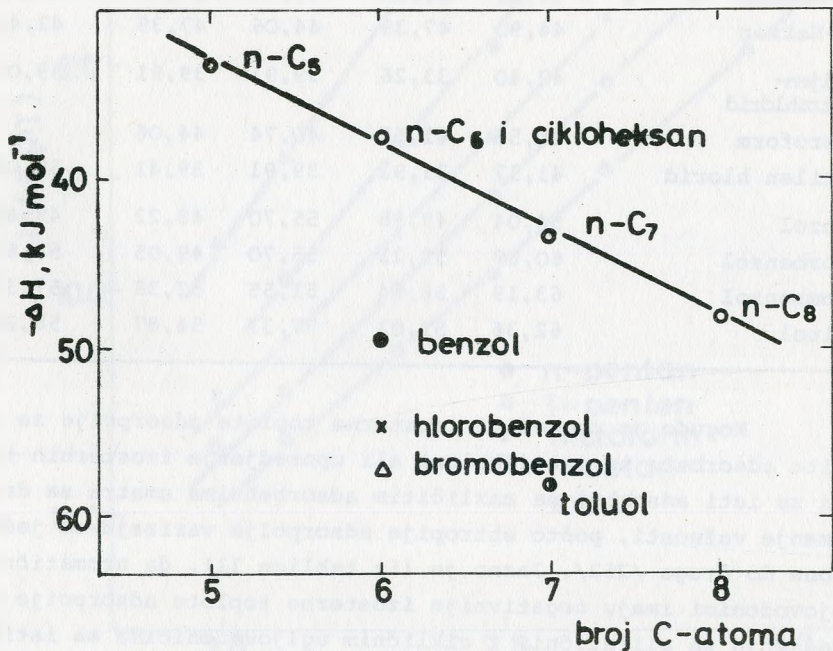
Tablica 11. Izosterne toplote adsorpcije, $-\Delta H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), izučavanih organskih jedinjenja na različitim SiO_2

Jedinjenje	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-K}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	40,74	36,25	34,92	33,26	33,26
n-Heksan	41,57	41,07	39,91	40,74	37,41
n-Heptan	49,88	47,39	45,73	45,73	43,83
n-Oktan	52,38	50,72	49,05	50,72	48,22
Cikloheksan	41,57	41,07	39,91	39,08	37,41
2,3,4-Trimetil-pentan	51,55	47,39	45,73	48,22	44,90
1-Penten	39,91	41,07	39,91	39,91	37,41
1-Heksen	44,90	47,39	44,06	47,39	42,40
Ugljen-tetrahlorid	42,40	33,26	39,91	39,91	39,08
Hloroform	46,56	41,57	40,74	44,06	-
Metilen hlorid	41,57	39,91	39,91	39,41	39,08
Benzol	54,04	49,88	55,70	48,22	49,88
Hlorbenzol	60,69	53,21	55,70	49,05	54,87
Brombenzol	63,19	56,54	51,55	52,38	57,37
Toluol	62,36	59,03	57,37	54,87	58,20

Moguće je uporediti izosterne toplote adsorpcije za različite adsorbate na istoj koloni ali uporedjenje izosternih toplota za isti adsorbat na različitim adsorbentima smatra se da je od manje važnosti, pošto entropije adsorpcije variraju od jedne kolone do druge /252/. Jasno je (iz tablice 11), da aromatični ugljovodonici imaju negativnije izosterne toplote adsorpcije u poredjenju sa alifatičnim i cikličnim ugljovodicima sa istim brojem ugljenikovih atoma. Negativnija izosterna toplota adsorpcije znači i jaču interakciju između adsorbata i adsorbenta.

Podaci u tablici 11 i prikazani na slici 27 pokazuju da izosterne toplote adsorpcije za ispitivane n-alkane linear- no rastu sa brojem ugljenikovih atoma. Nagib ove prave pred- stavlja doprinos izosterne toplote adsorpcije svake CH_2 -grupe. Doprinos tri π -veze kod benzolovog prstena može se dobiti me- renjem vertikalnog rastojanja između tačke za n-heksan (na li- niji n-alkana) i tačke za benzol. Slično se mogu dobiti dopri- nosi halogenidnih jona kod benzolovih derivata.

Izračunate vrednosti promene slobodne energije i en- tropije procesa adsorpcije (prema jednačinama (29) i (30) date su za temperaturu 433 K u tablici 12, dok su za ostale ispiti- vane temperature ΔG vrednosti date u tablicama 27P do 29P.

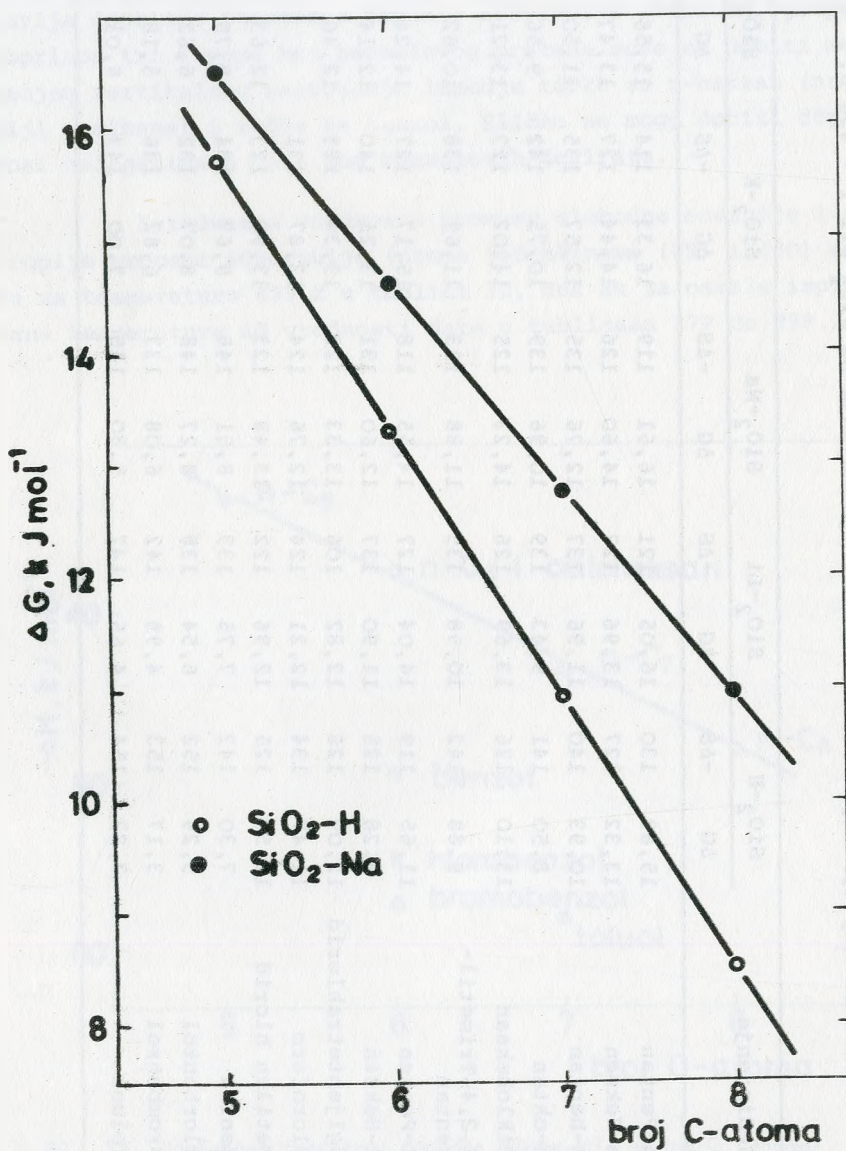


Sl. 27. Zavisnost izosterne toplote adsorpcije od broja C-atoma u molekulu za SiO_2 -C₈ kolonu.

Tablica 12. Promena slobodne energije, ΔG (kJ·mol⁻¹), i entropije, ΔS (J·mol⁻¹·K⁻¹), adsorpcije ispitivanih organskih jedinjenja na SiO₂ pri T = 433 K.

Jedinjenje	SiO ₂ -H		SiO ₂ -Li		SiO ₂ -Na		SiO ₂ -K		SiO ₂ -CS	
	ΔG	$-\Delta S$	ΔG	$-\Delta S$	ΔG	$-\Delta S$	ΔG	$-\Delta S$	ΔG	$-\Delta S$
n-Pentan	15,69	130	16,05	121	16,51	119	16,33	114	15,56	113
n-Heksan	13,32	127	13,96	127	14,60	126	14,44	127	13,47	118
n-heptan	10,93	140	11,96	137	12,76	135	12,57	135	11,50	126
n-oktan	8,50	141	9,43	139	10,96	139	10,75	142	9,56	126
Cikloheksan	13,10	126	13,69	126	14,23	125	14,02	123	13,21	117
2,2,4-Trimetil-pentan	9,88	142	10,98	135	11,88	113	11,69	138	10,62	128
1-Penten	11,65	119	14,04	127	14,55	118	15,17	127	14,24	119
1-Heksen	9,28	125	11,90	137	12,60	131	13,21	140	12,14	126
Ugljentetrahlorid	12,09	126	12,82	106	13,33	123	13,34	123	12,46	119
Hloroform	11,47	134	12,21	124	12,76	124	12,87	131	-	-
Metilen hlorid	12,50	125	12,96	122	13,48	123	13,90	123	12,63	119
Benzol	7,30	142	7,75	133	8,51	148	9,67	134	8,75	135
Hlorbenzol	5,29	152	6,54	138	8,27	148	8,07	132	6,62	142
Brombenzol	3,17	153	4,95	142	6,08	133	6,62	136	5,18	144
Toluol	7,22	154	4,65	147	5,30	145	7,00	143	6,01	148

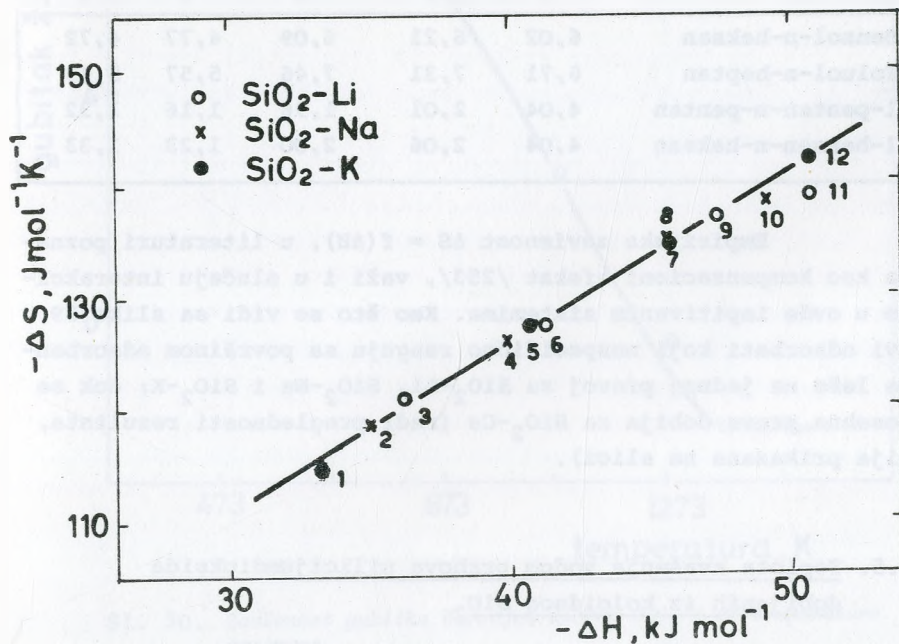
Zavisnost promene slobodne energije adsorpcije od broja ugljenikovih atoma za n-alkane prikazana je na slici 28.



S1. 28. Zavisnost promene slobodne energije adsorpcije u funkciji broja C-atoma za n-alkane pri $T = 433 K$.

Sa slike 28 se vidi da se ΔG linearno smanjuje sa brojem ugljenikovih atoma. I ovde nagibi pravih predstavljaju doprinos promeni slobodne energije za svaku CH_2 -grupu. Ovaj doprinos zavisi od aktivnosti površine adsorbenta i temperature pri kojoj se adsorpcija izvodi. Tako, npr. pri 433 K doprinos promeni slobodne energije svake CH_2 -grupe iznosi: $-2.40, -2.18, -1.85, -1.86$ i $2.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na $\text{SiO}_2\text{-H}, \text{SiO}_2\text{-Li}, \text{SiO}_2\text{-Na}, \text{SiO}_2\text{-K}$ odnosno $\text{SiO}_2\text{-Cs}$.

Prema klasifikaciji Kiseljeva i Jašina /142/ silicijumdioksid je adsorbent II tipa i prema tome može specifično interagovati sa molekulima koji sadrže π -veze. Toplote adsorpcije molekula koji spadaju u grupu A /142/ tj. koji nespecifično reaguju (npr. plemeniti gasovi, zasićeni ugljovodonici) ne zavise od stepena prisustva $-\text{OH}$ grupa na površini SiO_2 . Na taj način, prisustvo jako protonisanih atoma vodonika na površini SiO_2 ne pokazuje primetan uticaj na energiju adsorpcije molekula grupe A-medjudejstvo, u osnovi, ostaje nespecifično (slika 29).



Sl. 29. Zavisnost $\Delta S = f(\Delta H)$ za *n*-alkane 1,2,3 *n*-pentan, 4,5,6 *n*-heksan, 7,8,9 *n*-heptan, 10,11,12 *n*-oktan

Kiseljev /168/ je pokazao da se interakcije mogu podeliti na nespecifične i specifične. Diferencijalna slobodna energija adsorpcije, $\Delta(\Delta G)$, se koristi kao mera specifičnosti interakcije između adsorbata i površine adsorbenta. U slučaju sistema n-heksan-benzol $\Delta(\Delta G)$ ima oblik:

$$\Delta(\Delta G) = - RT \ln \frac{K_R C_6H_6}{K_R n-C_6} \quad (47)$$

Izračunate vrednosti $\Delta(\Delta G)$ za sisteme aromati-alkani i olefini-alkani, pri 433 K, date su u tablici 13.

Tablica 13. Diferencijalne slobodne energije adsorpcije za niz adsorbata na izučavanim adsorbentima. T = 433 K.

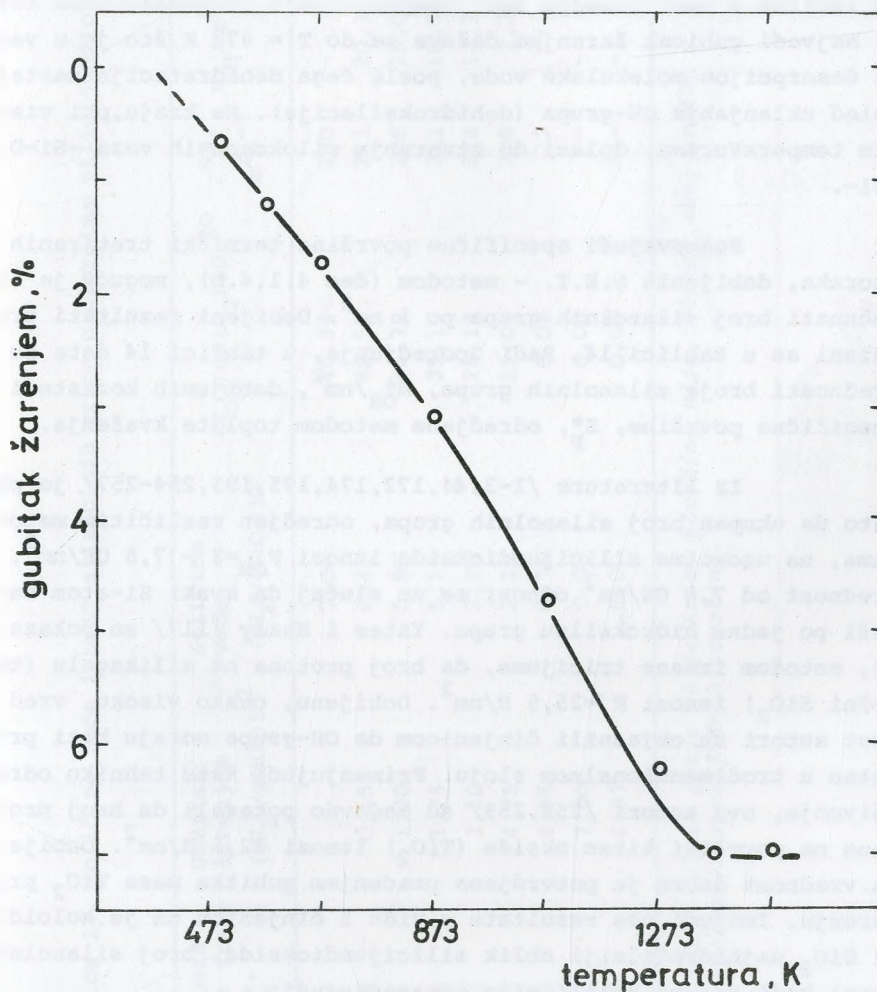
Sistem	$-\Delta(\Delta G), \text{kJ.mol}^{-1}$				
	SiO ₂ -H	SiO ₂ -Li	SiO ₂ -Na	SiO ₂ -K	SiO ₂ -Cs
Benzol-n-heksan	6,02	6,21	6,09	4,77	4,72
Toluol-n-heptan	6,71	7,31	7,46	5,57	5,49
1-penten-n-pentan	4,04	2,01	1,96	1,16	1,32
1-heksen-n-heksan	4,04	2,06	2,00	1,23	1,33

Empirijska zavisnost $\Delta S = f(\Delta H)$, u literaturi poznata kao kompenzacioni efekat /253/, važi i u slučaju interakcije u ovde ispitivanim sistemima. Kao što se vidi sa slike 29 svi adsorbati koji nespecifično reaguju sa površinom adsorbenta leže na jednoj pravoj za SiO₂-Li, SiO₂-Na i SiO₂-K; dok se posebna prava dobija za SiO₂-Cs (radi preglednosti rezultata, nije prikazana na slici).

5.5. Toplota kvašenja vodom prahova silicijumdioksida dobijenih iz koloidnog SiO₂

U ovom delu dati su rezultati ispitivanja uticaja

termičkog tretmana silicijumdoksida ($\text{SiO}_2\text{-H}$ dobijenog prema metodi opisanoj u delu 4.1.3) na toplotu kvašenja. Uzorci $\text{SiO}_2\text{-H}$ tretirani su pri 383, 483, 573, 673, 873, 1073 i 1273 K (atmosfera vazduha) u trajanju od 4 h. Količine vode u $\text{SiO}_2\text{-H}$ uzorku, pri različitim temperaturama, izračunate su iz gubitaka mase



S1. 30. Zavisnost gubitka žarenjem uzorka $\text{SiO}_2\text{-H}$ od temperature tretmana.

uzorka žarenjem. Sa slike 30 se vidi da gubitak žarenjem raste do temperature 1373 K, posle čega se postiže konstantna vrednost. Većina autora /2,45,254,255/ navodi da je količina hidroksilnih grupa, zaostala posle termičkog tretmana različitih oblika silicijumdioksida pri 1373 do 1473 K, zanemarljivo mala. Količina silanolnih grupa, \approx SiOH, pri datoj temperaturi može se odrediti iz razlike u masi između date temperature i temperature od 1373 K. Najveći gubitak žarenjem dešava se do $T = 473$ K što je u vezi sa desorpcijom molekulske vode, posle čega dehidratacija nastaje usled uklanja OH-grupa (dehidroksilacija). Na kraju, pri visokim temperaturama, dolazi do stvaranja siloksanovih veza -Si-O-Si-.

Poznavajući specifične površine termički tretiranih uzoraka, dobijenih B.E.T. - metodom (deo 4.1.4.b), moguće je izračunati broj silanolnih grupa po 1 nm^2 . Dobijeni rezultati prikazani su u tablici 14. Radi uporedjenja, u tablici 14 date su i vrednosti broja silanolnih grupa, $N_{\text{OH}}^*/\text{nm}^2$, dobijenih koristeći specifične površine, S_p^* , određene metodom toplote kvašenja.

