

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 2. Mitt.:

Die Verteilung des Gelwassers und der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen in kriechend ausgeschiedenen Kristallmassen und deren hydrolytische Spaltung beim Erhitzen

Von

**N. Kolarow** und **Z. Bontschewa**

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

(Eingegangen am 31. Juli 1962)

Versuchsergebnisse über die Verteilung des bivariant gebundenen Wassers und von Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen in den Kristallen bei kriechender Kristallisation, wie auch die hydrolytische Spaltung dieser Kristalle, werden dargelegt. Sie zeigen, daß der Gehalt an Wasser und die damit verbundene hydrolytische Spaltung bei den Kristallen in der Kristallkruste größer ist als bei den auf dem Boden des Gefäßes ausgeschiedenen Kristallen. Die Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen verteilen sich so, daß, in Zusammenhang mit dem pH-Wert der Ausgangslösung, die Lösungen, bereitet aus den Kristallen der Kristallkruste, einen niedrigeren bzw. höheren pH-Wert besitzen, als die Lösungen, bereitet aus den Kristallen am Boden des Gefäßes.

In zwei früheren Arbeiten hat einer von uns<sup>1</sup> gezeigt, daß auch die reinsten Kristallsysteme von NaCl und KCl, erhalten durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wäßrigen Lösungen, Wasser einschließen, welches in seinem größten Teil, dem Verhalten nach, mit dem Wasser, eingeschlossen in den verunreinigten Kristallen von BaSO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>Cl, übereinstimmt<sup>2</sup> sowie mit dem Wasser in den typischen Gelsystemen<sup>3</sup>. Es wurde festgestellt, daß es bivariant ist; die Dehydratationisothermen stimmen in vielen Fällen nicht mit den Hydratationisothermen überein und hängen von der Vorgeschichte des Systems ab, und schließlich altern die Kristall-

<sup>1</sup> N. Kolarow, Kolloid. Z. **90**, 28 (1940); **102**, 142 (1942).

<sup>2</sup> D. Balarew, Kolloid. Z. **83**, 319 (1938); Kolloid. Beih. **34**, 459 (1931); Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 56.

<sup>3</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 914.

systeme mit der Zeit, was einen Einfluß auf den Gang der Dehydratation bzw. Hydratation ausübt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden damit erklärt, daß alle Realkristallsysteme dispers gebaut sind, d. h. sie besitzen eine sekundäre Struktur, die in mancher Beziehung mit der typischen Gelstruktur übereinstimmt (*D. Balarew*).

Es hat übrigens *Barness*<sup>4</sup> schon 1933 der Tatsache Aufmerksamkeit geschenkt, daß die Struktur von Steinsalzkristallen der Gelsystemstruktur ähnlich ist. Er hat auch an 50 ausgewählten Proben dieses Salzes festgestellt, daß sie beim Stehenlassen in der gesättigten Lösung so wie ein Gelsystem eine bestimmte Menge Wasser in ihr Inneres aufsaugen. Dabei werden die Eigenschaften des Kristalls entsprechend verändert.

Diese Ergebnisse berücksichtigend und auch die Tatsache, daß bei der kriechenden Kristallisation die Verunreinigung sich in der Kristallkruste so verteilt, daß sie am wenigsten in den unteren Teilen und am stärksten in den oberen Teilen vertreten ist<sup>5</sup>, stellten wir uns die Aufgabe, den Gelwassergehalt in den verschiedenen Teilen der Kristallkruste zu untersuchen, ebenso den Gelwassergehalt der am Boden des Gefäßes wie auch der auf der Oberfläche der Lösung ausgeschiedenen Kristalle und ihre hydrolytische Spaltung beim Erhitzen und schließlich die Verteilung der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen in diesen Kristallmassen.

Wir haben mit folgenden Salzen gearbeitet: NaCl, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KBr (p. a., Kahlbaum). Aus diesen Salzen haben wir klare, bei Zimmertemperatur gesättigte wäßrige Lösungen, je 200 ml, bereitet, die wir dann in 1 l-Jenaer Bechergläser von 11 cm Durchmesser eingossen und kriechend bei Zimmertemperatur auskristallisieren ließen, bis das Wasser völlig verdunstet war (im Verlauf von 2 Monaten).

Nachdem die kriechende Kristallisation beendet war, nahmen wir eine verschiedene Anzahl von Fraktionen aus den Salzen, in Abhängigkeit davon, wie hoch sich die Kristallkruste auf der inneren Wand des Becherglases formiert hatte.

