

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 1. Mitt.:

Die Verteilung der Verunreinigung bei der kriechenden  
Kristallisation

Von

**N. Kolarow**

Bearbeitet mit **R. Dobrewa**

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

*(Eingegangen am 30. April 1962)*

Versuchsergebnisse über die Verteilung der Verunreinigung bei kriechender Kristallisation in den Fällen, wo zwischen dem Grundsatz und dem verunreinigenden Salz sich keine chemischen Verbindungen oder Mischkristalle bilden, werden dargelegt. Sie zeigen, daß das verunreinigende Salz sich so verteilt, daß der geringste Gehalt in den Kristallen auf dem Boden des Gefäßes vorhanden ist und er in der Kristallkruste, die auf den inneren Gefäßwänden abgelagert ist, mit der Höhe ansteigt.

Die Erklärung dieser Verteilung ist vom Gesichtspunkt der laufenden Veränderung der Konzentration des verunreinigenden Salzes in der kristallisierenden Lösung und der Alterung der Kristalle gegeben.

Sehr oft wird der isotherm und ungestört ausgeführte Kristallisationsprozeß von der sogenannten kriechenden Kristallisation begleitet. Letztere äußert sich durch das Entstehen einer Haut oder Kruste aus der resten Substanz, die sich über die innere Wand des Gefäßes in die Höhe verbreitet, mit der Trennungsgrenze der drei Phasen: Lösung-Glas-Luft als Ausgangspunkt. Wenn dabei eine genügende Menge Lösung vorhanden ist, läuft die Kristallkruste über und verbreitet sich abwärts über die äußere Wand des Gefäßes.

Obwohl diese Erscheinung seit langem bekannt ist, kann man aus den vorliegenden Arbeiten nur folgendes ersehen:

1. daß der Mechanismus der kriechenden Kristallisation nicht völlig erklärt worden ist<sup>1</sup>,

2. daß nicht alle Salze in gleichem Maße einer kriechenden Kristallisation geneigt sind; z. B. fällt die Kriechneigung in der Reihe  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , bei gleichen sonstigen Bedingungen<sup>2</sup>,

3. daß von nichtwäßrigen Lösungsmitteln die in Äther gelösten festen Substanzen am meisten dem Kriechen geneigt sind<sup>2</sup>,

4. daß Salze, die zu Dendriten-Formen beim Kristallisieren neigen, sehr oft kriechende Kristallisation zeigen, zum Unterschied von den Salzen, die in kompakten Massen auskristallisieren<sup>3</sup>,

5. daß Goldgefäße, Platingefäße und andere keinen besonderen Einfluß auf den Grad des Kriechens ausüben<sup>1</sup>,

6. daß Zugaben bestimmter organischer Verbindungen zu der Salzlösung, wie z. B. Thymol, Glycerin, Zucker und andere, wie auch Fette, die kriechende Kristallisation unterbrechen<sup>4</sup>,

7. daß glatte Glaswände das Kriechen begünstigen, mattierte es verzögern oder unterbrechen<sup>3</sup>.

Außerdem stellte *Washburn*<sup>5</sup> fest, daß die Zusammensetzung des kriechend auskristallisierten Doppelsalzes  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  sich mit der Höhe nicht ändert, d. h. die Beziehung zwischen den einfachen Salzen, die die Doppelsalze bilden, bleibt bei der kriechenden Kristallisation erhalten.

*Balarew*<sup>6</sup> untersuchte von seiner Theorie des dispersen Baues der Realkristallsysteme ausgehend die Veränderung des pH von Lösungen, erhalten aus in verschiedener Höhe kriechend ausgeschiedenen Kristallmassen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumsulfat. Seine Versuche zeigten, daß diese Lösungen verschiedene pH-Werte aufweisen. Diese Tatsache erklärte *Balarew* mit dem verschiedenen Bau und der Zusammensetzung der von ihm angenommenen festen Bindungen, die am Ausbilden der dispergiert gebauten Realkristallsysteme teilnehmen.

<sup>1</sup> *E. R. Washburn*, J. Physic. Chem. **31**, 1246 (1927); *T. H. Hazlehurst*, *H. C. Martin*, *L. Brewer*, J. Physic. Chem. **40**, 39 (1936); *H. E. Buckley*, Crystal growth (New York-London, 1951), 338 (russ.).