Iz literature /1-3,44,172,174,175,195,254-257/ je poznato da ukupan broj silanolnih grupa, određen različitim metodama, na uzorcima silicijumdioksida iznosi $N_{\text{OH}} = 3 - 7,8 \text{ OH}/\text{nm}^2$. Vrednost od $7,8 \text{ OH}/\text{nm}^2$ odnosi se na slučaj da svaki Si-atom sadrži po jednu hidroksilnu grupu. Yates i Healy /117/ su pokazali, metodom izmene tricijuma, da broj protona na silikagelu (taložni SiO_2) iznosi $N^+ = 25,5 \text{ H}/\text{nm}^2$. Dobijenu, ovako visoku, vrednost autori su objasnili činjenicom da OH-grupe moraju biti prisutne u trodimenzionalnom sloju. Primenjujući istu tehniku određivanja, ovi autori /258,259/ su nedavno pokazali da broj protona na površini titan oksida (TiO_2) iznosi $12,5 \text{ H}/\text{nm}^2$. Dobijena vrednost dobro je potvrđena praćenjem gubitka mase TiO_2 pri žarenju. Imajući ove rezultate u vidu i činjenicu da je koloidni SiO_2 najhidrofilniji oblik silicijumdioksida, broj silanolnih grupa koji smo mi dobili nije iznenadjujući.

Gubitak mase uzorka $\text{SiO}_2\text{-H}$ do temperature 493 K može se pripisati desorpciji adsorbovane vode. U literaturi /174/

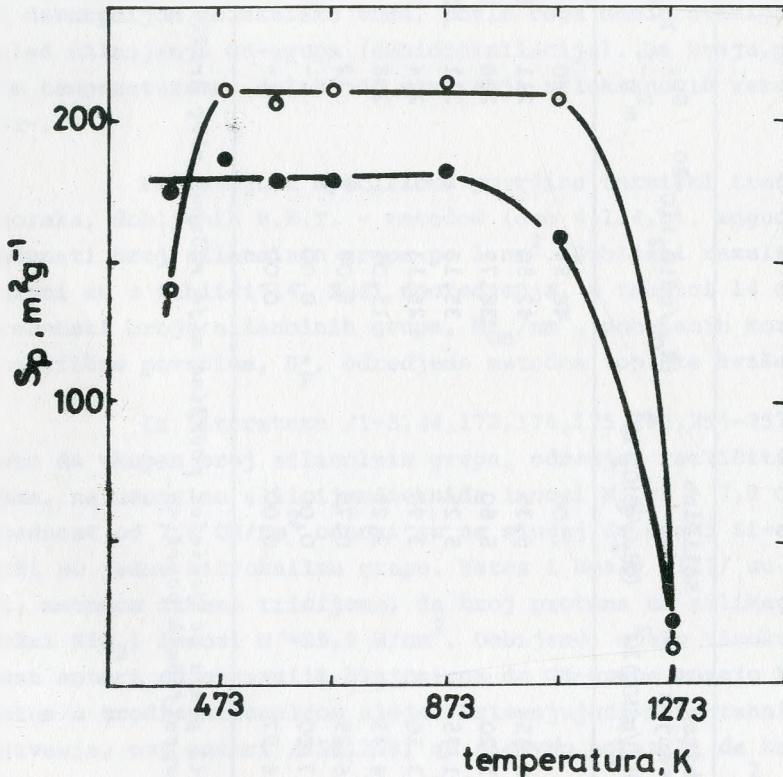
Tablica 14. Količina vode i broj silanolnih grupa u uzorcima silicijumdioksida

Tempera- tura tret- mana, K	Gubitak žarenjem ($\text{gH}_2\text{O/gSiO}_2$) 10^2	Količina vode, ($\text{gH}_2\text{O/gSiO}_2$) 10^2	$(\text{N}_{\text{OH}}/\text{gSiO}_2) 10^{-20}$	$\text{Sp}, \text{N}_{\text{OH}}/\text{mm}^2$ $\text{m}^{-2} \text{g}^{-1}$	$\text{Sp}^*, \text{N}_{\text{OH}}/\text{mm}^2$ $\text{m}^{-2} \text{g}^{-1}$	$\text{Sp}^*, \text{N}_{\text{OH}}/\text{mm}^2$
383	-	7,00	46,84	140	-	174
493	0,65	6,35	42,50	211	20,1	185
573	1,20	5,80	38,79	206	18,0	178
673	1,75	5,25	35,16	211	16,7	178
873	3,10	3,90	26,13	214	12,2	182
1073	4,75	2,25	15,05	208	7,2	158
1273	6,25	0,75	5,06	12	**	23
1373	7,00	0,00	0,00	-	-	-
1473	6,97	-0,00	0,00	-	-	-

** Broj silanolnih grupa po jedinici površine nije računat zbog greški u određivanju specifičnih površina.

postoje podaci da se molekulska voda može zadržati na silikage-
lu i do 573 K a da uklanjanje OH-grupa (dehidroksilacija) može
početi i od 473 K. Vrednosti broja silanolnih grupa, N_{OH} , date
u tablici 14 dobijene su na osnovu ukupno oslobodjene količine
vode.

Uticaj temperature termičkog tretmana na specifičnu
površinu silicijumdioksida prikazan je na slici 31.



S1. 31. Zavisnost specifične površine dobijene BET metodom (o) i metodom toplote kvašenja (●) od temperature tretmana SiO_2 .

Sa slike se vidi da specifična površina uzorka SiO_2-H ostaje konstantna, u okviru eksperimentalne greške, u opsegu temperature $T = 473 - 1073$ K. Ovo je razumljivo s obzirom da uzorci

SiO₂-H sa kojima smo mi radili ne sadrže primese. Prisustvo katjona kao primesa čak i u koncentraciji od nekoliko desetina ppm jako utiče na veličinu S_p pri termičkom tretmanu. Radovi Kondo-a i saradnika /188,255,260/ kao i Bažan-a i saradnika /264/ u potpunosti su potvrdili pomenuti uticaj primesa na S_p silicijumdioksida pri termičkom tretmanu. Na slici 31 prikazane su i specifične površine dobijene metodom toplote kvašenja. U mnogim slučajevima gde se približne relativne površine žele dobiti, metoda toplote kvašenja se preporučuje /261,262/. Međutim, adsorbent mora biti prvo uravnotežen sa zasićenom parom adsorbata. Tada molarna slobodna energija adsorbovane tečnosti (adsorbata) mora biti jednaka slobodnoj energiji čiste tečnosti. Pri izračunavanju specifičnih površina uzoraka SiO₂-H iz podataka o toploti kvašenja koristili smo vrednost 118.5 mJ·m⁻² za površinsku energiju vode pri 298 K /263/. U današnje vreme kao najtačnije vrednosti specifičnih površina smatraju se one dobijene pomoću adsorpcije azota, uzimajući u obzir da je površina poprečnog preseka molekule azota 0,162 nm², data u literaturi sa najvećom tačnošću.

Sa slike 31 se vidi da je opšti izgled zavisnosti specifične površine od temperature tretmana isti bez obzira na korišćenu metodu za dobijanje S_p. Razlika se opaža kod specifičnih površina uzoraka tretiranih pri T<473 K. Vrednosti S_p u ovoj oblasti dobijene B.E.T. metodom niže su u poredjenju sa S_p vrednostima dobijenim metodom toplote kvašenja. Prema našem mišljenju, razlog je u adsorbovanoj molekulskoj vodi koju je nemoguće ukloniti pri temperaturama od T=473 K. Prisutna voda u ovakvom obliku blokira deo površine tako da molekuli N₂ ne mogu prići površini SiO₂. Viša vrednost S_p dobijena metodom toplote kvašenja u odnosu na vrednost dobijenu B.E.T. metodom pri T=1273 K, može se objasniti smanjenom tačnošću merenja toplote kvašenja uzorka SiO₂ tretiranog pri ovoj temperaturi.

Toplote kvašenja SiO₂-H uzoraka su merene pri 298 K a kao tečnost za kvašenje korišćena je destilovana voda. Vreme potrebno za kvašenje tj. potpuno oslobadjanje toplote pri

kvašenju nije prelazilo 3-5 min., što je u saglasnosti i sa rezultatima ostalih istraživača /169,172,176,179,191,238/. Ovde treba napomenuti da su Guderjahn i saradnici /182/, jedini u literaturi, koji ukazuju da oslobadjanje toplote pri kvašenju može trajati i nekoliko sati (naročito u slučaju kvašenja uzoraka Al_2O_3). U tablicama 15 i 30P date su dobijene eksperimentalne vrednosti toplota kvašenja.

Tablica 15. Toplote kvašenja uzoraka SiO_2-H u vodi

Temperatura tretmana, K	$-\Delta h_k$ $J \cdot g^{-1}$	$-\Delta h_k$ $mJ \cdot m^{-2}$
383	20,63 ± 0,80	147
483	22,05 ± 1,78	104
573	21,11 ± 1,18	102
673	21,08 ± 1,54	100
873	21,54 ± 1,17	101
1073	18,78 ± 1,68	90
1273	2,64 ± 1,48	(220)

Iz tablice 15 se vidi da toplota kvašenja ispitivanih uzoraka ne zavisi od temperature tretmana u oblasti $T=483-873$ K. Dobijenu vrednost pri $T=1273$ K, datu u zagradi, možemo uslovno prihvatiti s obzirom na veliku grešku u odredjivanju.

Značajna razlika između naših rezultata i rezultata većine istraživača (videti npr. lit. /170/) je u činjenici da zavisnost Δh_k (ΔH_k) u funkciji temperature tretmana nema izraženi maksimum. Naime, sve do nedavno smatralo se da pomenuta zavisnost $\Delta h_k = f(T)$ mora imati maksimum pri $T=573$ K. Ovaj maksimum se dobija samo ako se uzorci SiO_2 termički tretiraju u vakuumu. Nedavna istraživanja Tyler-a i saradnika /172/ kao i Kondo-a i saradnika /188/ u potpunosti su potvrdila ovakav zaključak.

Kondo i saradnici su u svom nedavnom radu /188/ pokazali da se najniže vrednosti toplota kvašenja SiO_2 u vodi dobijaju za one uzorke SiO_2 koji sadrže minimum nečistoća. U tablici 16 dati su rezultati merenih toplota kvašenja u zavisnosti od načina tretmana i sadržaja Na^+ -jona u uzorcima SiO_2 .

Tablica 16. Uticaj tretmana SiO_2 na toplotu kvašenja vodom /188/

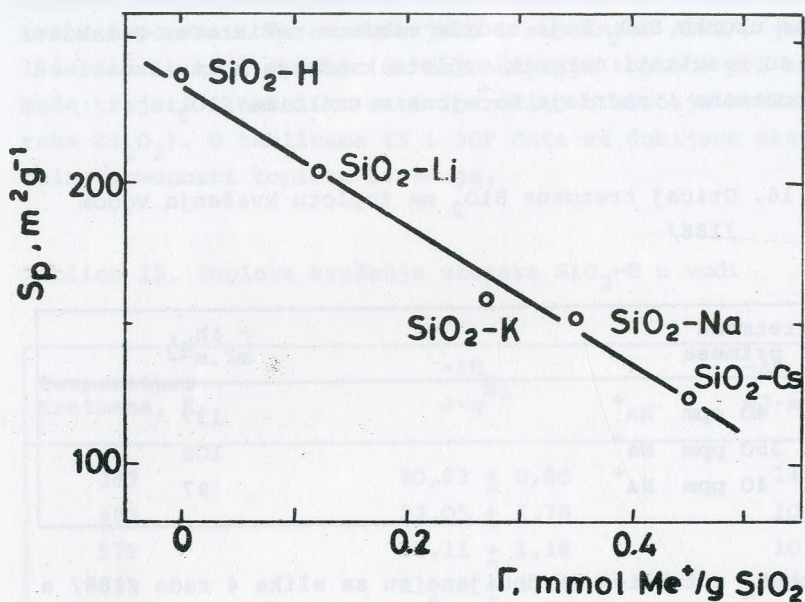
Vrsta tretmana i sadržaj primesa	$-\Delta h_k$, $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
Vakuum, 40 ppm Na^+	137
Vazduh, 350 ppm Na^+	108
Vazduh, 40 ppm Na^+	97

Vrednosti Δh_k u tablici 16 dobijene su sa slike 4 rada /188/ a odnose se na silikagel sa 2 OH/nm^2 .

Kao zaključak može se reći da se naši rezultati nalaze u odličnoj saglasnosti sa rezultatima nedavno publikovanih istraživanja /172,188/. Vrednosti Δh_k koje smo mi dobili potpuno odgovaraju vrednostima toplota kvašenja SiO_2 tretiranih u atmosferi vazduha a i činjenici da je SiO_2 sa kojim smo mi radili vrlo čist.

Radi ispitivanja uticaja sorbovanog jona alkalnih metala na veličinu ΔH_k takodje smo vršili merenje toplote kvašenja modifikovanih uzoraka SiO_2 ($\text{SiO}_2\text{-Me}$). Koristili smo iste uzorke kao one upotrebljene za gasno-hromatografska određivanja (deo 5.4).

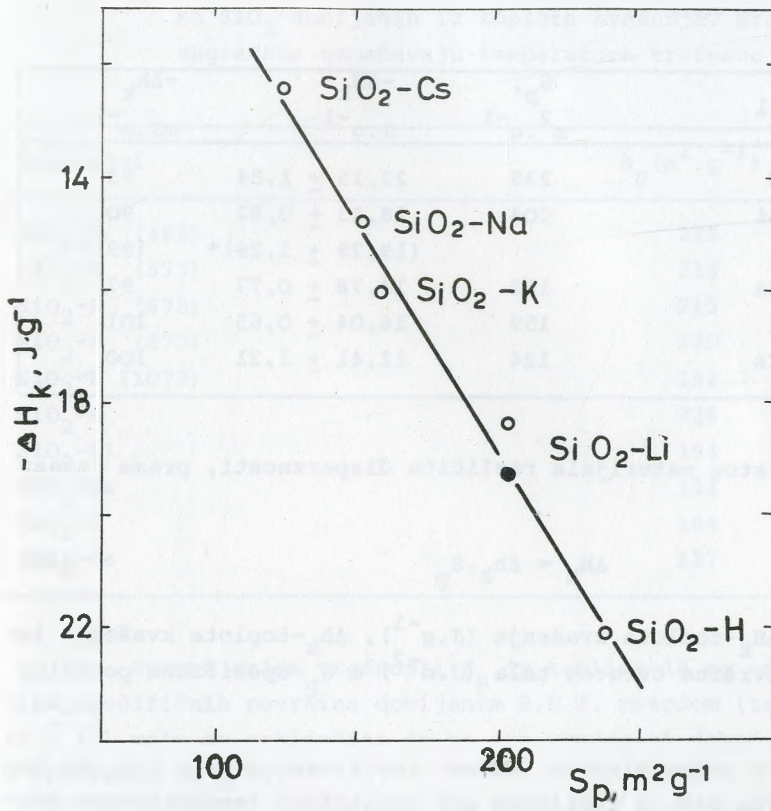
Na slici 32 data je zavisnost specifične površine uzoraka $\text{SiO}_2\text{-Me}$ (određjena B.E.T.-metodom) u funkciji sorbovane količine Me^+ -jona. Dobijena je pravolinijska zavisnost što ukazuje da specifična površina modifikovanih uzoraka SiO_2 zavisi



Sl. 32. Zavisnost specifične površine SiO_2 od količine sorbovanih jona.

samo od količine sorbovanog Me^+ -jona a ne i od vrste jona. Ovo se, naravno, odnosi samo na ispitivanu količinu sorbovanih jona, Γ . Nedavno publikovani rezultati Bažana i saradnika /264/ također ukazuju da promena specifične površine silikagela ne zavisi od prirode katjona alkalnih metala. Dobijene vrednosti toplote kvašenja SiO_2 -Me uzoraka date su u tablicama 17 i 31P.

Prikaz toplote kvašenja ovih uzoraka u funkciji specifične površine (slika 33) ukazuje na pravolinijsku zavisnost. S obzirom na količinu sorbovanih jona ovakvu zavisnost je normalno očekivati pošto je doprinos toplote hidratacije Me^+ -jona zanemarljiv u odnosu na doprinos preostalog dela H^+ -jona. Ovakva pravolinijska zavisnost potvrđuje mogućnost korišćenja toplote kvašenja za relativno određivanje specifične površine



S1. 33. Zavisnost toplote kvašenja od specifične površine SiO_2
 o - kvašenje vodom, ● - kvašenje SiO_2 -Li u $0,001$
 $mol \cdot dm^{-3}$ HCl.

Tablica 17. Toplote kvašenja, Δh_k ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), uzoraka SiO_2 -Me u vodi

Materijal	S_p , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$-\Delta H_k$, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$-\Delta h_k$, $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
SiO_2 -H	238	$22,15 \pm 1,54$	93
SiO_2 -Li	204	$18,33 \pm 0,82$ $(19,29 \pm 1,26)^*$	90 (95)*
SiO_2 -Na	152	$14,78 \pm 0,77$	97
SiO_2 -K	159	$16,04 \pm 0,65$	101
SiO_2 -Cs	124	$12,41 \pm 1,21$	100

prahova istog materijala različite disperznosti, prema izrazu /265/:

$$\Delta H_k = \Delta h_k \cdot S_p \quad (48)$$

gde je: ΔH_k -toplota kvašenja ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$), Δh_k -toplota kvašenja jedinice površine čvrstog tela ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) a S_p -specifična površina ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

U našem slučaju, za sve ispitivane uzorke SiO_2 -Me kao i za uzorke SiO_2 -H tretirane pri različitim temperaturama dobijena je vrednost $\Delta h_k = -98 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Prilikom izračunavanja srednje vrednosti Δh_k nisu uzete u obzir vrednosti Δh_k za SiO_2 -H tretiranih pri 383 i 1273 K. Vrednost Δh_k za uzorak SiO_2 -H tretiran pri 383 K nije uzeta zbog moguće greške u određivanju specifične površine B.E.T. metodom (videti stranu 115), dok vrednost Δh_k za uzorak SiO_2 tretiran pri 1273 K nije uzeta zbog sinterovanja materijala.

Poznavajući srednju vrednost Δh_k i toplote kvašenja svih uzoraka SiO_2 , izračunali smo specifične površine prema izrazu (48). Dobijene vrednosti date su u tablici 18.

* Vrednost u zagradi odnosi se na toplotu kvašenja uzorka SiO_2 -Li u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$.