Die Proben wurden mit Hilfe eines Spatels entnommen, in einem Porzellanmörser 5 Min. lang leicht zerrieben und die Pulver in Wägegöläschen aufbewahrt.

Die Porzellantiegel, die wir zum Erhitzen der Proben bei verschiedenen Temperaturen benutzten, ließen wir vorher in Atmosphären verschiedener Feuchtigkeit stehen, um ihre Hygroskopizität festzustellen. Die Versuche zeigten ein negatives Ergebnis.

Aus jeder zerriebenen Probe bzw. aus verschiedener Höhe der Kristallkruste, entnahmen wir je 1 g Substanz für jede Erhitzungstemperatur, gewogen bis zur vierten Stelle.

Jeder Tiegel hatte seine bestimmte Stelle auf der Porzellanplatte des elektrischen Muffelofens. Die Abweichungen in der Temperatur betrugten trotz Thermoregulator  $\pm 3^\circ$  C. Die Erhitzung der Proben bei den gewählten Temperaturen erfolgte bis zu konstantem Gewicht. Wegen der Verspritzungsgefahr wurden die Tiegel bedeckt. Ein Versuch zeigte aber, daß auf dem

<sup>4</sup> *J. Barness*, *Physic. Rev.* **43**, 82 (1933).

<sup>5</sup> *N. Kolarow* und *R. Dobrewa*, *Mh. Chem.* **93**, 851 (1962).

Tabelle 1  
NaCl

Höhe in cm	Temp. °C	Wasserverlust in %
Gefäßboden	20	0,00
	124	0,02
	274	0,21
	445	0,25
	575	0,31
	685	1,09
4	20	0,00
	124	0,02
	274	0,21
	445	0,25
	575	0,33
	685	1,30
9	20	0,00
	124	0,02
	274	0,24
	445	0,35
	575	0,42
	685	2,45

Tabelle 2  
KCl

Höhe in cm	Temp. °C	Wasserverlust in %
Gefäßboden	20	0,00
	274	0,02
	445	0,04
	575	0,08
	8	20
8	124	0,09
	274	0,16
	445	0,16
	575	0,20
	13	20
124		0,13
274		0,17
445		1,06
575		1,95

Tabelle 3  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Höhe in cm	Temp. °C	Wasserverlust in %
Gefäßboden	20	0,00
	76	0,00
	124	0,01
	274	0,03
	445	0,05
	515	0,07
	645	0,08
	5	20
76		0,01
124		0,09
274		0,13
445		0,22
515		0,31
645		0,38

Tabelle 4  
KBr

Höhe in cm	Temp. °C	Wasserverlust in %
Gefäßboden	20	0,00
	124	0,00
	274	0,03
	445	0,03
	515	0,09
	645	2,30
	3,5	20
124		0,02
274		0,05
445		0,05
515		0,14
645		3,96
9		20
	124	0,06
	274	0,22
	445	0,22
	515	0,35
	645	4,40

Deckel keine Kristalle zu beobachten waren, selbst bei den höchsten Erhitzungstemperaturen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 für NaCl, Tab. 2 für KCl, Tab. 3 für  $K_2SO_4$  und auf Tab. 4 für KBr wiedergegeben.

Aus den Ergebnissen ist folgendes ersichtlich:

daß Proben aus verschiedenen Salzen, die auf gleiche Temperatur erhitzt und auf gleicher Höhe entnommen wurden, verschiedenen Wasserverlust zeigen,

daß der Wasserverlust der Proben aus demselben Salz, die bei gleicher Temperatur erhitzt wurden, von der Höhe abhängt und

daß den kleinsten Wasserverlust die Proben zeigen, die vom Gefäßboden genommen, und den größten Wasserverlust die Proben, die aus den am höchsten gekrochenen Teilen der Kristallkruste genommen wurden.

Wir haben ferner den Gelwassergehalt in den auf der Oberfläche der gesättigten Lösung ausgeschiedenen Kristallen mit dem Gelwassergehalt in den am Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen verglichen.