<sup>2</sup> *J. G. F. Drucé*, Pharmac. J. **117**, 333 (1927).

<sup>3</sup> *T. H. Hazlehurst*, *H. C. Martin* und *L. Brewer*, J. Physic. Chem. **40**, 439 (1936).

<sup>4</sup> *H. Erlenmeyer*, Helv. Chim. Acta **10**, 896 (1927).

<sup>5</sup> *E. R. Washburn*, J. Physic. Chem. **33**, 1813 (1929).

<sup>6</sup> *D. Balarew*, Z. anal. Chem. **107**, 88 (1936).

In der Literatur konnten wir nichts über die Verteilung der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation finden. Da aber diese Frage praktische Bedeutung hat, vor allem in bezug auf die Herstellung von reinen Salzen, stellten wir uns als Aufgabe, zu verfolgen, ob und inwieweit sich die Verunreinigung mancher Salze unter den Bedingungen der kriechenden Kristallisation mit der Höhe auf der Gefäßwand ändert. Dabei wählten wir Verunreinigungen, welche keine Mischkristalle oder chemische Verbindungen bilden.

Wir benutzten die Salze NaCl, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Davon bereiteten wir je 200 ml klare, bei  $20^\circ$  gesättigte Lösungen, die wir in Jenaer Bechergläsern von einem Liter Inhalt und 9 cm Durchmesser kriechend auskristallisieren ließen. Die Bechergläser wurden vorher mit Dichromatmischung gereinigt und 20 Min. lang ausgedämpft. Das Eingießen der Lösungen in die Bechergläser geschah in der Weise, daß kein Verspritzen auf die Gefäßwand stattfinden konnte. Nachher setzten wir zu jeder Lösung vorsichtig die entsprechende Verunreinigung zu. Die verunreinigenden Salze nahmen wir in äquivalenten Mengen zueinander, entsprechend 2,6 g Natriumchlorid.

Auf Tab. 1 sind die Grundsätze wiedergegeben sowie die für jedes Salz entsprechenden Verunreinigungen.

Auf diese Weise untersuchten wir die Verteilung der Verunreinigung in 20 kriechend auskristallisierenden Systemen, und zwar in einer Reihe von Versuchen bis zu völligem Eindampfen der Lösung und in einer zweiten Reihe bis zu einem Rest von 20 ml Lösung (alle bei gewöhnlicher Temperatur).

Tabelle 1\*

Grundsatz	Verunreinigung	Grundsatz	Verunreinigung
NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	NaCl
	$\text{K}_2\text{SO}_4$		KCl
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{NH}_4\text{Cl}$
KCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	NaCl
	$\text{Li}_2\text{SO}_4$		KCl
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{NH}_4\text{Cl}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NaCl
	$\text{K}_2\text{SO}_4$		KCl
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{NH}_4\text{Cl}$
	$\text{Li}_2\text{SO}_4$		LiCl

\* Tatsächlich bilden die Systeme: NaCl— $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —NaCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ —KCl und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei entsprechenden Gewichtsprozenten des Grund- und verunreinigenden Salzes Doppelsalze. Weil aber die Mengen der betreffenden verunreinigenden Salze stark verschieden von den Mengen, bei denen sich Doppelsalze abscheiden, sind, rechnen wir die obigen Systeme zu denen, bei welchen sich keine Doppelsalze bilden (Handbuch der Löslichkeit der Salzsysteine, Leningrad-Moskau 1953, I, 58, 309, 402).

Wir entnahmen von jedem Versuch in verschiedener Höhe je drei bzw. je vier Proben und haben so insgesamt die Verunreinigung von 123 Proben bestimmt.

Die ersten bemerkbaren Kristalle unmittelbar über der Trennungsgrenze der drei Phasen: Lösung—Glas—Luft, sind nach 2 bis 6 Tagen erschienen, je nach der Natur der Ausgangssalze und den Verdampfungsbedingungen Temperatur und Wasserdampfdruck in der Luft. Nach einigen Monaten stand fest, daß die Lösungen der ersten und der zweiten Versuchsreihe ausreichend gut kriechend kristallisiert hatten. Während dieser Zeit wurde Filterpapier über die Bechergläser gebreitet, um Verunreinigung der Lösungen von Staub usw. auszuschließen.