Tablica 18. Vrednosti specifičnih površina, S_p ($m^2 \cdot g^{-1}$), uzoraka SiO_2 dobijenih iz toplota kvašenja. Brojevi u zagradama označavaju temperature tretmana u K

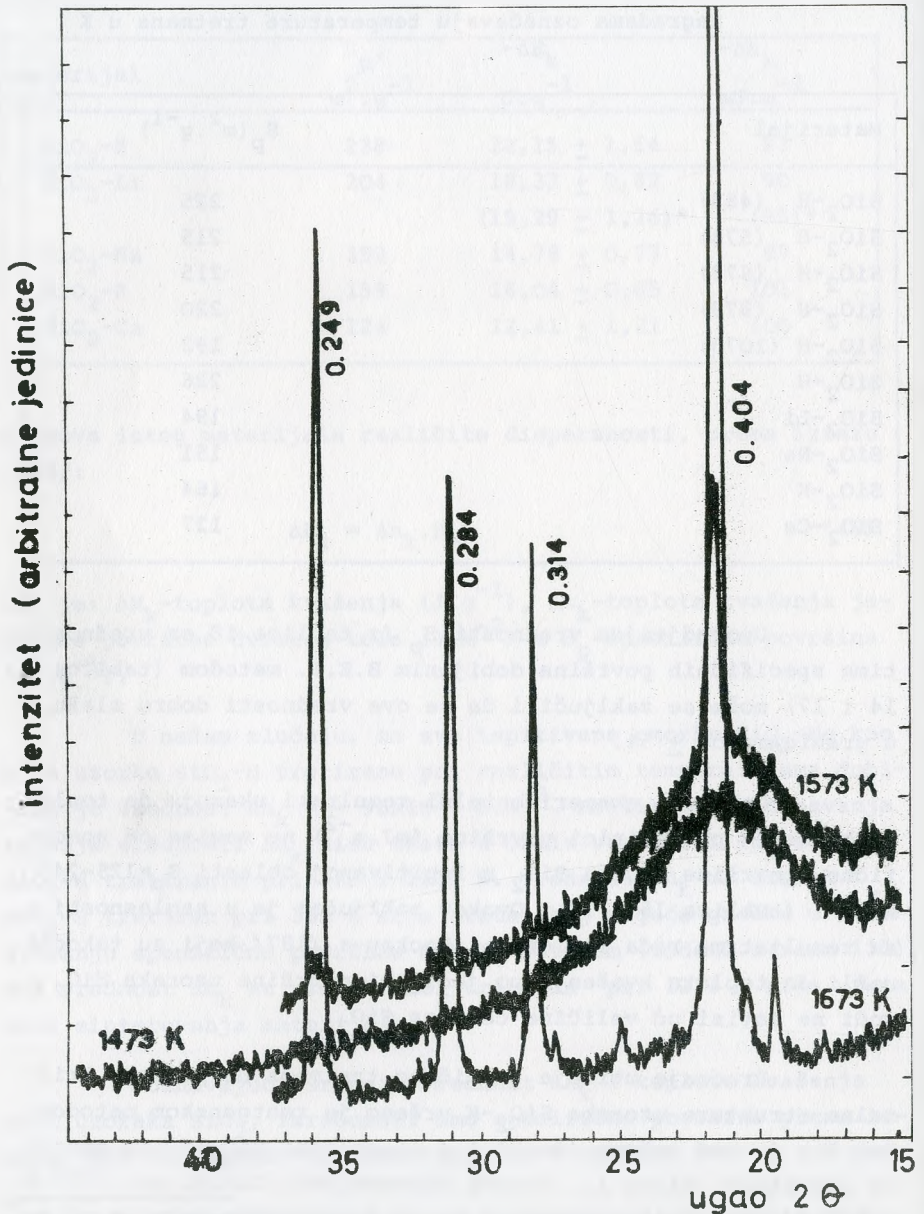
Materijal	S_p ($m^2 \cdot g^{-1}$)
SiO_2 -H (483)	225
SiO_2 -H (573)	215
SiO_2 -H (673)	215
SiO_2 -H (873)	220
SiO_2 -H (1073)	192
SiO_2 -H	226
SiO_2 -Li	194
SiO_2 -Na	151
SiO_2 -K	164
SiO_2 -Cs	127

Upoređenjem vrednosti S_p iz tablice 18 sa vrednostima specifičnih površina dobijenim B.E.T. metodom (tablice 14 i 17) može se zaključiti da se ove vrednosti dobro slažu, u granicama do $\pm 5\%$.

Dobijeni eksperimentalni rezultati ukazuju da toplote kvašenja po jedinici površine ($mJ \cdot m^{-2}$) ne zavise od specifične površine uzorka SiO_2 u ispitivanoj oblasti $S_p = 125-240 m^2 \cdot g^{-1}$ (tablica 15 i 17). Ovakav zaključak je u saglasnosti i sa rezultatima rada Taylor-a i Hockey-a /187/ koji su takodje našli da toplota kvašenja po jedinici površine uzoraka SiO_2 u vodi ne zavisi od veličine čestica SiO_2 .

Praćenje uticaja termičkog tretmana na promenu kristalne strukture uzoraka SiO_2 -H vršeno je rentgenskom metodom. Kao što je već rečeno (deo 4.1.4.a) polazni SiO_2 -H ima amorfnu strukturu (slika 1). Pojava difrakcionih linija pri 1573 K ukazuje na prelaz amorfne strukture u kristalnu-tačnije u α -

kristobalit (niskotemperaturna modifikacija). Potpuni prelaz dešava se pri $T=1573-1673$ K (slika 34).



Sl. 34. Rentgenogrami uzoraka $\text{SiO}_2\text{-H}$ tretiranih pri različitim temperaturama. Brojevi pored pikova označavaju rastojanje, u nm, između ravnj u kristalima.

Ovakvo ponašanje amornog silicijumdioksida, koliko je nama poznato, nije do sada saopšteno u literaturi. Postojeći literaturni podaci ukazuju da se prelaz amornog oblika u kristalni dešava pri temperaturama do 1273 K /162,255,260/. Kon-do i saradnici /255,260/ su ispitivali uticaj primesa i pH rastvora na termičko ponašanje silikagela. Autori su zaključili, da prelaz amorfne u kristalnu strukturu zavisi od vrste i koncentracije katjona a ne zavisi od vrste anjona, prisutnih kao nečistoća. Tako npr. pri sadržaju Na^+ -jona u koncentraciji od 870 ppm, prelaz amorfne strukture u α -kristobalit dešava se pri 973 K. Pri istom sadržaju Na^+ -jona i temperaturi tretmana od 1273 K dešava se prelaz u α -kristobalit, β -kristobalit i α -kvarc. Ovi autori navode, da ukoliko je sadržaj Na^+ -jona manji od 100 ppm tada ne dolazi do kristalizacije silikagela pri ovim temperaturama. Nažalost, autori ne navode temperature pri kojima se ovakav prelaz dešava.

Smolkova i saradnici /162/ su ispitujući gas-hromatografsko ponašanje porosila, termički tretiranog pri različitim temperaturama, zaključili da se delimična kristalizacija dešava pri 1173 K. Potpuna kristalizacija i prelaz u α -kristobalit dešava se pri 1283 K.

Kao što je već napred rečeno, uzorci $\text{SiO}_2\text{-H}$ koje smo mi koristili su visoke čistoće. Zahvaljujući tome postignuta je tako visoka temperatura prelaza amorfne u kristalnu strukturu. Sledeći razlog, verovatno leži u obliku čestica ovog materijala. Naime, iz literature /3/ je poznato da koloidni silicijum-dioksid ima sferni oblik čestica.

Navedena osobina praha SiO_2 , dobijenog iz koloidnog silicijum-dioksida, da zadržava amorfnu strukturu do tako visokih temperatura (reda 1600 K) može naći praktičnu primenu u li-varstvu (mikrolivenje).

6. Z A K L J U Č A K

Koloidni silicijumdioksid, čija je proizvodnja u svetu patentno zaštićena, nalazi izuzetnu primenu u više od 100 različitih grana industrije. Na bazi literaturnih podataka i ličnih kontakata razradjen je laboratorijski postupak, koji može da bude i tehnološki, proizvodnje ovog materijala. Izvršena je potpuna karakterizacija polaznih komponenata, međuproizvoda i finalnog produkta. Dobijeni eksperimentalni podaci pokazuju da kvalitet pripremljenog koloidnog silicijumdioksida odgovara u potpunosti kvalitetu komercijalnog proizvoda svetskih firmi.

Radi boljeg upoznavanja sorpcionih osobina koloidnog silicijumdioksida i prahova dobijenih iz ovog materijala pred sebe smo postavili cilj da ispitamo: sorpciju jona alkalnih metala iz vodenih rastvora, sorpciju niza organskih jedinjenja na prahovima dobijenim iz koloidnog silicijumdioksida, stabilnost koloidnog silicijumdioksida u prisustvu jona alkalnih metala i toplotu kvašenja vodom prahova dobijenih iz koloidnog silicijumdioksida.

1. Sorpcija jona alkalnih metala iz vodenih rastvora na koloidnom silicijumdioksidu, pri 298 K, izučavana je metodom potenciometrijske titracije. Određjena je granica primenljivosti navedene metode zbog znatne rastvorljivosti koloidnog SiO_2 pri visokim vrednostima pH. Dat je kritički osvrt na literaturne podatke dobijene istom metodom iz rastvora gde je proces rastvaranja dominantan. Dobijeni histerezis tj. nepodudaranje sorpcione i desorpcione krive objašnjen je znatnom rastvorljivošću koloidnog SiO_2 u toj oblasti pH. Pri nižim koncentracijama elektrolita i nižim vrednostima pH, dobijeni red sorpcije jona alkalnih metala odgovara Hofmeister-ovoj seriji, tj. kod katjona datog na-

elektrisanja afinitet sorpcije opada sa porastom radijusa hidratisanog katjona.

Analizom eksperimentalnih rezultata utvrđjena je promena redosleda sorpcije jona alkalnih metala pri određenim vrednostima pH. Nadjena je zavisnost promene reda sorpcije jona alkalnih metala od koncentracije i pH rastvora. Pokazano je, da se promena reda sorpcije jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu može objasniti uzimajući u obzir aktivnosti jona u rastvoru.

Na osnovu ovih rezultata moguće je unapred predvideti redosled sorpcije jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu, mišljenja smo i na drugim oblicima SiO_2 , u zavisnosti od koncentracije i pH rastvora elektrolita. Ovaj zaključak o dominantnom uticaju sastava rastvora smatramo da važi i za druge neorganske okside, što se treba uzeti kao sugestija za dalja istraživanja u ovoj oblasti.

2. Koristeći model predložen od strane Davis-a, James-a i Leckie-a, za analizu granične površine oksid/vodeni rastvor, kvantitativno je interpretiran proces sorpcije jona alkalnih metala na koloidnom silicijumdioksidu. Izračunate konstante jonizacije silanolnih grupa i konstante jonizacije površinskih kompleksa imaju slične vrednosti što ukazuje na slabo kompleksiranje izučavanih jona sa površinom koloidnog silicijumdioksida.

Navedene konstante predstavljaju prve podatke o izučavanoj ravnoteži u sistemu koloidni SiO_2 /rastvor elektrolita. Numeričke vrednosti ovih konstanti doprineće boljem poznavanju modela oksid/vodeni rastvor elektrolita i daljem razvoju teorije dvojnog električnog sloja kod neorganskih oksida.

3. Uticaj temperature na sorpciju Li^+ i Cs^+ -jona na koloidnom silicijumdioksidu izučavan je u opsegu od 284 do 323 K. Za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa, korišćen je, već

pomenuti model Davis-a, James-a i Leckie-a.

Vrednosti konstanti formiranja površinskih kompleksa korišćene su za izračunavanje promene slobodne energije, promene entalpije i promene entropije procesa sorpcije Li^+ i Cs^+ -jona koloidnom SiO_2 . Dobijene termodinamičke veličine uporedjene su sa odgovarajućim literaturnim podacima dobijenim na drugim oblicima SiO_2 tj. na kvarcu i silikagelu. Konstatovane razlike pripisane su razlikama u kristalnim strukturama izučavanih SiO_2 kao i različitim koncentracionim opsezima u kojima je izučavana sorpcija.

4. Sva merenja koja se odnose na površinsko naelektrisanje koloidnog silicijumdioksida u prisustvu jona alkalnih metala, sumirana su i poredjena sa odgovarajućim literaturnim podacima za različite oblike SiO_2 (kvarc, gel, sol). Pokazano je, da ne postoji značajnija razlika u gustini površinskog naelektrisanja kod silicijumdioksida sledećih oblika: neporozno-taložnih, pirogenih i koloidnih. Time je indirektno dokazana neporoznost primarnih čestica korišćenog koloidnog silicijumdioksida.

5. Stabilnost koloidnog silicijumdioksida ispitivana je u prisustvu hlorida i sulfata alkalnih metala pri različitim pH vrednostima. Eksperimentalni podaci su pokazali da nema razlike u stabilnosti između pripremljenog koloidnog SiO_2 i odgovarajućeg komercijalnog proizvoda. Zaključeno je, da sve metode za ispitivanje stabilnosti koloidnog SiO_2 daju identične rezultate.

Izraženi uticaj anjona na stabilnost koloidnog SiO_2 objašnjen je pomoću koeficijenata aktivnosti jona alkalnih metala u korišćenim rastvorima. Pokazano je da koagulacija koloidnog SiO_2 pomoću katjona alkalnih metala ne zavisi od veličine čestica SiO_2 u ispitivanoj oblasti (8-15 nm).

Kombinovanjem rezultata o stabilnosti koloidnog SiO_2 i sorpciji jona alkalnih metala utvrđjena je uzajamna povezanost ove dve veličine. Ova zavisnost ukazuje na to da stabilnost

koloidnog silicijumdioksida opada kao rezultat dehidratacije površine čestica SiO_2 pri sorpciji jona.

6. Koagulacijom koloidnog SiO_2 pomoću odgovarajućeg elektrolita dobijeni su prahovi SiO_2 u H-, Li-, Na-, K- i Cs - obliku. Karakterizacija pripremljenih prahova izvedena je na osnovu rezultata određivanja kristalne strukture, specifične površine i količine sorbovanog jona.

Dobijeni prahovi poslužili su za izučavanje adsorpcije niza organskih jedinjenja i određivanje toplote kvašenja u vodi.

7. Hromatografija gas-čvrsto, kao precizna i brza metoda, je primenjena za određivanje koeficijenata raspodele izučavanih adsorbata sa različitim prahovima SiO_2 . Vrednosti koeficijenata raspodele pri različitim temperaturama su dalje korišćene za izračunavanje termodinamičkih veličina procesa adsorpcije. Dobijene termodinamičke veličine diskutovane su u svetlu mogućih interakcija adsorbat-adsorbent.

Ovim radom je pokazano da je čvrsti SiO_2 , dobijen iz koloidnog materijala, odličan adsorbent za hromatografiju gas-čvrsto.

8. Toplote kvašenja vodom prahova silicijumdioksida dobijenih iz koloidnog SiO_2 određene su, direktnom, kalorimetrijskom metodom. Nadjeno je da toplota kvašenja uzoraka SiO_2 u H-obliku ne zavisi od temperature termičkog tretmana u oblasti od 483 do 873 K. Pokazano je, da se toplota kvašenja može koristiti za relativno određivanje specifične površine prahova istog materijala različite disperznosti. Takođe je utvrđeno da specifična površina ispitivanih uzoraka ostaje konstantna, u okviru eksperimentalne greške, u navedenom temperaturnom opsegu.

Zaključeno je, da zavisnost toplote kvašenja u funkciji temperature tretmana, u atmosferi vazduha, nema izraženi

maksimum. Analizom dobijenih kao i literaturnih podataka pokazano je da se maksimum dobija samo ako se uzorci silicijumdioksida termički tretiraju u vakuumu.

9. Praćenje uticaja termičkog tretmana na promenu kristalne strukture uzoraka SiO_2 u H-obliku vršeno je rentgen-skom metodom. Pokazano je da polazni prah SiO_2 ima amorfnu strukturu. Pojava difrakcionih linija kod materijala žarenog pri 1573 K ukazuje na prelaz amorfne u kristalnu strukturu, tačnije u α -kristobalit. Potpuni prelaz dešava se tek pri temperaturi od 1573 do 1673 K. Ovako visoka temperatura prelaza amorfne u kristalnu strukturu postignuta je zahvaljujući čistoći izučavanih prahova. Ovakvo ponašanje amornog silicijumdioksida, koliko je nama poznato, nije do sada saopšteno u literaturi i od posebnog je značaja za određene industrije.

10. Deo eksperimentalnih rezultata iz okvira ove doktorske disertacije publikovan je u obliku šest radova u inostranim časopisima /266-271/, čime se potvrđuje da su ovi rezultati prihvaćeni u naučnoj literaturi.

Svi rezultati, do kojih smo došli u ovom radu, imaju fundamentalni i praktični značaj. Fundamentalni značaj se sastoji u tome što dobijeni rezultati daju značajan doprinos teoriji i termodinamici sorpcionih procesa. Rezultati su, takodje, od praktičnog značaja jer pokazuju da se koloidni silicijumdioksid kao i prahovi dobijeni iz ovog materijala mogu uspešno koristiti kao sorbent, osnova za izradu katalizatora i u livarstvu.

C O N C L U S I O N

Colloidal silica, the production of which has been patented all over the world, has a remarkable application in over a hundred different industrial branches. Laboratory process, which can serve as a basis for an industrial production of this important material, has been developed in this work, solely on the basis of available literature data and personal contacts. A complete characterization of initial, intermediate and final product has been made. Experimental data unambiguously suggest that the quality of the colloidal silica obtained, fully corresponds to the quality of the products commercially available from the leading world companies.

This work is devoted to a better understanding of the sorption properties of colloidal silica and solids obtained from it. Accordingly, we intended to fulfill the following goals: to examine the sorption of alkali metals from aqueous solutions, sorption of a numerous organic compounds on the solid materials obtained by coagulation from the colloidal silica, to study the stability of the colloidal silica in the presence of alkali metal ions and, finally, to determine the heat of immersion of powders obtained from colloidal silica.

1. The sorption of alkali metal ions from aqueous solutions on colloidal silica, has been studied at 298 K using the potentiometric titration method. Due to the considerable solubility of the colloidal silica, at the elevated pH values, the limit of the method used had to be determined. The application of the potentiometric titration method has been critically reconsidered with special regard to the literature data concerning the region in which dissolution process is a dominant one. The obtained hysteresis on the sorption-desorption curves, is explained in view of significant solubility of the colloidal silica at the particular pH region. Alkali metal ion

selectivity sequence corresponds to the Hofmeister series, i.e. for the cations of the same charge the sorption affinity decreases with the increased hydrated radii, and this is valid for the lower electrolyte concentrations and low pH values.

A change in alkali metal ion sorption sequence has been found at the given pH values as a consequence of both ion concentration and pH values of the solution. Such a behaviour was successfully explained taking into account activities of the cations studied. On the basis of these data, it is possible to predict the sorption sequence of alkali metal ions on the colloidal silica surface, and to our opinion on other SiO_2 forms as well, taking into consideration the electrolyte concentration and pH of the solution. We do think that the solution composition is of great importance for the sorption properties of other inorganic oxides, the matter of which should be accepted as a suggestion for further investigations.

2. The alkali metal ion sorption process on the colloidal silica has been quantitatively interpreted using the model proposed by Davis, James and Leckie. The model was given for the analysis of oxide/aqueous solution interface. The obtained silanol group ionization constants have similar values to the corresponding stability constants of the complexes formed between colloidal silica surface and ions studied. The calculated constants present the first literature data for the system colloidal silica/electrolyte interface. Numerical values reported will contribute to a better understanding of the oxide/aqueous electrolyte model, and further development of the electrical double layer theory of inorganic oxides.

3. The temperature influence of the sorption of Li^+ and Cs^+ - ions on colloidal silica, has been studied in the interval from 284 to 323 K. Already mentioned Davis-James-Leckie model has been employed in calculating the silanol group dissociation and the surface complex stability constants.

The surface complex stability constants were used

for determination of free energy, enthalpy and entropy of the sorption process studied. Obtained thermodynamic data were compared to the literature ones for different SiO_2 forms, like quartz and silicagel. The observed differences were ascribed to the different crystalline structures of the SiO_2 examined, as well as to the different concentration regions employed in the sorption experiments.

4. All the measurements referring to the colloidal silica surface charge density in the presence of alkali metal ions, have been summarized and compared to the available data reported for different SiO_2 forms (quartz, gel, sol). It has been shown that there are no significant differences in surface charge density for different silica forms such as: nonporous-precipitated, pyrogenic and colloidal. In such a way, nonporosity of the primary particles of the used colloidal silica, has been indirectly proved.

5. Colloidal silica stability has been studied in the presence of chloride and sulfate alkali metal ions at different pH values. No differences in stability of commercial and laboratory made colloidal silica have been found. It has been concluded that all the methods used in stability studies offer the identical results.

The significant role of anion on the colloidal silica stability, has been explained by the alkali metal ions activity. Further, it was shown that coagulation of colloidal silica by alkali metals did not depend on the particle size, in the studied region from 8 to 15 nm.

Interrelation between the sorption of alkali metal ions and the colloidal silica stability has been established. Colloidal silica stability decreases as a result of SiO_2 surface dehydration caused by the sorption process.

6. Colloidal SiO_2 in the H-, Li-, Na-, K- and Cs-form has been obtained by colloidal silica coagulation with the corresponding electrolyte. Solids obtained were defined on

the results of crystalline structure, specific surface area and amount of sorbed ion analyses. So defined solids were used in the organic adsorption and heat of immersion studies.