Zu diesem Zweck wählten wir die Salze  $NH_4Cl$  und  $(NH_4)_2SO_4$  (p. a., Kahlbaum), aus denen wir gesättigte Lösungen bei Zimmertemp., je 100 ml, bereiteten. Der Grund für die Wahl dieser Salze war die Eigenschaft ihrer gesättigten Lösungen, bei der isothermen Kristallisation nicht nur zu kriechen und Kristalle auf dem Gefäßboden auszuscheiden, sondern auch eine gut ausgebildete Kristallkruste an der Phasengrenze Flüssigkeit—Gas zu geben.

Die Lösungen kristallisierten 20 Tage bei Zimmertemp. und bis zu einem Volumen von 40 ml. Nach dieser Zeit wurden mit Hilfe eines gebogenen Spatels vorsichtig die Kristalle aus der Oberfläche der Lösung gezogen, die Mutterlauge auspipettiert und dann die Kristalle vom Boden auch mittels eines Spatels entnommen.

Die Kristallmassen wurden durch mehrmaliges starkes Pressen zwischen Filterpapierbogen getrocknet, leicht 5 Min. lang zerrieben und im Wägeschälchen an der Luft bis zu konstantem Gewicht stehengelassen. Aus den so gewonnenen trockenen Kristallpulvern entnahmen wir Proben von je etwa 1 g in Wägeschälchen (mit einer Genauigkeit bis zur vierten Stelle), die wir dann bei Zimmertemp. im Exsikkator über konz. Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht stehenließen.

Tabelle 5

Salz	Stelle der Probeentnahme	Wasserverlust in %
$NH_4Cl$	Oberfläche	0,13
	Boden	0,03
$(NH_4)_2SO_4$	Oberfläche	0,25
	Boden	0,01

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben, aus welcher man sieht, daß der Gehalt an eingeschlossenem Gelwasser in der auf der Oberfläche der Lösung ausgeschiedenen Kristallmasse bedeutend größer ist als in den am Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen.

Weiter führten wir Untersuchungen mit KBr und KCl durch, ob ein Unterschied in der Hydrolyse dieser Salze beim Erhitzen feststellbar ist, im Zusammenhang mit der Entnahmestelle der Kristallmasse.

Es ist seit langem bekannt, daß die sogenannten Neutralsalze (Produkte einer starken Säure und einer starken Base), die in wäßrigen Lösungen nicht meßbar hydrolysieren, bei „trockener“ Erhitzung auf Temperaturen unter ihre Schmelztemperatur meßbar hydrolysieren<sup>6</sup>. Diese Hydrolyse wird von dem gel-eingeschlossenen Wasser in der Kristallmasse hervorgerufen und ist möglich, wenn eines der Produkte flüchtig ist.

Es stellte sich dabei heraus<sup>1</sup>, daß die hydrolytische Spaltung beim Erhitzen davon abhängt, wie weit die Kristalle dieser beiden Salze gealtert sind, wie groß die Erhitzungsgeschwindigkeit auf eine bestimmte hohe Temperatur und welches der Zerreibungsgrad ist. Es ergab sich ferner, daß länger gealterte Kristalle, bei gleichen anderen Bedingungen, einen niedrigeren Hydrolysegrad beim Erhitzen aufweisen als die frisch erhaltenen Kristalle.

Es ist nicht überflüssig darauf hinzuweisen, daß auch eine sehr schwache Hydrolyse feststellbar ist, wenn Alkalihalogenide erhitzt werden, um sie „trocken“ zu erhalten, z. B. zwecks Atomgewichtsbestimmung eines Alkalimetalls oder eines Halogens<sup>7</sup>.

Für unsere Aufgabe haben wir klare, bei Zimmertemp. gesättigten Lösungen aus KBr und KCl (p. a., Kahlbaum) vorbereitet, je 150 ml, und sie in 11-Jenaer Bechergläsern mit einem Durchmesser von 11 cm kriechend auskristallisieren lassen. Die Kristallisation verlief bis zu völligem Verdampfen des Wassers (45 Tage). Mit Hilfe eines Spatels wurde die Kristallmasse von der Gefäßwand abgekratzt, auf einer Höhe von 10—12 cm für KBr und 6—8 cm für KCl sowie die Kristalle vom Gefäßboden entnommen.