Das Entnehmen der für die Analyse nötigen Kristallmasse aus dem Boden des Becherglases und dem obersten Teil der Kristallkruste sowie von einer oder zwei Stellen zwischen diesen, geschah durch vorsichtiges Auskratzen mittels eines Spatels. In den Versuchen, bei welchen noch 20 ml Mutterlauge vorhanden waren, wurde diese zuvor abpipettiert. Die ausgekratzten feuchten Kristallmassen wurden sorgfältig durch starkes mehrmaliges Pressen zwischen Filterpapier getrocknet.

Sämtliche Analysen wurden mit einer Probenmenge von einem Gramm durchgeführt und die Verunreinigung in Prozenten berechnet. Die verunreinigenden Chlorionen bestimmten wir titrimetrisch nach *Mohr*, die Sulfationen durch Fällern mit  $\text{BaCl}_2$ .

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tab. 2 bis 7 wiedergegeben. Dabei wurden als „feucht“ die Proben bezeichnet, welche aus der Versuchsreihe stammten, wo die Lösung auf 20 ml eingedampft wurde, und unter „trocken“ die andere, wo die Lösung völlig verdampft wurde.

Tabelle 2. Grundsatz  $\text{NaCl}$ 

Verunreinigung	Feucht		Trocken	
	Höhe cm	Verunreinigung %	Höhe cm	Verunreinigung %
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,0	0,0	0,0	0,0
	7,0	2,1	4,0	3,2
	12,5	5,1	9,5	9,2
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,0	1,0	0,0	0,6
	6,0	1,6	6,5	1,2
	14,0	18,4	12,5	1,4
	—	—	15,5	13,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,0	0,0	0,0	0,9
	6,0	0,8	7,5	1,1
	10,0	1,3	14,5	17,1
	13,5	7,3	—	—

Tabelle 3. Grundsatz KCl

Verunreinigung	Feucht		Trocken	
	Höhe cm	Verunreinigung %	Höhe cm	Verunreinigung %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,1
	5,0	0,6	6,0	3,2
	10,5	5,5	13,0	4,3
	16,5	8,8	—	—
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	1,2	0,0	1,1
	3,0	2,8	5,0	7,1
	10,5	7,3	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	0,8	0,0	0,7
	7,5	2,8	6,0	2,6
	15,5	3,0	11,0	3,5
	22,0	5,3	—	—

Tabelle 4. Grundsatz NH<sub>4</sub>Cl

Verunreinigung	Feucht		Trocken	
	Höhe cm	Verunreinigung %	Höhe cm	Verunreinigung %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
	7,0	0,0	8,5	2,0
	15,0	2,2	16,5	4,9
	19,0	7,1	21,0	10,1
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
	6,0	0,0	4,0	0,7
	17,0	1,3	9,5	0,8
	23,0	17,0	17,5	0,9
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	27,0	21,0
	0,0	0,0	0,0	0,0
	6,0	0,0	7,0	1,3
	11,0	1,0	13,0	2,4
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,0	3,5	18,5	7,4
	0,0	0,0	0,0	0,0
	5,0	0,6	5,5	0,6
	14,0	2,8	11,5	0,9
	—	—	22,0	2,0

Tabelle 5. Grundsatz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Verunreinigung	Feucht		Trocken	
	Höhe cm	Verunreinigung %	Höhe cm	Verunreinigung %
NaCl	—	—	0,0	3,1
	—	—	1,5	69,3
KCl	—	—	0,0	2,6
	—	—	2,0	55,8
	—	—	7,0	82,3
NH <sub>4</sub> Cl	—	—	0,0	2,7
	—	—	3,5	18,8
	—	—	18,0	61,3

Tabelle 6. Grundsatz  $K_2SO_4$ 

Verunreinigung	Feucht		Trocken	
	Höhe cm	Verunreinigung %	Höhe cm	Verunreinigung %
NaCl	0,0	2,5	0,0	1,6
	2,0	9,4	3,5	18,1
	9,0	44,4	22,5	78,8
KCl	0,0	1,1	0,0	3,4
	1,5	2,5	2,0	12,0
	7,0	52,7	8,0	95,8
NH <sub>4</sub> Cl	0,0	0,5	0,0	1,2
	2,5	2,5	2,5	2,4
	8,0	65,7	6,0	76,2