7. Gas-solid chromatography was used for determination of the organic sorbates distribution coefficients on different SiO_2 beads. Distribution coefficients on various temperatures were further employed in calculation of the thermodynamic parameters for the sorption process studied. Thermodynamic values were discussed in the light of possible adsorbent-adsorbate interactions. It was shown that solid SiO_2 , obtained from colloidal material, represented an excellent adsorbent for gas-solid chromatography.

8. Heat of immersion of silica powders in water was determined by a direct, calorimetric method. It was found that the heat of immersion of SiO_2 samples in H-form did not depend on the applied thermal treatment, temperature region between 483 and 873 K. The results obtained illustrate that the heat of immersion can be used for specific surface area determination. The method is relative and is valid for the powders of the same origin but of different dispersivity. Also, it was found that the specific surface area of the studied samples remained constant, with the range of experimental errors, regardless the thermal treatment applied.

It was concluded that the heat of immersion as a function of thermal treatment temperature (air atmosphere) did not exhibit a maximum. Our data, together with literature information, indicate that the maximum is obtainable only if SiO_2 samples are thermally treated under vacuum.

9. The change in crystallinity, as a result of thermal treatment applied, was recorded for SiO_2 sample in H-form using the X-ray diffraction method. Initial sample is amorphous, the first indication of crystalline structure is observed on the sample treated at 1573 K, suggesting a transformation to the α -cristobalite. Complete transformation was noted

in the range 1573-1673 K. Very high transformation temperature is achieved due to purity of the synthesized SiO_2 . Such a high phase transformation temperature of amorphous silica obtained from colloidal SiO_2 , to our best knowledge, has not been previously reported in literature, and is of particular interest for some industries.

10. A part of the experimental results presented in the Thesis was reported in the form of six publications /266-271/ confirming that the results obtained have been accepted in the scientific community.

Results within the Thesis are both of fundamental and practical meanings. From the fundamental standpoint, results obtained contribute to the theory of thermodynamics and sorption processes. The results are also of practical importance since they indicate a possible use of colloidal silica and solid materials obtained from it as: adsorbents, catalyst bases and binders in the precision foundry industry.

7. L I T E R A T U R A

1. B.N.Laskorin, V.V.Strelko, D.N.Stražesko i V.I.Denisov, *Sorbenti na osnovu silikagelja v radiohimi. Hemičeskie svojstva.Primenenie*, Atomizdat, Moskva, 1977.
2. K.K.Unger, *Porous silica*, J.Chrom.Library 16, Elsevier, Amsterdam, 1979.
3. R.K.Iler, *Colloidal silica in Surface and Colloid Science*, vol. 6, Ed.E.Matijević, Interscience, New York, 1973, pp. 1-100.
4. P.G.Bird, U.S.Patent 2,244,325 (National Aluminate Co.), 1941.
5. M.F.Bechtold i O.E.Snyder, U.S.Patent 2,574,902 (E.I. du Pont de Nemours & Co.), 1951.
6. W.Stumm, H.Hohl i F.Daland, *Croat.Chem.Acta*, 48, 491 (1976).
7. J.Lyklema, *Croat.Chem.Acta*, 43, 249 (1971).
8. Th.F.Tadros i J.Lyklema, *J.Electroanal.Chem.*, 17, 267 (1968).
9. Th.F.Tadros i J.Lyklema, *J.Electroanal.Chem.*, 22, 1 (1969).
10. J.Lyklema, *J.Elektroanal.Chem.*, 18, 341 (1968).
11. J.W.Perram, *J.Chem.Soc.Faraday II*, 69, 993 (1973).
12. J.W.Perram, R.J.Hunter i H.J.L.Wright, *Austr. J.Chem.*, 27, 461 (1974).
13. S.Levine, A.L.Smith i A.C.Brett, VI th Int.Congr.Surface Active Agents, Zurich, 1972 (Hanser, Munich), p.603
14. J.W.Perram, R.J.Hunter i H.J.L.Wright, *Chem.Phys.Lett.*, 23, 265 (1973).
15. M.J.Dignam, *Can.J.Chem.*, 56, 595 (1978).
16. A.Breeuwsma, *Adsorption of Ions on Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*, Ph.D. Thesis, Agricul.Univ.of Wageningen, Meded.Landbouwhögesch. 73-1 (1973).
17. S.Levine i L.Smith, *Disc.Faraday Soc.*, 52, 290 (1971).

18. D.E.Yates, S.Levine i T.W.Healy, J.Chem.Soc.Faraday I, 70, 1807 (1974).
19. G.R.Wiese, R.O.James i T.W.Healy, Disc.Faraday Soc., 52, 302 (1971).
20. R.J.Hunter i H.J.L.Wright, J.Colloid Interface Sci., 37, 564 (1971).
21. Y.G.Berube i P.L.de Bruyn, J.Colloid Interface Sci., 28, 92 (1968).
22. L.Blok i P.L.de Bruyn, J.Colloid Interface Sci., 32, 518 (1970).
23. L.Blok i P.L.de Bruyn, J.Colloid Interface Sci., 32, 527 (1970).
24. L.Blok i P.L.de Bruyn, J.Colloid Interface Sci., 32, 533 (1970).
25. J.W.Bowden, M.D.A.Boland, A.M.Posner i J.P.Quirk, Nature Phys. Sci., 245, 81 (1973).
26. H.J.L.Wright i R.J.Hunter, Austr.J.Chem., 26, 1183 (1973).
27. H.J.L.Wright i R.J.Hunter, Austr.J.Chem., 26, 1191 (1973).
28. D.Chan, J.W.Perram, L.R.White i T.W.Healy, J.Chem.Soc. Faraday I, 71, 1046 (1975).
29. T.W.Healy i L.R.White, Advan. Colloid Interface Sci., 9, 303 (1978).
30. W.Stumm, R.Kummert i L.Sigg, Croat.Chem.Acta, 53, 291 (1980).
31. M.A.Anderson i D.T.Molotky, J.Colloid Interface Sci., 72, 413 (1979).
32. P.W.Schindler, B.Fürst, R.Dick i P.U.Wolf, J.Colloid Interface Sci., 55, 469 (1976).
33. J.A.Davis, R.O.James i J.O.Leckie, J.Colloid Interface Sci., 63, 480 (1978).
34. J.A.Davis i J.O.Leckie, J.Colloid Interface Sci., 67, 90 (1978).
35. J.A.Davis i J.O.Leckie, J.Colloid Interface Sci., 74, 32 (1980).
36. J.A.Davis i J.O.Leckie, *Chemical Modelling-Speciation, Sorption, Solubility and Kinetics in Aqueous Systems*, ACS Symposium Series 93, Ed.E.A.Jenné, chap.15, 1979.

37. P.L. de Bruyn i G.E. Agar, *Surface Chemistry of Flotation*, in *Froth Flotation 50 th Anniversary volume*, chap. 5. AIME, New York, 1962.
38. G.A. Parks i P.L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.*, 66, 967 (1962).
39. P. Delahej, *Dvojnój sloj i kinetika elektrodnih procesov*, Mir, Moskva, 1967.
40. E.J. King, *Acid-Base Equilibria*, Pergamon Press Inc., New York, 1965.
41. F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
42. Č. Tenford, *Fizičeskaja himija polimerov*, per. s angl., Himija, Moskva, 1965.
43. F.E. Bartel i Y. Fu, *J. Phys. Chem.*, 33, 676 (1929).
44. R.K. Ajler, *Koloidnaja himija kremnezjoma i silikatov*, Promstrojizdat, Moskva, 1959.
45. A.P. Dušina, V.B. Aleskovskij, *Silikagelj-neorganičeskij kationit*, Goshimizdat, Lenjingrad, 1963.
46. S.I. Koljcov, V.B. Aleskovskij, *Silikagelj, evo stroenie i svojstva*, Goshimizdat, Lenjingrad, 1963.
47. I.E. Nejmark, R. Ju. Šejnfajn, *Silikagelj, evo polučenje, svojstva i primenenie*, Naukova dumka, Kiev, 1973.
48. R.K. Iler, *The chemistry of Silica-Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1979.
49. V.A. Kargin, *Uspehi himii*, 8, 998 (1939).
50. I.E. Nejmark, R. Ju. Šejnfajn, *Kolloidn. ž.*, 15, 45 (1953).
51. B.P. Nikoljskij, A.M. Trofimov, G.G. Panfilova, *Radiohimija*, 3, 283 (1959).
52. M.A. Malati i S.F. Estefan, *Chem. Ind.*, 704 (1975).
53. S.F. Estefan i M.A. Malati, *Recent Adv. Sci. and Techn. Mater.*, vol. 1, Plenum, New York, 1974, pp. 351-364.
54. M.A. Malati i S.F. Estefan, *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 306 (1966).
55. M.A. Malati i S.F. Estefan, *J. Appl. Chem.*, 17, 209 (1967).
56. L.A. Beljakova, V.G. Iljin, *Adsorbcija i adsorbenti*, vip. 4, Naukova dumka, Kiev, 1976, str. 49.

57. L.A.Beljakova i V.G.Iljin, *TEH*, 11, 337(1975).
58. T.W.Healy, R.O.James i R.Cooper, *Advan, Chem. Ser.*, 79, 62(1968).
59. R.O.James i M.G.NacNaughton, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1549 (1977).
60. M.G.MacNaughton i R.O.James, *J.Colloid Interface Sci.*, 47, 431 (1974).
61. R.O.James i T.W.Healy, *J.Colloid Interface Sci.*, 40, 42(1972).
62. R.O.James i T.W.Healy, *J.Colloid Inteface Sci.*, 40, 65(1972).
63. R.O.James i T.W.Healy, *J.Colloid Interface Sci.*, 40, 53 (1972).
64. M.P.Sidorova, I.B.Dmitrieva i T.P.Golub, *Koloidn. ž.*, 41, 488 (1979).
65. C.R.Alexander Clauss i K.Weiss, *J.Colloid Interface Sci.*, 61, 577(1977).
66. S.A.Greenberg, *J.Phys., Chem.*, 60, 325(1956).
67. A.S.Plačinda, V.M.Čertov i I.E.Nejmark, *Ukr.him. ž.*, 31, 567 (1965).
68. W.Smit, C.L.M.Holten, H.N.Stein, J.J.M.De Goeij i H.M.J.The-elen, *J.Colloid Interface Sci.*, 63, 120(1978).
69. W.Smit, C.L.M.Holten, H.N.Stein, J.J.M.De Goeij i H.M.J.The-elen, *J.Colloid Interface Sci.*, 67, 397 (1978).
70. R.H.Doremus, *J.Colloid Interface Sci.*, 72, 347 (1979).
71. W.Smit, *J.Colloid Inteface Sci.*, 72, 349 (1979).
72. R.P.Abendroth, *J.Colloid Interface Sci.*, 34, 591 (1970).
73. R.P.Abendroth, *J.Phys.Chem.*, 76, 2547 (1972).
74. H.T.Tien, *J.Phys.Chem.*, 69, 350(1965).
75. S.Ahrland, I.Grenthe i B.Noren, *Acta Chem.Scand.*, 14, 1059 (1960).
76. S.Ahrland, I.Grenthe i B.Noren, *Acta Chem Scand.*, 14, 1077 (1960).
77. D.L.Dugger, J.H.Stanton, B.N.Irby, B.L.McConnell, W.W.Cummings i R.W.Maatman, *J.Phys.Chem.*, 68, 757 (1964).
78. J.Stanton i R.W.Maatman, *J.Colloid Sci.*, 18, 132 (1963).

79. B.L.McConnell, K.C.Williams, J.L.Daniel, J.H.Stanton, B.N.Irby, D.L.Dugger i R.W.Maatman, *J.Phys.Chem.*, 68, 2941 (1964).
80. J.Stanton i R.W.Maatman, *J.Colloid Sci.*, 18, 878 (1963).
81. R.W.Dalton, J.L.McClanahan i R.W.Maatman, *J.Colloid Sci.*, 17, 207 (1962).
82. D.N.Stražesko, V.B.Strelko, V.N.Belyakov i S.C.Rubanik, *J.Chromatogr.*, 102, 191 (1974).
83. S.K.Rubanik, A.A.Baran, D.N.Stražesko i V.V.Strelko, *Teor. i eksperim. himia*, 5, 361 (1969).
84. V.V.Strelko, V.N.Beljakov, S.K.Rubanik i D.N.Stražesko, *Adsorbcija i adsorbenti*, vip.3, Naukova dumka, Kiev, 1975, str.64.
85. V.N.Beljakov, V.A.Kanibolockij i V.V.Strelko, *Ukr.him.ž.*, 43, 28 (1977).
86. V.N.Beljakov, Avtoreferat kand.diss., ANUSSR, Inst.Fizičeskoj himii im. L.V.Pisarževskovo, Kiev, 1974.
87. A.P.Dušina, Avtoreferat dokt.disertaciji, LTI im.Lensoveta, Lenjingrad (1968).
88. A.Kozawa, *J.inorg.nucl.chem.*, 21, 315 (1961).
89. A.Kozawa, S.C.Paterniti i T.A.Reilly, *Proceedings of the symposium on Oxide-Electrolyte Interface*, Ed.R.S.Alwitt, The Electrochemical Society, Inc., 72 (1973).
90. E.A.Nečaev i E.V.Kan, *Koloidn.ž.*, 41, 71 (1979).
91. E.A.Nečaev i V.P.Romanov, *Koloidn.ž.*, 36, 1095 (1974).
92. P.W.Schindler i H.R.Kamber, *Helv.Chim.Acta*, 51, 1781 (1968).
93. P.W.Schindler, E.Wälti i B.Fürst, *Chimia*, 30, 107 (1976).
94. A.C.M.Bourg i P.W.Schindler, *Inorg.Nucl.Chem.Letters*, 15, 225 (1979).
95. H.H.Hahn i W.Stumm, *Adv.Chem.Series*, 79, 91 (1968).
96. L.H.Allen, E.Matijević i L.Meites, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 33, 1293 (1971).
97. L.H.Allen i E.Matijević, *J.Colloid Interface Sci.*, 33, 420 (1970).
98. S.M.Ahmed, *Electrical Double Layer at Metal Oxide-Solution Interfaces*, in *Oxide and Oxide Films*, vol.II, Ed.J.W.Diggle, Marcel Dekker, New York, 1973, pp.319-517.

99. G.H.Bolt, *J.Phys.Chem.*, 61, 1166 (1957).
100. Y.G.Berube i P.L.de Bruin, *J.Colloid Interface Sci.*, 27, 305 (1968).
101. W.H.Koh, *J.Colloid Interface Sci.*, 71, 613 (1979).
102. J.Lyklema, *Disc.Faraday Soc.*, 52, 318 (1971).
103. A.Breeuwsma i J.Lyklema, *Disc.Faraday Soc.*, 52, 324 (1971).
104. G.A.Parks, *Chem.Rev.*, 65, 177 (1965).
105. S.M.Ahmed, *Can.J.Chem.*, 44, 1663 (1966).
106. M.P.Sidorova, N.A.Kibirova i I.B.Dmitrieva, *Kolloidn.ž.* 41, 277 (1979).
107. Z.M.Zorin, V.P.Romanov i N.V.Čuraev, *Koloidn.ž.*, 41, 1066 (1979).
108. E.Chibowski, *J.Colloid Interface Sci.*, 69, 326 (1979).
109. H.A.Elliott i C.P.Huang, *J.Colloid Interface Sci.*, 70, 29, (1979).
110. M.P.Sidorova, L.A.Semina, M.A.Fazilova i D.A.Fridrihsberg, *Koloidn.ž.*, 38, 722 (1976).
111. S.G.de Bussetti, M.Tschapek i A.K.Helmy, *J.Electroanal.Chem.*, 36, 507 (1972).
112. J.Eisenlauer i E.Killman, *J.Colloid Interface Sci.*, 74, 108 (1980).
113. E.A.Nečaev i G.V.Zvonareva, *Koloidn.ž.*, 42, 511 (1980).
114. J.Beneš, *Collection Czechoslov.Chem.Commun.*, 44, 1552 (1979).
115. M.Robinson, J.A.Pask i D.W.Fuerstenau, *J.Amer.Cer.Soc.*, 47, 516 (1964).
116. S.M.Ahmed, *Can.J.Chem.*, 44, 2769 (1966).
117. D.E.Yates i T.W.Healy, *J.Colloid Interface Sci.*, 55, 9 (1976).
118. M.P.Sidorova, J.Lyklema i D.A.Fridrihsberg, *Koloidn.ž.* 38, 716 (1976).
119. Z.Z.Visockij, V.I.Danilov i V.V.Strelko, *Uspehi sovrem.biol.*, 63, 362 (1967).
120. V.K.La Mer i T.W.Healy, *Rev.Pure Appl.Chem.*, 13, 112 (1963).
121. E.Matijević i L.H.Allen, *Envir.Sci.Technol.*, 3, 264 (1969).

122. J.Depasse i A.Watillon, *J.Colloid Interface Sci.*, 33,430 (1970).
123. L.H.Allen i E.Matijević, *J.Colloid Interface Sci.*, 31,287 (1969).
124. L.H.Allen i E.Matijević, *J.Colloid Interface Sci.*, 35,66 (1971).
125. E.Matijević, *J.Colloid Interface Sci.*, 43,217(1973).
126. D.R.Harding, *J.Colloid Interface Sci.*, 35,172(1971).
127. J.Lyklema, *Croat.Chem.Acta*, 50,77(1977).
128. J.Depasse i J.Warlus, *J.Colloid Interface Sci.*, 56,618 (1976).
129. J.A.Kitchener, *Disc.Faraday Soc.*, 52,379 (1971).
130. M.Tschapek i R.M.Tores Sanchez, *J.Colloid Interface Sci.*, 54,460(1976).
131. E.Matijević, F.J.Mangravite, Jr., i E.Alan Cassell, *J.Colloid Interface Sci.*, 35,560(1971).
132. E.Matijević, R.Brace i A.Bleier, *Proc.Symp.on Oilfield Chemistry, Soc. Petroleum Engs.AIME, Denver, Colo., 1973*, pp.151-158.
133. P.McFadyen i E.Matijević, *Kolloid.Z. u Z.Polymere*, 251,665 (1973).
134. R.Brace i E.Matijević, *Colloid and Polymer Sci.*, 255,153 (1977).
135. C.R.O'Melia i W.Stumm, *J.Colloid Interface Sci.*, 23,437 (1967).
136. W.Stumm i C.R.O'Melia, *J.Am.Water Works Assoc.*, 60,514 (1968).
137. H.H.Hahn i W.Stumm, *J.Colloid Interface Sci.*, 28,134(1968).
138. A.Bleier i E.Matijević, *J.C.S.Transactions I*, 74,1346(1978)
139. J.R. Conder i C.L.Young, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 1979, pp.430-458.
140. R.J.Laub i R.L.Pecsok, *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 1978, pp.213-233.
141. D.T.Sawyer i D.J.Brookman, *Anal.Chem.*, 40,1847(1968).

142. A.V.Kiseljev i Ja.I.Jašin, *Gazo-adsorbcijska hromatografija*, Nauka, Moskva, 1967.
143. H.W.Habgood i J.F.Hanlan, *Can.J.Chem.*, 37, 843 (1959).
144. N.H.C.Cooke; E.F.Barry i B.S.Solomon, *J.Chromatogr.*, 109, 57 (1975).
145. Ja.I.Jašin, *Fizičko-hemičeskie osnovi hromatografičeskovo razdelenija*, Himija, Moskva, 1976.
146. A.V.Kiseljev i dr., *Fizičko-hemičeskoe primenenie gazovoj hromatografiji*, Himija, Moskva, 1973.
147. C.S.G.Phillips i C.G.Scott, in *Progres in Gas Chromatography*, Ed.J.H.Purnell, Wiley-Interscience, New York, 1968, pp. 121-152.
148. S.A.Greene i H.Pust, *J.Phys., Chem.*, 62, 55 (1958).
149. N.H.C.Cooke i E.F.Barry, *J.Chromatogr.*, 101, 175 (1974).
150. D.F.Cadogan i D.T.Sawyer, *Anal.Chem.*, 43, 941 (1971).
151. D.J.Brookman i D.T.Sawyer, *Anal.Chem.*, 40, 2013 (1968).
152. D.F.Cadogan i D.T.Sawyer, *Anal.Chem.*, 42, 190 (1970).
153. J.P.Okamura i D.T.Sawyer, *Anal.Chem.*, 43, 1730 (1971).
154. J.N.Gerber i D.T.Sawyer, *Anal.Chem.*, 44, 1199 (1972).
155. A.V.Kiselev, *Disc.Faraday Soc.*, 40, 205 (1965).
156. C.L.Guillemin, M.Le Page, R.Bean i A.J. de Vries, *Anal.Chem.*, 39, 940 (1967).
157. C.L.Guillemin, M.Le Page i A.J.de Vries, *J.Chromatogr.Sci.*, 9, 470 (1971).
158. C.L.Guillemin, M.Deleuil, S.Cirendini i J.Vermont, *Anal.Chem.*, 43, 2015 (1971).
159. S.Cirendini, J.Vermont, J.C.Gressin i C.L.Guillemin, *J.Chromatogr.*, 84, 21 (1973).
160. C.L.Guillemin, *J.Chromatogr.*, 158, 21 (1978).
161. L.Feltl i E.Smolkova, *J.Chromatogr.*, 65, 249 (1972).
162. L.Feltl, P.Lutovský, L.Sosnová i E.Smolkova, *J.Chromatogr.*, 91, 321 (1974).
163. E.Smolkova i L.Feltl, 6th Congress CHISA, Praha, Czechoslovakia, August 21-25, 1978.