Die Kristallmassen zerrieben wir im Mörser 5 Min. lang und erhitzen sie in Porzellantiegeln 72 Stdn. lang auf eine Temperatur von 630° C. Aus diesen Proben bereiteten wir 3proz. Lösungen mit destilliertem Wasser, pH = 5,4, und bestimmten mit Hilfe einer Glaselektrode den pH-Wert.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 6 niedergelegt, aus welcher folgendes zu ersehen ist:

Tabelle 6

Salz	Stelle der Probeentnahme	pH der Lösungen
KBr	Kristallkruste	6,35
	Boden	5,97
KCl	Kristallkruste	6,05
	Boden	5,64

<sup>6</sup> D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 101; Z. anorg. allgem. Chem. **158**, 103 (1926).

<sup>7</sup> O. Hönigschmid und R. Sachleben, Z. anorg. allgem. Chem. **213**, 365 (1933).

daß der pH-Wert der Lösungen von gleicher Konzentration an KBr und KCl von der Stelle der Kristallmasse im Gefäß abhängt,

daß in beiden Fällen die Lösungen aus der Kristallkruste einen größeren pH-Wert aufweisen als die Lösungen aus den Kristallen, die am Gefäßboden ausgeschieden worden sind. Das spricht dafür, daß die hydrolytische Spaltung beim Erhitzen der aus der Kristallkruste entnommenen Kristalle größer ist als die Spaltung der Kristalle, die vom Gefäßboden stammen,

daß der pH-Wert unter 7 ist, denn das für die Bereitung der Lösungen benutzte destillierte Wasser hatte auch einen pH-Wert unter 7. Wir betonen, daß uns nicht sosehr der absolute pH-Wert der Lösungen interessierte, als der Unterschied zwischen den pH-Werten der Lösungen, welcher sich bei KBr und bei KCl in derselben Richtung einstellte.

Wir haben auch Untersuchungen durchgeführt über die Verteilung der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen in der Kristallkruste und in den am Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen.

Für diesen Zweck haben wir in 1 l-Jenaer Bechergläsern mit 11 cm Durchmesser drei bei Zimmertemp. gesättigte Lösungen von KCl (mit oben genanntem Reinheitsgrad), je 200 ml. bereitet, die wir mit solchen Mengen Salzsäure ansäuerten bzw. mit Ammoniak alkalisierten, daß die eine Lösung einen pH-Wert von 2,00, die andere 1,90 bzw. die dritte 11,30 aufwies.

Die drei Lösungen ließen wir bei Zimmertemp. kriechend auskristallisieren, bis zu völligem Abdampfen des Wassers (60 Tage). Nachdem die Kristallisation beendet war, bereiteten wir 1,5proz. Lösungen sowohl von den am Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen als auch von den Kristallen aus der Kristallkruste (aus der Höhe 10—16 cm), deren pH-Wert wir mittels einer Glaselektrode bestimmten.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 7 wiedergegeben, aus welcher sich ergibt:

Tabelle 7 (KCl)

pH der Ausgangslösungen	Stelle der Probeentnahme	pH der Lösungen
2,00	Kristallkruste	3,80
	Boden	4,40
1,90	Kristallkruste	3,60
	Boden	4,15
11,30	Kristallkruste	6,10
	Boden	5,50

daß die aus den Kristallen vom Gefäßboden und von der Kristallkruste bereiteten Lösungen verschiedene pH-Werte aufweisen, die von der Ausgangslösung abhängig sind, bei gleichen sonstigen Bedingungen,

daß die Lösungen aus der Kristallkruste bei den angesäuerten Lösungen einen kleineren pH-Wert haben als die, die aus den Kristallen am

Gefäßboden stammen und einen größeren bei den alkalisierten Lösungen; dabei hatten die letzteren einen pH-Wert unter 7, weil das Ammoniak während der Kristallisation aus dem System verdampfte,

daß bei einem niedrigeren pH-Wert der Ausgangslösung die Lösungen aus der Kristallkruste und aus dem Gefäßboden entsprechend niedrigere pH-Werte haben.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können befriedigend erklärt werden, wenn wir von denselben Faktoren ausgehen, die wir beim Analysieren der Ergebnisse in der 1. Mitt.<sup>5</sup> über die Verteilung der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation dargelegt haben.

Die Porosität der Kristallkruste, einschließlich der Poren zwischen der Kruste und der Gefäßwand, ist vor allem in der Hinsicht von Bedeutung, daß durch die engeren oder weiteren Kapillaren die Lösung aufsteigt, welche für die Stoffnachlieferung der sich in Höhe und Dicke entwickelnden kriechenden Kristallisation notwendig ist. Dabei erreicht die Kristallkruste die entsprechende Dicke und Höhe in Abhängigkeit von dem Unterschied zwischen der Benetzung des Glases und der Benetzung der Kristallphase durch die Lösung.