Tabelle 7. Grundsatz  $(NH_4)_2SO_4$ 

Verunreinigung	Feucht		Trocken	
	Höhe cm	Verunreinigung %	Höhe cm	Verunreinigung %
NaCl	0,0	0,7	0,0	1,0
	10,5	2,1	6,5	5,8
	13,5	2,3	9,5	6,6
	18,0	8,1	—	—
KCl	0,0	0,8	0,0	0,6
	5,0	0,9	4,5	3,8
	8,0	4,1	8,0	4,6
NH <sub>4</sub> Cl	0,0	1,1	0,0	0,4
	6,5	3,1	5,0	3,0
	13,0	3,3	9,5	3,2
LiCl	0,0	0,2	0,0	1,0
	6,5	1,2	5,0	1,3
	11,5	2,0	10,0	1,5

Die Ergebnisse zeigen,

daß in allen von uns untersuchten Fällen kriechender Kristallisation die Verunreinigung nicht gleichmäßig verteilt ist, d. h. der Prozentgehalt an dem verunreinigenden Salz nicht derselbe ist in der Kristallmasse, die sich am Boden des Becherglases ausgeschieden hat und in der auf der Gefäßwand,

daß mit der Höhe der Prozentgehalt Verunreinigung in der kriechend ausgeschiedenen Kristallkruste größer wird; den größten Gehalt an verunreinigendem Salz beobachtet man in den obersten Teilen der Kristallkruste und den kleinsten Gehalt in der Kristallmasse auf dem Boden des Gefäßes,

daß in manchen Fällen, wie z. B. bei KCl und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , die Vermehrung im Prozentgehalt des verunreinigenden Salzes mit der Höhe ziemlich gleichmäßig vor sich geht, während in anderen Fällen, wie z. B. bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ , die Vermehrung zunächst gering ist und ganz oben sprunghaft große Werte annimmt,

daß, mit einigen kleinen Ausnahmen, die Verunreinigung auf gleicher Höhe bei „trocken“ einen größeren Wert hat als bei „feucht“,

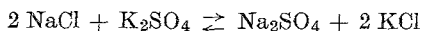
daß kein deutliches Verhältnis besteht zwischen dem Ionenradius des Kations und der Verunreinigung bei gleicher Höhe,

daß der Verunreinigungsgrad bei gleichem verunreinigendem Salz und gleicher Höhe von der Natur des Grundsatzes abhängt und umgekehrt,

daß die kriechende Kristallisation praktisch als Methode für die Gewinnung von reinen Salzen angewandt werden kann, in den Fällen, wo zwischen dem Grundsatz und dem verunreinigenden Salz kein Doppelsalz (oder Mischkristalle) gebildet wird.

Wenn wir in Betracht ziehen, daß im Falle von Mischkristallen die Beziehung zwischen den beiden Komponenten A und B in der festen Phase unter anderem auch von der Konzentration der Komponente in der Lösung abhängt, ist es sehr wahrscheinlich, — wenn das Grundsatz A und das verunreinigende Salz B isomorph sind —, daß sich letzteres bei der kriechenden Kristallisation in der Kristallkruste des Grundsatzes verteilt, etwa in der Weise, wie bei den von uns untersuchten Systemen.

Außerdem ist noch zu erwähnen, daß auf Grund der Ionengleichgewichte bei den von uns untersuchten Salzsysteinen angenommen werden kann, daß in manchen Fällen bei der Kristallisation die Möglichkeit besteht für die Ausscheidung — zusammen mit dem Grundsatz — auch des Doppelsalzes, das aus der Verunreinigung und einem der Endprodukte gebildet wird. Z. B. könnte im System



ein Doppelsalz gebildet werden zwischen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>7</sup>.