164. I. Ju. Babkin, A. V. Kiselev i A. Ja. Karoljev, DANSSSR, 136, 373 (1961).
165. A. V. Kiselev, N. V. Kovaleva i Yu. S. Nikitin, J. Chromatogr., 58, 19 (1971).
166. A. V. Kiseljev, T. A. Kotoljnikova, Ju. S. Nikitin i M. V. Cilipotkina, Koloidn. ž., 40, 865 (1978).
167. A. G. Datar i P. S. Ramanathan, J. Chromatogr., 114, 29 (1975).
168. A. V. Kiselev, J. Chromatogr., 49, 84 (1970).
169. A. C. Makrides i N. Hackerman, J. Phys. Chem., 63, 594 (1959).
170. J. W. Whalen, *Solid Surfaces and the Gas-Solid Interface*, Eds. L. E. Capeland et al., Advan. Chem. Ser., No. 33, 281 (1961).
171. T. Morimoto, K. Shiomi i H. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 392 (1964).
172. A. J. Tyler, J. A. G. Taylor, B. A. Pethica i I. A. Hockey, Trans. Faraday Soc., 67, 483 (1971).
173. Application Note LKB, 65 MLB/an-25, February 1, 1974.
174. R. Sh. Mikhail, A. M. Khalil i S. Nashed, Thermochim. Acta, 24, 383 (1978).
175. A. M. Khalil, J. Colloid Interface Sci., 66, 509 (1978).
176. M. M. Jegorov, V. F. Kiseljev, K. G. Krasiljnikov i V. V. Murina, ž. fiz. himii, 33, 65 (1959).
177. M. M. Jegorov, K. G. Krasiljnikov i E. A. Sisoev, DANSSSR, 108, 103 (1956).
178. G. J. Young i T. P. Bursh, J. Colloid Sci., 15, 361 (1960).
179. S. Partyka, F. Rouquerol i J. Rouquerol, J. Colloid Interface Sci., 68, 21 (1979).
180. F. Bartell i R. M. Suggitt, J. Phys. Chem., 58, 36 (1954).
181. A. C. Zettlemyer, J. J. Chessick i C. M. Hollabaugh, J. Phys. Chem. 62, 489 (1958).
182. C. A. Guderjahn, D. A. Paynter, P. E. Berghausen i R. J. Good, J. Phys. Chem., 63, 2066 (1959).
183. W. H. Wade, R. L. Every i N. Hackerman, J. Phys. Chem., 64, 355 (1960).
184. J. W. Whalen, J. Phys. Chem., 65, 1676 (1961).
185. J. W. Whalen, J. Phys. Chem., 66, 511 (1962).

186. W.H.Wade i N.Hackerman, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Advan.Chem.Ser.,No.43,222 (1964).
187. J.A.G.Taylor i J.A.Hockey, *J.Phys.Chem.*, 70, 2169 (1966).
188. S.Kondo, H.Fujiwara, T.Ichii i I.Tsuboi, *J.C.S.Faraday I*, 75, 646 (1979).
189. Y.Kang, J.A.Skiles i J.P.Wightman, *J.Phys.Chem.*, 84, 1448 (1980).
190. T.S.Jegorova, Ju.A.Zarifjanc, V.F.Kiseljev, K.G.Krasiljnikov i V.V. Murina, *Ž.fiz.himii*, 36, 1458 (1962).
191. M.M.Jegorov i V.F.Kiseljev, *Ž.fiz.himii*, 31, 318 (1962).
192. L.G.Ganičenko, V.F.Kiseljev, K.G.Krasiljnikov i V.V.Murina, *Ž.fiz.himii*, 35, 1718 (1961).
193. M.M.Jegorov, K.G.Krasiljnikov i V.F.Kiseljev, *Ž.fiz.hemii*, 32, 2448 (1958).
194. S.Brunauer, D.L.Kantro i C.H.Weise, *Can.J.Chem.*, 34, 1483 (1956).
195. V.F.Kiseljev, *Poverhnostnie javlenija v poluprovodnikah i dielektrikah*, Nauka, Moskva, 1970.
196. W.H.Wade, H.D.Cole, D.E.Meyer i H.Hackerman, *Solid Surfaces and the Gas-Solid Interface*, Advan.Chem.Ser., No.33, 35 (1961).
197. M.L.Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker, New York, 1967.
198. S.A.Jegorova, N.E.Bolotina, I.K.Kučkaeva i S.M.Rahovskaja, *Koloidn.ž.* 41, 1173 (1979).
199. D.W.Clelland i P.D.Ritchie, *J.Appl.Chem.*, 2, 31 (1952).
200. D.W.Clelland i P.D.Ritchie, *J.Appl.Chem.*, 2, 42 (1952).
201. P.B.Dempsted i P.D.Ritchie, *J.Appl.Chem.*, 3, 182 (1953).
202. J.G.Gibb, P.D.Ritchie i J.W.Sharpe, *J.Appl.Chem.*, 3, 213 (1953).
203. G.B.Alexander i R.K.Iler, *J.Phys.Chem.*, 57, 932 (1953).
204. Ju.G.Frolov, N.A.Šabanova, V.V.Leskin i A.I.Pavlov, *Koloidn.ž.*, 38, 1205 (1976).
205. M.A.Matveev i N.A.Gludina, *Tr.MHTI im.D.I.Mendeljeeva*, 21, 49 (1956).

206. V.E.Sokolovič, Zavodska laboratorija, 29, 1178 (1963).
207. G.W.Sears, Jr., Anal.Chem., 28, 1981 (1956).
208. W.Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Interscience, New York, 1968.
209. S.Milonjić, R.Stevanović i M.Kopečni, Hem.ind., 31, 642 (1977)
210. S.K.Milonjić, M.M.Kopečni i R.A.Djerki, Izv.VUZ, Himija i Him.Tehnologija, 21, 1144 (1978).
211. J.M.Sturtevant, *Calorimetry*, in *Physical Methods of Organic Chemistry*, vol.I, part. I, Ed.A.Weissberger, Interscience, New York, 1949.
212. V.A.Sokolov, V.P.Kolesov i A.F.Vorobjev, Ž.fiz.himii, 39, 1298 (1965).
213. W.Stumm i J.J.Morgan, *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
214. G.B.Alexander, W.M.Heston i R.K.Iler, J.Phys.Chem., 58, 453 (1954).
215. S.A.Greenberg i E.W.Price, J.Phys.Chem., 61, 1539 (1957).
216. E.Matijević, J.Colloid Interface Sci., 31, 437 (1969).
217. Ju.G.Frolov i V.P.Nikolaev, Tr.MHTI im.D.I.Mendeljeeva, 58, 1968, str.64.
218. Ju.G.Frolov, Mežvuzovsk.Sb.Termodinamika i stroenie rastvorov, vip.1.1973.str.28.
219. R.Robinson i R.Stoks, *Rastvori elektrolitov*, per.s angl., IL, Moskva, 1963.
220. N.A.Izmajlov, *Elektrohimiya rastvorov*, Himija, Moskva, 1976
221. T.Hurlen, Acta Chem.Scand., A 33, 631 (1979).
222. R.A.Robinson i H.S.Harned, Chem. Rev., 28, 419 (1941).
223. Th.F.Tadros, Disc.Faraday Soc., 52, 372 (1971).
224. M.A.Malati, S.F.Estefan, Disc.Faraday Soc., 52, 377 (1971).
225. Th.F.Tadros i J.Lyklema, J.Electroanal.Chem., Interfacial Electrochem. 22, 9 (1969).
226. W.M.Heston, Jr., R.K.Iler i G.W.Sears, Jr., J.Phys.Chem., 64, 147 (1960).

227. V.M.Čertov,D.B.Džambaeva,A.S.Plačinda i I.E.Nejmark, *Ž.fiz.hemii*, 40,520(1966).
228. R.K.Iler,J.Colloid Interface Sci.,55,25(1976).
229. D.Himmelblau, *Analiz procesov statističeskimi metodami*, per.s angl., Mir,Moskva, 1973, str. 232.
230. R.O.James,J.A.Davis i J.O.Leckie,J.Colloid Interface Sci., 65,331 (1978).
231. *Spravočnik himika*, tom 3, Himija, Moskva, 1964, str. 106-107.
232. Dž.N.Batler, *Ionie ravnovesija (matematičeskoe opisanie)*, per.s angl. Himija, Lenjingrad, 1973.
233. W.Drost-Hansen,J.Colloid Interface Sci.,58,251(1977).
234. K.Klier i A.C.Zettlemoyer,J.Colloid Interface Sci.,58, 216(1977).
235. A.C.Zettlemoyer i H.H.Hsing,J.Colloid Interface Sci.,58, 263(1977).
236. A.D.Read i J.A.Kitchener,J.Colloid Interface Sci.,30,391 (1969).
237. D.Eagland i A.P.Allen,J.Colloid Interface Sci.,58,230 (1977).
238. R.A.Horne,A.F.Day,R.P.Young i N.T.Yu,Electrochim.Acta,13, 397(1968).
239. S.Trasatti,J.Chim.Phys.,72,561(1975).
240. W.Drost-Hansen,J.Engng.Chem.,61,10(1969).
241. W.Drost-Hansen, *Proc.First Internatl.Symposium on Water Desal.*, October 1965,vol.1.,382-406.Published by U.S.Govt. Printing Office, Spring,1967.
242. N.N.Fedjakin,Koloidn.Ž.,24,497(1962).
243. B.V.Derjagin,N.V.Čuraev,M.V.Talaev i I.G.Eršova,Izv.Akad. Nauk SSSR,SEr.him.,2178(1967).
244. A.Adamson, *Ėizičeskaja himija poverhnostej*, per.s angl.,Mir, Moskva, 1979.
245. D.L.Roussen i S.P.S.Porto,Science,167,1715(1970).
246. E.R.Lippincott,R.R.Stromberg,W.H.Grant i G.L.Cessac, Science,164, 1482(1969).

247. B.V.Deryaguin, Z.M.Zorin, Ya.I.Rabinovich i N.V.Churaev, J. Colloid Interface Sci., 46, 437 (1974).
248. B.Ball i D.W.Fuerstenau, Disc. Faraday Soc., 52, 361 (1971).
249. R.F.Hirsch, H.C.Stober, M.Kowblansky, F.N.Hubner i A.W.O'Connell, Anal.Chem., 45, 2100 (1973).
250. A.G.Datar, P.S.Ramanathan i M.S.Das, J.Chromatogr., 93, 217 (1974).
251. S.K.Milonjić i M.M.Kopečni, J.Chromatogr., 172, 357 (1979).
252. N.H.C.Cooke, E.F.Barry i B.S.Solomon, J.Chromatogr., 109, 57 (1975).
253. V.A.Černoplekova, A.M.Korolj i K.I.Sakodinskij, Izv..Akad. Nauk.SSSR, Ser.Him.No 4, 834 (1975).
254. H.P.Boehm, Advan.Catalysis, 16, 179 (1966).
255. S.Kondo, F.Fujiwara i M.Muroya, J.Colloid Interface Sci., 55, 421 (1976).
256. B.V.Kuznetsov, J.Colloid Interface Sci., 48, 58 (1974).
257. K.Okerse, *Poristij kremnezjom, u Stroenie i svojstva adsorbentov i katalizatorov*, Red.B.G.Linsena, Mir, Moskva, 1973, str.233-284.
258. D.E.Yates, R.O.James i T.W.Healy, J.C.S.Faraday I, 76, 1 (1980).
259. D.E.Yates i T.W.Healy, J.C.S.Faraday I, 76, 9 (1980).
260. M.Muroya i S.Kondo, Bull.Chem.Soc. Japan, 43, 3453 (1970).
261. A.V.Dumanskij, *Liofiljnost dispersnih sistem* Izd.ANUSSR, Kiev, 1960.
262. A.W.Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, 1967, str. 541-543.
263. W.D.Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold Publ.Corp., New York, 1957, str. 275.
264. O.V.Bažan, V.B.Fenelonov, D.V.Tarasova i G.N.Kustova, Koloidn.Ž., 41, 1043 (1979).
265. S.Greg i K.Sing, *Adsorbicija, udeljnaja poverhnost, poristost*, per.s angl., Mir, Moskva, 1970, str.335-346.
266. V.L.Razin, S.K.Milonjić i Ju.G.Frolov, Dep.VINITI (SSSR), No.1442-78 (1978).

267. V.L.Razin, S.K.Milonjić i Ju.G.Frolov, Dep.VINITI (SSSR), No.2287-78 (1978).
268. Ju.G.Frolov, S.K.Milonjić i V.L.Razin, Koloidn.ž., 41, 516 (1979).
269. Ju.G.Frolov, S.K.Milonjić i V.L.Razin, Tr.MHTI im.D.I.Mendeljeeva, 107, 1979, str.65.
270. S.K.Milonjić, V.L.Razin i Ju.G.Frolov, Koloidn.ž., 42, 147 (1980).
271. M.M.Kopečni, R.J.Laub i S.K.Milonjić, Anal.Chem., 52, 1032 (1980).

Tablica 1P. Eksperimentalni podaci sorpcije Li^+ , Na^+ , K^+ i Cs^+ -jona iz hloridnih rastvora na koloidnom SiO_2 ,
 $T = 298 \text{ K}$

Jon	C mol/dm ³	Γ , mmol/g						
		pH=6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
Li^+	0,10	0,04	0,05	0,08	0,11	0,16	0,26	0,43
	0,25	0,05	0,07	0,10	0,14	0,22	0,34	0,54
	0,50	0,06	0,09	0,13	0,18	0,25	0,38	0,59
	1,0	0,08	0,10	0,15	0,22	0,32	0,46	0,68
	2,5	0,13	0,19	0,27	0,38	0,54	0,76	1,00
Na^+	0,10	0,06	0,08	0,11	0,14	0,19	0,27	0,43
	0,25	0,08	0,10	0,13	0,17	0,23	0,33	0,50
	0,50	0,06	0,09	0,12	0,17	0,24	0,36	0,55
	1,0	0,08	0,11	0,15	0,26	0,29	0,42	0,63
	2,5	0,10	0,14	0,20	0,28	0,41	0,59	0,87
K^+	0,10	0,06	0,07	0,10	0,13	0,18	0,27	0,43
	0,25	0,04	0,07	0,10	0,15	0,20	0,30	0,45
	0,50	0,06	0,08	0,12	0,17	0,24	0,34	0,50
	1,0	0,07	0,09	0,14	0,18	0,26	0,38	0,57
	2,5	0,08	0,12	0,18	0,24	0,34	0,47	0,68
Cs^+	0,10	0,06	0,08	0,11	0,15	0,20	0,30	0,47
	0,25	0,07	0,08	0,12	0,17	0,24	0,34	0,50
	0,50	0,05	0,08	0,12	0,17	0,24	0,35	0,52
	1,0	0,07	0,11	0,15	0,21	0,28	0,40	0,57
	2,5	0,06	0,10	0,15	0,22	0,30	0,41	0,58

Tablica 2P. Eksperimentalni podaci sorpcije Li^+ , Na^+ i Cs^+ -jona iz sulfatnih rastvora na koloidnom SiO_2 , $T = 298 \text{ K}$.

Jon	C mol/dm ³	Γ , mmol/g						
		pH=6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
Li^+	0,10	0,03	0,04	0,06	0,10	0,16	0,24	0,42
	0,25	0,05	0,07	0,10	0,15	0,23	0,35	0,55
	0,50	0,07	0,10	0,14	0,20	0,30	0,47	0,73
Na^+	0,025	0,04	0,06	0,08	0,11	0,15	0,21	0,36
	0,05	0,06	0,09	0,11	0,14	0,19	0,27	0,43
	0,10	0,07	0,09	0,11	0,16	0,21	0,30	0,47
	0,25	0,07	0,10	0,13	0,17	0,23	0,34	0,51
	0,50	0,09	0,11	0,15	0,20	0,27	0,38	0,60
	1,0	0,03	0,06	0,10	0,17	0,25	0,39	0,61
Cs^+	0,05	0,05	0,07	0,10	0,14	0,20	0,31	0,47
	0,10	0,05	0,08	0,11	0,16	0,24	0,34	0,53
	0,25	0,06	0,08	0,14	0,19	0,27	0,38	0,56
	0,50	0,08	0,11	0,15	0,21	0,28	0,40	0,58
	1,0	0,09	0,13	0,18	0,24	0,32	0,44	0,63

Tablica 3P. Uporedjenje veličine sorpcije Li^+ - i Cs^+ -jona iz hloridnih i sulfatnih rastvora na koloidnom SiO_2 različite specifične površine, $T = 298 \text{ K}$

C mol/dm ³	S_p m ² /g	Γ , mmol/g						
		pH=6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
1,0 LiCl	294	0,09	0,12	0,16	0,23	0,33	0,48	0,71
	310	0,07	0,11	0,15	0,20	0,29	0,43	0,68
0,50 Li_2SO_4	247	0,07	0,10	0,14	0,20	0,30	0,47	0,73
	310	0,07	0,11	0,15	0,20	0,29	0,43	0,68
1,0 CsCl	247	0,08	0,12	0,17	0,22	0,31	0,43	0,62
	310	0,07	0,11	0,15	0,21	0,28	0,40	0,57

Tablica 4P. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor Cs_2SO_4 , $T = 298 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH/l nm}^2$

Cs_2SO_4 mol·dm ⁻³	I								
	2	3	4	5	6	7	8		
	pH	α_-	$\alpha_- \log C_{\text{Cs}^+}$	$\alpha + \sqrt{C_{\text{Cs}^+}}$	pK _{a2}	pK _{a2} + log C _{Cs⁺}	pK _{a2} int.		
0,05	6,5	0,011	1,011	0,327	8,46	7,46	7,92		
	7,0	0,019	1,019	0,335	8,72	7,72	7,80		
	7,5	0,030	1,030	0,346	9,02	8,02	7,70		
	8,0	0,042	1,042	0,358	9,36	8,36	7,54		
	8,5	0,061	1,061	0,377	9,69	8,69	7,56		
	9,0	0,095	1,095	0,411	9,98	8,98	7,89		
	9,5	0,146	1,146	0,463	10,26	9,26	7,77		
	10,0	0,238	1,238	0,554	10,50	9,50	7,77	7,74 ± 0,14	
		6,5	0,016	0,715	0,463	8,30	7,60	7,38	
		7,0	0,023	0,722	0,471	8,62	7,92	7,50	
0,10	7,5	0,036	0,735	0,483	8,93	8,23	7,40		
	8,0	0,050	0,749	0,497	9,28	8,58	7,37		
	8,5	0,075	0,774	0,522	9,59	8,89	7,53		
	9,0	0,106	0,805	0,553	9,93	9,23	6,95		
	9,5	0,165	0,864	0,612	10,20	9,50	7,70		
	10,0	0,259	0,958	0,706	10,46	9,76	7,55		
		6,5	0,019	0,320	0,726	8,22	7,90	7,42 ± 0,22	
		7,0	0,028	0,329	0,735	8,54	8,24	7,35	
		7,5	0,044	0,345	0,751	8,84	8,54	7,48	
		8,0	0,059	0,360	0,766	9,20	8,90	7,34	
	8,5	0,084	0,385	0,791	9,54	9,24	7,10		
	9,0	0,118	0,419	0,826	9,87	9,57	7,09		
	9,5	0,174	0,475	0,882	10,18	9,88	6,86		
	10,0	0,271	0,572	0,978	10,43	10,13	6,45		
							6,70	7,05 ± 0,35	