Der andere Faktor, der für die Erklärung der erhaltenen Ergebnisse von Bedeutung ist, ist die Alterung der Kristallmassen. Es wurde schon in der 1. Mitt. hervorgehoben, daß nach Alterungsgrad (vom Gefäßboden aus nach der Öffnung), am weitesten die Kristallmassen gealtert sind, die sich zuerst ausgeschieden haben, d. h. diejenigen, die sich am Gefäßboden befinden, und am wenigsten gealtert sind die Kristallmassen aus den oberen Teilen der Kristallkruste in der Nähe der Öffnung des Gefäßes. Der Rest der Kristalle aus der Kristallkruste nimmt nach Alterungsgrad eine Mittelstellung ein, wenn wir die oberen zwei Stufen als Grenzfälle annehmen.

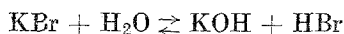
Wenn wir die Frage nach der Größe der entwickelten inneren Oberfläche, die Dimensionen der Elementarblöckchen und ihre Orientierung in bezug auf den Alterungsgrad stellen, folgt, daß die Kristallmassen am Gefäßboden (als am weitesten gealtert) aus entsprechend vergrößerten Elementarblöckchen aufgebaut sind, die relativ gut gegeneinander orientiert sind und als Folge davon, daß die entwickelte innere Oberfläche relativ klein ist. Umgekehrt sind diejenigen Kristallmassen, die sich auf den oberen Teilen der Kristallkruste befinden (als am wenigsten gealtert, d. h. frisch formiert) aus relativ kleineren Elementarblöckchen aufgebaut, wobei diese nicht so gut gegeneinander orientiert sind, so daß die innere Oberfläche, die diesem Zustand entspricht, die größte Entwicklung erreicht. Die Kristallmassen, eingeschlossen zwischen dem Gefäßboden und den oberen Teilen der Kristallkruste, nehmen die entsprechenden Zwischenzustände ein.

Es muß also das auf der inneren Oberfläche der Kristallmassen adsorbierte Wasser, das die innerlich adsorbierten — sowohl fremden als auch

eigenen — Ionen hydratisiert und das, dem Verhalten nach, bivarianten Charakter besitzt, sich in der größten Menge in den frisch gebildeten Kristallmassen befinden und in den kleinsten Mengen in jenen Kristallmassen, die am weitesten gealtert sind, also denen, die sich am Gefäßboden ausgeschieden haben; dies zeigen auch unsere Versuche.

Das oben Gesagte bezieht sich auf die Kristalle, die sich auf der Oberfläche der Lösung ausgeschieden haben. Nach Gehalt an bivariant eingeschlossenem Wasser verhalten sie sich als frisch gebildete Kristallmassen, verglichen mit den am Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen.

In engstem Zusammenhang mit dem bivariant eingeschlossenen Wasser steht sich auch die hydrolytische Spaltung der Kristallsalze — Produkte einer starken flüchtigen Säure und einer starken Base beim Erhitzen. Die frisch formierten Kristallmassen müssen eine größere hydrolytische Spaltung beim Erhitzen zeigen als die gealterten Kristallmassen — bei gleichen anderen Bedingungen —, weil die größere Menge innerlich adsorbierten Wassers in diesen Kristallmassen einen weitergehenden Verlauf des Prozesses hervorruft, z. B.:



Die von uns erhaltenen Ergebnisse stehen im besten Zusammenklang mit dieser Schlußfolgerung.

Die Verteilung der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen bei der kriechenden Kristallisation sollte dieselbe sein wie die Verteilung des bivariant eingeschlossenen Wassers bei dieser Kristallisation, weil die Wasserstoffionen nicht eigene Bauelemente der Kristalle sind, sondern zu den innerlich ausgebauten Adsorptionsschichten des mosaikartig gebildeten Kristallsystems gehören.

Offenbar werden die frisch erhaltenen Kristallmassen, die entsprechend große Mengen bivariant eingeschlossenen Wassers enthalten, auch entsprechend große Mengen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen einschließen und entsprechend wenig bei den gealterten Kristallmassen. Das wird auch von unseren Versuchen bestätigt.

In einem späteren Beitrag werden andere Verhaltensarten der Kristalle bei der kriechenden Kristallisation besprochen.