Tablica 5P. Korišćenl parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor CsCl , $T = 298 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH/l nm}^2$

$C_{\text{CsCl}}, -3$ mol·dm	pH	α_-	$\alpha_- \log C_{\text{Cs}^+}$	$\alpha + \sqrt{C_{\text{Cs}^+}}$	pK _{a2}	pK _{a2} + log C _{Cs⁺}	pK _{a2} int.
0,10	6,5	0,009	1,009	0,325	8,53	7,53	7,98
	7,0	0,016	1,016	0,332	8,80	7,80	8,00
	7,5	0,025	1,025	0,341	9,09	8,09	8,02
	8,0	0,039	1,039	0,355	9,39	8,39	8,04
	8,5	0,059	1,059	0,375	9,70	8,70	7,95
	9,0	0,095	1,095	0,411	9,98	8,98	8,38
	9,25	0,117	1,117	0,433	10,13	9,13	8,31
	6,5	0,012	0,614	0,512	8,40	7,80	8,10 + 0,17
	7,0	0,022	0,624	0,522	8,65	8,05	7,89
	7,5	0,031	0,633	0,531	8,99	8,39	7,73
0,25	8,0	0,047	0,649	0,547	9,31	8,71	7,61
	8,5	0,072	0,674	0,572	9,61	9,01	7,80
	9,0	0,104	0,706	0,604	9,93	9,33	-
	9,25	0,131	0,733	0,631	10,07	9,47	7,36
	6,5	0,016	0,317	0,723	8,30	8,00	7,55
	7,0	0,025	0,326	0,732	8,59	8,29	7,55 + 0,29
	7,5	0,036	0,337	0,743	8,93	8,63	7,55
	8,0	0,058	0,359	0,765	9,21	8,91	7,45
	8,5	0,083	0,384	0,790	9,54	9,24	7,43
	9,0	0,118	0,419	0,825	9,87	9,57	7,58
0,50	9,25	0,146	0,447	0,854	10,02	9,72	-
	6,5	0,019	0,019	1,019	8,22	8,22	7,55
	7,0	0,028	0,028	1,028	8,54	8,54	7,35 + 0,07
	7,5	0,044	0,044	1,044	8,84	8,84	7,50
	8,0	0,065	0,065	1,065	9,15	9,15	7,53
	8,5	0,090	0,090	1,090	9,50	9,50	7,18
	9,0	0,131	0,131	1,131	9,82	9,82	7,32
	9,25	0,154	0,154	1,154	9,99	9,99	7,62
	6,5	0,019	0,019	1,019	8,22	8,22	7,56
	7,0	0,028	0,028	1,028	8,54	8,54	7,44 ± 0,16

Tablica 7P. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor Li_2SO_4 , $T=298 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH/1 nm}^2$.

$C_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1		2		3		4		5		6		7		8	
	pH	α_-	$\alpha_- - \log C_{\text{Li}^+}$	$\alpha_- + \sqrt{C_{\text{Li}^+}}$	pK_{a2}	$\text{pK}_{a2} + \log C_{\text{Li}^+}$	$\text{pK}_{a2}^{\text{int.}}$									
0,10	6,5	0,009	0,708	0,456	8,53	7,83	6,80									
	7,0	0,012	0,712	0,460	8,90	8,20	7,52									
	7,5	0,019	0,718	0,466	9,22	8,52	7,96									
	8,0	0,031	0,730	0,478	9,49	8,79	8,17									
	8,5	0,050	0,749	0,497	9,78	9,08	8,17									
0,25	9,0	0,075	0,774	0,522	10,09	9,39	7,06									
	9,5	0,131	0,830	0,578	10,32	9,62	7,55									
	6,5	0,016	0,317	0,723	8,30	8,00	7,60 ± 0,54									
	7,0	0,022	0,323	0,729	8,65	8,35	6,70									
	7,5	0,031	0,332	0,738	8,99	8,69	6,90									
0,50	8,0	0,047	0,348	0,754	9,31	9,01	7,15									
	9,0	0,109	0,410	0,816	9,91	9,61	7,47									
	9,5	0,178	0,479	0,885	10,16	9,86	6,95									
	6,5	0,020	0,020	1,020	8,19	8,19	7,24									
	7,0	0,030	0,030	1,030	8,52	8,19	7,19 ± 0,41									
0,50	7,5	0,044	0,044	1,044	8,84	8,52	7,04									
	8,0	0,062	0,062	1,062	9,18	8,84	7,13									
	8,5	0,093	0,093	1,093	9,49	9,18	7,07									
	9,0	0,140	0,140	1,140	9,79	9,49	7,34									
	9,5	0,215	0,215	1,215	10,06	9,79	7,37									
					10,06	10,06	7,20 ± 0,14									

Tablica 9P. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor NaCl, $T = 298 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH/l nm}^2$

C_{NaCl} , mol·dm ⁻³	pH	α_-	$\alpha_- \log C_{\text{Na}^+}$	$\alpha_- + \sqrt{C_{\text{Na}^+}}$	pK _{a2}	pK _{a2} + log C _{Na⁺}	pK _{a2} ^{int.}
0,10	6,5	0,010	1,010	0,326	8,50	7,50	7,38
	7,0	0,015	1,015	0,331	8,82	7,82	7,18
	7,5	0,020	1,020	0,336	9,19	8,19	7,56
	8,0	0,032	1,032	0,348	9,48	8,48	7,93
	8,5	0,045	1,045	0,361	9,83	8,83	7,33
0,25	9,0	0,067	1,067	0,383	10,14	9,14	7,47
	9,5	0,105	1,105	0,422	10,43	9,43	7,48
	6,5	0,017	0,619	0,517	8,25	7,65	7,48±0,24
	7,0	0,025	0,627	0,525	8,60	8,00	-
	7,5	0,030	0,632	0,530	9,01	8,41	-
0,50	8,0	0,041	0,643	0,541	9,37	8,77	-
	8,5	0,055	0,657	0,555	9,74	9,14	-
	9,0	0,079	0,681	0,579	10,06	9,46	-
	9,5	0,123	0,725	0,623	10,35	9,75	7,40*
	6,5	0,020	0,321	0,727	8,19	7,89	-
0,50	7,0	0,028	0,330	0,736	8,53	8,23	-
	7,5	0,040	0,341	0,747	8,88	8,58	-
	8,0	0,050	0,351	0,757	9,28	8,98	-
	8,5	0,066	0,367	0,773	9,65	9,35	-
	9,0	0,092	0,393	0,799	10,00	9,70	-
9,5	0,139	0,440	0,846	10,29	9,99	7,30*	

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Nastavak tablice 9P.

1	2	3	4	5	6	7	8
	6,5	0,022	0,022	1,022	8,14	8,14	-
	7,0	0,030	0,030	1,030	8,51	8,51	-
1,0	7,5	0,032	0,032	1,032	8,98	8,98	-
	8,0	0,057	0,057	1,057	9,22	9,22	-
	8,5	0,079	0,079	1,079	9,56	9,56	-
	9,0	0,109	0,109	1,109	9,91	9,91	-
	9,5	0,161	0,161	1,161	10,22	10,22	-
	6,5	0,022	-0,376	1,603	8,14	8,54	7,20*
	7,0	0,032	-0,366	1,613	8,48	8,88	7,06
	7,5	0,050	-0,348	1,631	8,78	9,18	7,30
2,5	8,0	0,067	-0,331	1,648	9,14	9,54	7,27
	8,5	0,099	-0,299	1,680	9,46	9,86	6,90
	9,0	0,144	-0,254	1,725	9,77	10,17	7,30
	9,5	0,213	-0,185	1,794	10,07	10,47	7,37
	6,5	0,022	-0,580	2,022	8,14	8,74	7,31
	7,0	0,032	-0,570	2,032	8,48	9,08	7,22+0,17
	7,5	0,050	-0,552	2,050	8,78	9,38	6,99
4,0	8,0	0,070	-0,532	2,070	9,13	9,73	7,26
	8,5	0,104	-0,498	2,104	9,43	10,03	7,23
	9,0	0,155	-0,447	2,155	9,74	10,34	7,00
	9,5	0,238	-0,364	2,238	10,00	10,60	7,36
							7,12
							7,15
							7,16+0,14

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Tablica 10P. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor Na_2SO_4 , $T = 298 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH/1 nm}^2$

$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ mol·dm ⁻³	pH	α_-	$\alpha_- \cdot \log C_{\text{Na}^+}$	$\alpha_- + \sqrt{C_{\text{Na}^+}}$	pK _{a2}	pK _{a2} + log C _{Na⁺}	pK _{a2} ^{int.}
0,025	6,5	0,011	1,312	0,235	8,45	7,15	-
	7,0	0,015	1,316	0,238	8,82	7,52	-
	7,5	0,020	1,321	0,243	9,19	7,89	-
	8,0	0,026	1,327	0,250	9,57	8,27	-
	8,5	0,037	1,338	0,261	9,91	8,61	7,30*
0,05	6,5	0,015	1,015	0,331	8,32	7,32	-
	7,0	0,021	1,021	0,337	8,66	7,66	-
	7,5	0,026	1,026	0,342	9,07	8,07	-
	8,0	0,034	1,034	0,350	9,46	8,46	-
	8,5	0,047	1,047	0,363	9,81	8,81	7,10*
0,10	6,5	0,017	0,716	0,465	8,25	7,55	-
	7,0	0,022	0,721	0,470	8,64	7,94	-
	7,5	0,030	0,729	0,477	9,01	8,31	-
	8,0	0,040	0,739	0,487	9,38	8,68	-
	8,5	0,052	0,751	0,499	9,76	9,06	6,95*
0,25	6,5	0,020	0,321	0,727	8,19	7,89	-
	7,0	0,025	0,326	0,732	8,60	8,30	-
	7,5	0,034	0,334	0,741	8,96	8,66	-
	8,0	0,043	0,344	0,750	9,34	9,04	-
	8,5	0,060	0,361	0,767	9,70	9,40	6,75*

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Nastavak tablice IOP.

$C_{Na_2SO_4}$ mol·dm ⁻³	pH	α_-	$\alpha_- \log C_{Na^+}$	$\alpha_- + \sqrt{C_{Na^+}}$	pK_{a2}	$pK_{a2} + \log C_{Na^+}$	$pK_{a2}^{int.}$
	6,5	0,022	0,022	1,022	8,14	8,14	-
	7,0	0,027	0,027	1,027	8,55	8,55	-
0,50	7,5	0,037	0,037	1,037	8,91	8,91	-
	8,0	0,045	0,045	1,045	9,33	9,33	-
	8,5	0,064	0,064	1,064	9,66	9,66	6,65*

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Tablica 11P. Površinsko naelektrisanje koloidnog silicijumdioksida, σ_0 ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), u prisustvu hlorida alkalnih metala, $T = 298 \text{ K}$.

Jon	C, mol·dm ⁻³	$-\sigma_0, \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$						
		pH=6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
Li ⁺	0,10	1,2	1,6	2,3	3,4	5,1	8,0	13,3
	0,25	1,6	2,2	3,1	4,5	6,8	10,6	16,6
	0,50	1,9	2,8	4,0	5,6	7,7	11,7	18,2
	1,0	2,3	3,2	4,6	6,8	9,9	14,2	21,0
	2,5	4,2	5,9	8,3	11,7	16,6	23,4	30,8
Na ⁺	0,10	1,9	2,5	3,4	4,3	5,9	8,3	13,3
	0,25	2,3	3,1	4,0	5,2	7,1	10,2	15,4
	0,50	2,0	2,8	3,7	5,2	7,4	11,1	17,0
	1,0	2,5	3,4	4,6	8,4	10,8	14,4	21,5
	2,5	3,1	4,3	6,2	8,8	12,6	18,2	26,8
K ⁺	4,0	2,5	3,8	5,8	8,8	13,1	19,4	29,7
	0,10	1,7	2,3	3,2	4,0	5,7	8,3	13,2
	0,25	2,1	2,1	3,2	4,6	6,3	9,2	14,0
	0,50	1,7	2,6	3,6	5,3	7,4	10,5	15,5
	1,0	2,3	2,8	4,3	5,7	8,0	11,8	17,8
Cs ⁺	2,5	2,6	3,7	5,5	7,4	10,6	14,6	20,9
	4,0	2,0	3,4	5,0	7,4	10,5	14,6	20,6
	0,10	1,7	2,5	3,4	4,6	6,2	9,3	14,5
	0,25	2,2	2,6	3,7	5,2	7,4	10,5	15,4
	0,50	1,6	2,6	3,7	5,2	7,6	10,8	16,1
Cs ⁺	1,0	2,2	3,4	4,6	6,5	8,8	12,3	17,6
	2,5	1,9	3,1	4,6	6,8	9,3	12,6	17,9

Tablica 12P. Površinsko naelektrisanje koloidnog silicijumdioksida σ_0 ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), u prisustvu sulfata alkalnih metala, $T = 298 \text{ K}$.

Jon	C, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	pH=6,5	$-\sigma_0, \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$					
			7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
Li^+	0,10	1,2	1,6	2,4	3,9	6,2	9,5	16,3
	0,25	2,0	2,7	4,1	5,8	9,0	13,6	21,4
	0,50	2,7	4,1	5,4	7,8	11,6	18,3	28,4
Na^+	0,025	1,4	1,9	2,5	3,4	4,6	6,5	11,1
	0,05	1,9	2,8	3,4	4,3	5,9	8,3	13,3
	0,10	2,2	2,8	3,4	4,9	6,5	9,3	14,5
	0,25	2,2	3,1	4,0	5,2	7,1	10,5	15,8
	0,50	2,8	3,4	4,6	6,2	8,3	11,7	18,5
	1,0	0,9	1,9	3,1	5,2	7,7	12,0	18,8
Cs^+	0,05	2,0	2,7	4,1	5,4	7,8	12,0	18,3
	0,10	2,0	3,1	4,3	6,2	9,3	13,2	20,6
	0,50	3,1	4,3	5,8	8,2	10,9	15,6	22,6
	1,0	3,7	5,0	7,0	9,3	12,4	17,3	24,5

Tablica 13P. Površinsko naelektrisanje koloidnog silicijumdioksida, σ_0 ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), u prisustvu Li^+ - i Cs^+ -jona, $T = 298 \text{ K}$

C, mol/dm^2	$S_{\text{P}},$ m^2g^{-1}	pH=6,5	$-\sigma_0, \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$					
			7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
1,0 LiCl	247	3,5	4,7	6,2	9,0	12,9	18,8	27,7
	310	2,5	3,1	4,7	6,8	10,0	14,3	21,2
0,5 Li_2SO_4	247	2,7	3,9	5,5	7,8	11,7	18,4	28,5
	310	2,2	3,4	4,7	6,2	9,0	13,4	21,2
1,0 CsCl	247	3,1	4,7	6,6	8,6	12,1	16,8	24,2
	310	2,2	3,4	4,7	6,5	8,7	12,4	17,7

Táblica 14P. Eksperimentalni podaci sorpcije

a) Li^+ -jona ib) Cs^+ -jona iz hloridnih rastvora na koloidnom SiO_2 pri različitim temperaturama

a)

Temperatura, K	C, mol/dm^3	Γ , mmol/g					
		pH=6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
284	0,05	0,04	0,06	0,08	0,10	0,13	0,18
	0,10	0,05	0,06	0,08	0,12	0,16	0,22
	0,25	0,06	0,08	0,11	0,15	0,20	0,28
	0,50	0,08	0,10	0,14	0,18	0,25	0,34
	1,0	0,08	0,11	0,14	0,19	0,28	0,38
323	0,05	0,02	0,04	0,06	0,09	0,17	0,47
	0,10	0,04	0,06	0,09	0,13	0,24	0,58
	0,25	0,06	0,08	0,13	0,20	0,36	0,78
	0,50	0,08	0,11	0,18	0,28	0,47	1,01
	1,0	0,08	0,12	0,20	0,33	0,58	1,23
289	0,10	0,04	0,06	0,09	0,12	0,17	0,23
	0,25	0,05	0,08	0,12	0,17	0,23	0,31
	0,50	0,06	0,09	0,13	0,19	0,26	0,35
	1,0	0,06	0,09	0,13	0,19	0,26	0,35
323	0,05	0,04	0,06	0,10	0,15	0,26	0,50
	0,10	0,05	0,07	0,11	0,18	0,31	0,62
	0,25	0,05	0,08	0,14	0,22	0,36	0,68
	0,50	0,05	0,10	0,15	0,25	0,41	0,75
	1,0	0,05	0,10	0,18	0,28	0,45	0,82

b)

Tablica 16P. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor CsCl , $T = 323 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH}/1 \text{ nm}^2$

$C_{\text{CsCl}}, -3$ mol·dm ⁻³								
	1	2	3	4	5	6	7	8
	pH	α_-	$\alpha_- \log C_{\text{Cs}^+}$	$\alpha + \sqrt{C_{\text{Cs}^+}}$	$\text{pK}_{\text{a}2}$	$\text{pK}_{\text{a}2} + \log C_{\text{Cs}^+}$		$\text{pK}_{\text{a}2}^{\text{int.}}$
0,05	6,5	0,014	1,315	0,238	8,35	7,05	-	-
	7,0	0,020	1,321	0,244	8,69	7,39	-	-
	7,5	0,030	1,331	0,253	9,02	7,72	-	-
	8,0	0,047	1,348	0,270	9,31	8,01	-	-
	8,5	0,081	1,382	0,305	9,56	8,26	-	-
0,10	9,0	0,156	1,457	0,379	9,73	8,43	-	-
	9,25	0,255	1,556	0,479	9,71	8,41	-	7,75*
	6,5	0,016	1,016	0,332	8,30	7,30	-	-
	7,0	0,022	1,022	0,338	8,65	7,65	-	-
	7,5	0,034	1,034	0,350	8,95	7,95	-	-
0,25	8,0	0,056	1,056	0,372	9,23	8,23	-	-
	8,5	0,097	1,097	0,413	9,47	8,47	-	-
	9,0	0,193	1,193	0,509	9,62	8,62	-	-
	9,25	0,296	1,296	0,612	9,63	8,63	-	7,75*
	6,5	0,016	0,618	0,516	8,30	7,70	-	7,66
7,0	0,026	0,628	0,526	8,56	7,96	-	7,63	
7,5	0,044	0,646	0,544	8,84	8,24	-	7,56	
8,0	0,070	0,672	0,570	9,12	8,52	-	7,39	
8,5	0,114	0,716	0,614	9,39	8,79	-	-	
9,0	0,212	0,814	0,712	9,57	8,97	-	-	
								7,56+0,12

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Nastavak tablice 17P.

1	2	3	4	5	6	7	8
	6,5	0,025	0,326	0,732	8,09	7,79	-
	7,0	0,031	0,332	0,738	8,49	8,19	-
0,50	7,5	0,042	0,343	0,749	8,86	8,56	-
	8,0	0,054	0,356	0,762	9,24	8,94	-
	8,5	0,078	0,379	0,785	9,57	9,27	-
	9,0	0,108	0,408	0,815	9,92	9,62	-
							6,80*
	6,5	0,026	0,026	1,026	8,06	8,06	-
	7,0	0,034	0,034	1,034	8,45	8,45	-
1,0	7,5	0,045	0,045	1,045	8,82	8,82	-
	8,0	0,059	0,059	1,059	9,20	9,20	-
	8,5	0,086	0,086	1,086	9,53	9,53	-
	9,0	0,118	0,118	1,118	9,87	9,87	-
							6,70*

*Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Tablica 18P. Korišćeni parametri za izračunavanje konstanti jonizacije silanolnih grupa i konstanti jonizacije površinskih kompleksa. Sistem: koloidni SiO_2 /rastvor LiCl , $T = 323 \text{ K}$, $N = 7,85 \text{ SiOH/l nm}^2$

C_{LiCl} , mol·dm ⁻³	pH	α_-	$\alpha_- - \log C_{\text{Li}^+}$	$\alpha_- + \sqrt{C_{\text{Li}^+}}$	pK _{a2}	pK _{a2} + log C _{Li} ⁺	pK _{a2} ^{int.}
0,05	6,5	0,006	1,307	0,230	8,71	7,41	-
	7,0	0,011	1,312	0,234	8,96	7,66	-
	7,5	0,017	1,318	0,241	9,26	7,96	-
	8,0	0,028	1,329	0,252	9,54	8,24	-
	8,5	0,053	1,354	0,277	9,75	8,45	-
	9,0	0,146	1,447	0,370	9,76	8,46	7,85*
0,10	6,5	0,012	1,012	0,329	8,40	7,40	-
	7,0	0,017	1,017	0,333	8,76	7,76	-
	7,5	0,028	1,028	0,344	9,04	8,04	-
	8,0	0,040	1,040	0,357	9,37	8,37	-
	8,5	0,076	1,076	0,392	9,58	8,58	-
	9,0	0,181	1,181	0,497	9,66	8,66	7,75*
0,25	6,5	0,019	0,621	0,519	8,22	7,62	-
	7,0	0,025	0,627	0,525	8,59	7,99	-
	7,5	0,040	0,642	0,540	8,87	8,27	-
	8,0	0,064	0,666	0,564	9,16	8,56	-
	8,5	0,111	0,713	0,611	9,40	8,80	-
	9,0	0,244	0,846	0,744	9,49	8,89	7,55*

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Nastavak tablice 18P.

1	2	3	4	5	6	7	8
	6,5	0,023	0,324	0,730	8,12	7,82	-
	7,0	0,034	0,335	0,741	8,45	8,12	-
	7,5	0,056	0,357	0,763	8,73	8,43	-
0,50	8,0	0,086	0,387	0,793	9,03	8,73	-
	8,5	0,146	0,447	0,854	9,26	8,96	-
	9,0	0,315	0,616	1,022	9,34	9,04	7,40*
	6,5	0,023	0,023	1,023	8,12	8,12	-
	7,0	0,037	0,037	1,037	8,41	8,41	-
	7,5	0,062	0,062	1,062	8,68	8,68	-
1,0	8,0	0,103	0,103	1,103	8,94	8,94	-
	8,5	0,179	0,179	1,179	9,16	9,16	-
	9,0	0,383	0,383	1,383	9,21	9,21	7,15*

* Vrednost dobijena grafičkom ekstrapolacijom

Tablica 19P. Vremena zadržavanja, t_R (min.), ispitivanih adsorbata na hromatografskoj koloni $\text{SiO}_2\text{-H}$

Adsorbat	T, K					
	343	373	403	433	473	503
Metan	0,78	0,78	0,78	0,77	0,81	0,83
n-Pentan	23,08	7,96	3,69	2,25	1,62	-
n-Heksan	-	19,50	7,14	3,63	2,18	-
n-Heptan	-	51,95	15,07	6,33	3,10	-
n-Oktan	-	-	33,34	11,70	4,67	-
Cikloheksan	-	18,16	7,17	3,81	2,24	-
Izooktan	-	73,83	20,26	8,21	3,70	-
1-Penten	-	-	10,01	5,33	4,65	2,06
1-Heksen	-	-	22,01	9,58	5,74	2,79
Ugljen tetra- hlorid	-	26,58	9,59	4,80	2,65	2,21
Hloroform	-	34,08	11,61	5,56	2,87	1,85
Metilenhlorid	-	21,91	8,36	4,37	2,43	1,85
Benzol	-	-	44,84	16,00	5,72	3,50
Hlorobenzol	-	-	97,01	27,41	9,25	5,11
Brombenzol	-	-	172,01	48,75	13,85	7,05
Toluol	-	-	141,01	36,65	10,95	5,71

Tablica 20P. Vremena zadržavanja, t_R (min), ispitivanih adsorbata na hromatografskoj koloni SiO_2 -Li

Adsorbat	T, K					
	343	373	403	433	473	503
Metan	0,62	0,61	0,61	0,63	0,65	0,66
n-Pentan	11,10	4,69	2,47	1,66	1,19	-
n-Heksan	29,60	9,87	4,30	2,48	1,54	-
n-Heptan	80,25	21,70	7,87	3,85	2,05	-
n-Oktan	-	48,70	14,77	6,24	2,84	-
Cikloheksan	29,75	10,27	4,59	2,61	1,62	-
Izooktan	124,00	31,00	10,55	4,85	2,42	-
1-Penten	27,84	9,56	4,34	2,44	1,47	1,21
1-Heksen	77,25	21,64	8,20	3,91	1,98	1,52
Ugljen tetra- hlorid	38,92	13,37	5,75	3,17	1,85	1,50
Hloroform	51,00	16,72	6,95	3,64	1,98	1,52
Metilen hlorid	32,34	11,99	5,54	3,07	1,75	1,39
Benzol	-	69,00	26,75	11,00	3,87	2,57
Hlorbenzol	-	-	42,74	15,14	5,27	3,37
Brombenzol	-	-	67,17	23,17	7,27	4,39
Toluol	-	-	71,00	25,17	7,20	3,97

Tablica 21P. Vremena zadržavanja, t_R (min.), ispitivanih adsorbata na hromatografskoj koloni SiO_2 -Na

Adsorbat	T, K					
	343	373	403	433	473	503
Metan	0,64	0,65	0,67	0,69	0,68	0,73
n-Pentan	6,67	3,05	1,85	1,35	1,34	-
n-Heksan	15,70	5,65	2,84	1,81	1,80	-
n-Heptan	37,87	11,00	4,60	2,55	2,55	-
n-Oktan	85,00	21,91	7,78	3,76	3,75	-
Cikloheksan	15,60	5,86	3,03	1,94	1,93	-
Izooktan	52,87	14,58	5,77	3,06	3,05	-
1-Penten	15,99	5,39	2,97	1,80	1,23	1,09
1-Heksen	39,74	10,76	5,07	2,59	1,53	1,26
Ugljen-tetra- hlorid	19,67	7,38	3,65	2,28	2,27	-
Hloroform	27,75	9,36	4,35	2,55	2,55	-
Metilen hlorid	22,58	7,33	3,58	2,21	2,20	-
Benzol	-	61,00	17,75	6,74	6,73	1,95
Hlorbenzol	-	-	20,73	7,17	7,20	2,38
Brombenzol	-	-	32,90	12,60	12,60	2,96
Toluol	-	-	46,00	15,49	15,46	2,86

Tablica 22P. Vremena zadržavanja, t_R (min.), ispitivanih adsorbata na hromatografskoj koloni $\text{SiO}_2\text{-K}$

Adsorbat	T, K					
	343	373	403	433	473	503
Metan	0,74	0,73	0,75	0,78	0,81	0,84
n-Pentan	7,28	3,50	2,05	1,50	1,22	-
n-Heksan	19,00	6,71	3,19	2,00	1,45	-
n-Heptan	47,27	13,41	5,23	2,84	1,79	-
n-Oktan	120,00	27,83	9,08	4,19	2,29	-
Cikloheksan	20,00	7,23	3,47	2,15	1,54	-
Izooktan	66,51	17,88	6,67	3,40	2,02	-
l-Penten	14,87	5,47	2,67	1,76	1,33	1,19
l-Heksen	37,97	11,20	4,40	2,47	1,63	1,36
Ugljentetra- hlorid	24,50	8,85	4,05	2,44	1,65	-
Hloroform	33,16	11,36	4,70	2,67	1,52	-
Metilenhlorid	20,17	7,80	3,52	2,17	1,52	-
Benzol	-	50,08	13,00	5,39	2,59	1,82
Hlorbenzol	-	-	20,42	7,95	3,57	2,33
Brombenzol	-	-	32,58	11,50	4,63	2,83
Toluol	-	-	31,58	10,42	3,97	2,43

Tablica 23P. Vremena zadržavanja, t_R (min.), ispitivanih adsorbata na hromatografskoj koloni SiO_2 -Cs

Absorbat	T, K					
	343	373	403	433	473	503
Metan	0,66	0,67	0,69	0,72	0,75	0,78
n-Pentan	5,48	2,64	1,66	1,27	1,06	1,00
n-Heksan	12,90	4,97	2,56	1,70	1,26	1,11
n-Heptan	31,67	9,85	4,26	2,42	1,55	1,28
n-Oktan	78,00	20,42	7,91	3,63	2,00	1,53
Cikloheksan	12,83	5,10	2,67	1,78	1,31	1,15
Izooktan	44,33	13,10	5,34	2,89	1,74	1,40
1-penten	10,23	4,08	2,19	1,51	1,16	1,05
1-Heksen	25,45	8,24	3,64	2,14	1,42	1,21
Ugljentetra- hlorid	16,92	6,37	3,19	2,02	-	-
Hloroform	32,28	11,10	-	-	-	-
Metilen- hlorid	16,77	6,40	3,16	1,96	1,35	-
Benzol	-	30,00	9,58	4,36	2,17	1,58
Hlorbenzol	-	59,00	17,68	7,30	3,17	2,09
Brombenzol	-	101,00	27,66	10,54	4,12	2,55
Toluol	-	85,75	22,75	8,52	3,35	2,13

Tablica 24P. Koeficijenti raspodele, K_R (cm^3/m^2), ispitivanih adsorbata sa korišćenim SiO_2 pri
a) 343 K i b) 373 K

Adsorbat	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-K}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	0,215	0,133	0,106	0,107	0,133
n-Heksan	-	0,367	0,265	0,298	0,336
n-Heptan	-	1,009	0,657	0,760	0,852
n-Oktan	-	-	1,488	1,948	2,125
Cikloheksan	-	0,369	0,264	0,314	0,334
Izooktan	-	1,563	0,921	1,074	1,200
1-Penten	-	0,345	0,279	0,238	0,263
1-Heksen	-	0,971	0,711	0,628	0,681
Ugljentetrahlorid	-	0,485	0,336	0,388	0,447
Hloroform	-	0,638	0,478	0,530	0,869
Metilen hlorid	-	0,402	0,387	0,317	0,443
b)					
n-Pentan	0,060	0,050	0,039	0,044	0,052
n-Heksan	0,155	0,113	0,082	0,095	0,113
n-Heptan	0,424	0,258	0,170	0,201	0,241
n-Oktan	-	0,588	0,348	0,429	0,518
Cikloheksan	0,144	0,118	0,086	0,103	0,116
Izooktan	0,605	0,372	0,228	0,271	0,326
1-Penten	-	0,110	0,080	0,078	0,089
1-Heksen	-	0,257	0,170	0,172	0,198
Ugljentetrahlorid	0,214	0,156	0,110	0,128	0,150
Hloroform	0,276	0,197	0,143	0,168	-
Metilenhlorid	0,175	0,138	0,110	0,112	0,150
Benzol	-	0,836	0,989	0,781	0,664
Hlorobenzol	-	-	-	-	1,531
Brombenzol	-	-	-	-	2,633
Toluol	-	-	-	-	2,233

Tablica 25P. Koeficijenti raspodele, K_R (cm^3/m^2), ispitivanih adsorbata sa korišćenim SiO_2 pri

a) 433 K i b) 473 K

a)

Adsorbat	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-K}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	0,013	0,012	0,010	0,011	0,013
n-Heksan	0,025	0,021	0,017	0,018	0,024
n-Heptan	0,048	0,036	0,029	0,030	0,041
n-Oktan	0,094	0,073	0,048	0,050	0,070
Cikloheksan	0,026	0,022	0,019	0,020	0,026
Izooktan	0,064	0,047	0,037	0,039	0,052
l-Penten	0,039	0,020	0,018	0,015	0,019
l-Heksen	0,076	0,037	0,030	0,026	0,034
Ugljentetrahlorid	0,035	0,028	0,025	0,024	0,031
Hloroform	0,041	0,034	0,029	0,028	-
Metilenhlorid	0,031	0,027	0,024	0,021	0,030
Benzol	0,132	0,116	0,094	0,068	0,088
Hlorbenzol	0,230	0,163	0,101	0,106	0,159
Brombenzol	0,414	0,253	0,185	0,159	0,237
Toluol	0,310	0,275	0,230	0,143	0,188
b)					
n-Pentan	0,007	0,006	0,010	0,006	0,007
n-Heksan	0,011	0,009	0,017	0,009	0,012
n-Heptan	0,019	0,015	0,028	0,014	0,018
n-Oktan	0,032	0,023	0,047	0,022	0,029
Cikloheksan	0,012	0,010	0,019	0,011	0,013
Izooktan	0,024	0,019	0,036	0,018	0,023
l-Penten	0,032	0,009	0,008	0,008	0,010
l-Heksen	0,032	0,014	0,013	0,012	0,016
Ugljentetrahlorid	0,015	0,013	0,024	0,012	-
Hloroform	0,016	0,014	0,028	0,010	-
Metilenhlorid	0,013	0,012	0,023	0,010	0,014
Benzol	0,040	0,034	0,092	0,026	0,033
Hlorbenzol	0,069	0,049	0,099	0,040	0,056
Brombenzol	0,107	0,070	0,181	0,056	0,078
Toluol	0,083	0,070	0,225	0,046	0,060

Tablica 26P. Koeficijenti raspodele, K_R (cm^3/m^2), ispitivanih adsorbata sa korišćenim SiO_2 pri 503 K

Adsorbat	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-K}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	-	-	-	-	0,005
n-Heksan	-	-	-	-	0,008
n-Heptan	-	-	-	-	0,011
n-Oktan	-	-	-	-	0,017
Cikloheksan	-	-	-	-	0,008
Izooktan	-	-	-	-	0,014
1-Penten	0,010	0,006	0,005	0,005	0,006
1-Heksen	0,016	0,009	0,008	0,007	0,010
Ugljentetrahlorid	0,011	0,009	-	-	-
Hloroform	0,008	0,009	-	-	-
Metilenhlorid	0,008	0,008	-	-	-
Benzol	0,021	0,020	0,018	0,013	0,018
Hlorbenzol	0,034	0,028	0,024	0,020	0,030
Brombenzol	0,049	0,039	0,033	0,027	0,040
Toluol	0,039	0,035	0,031	0,022	0,031

Tablica 27P. Promena slobodne energije adsorpcije,
 $\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, ispitivanih organskih jedinjenja
na SiO_2 pri
a) 343 K i b) 373 K

a)

Adsorbat	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-K}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	4,38	5,76	6,40	6,38	5,76
n-Heksan	-	2,86	3,78	3,45	3,11
n-Heptan	-	-0,02	1,20	0,78	0,46
n-Oktan	-	-	-1,13	-1,90	-2,16
Cikloheksan	-	2,84	3,80	3,30	3,12
Izooktan	-	-1,27	0,24	-0,20	-0,52
l-Penten	-	3,04	3,64	4,09	3,81
l-Heksen	-	0,08	0,97	1,33	1,10
Ugljentetrahlorid	-	2,06	3,12	2,70	2,30
Hloroform	-	1,28	2,11	1,81	4,00
Metilenhlorid	-	2,60	2,71	3,28	2,32

b)

n-Pentan	8,75	9,30	10,04	9,70	9,19
n-Heksan	5,78	6,76	7,76	7,31	6,77
n-Heptan	2,66	4,20	5,50	4,98	4,41
n-Oktan	-	1,65	3,27	2,62	2,04
Cikloheksan	6,01	6,62	7,63	7,05	6,67
Izooktan	1,56	3,07	4,58	4,05	3,48
l-Penten	-	6,86	7,85	7,91	7,49
l-Heksen	-	4,21	5,50	5,45	5,02
Ugljenetrahlorid	4,79	5,76	6,84	6,37	5,89
Hloroform	4,00	5,04	6,04	5,53	4,02
Metilenhlorid	5,41	6,12	6,86	6,79	5,88
Benzol	-	0,55	0,03	0,77	1,27
Hlorbenzol	-	-	-	-	-1,32
Brombenzol	-	-	-	-	-3,00
Toluol	-	-	-	-	-2,49

Tablica 28P. Promena slobodne energije adsorpcije, $\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, ispitivanih organskih jedinjenja na SiO_2 pri a) 403 K i b) 473 K

a)

Adsorbat	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	12,34	12,88	13,30	13,20	12,43
n-Heksan	9,72	10,58	11,28	11,06	10,21
n-Heptan	7,01	8,25	9,28	9,04	8,05
n-Oktan	4,25	6,08	7,29	6,96	5,93
Cikloheksan	9,71	10,33	10,98	10,71	10,02
Izooktan	5,97	7,28	8,41	8,11	7,16
1-Penten	8,48	10,56	10,93	11,74	10,96
1-Heksen	5,68	8,17	8,75	9,58	8,68
Ugljentetrahlorid	8,63	9,48	10,20	10,06	9,24
Hloroform	7,94	8,77	9,50	9,46	-
Metilenhlorid	9,14	9,62	10,28	10,65	9,28
Benzol	3,24	4,03	4,36	5,67	4,99
Hlorbenzol	0,62	2,43	3,82	4,08	2,82
Brombenzol	-1,31	0,89	2,23	2,47	1,27
Toluol	-0,64	0,71	1,09	2,57	1,95

b)

n-Pentan	19,74	20,32	18,10	20,17	19,37
n-Heksan	17,65	18,34	16,02	18,39	17,49
n-Heptan	15,64	16,55	14,01	16,71	15,69
n-Oktan	13,59	14,79	12,05	15,08	13,93
Cikloheksan	17,51	18,00	15,58	17,88	17,12
Izooktan	14,73	15,61	13,06	15,89	14,84
1-Penten	13,60	18,64	18,77	19,17	18,28
1-Heksen	13,51	16,75	17,07	17,42	16,39
Ugljentetrahlorid	16,50	17,15	14,64	17,32	-
Hloroform	16,24	16,74	14,01	17,99	-
Metilenhlorid	16,97	17,49	14,82	17,99	16,80
Benzol	12,64	13,27	9,38	14,38	13,43
Hlorbenzol	10,51	11,85	9,09	12,64	11,34
Brombenzol	8,79	10,43	6,72	11,37	10,02
Toluol	9,78	10,47	5,87	12,11	11,05

Tablica 29P. Promena slobodne energije adsorpcije,
 $\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, ispitivanih organskih jedinjenja
na SiO_2 pri 503 K

Adsorbat	$\text{SiO}_2\text{-H}$	$\text{SiO}_2\text{-Li}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}$	$\text{SiO}_2\text{-K}$	$\text{SiO}_2\text{-Cs}$
n-Pentan	-	-	-	-	22,22
n-Heksan	-	-	-	-	20,46
n-Heptan	-	-	-	-	18,72
n-Oktan	-	-	-	-	17,01
Cikloheksan	-	-	-	-	19,99
Izooktan	-	-	-	-	17,85
1-Penten	19,30	21,53	21,90	22,23	21,35
1-Heksen	17,34	19,67	20,24	20,51	19,33
Ugljentetrahlorid	18,85	19,78	-	-	-
Hloroform	20,16	19,67	-	-	-
Metilenhlorid	20,16	20,39	-	-	-
Benzol	16,12	16,34	16,81	18,04	16,76
Hlorbenzol	14,14	14,89	15,54	16,25	14,70
Brombenzol	12,59	13,55	14,29	15,06	13,45
Toluol	13,59	14,05	14,48	15,98	14,57

Tablica 30P. Merene vrednosti toplote kvašenja $\text{SiO}_2\text{-H}$ u vodi, $T = 298\text{K}$. (Brojevi u zagradama označavaju temperaturu tretmana $\text{SiO}_2\text{-H}$)

Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (383 K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (483K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹
1.	0,0959	1,89	19,71	0,1071	2,11	19,70
2.	0,1170	2,40	20,51	0,1091	2,37	21,72
3.	0,1234	2,63	21,31	0,1319	2,68	20,32
4.	0,1273	2,65	20,82	0,1053	2,59	24,60
5.	0,1345	2,97	22,08	0,1279	2,74	21,42
6.	0,1330	2,71	20,38	0,0921	2,26	24,54
7.	0,1144	2,36	20,63	0,1482	3,20	21,59
8.	0,1223	2,40	19,62	0,1297	2,92	22,51

Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (573K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (673K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹
1.	0,1240	2,61	21,05	0,1508	3,13	20,76
2.	0,1115	2,30	20,63	0,1482	3,31	22,33
3.	0,1621	3,54	21,84	0,1406	3,02	21,48
4.	0,1638	3,68	22,47	0,1409	3,26	23,14
5.	0,1628	3,60	22,11	0,1335	2,62	19,62
6.	0,1093	2,13	19,49	0,1205	2,31	19,17
7.	0,1455	2,82	19,38	-	-	-
8.	0,1288	2,82	21,89	-	-	-

Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (873K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (1073K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹
1.	0,1249	2,46	19,70	0,1270	1,96	15,43
2.	0,1208	2,66	22,02	0,1284	2,66	20,72
3.	0,1170	2,61	22,31	0,1230	2,28	18,54
4.	0,1092	2,26	20,69	0,1164	2,24	19,24
5.	0,1098	2,46	22,40	0,1282	2,41	18,80
6.	0,1305	2,72	20,84	0,1392	2,66	19,11
7.	0,1192	2,40	21,02	0,1025	1,82	17,76
8.	0,1540	3,59	23,31	0,1291	2,66	20,60

Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-H}$ (1273K), g	Oslobodjena toplota, J	$-\Delta H_{k,1}$, J.g ⁻¹
1.	0,1210	0,31	2,56
2.	0,2266	0,94	4,15
3.	0,2324	0,28	1,20

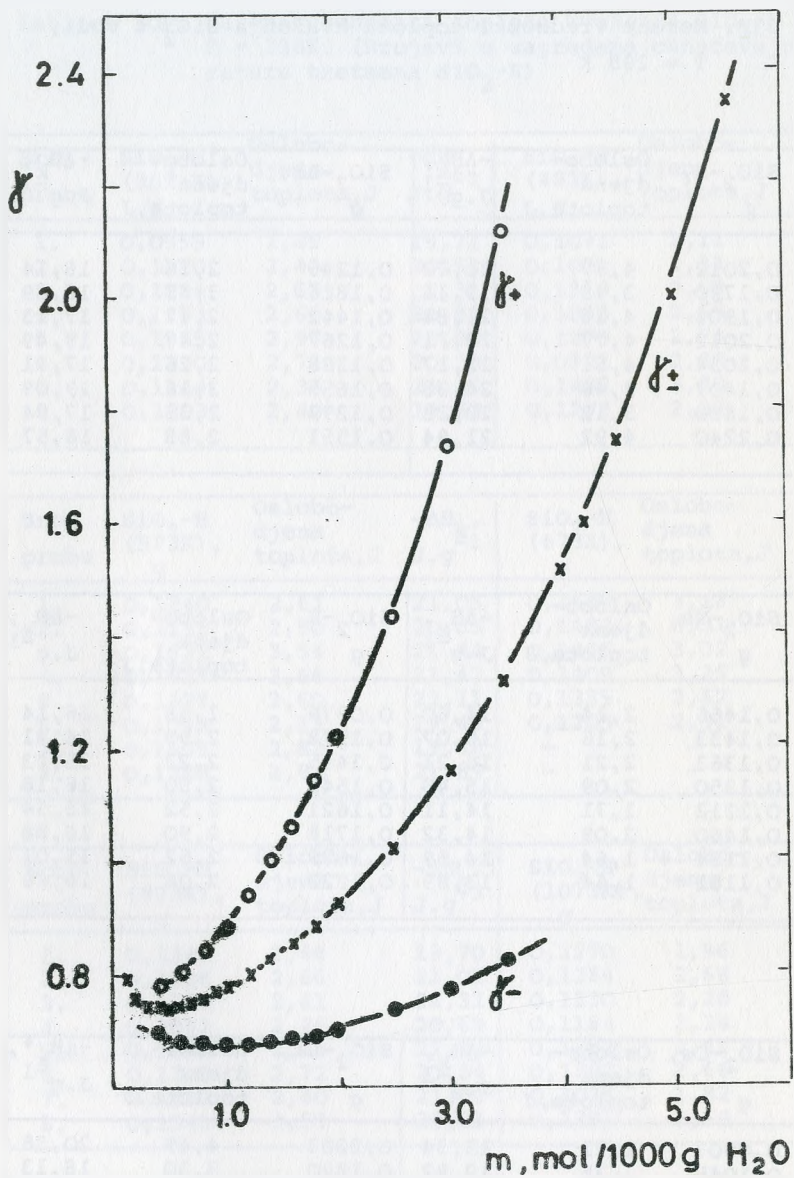
Tablica 31P. Merene vrednosti toplota kvašenja SiO_2 u vodi,
 $T = 298 \text{ K}$

Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-H,}$ g	Oslobo- djena toplota, J	$-\Delta H_{k1},$ J.g	$\text{SiO}_2\text{-Li,}$ g	Oslobo- djena toplota, J	$-\Delta H_{k1},$ J.g
1.	0,2012	4,37	21,72	0,1246	2,26	18,14
2.	0,1790	3,43	19,16	0,1816	3,43	18,89
3.	0,1905	4,16	21,84	0,1442	2,47	17,13
4.	0,2012	4,77	23,71	0,1267	2,47	19,49
5.	0,2034	4,51	22,17	0,1298	2,26	17,41
6.	0,1407	3,46	24,38	0,1655	3,16	19,09
7.	0,1400	3,12	22,28	0,1299	2,33	17,94
8.	0,2240	4,92	21,94	0,1551	2,88	18,57

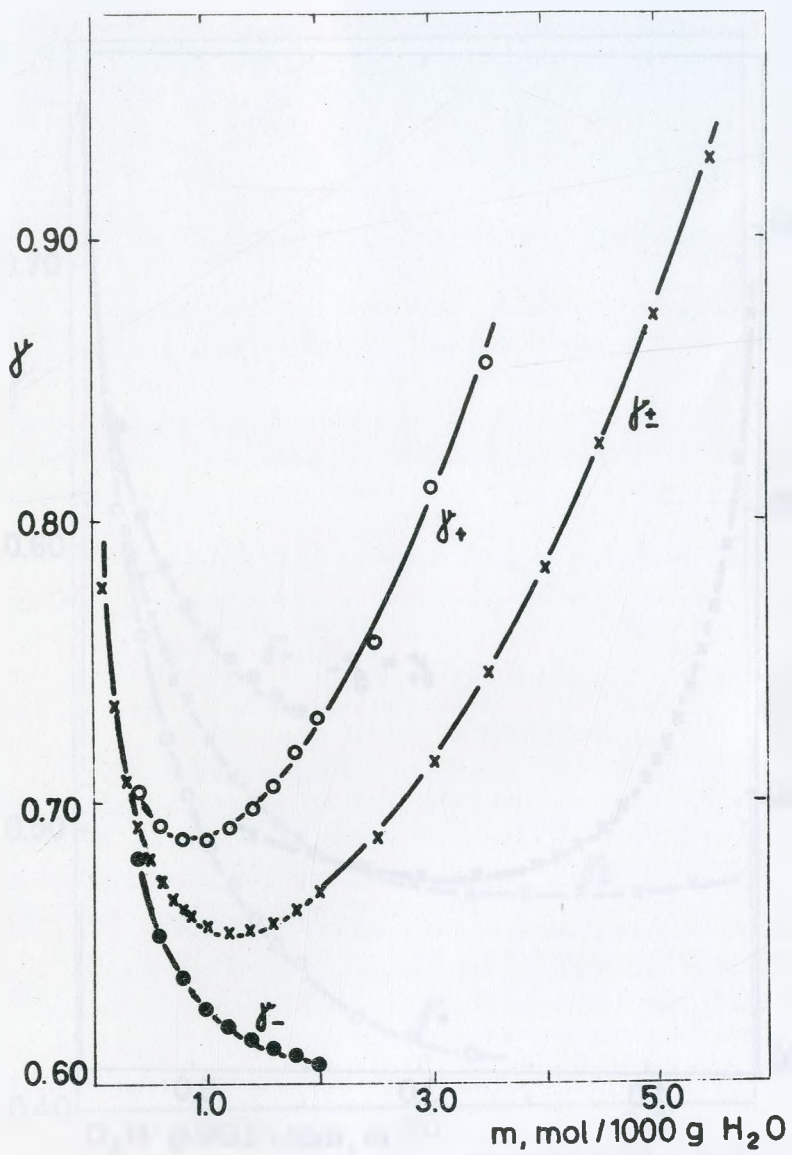
Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-Na,}$ g	Oslobo- djena toplota, J	$-\Delta H_{k1},$ J.g	$\text{SiO}_2\text{-K,}$ g	Oslobo- djena toplota, J	$-\Delta H_{k1},$ J.g
1.	0,1466	2,14	14,60	0,0979	1,58	16,14
2.	0,1433	2,16	15,07	0,1578	2,59	16,41
3.	0,1363	2,21	16,21	0,1445	2,23	15,43
4.	0,1350	2,09	15,48	0,1545	2,50	16,18
5.	0,1212	1,71	14,11	0,1621	2,52	15,54
6.	0,1460	2,09	14,32	0,1718	2,90	16,88
7.	0,1124	1,64	14,59	0,1679	2,52	15,01
8.	0,1181	1,64	13,89	0,1222	2,04	16,69

Broj probe	$\text{SiO}_2\text{-Cs,}$ g	Oslobo- djena toplota, J	$-\Delta H_{k1},$ J.g	$\text{SiO}_2\text{-Li,}$ g	Oslobo- djena toplota, J	$-\Delta H_{k1}^*,$ J.g
1.	0,0907	1,21	13,34	0,2203	4,49	20,38
2.	0,1045	1,35	12,92	0,1820	3,30	18,13
3.	0,1486	1,78	11,98	0,1367	2,70	19,75
4.	0,1224	1,75	14,30	0,1211	2,25	18,58
5.	0,1028	1,28	12,45	0,1201	2,35	19,57
6.	0,1260	1,28	10,16	0,1445	2,53	17,51
7.	0,1207	1,43	11,85	0,1195	2,56	21,42
8.	0,1262	1,55	12,28	0,1441	2,74	19,01

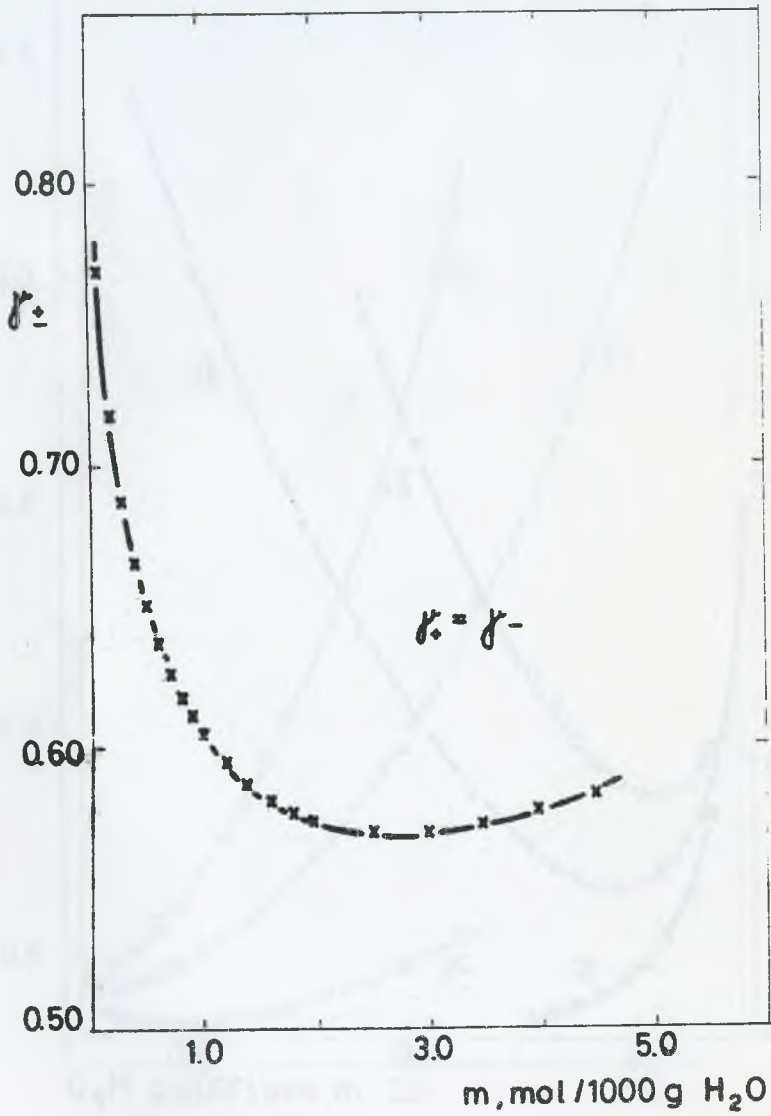
* Vrednost ΔH_k odnosi se na toplotu kvašenja uzorka $\text{SiO}_2\text{-Li}$ u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ HCL.



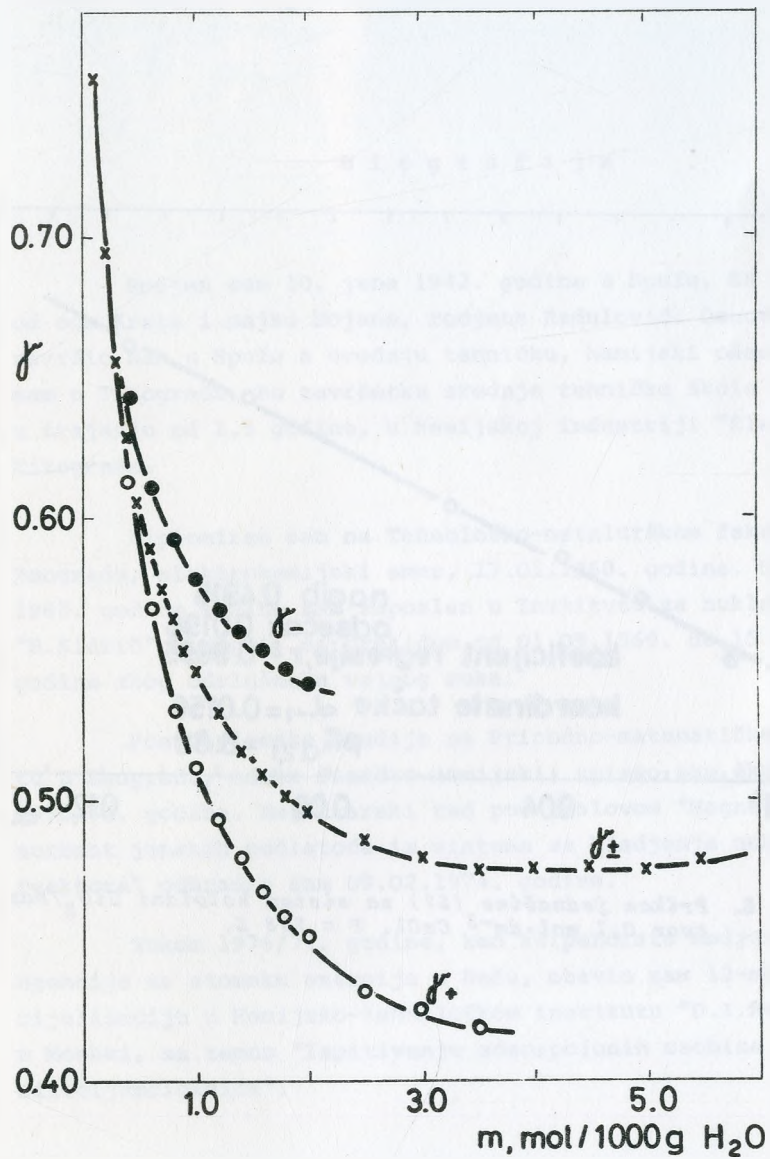
Sl. 1P. Zavisnost koeficijena aktivnosti LiCl od koncentracije pri 298 K.



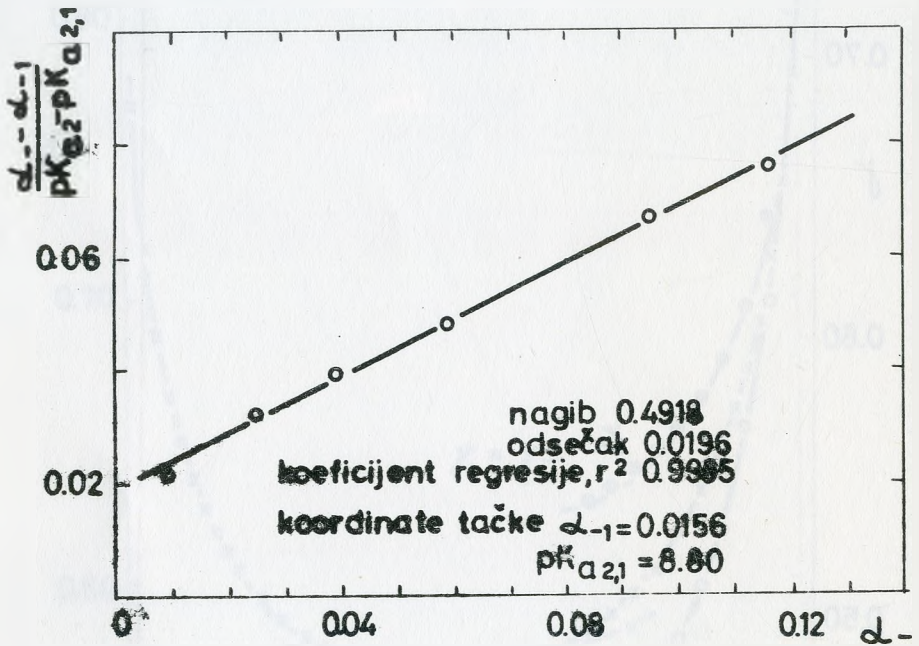
Sl. 2P. Zavisnost koeficijenata aktivnosti NaCl od koncentracije pri 298 K.



S1. 3P. Zavisnost koeficijenata aktivnosti KCl od koncentracije pri 298 K.



Sl. 4P. Zavisnost koeficijenata aktivnosti CsCl od koncentracije pri 298 K.



Sl. 5. Prikaz jednačine (57) za sistem koloidni SiO_2 /rastvor $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CsCl}$. $T = 298 \text{ K}$.



B i o g r a f i j a

Rodjen sam 10. juna 1942. godine u Spužu, SR Crna Gora, od oca Krsta i majke Bojane, rođjene Radulović. Osnovnu školu završio sam u Spužu a srednju tehničku, hemijski odsek, završio sam u Titogradu. Po završetku srednje tehničke škole radio sam, u trajanju od 1,5 godine, u Hemijskoj industriji "Elastik" u Titogradu.

Diplomirao sam na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, elektrohemijski smer, 17.01.1968. godine. Od 01.04. 1968. godine stalno sam zaposlen u Institutu za nuklearne nauke "B.Kidrič" u Vinči, sa prekidom od 01.09.1969. do 15.07.1970. godine zbog odsluženja vojnog roka.

Postdiplomske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Beogradu, odsek fizičko-hemijski, upisao sam školske 1970/71. godine. Magistarski rad pod naslovom "Magnetit kao adsorbent jonskih nečistoća iz sistema za hladjenje nuklearnih reaktora" odbranio sam 09.02.1974. godine.

Tokom 1976/77. godine, kao stipendista Medjunarodne agencije za atomsku energiju u Beču, obavio sam 12-mesečnu specijalizaciju u Hemijsko-tehnološkom institutu "D.I.Mendeljejev" u Moskvi, sa temom "Ispitivanje adsorpcionih osobina koloidnog silicijumdoksida".

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Сорпциони процеси на граничној површини колоидног силицијумдиоксида

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 6. октобра 2015.

Слободан Милојевић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Сорпциони процеси на граничној површини колоидног силицијумдиоксида

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

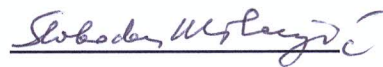
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 6. октобра 2015.