Wir sind der Meinung, daß diese Gleichgewichte keine merkliche Bedeutung haben für die von uns erhaltenen Ergebnisse, aus folgenden Gründen: Erstens in der gemeinsamen Lösung Nebenionen vorhanden, die bestimmt einen negativen Einfluß auf die Bildung des Doppelsalzes ausüben. Zweitens liegen die beiden Komponenten für die Bildung des Doppelsalzes in einer ziemlich niedrigen Konzentration vor. Drittens haben wir nirgends Kristallmassen gefunden, die nur aus Doppelsalz gebildet waren, was bedeutet, daß in keinem Fall erreicht wird, daß die gemeinsame Lösung bei Zimmertemperatur an irgendeinem Doppelsalz gesättigt ist. Viertens, wenn wir auch die Bildung irgendeines „Komplexes“ in der gesättigten Lösung annehmen, so wird er sich als Verunreinigung in derselben Weise verteilen wie es unsere Ergebnisse zeigen, wo das Vorhandensein von Doppelsalzen ausgeschlossen ist.

<sup>7</sup> P. Pascal, *Traité de chimie minérale* (Paris, 1934), 6 (1), 204.

Die erhaltenen Ergebnisse können befriedigend erklärt werden, wenn wir folgende Faktoren in Betracht ziehen: erstens, daß die auf der Gefäßwand ausgeschiedene Kristallkruste porös ist, zweitens, daß die verschiedenen Teile der Kristallkruste und die Kristalle auf dem Boden des Gefäßes bei verschiedener Konzentration des verunreinigenden Salzes ausgeschieden sind, und drittens, daß bei der kriechenden Kristallisation Bedingungen bestehen für die Bildung von „frischen“ wie auch von „gealterten“ Kristallen.

Der erste Faktor ist vor allem deswegen von Bedeutung, weil er eine notwendige Bedingung für das Kriechen der Lösung aufwärts auf der Gefäßwand ist; ohne den Mechanismus des Kriechens genauer zu beschreiben, sei gesagt, daß das Aufwärtskriechen der Lösung über das Kapillarnetz der Kristallkruste geschieht, wo die Kapillaren zwischen der Gefäßwand und der Kristallkruste, wie auch in der Kruste selbst sicher verschieden weit sind. Dieser Weite, wie auch wie stark das Kapillarnetz ausgeprägt ist, hängt, bei sonst gleichen Bedingungen, auch von der Natur des Grundsatzes und des verunreinigenden Salzes ab.

Der zweite Faktor besteht darin, daß nicht alle Kristalle auf dem Boden des Gefäßes und auf der Gefäßwand aus einer Lösung gleicher Konzentration des verunreinigenden Salzes ausgeschieden sind. Die auf dem Boden des Gefäßes gebildeten Kristalle sind offenbar aus einer Lösung ausgeschieden, wo die Konzentration des verunreinigenden Salzes am kleinsten ist. Später, nach der Bildung der ersten Kristallmassen unmittelbar über der Trennungsgrenze der drei Phasen: Lösung—Glas—Luft, geht die Ausbildung der Kristallkruste in der Höhe vor sich mit immer zunehmender Konzentration des verunreinigenden Salzes in der Lösung, welche über die auf der Gefäßwand schon ausgeschiedene Kristallkruste kapillar aufsteigt. Selbstverständlich folgt, wenn wir die Adsorptionsisotherme in Betracht ziehen, daß die Adsorption des verunreinigenden Salzes an der Kristallkruste des Grundsatzes in der Höhe stufenweise vor sich geht, und diese Stufen entsprechen der Konzentration des verunreinigenden Salzes in der kapillar steigenden Lösung. Letzten Endes kommen wir bei entsprechend großen Höhen zu einem konstanten Wert der Menge des verunreinigenden Salzes.

Der dritte Faktor, der auch von großer Bedeutung für die Übertragung des verunreinigenden Salzes in der Richtung der oberen Teile der Kristallkruste ist, ist die Alterung der Kristalle. Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei dem Alterungsprozeß in der Mutterlauge, der mit den entsprechenden Änderungen in der sekundären Struktur des Realkristallsystems verbunden ist, neben anderen Veränderungen in den Eigenschaften des Systems auch ein Prozeß des Austreibens der Verunreinigung vor sich geht, ohne dabei bis zu absolut reiner, fester Substanz zu gelangen.



*H. Mark*<sup>8</sup> hat röntgenographisch, nach der Reflexionsmethode von *Ewald*, eine ganze Reihe von Kristallen studiert, von denen er zeigen konnte, daß sie mosaikartig gebaut sind und daß z. B. bei NaCl der Winkel zwischen den Elementarblöckchen  $15'$  beträgt, bei einer Größe des Blöckchens von  $10^{-4}$  cm. Wenn dieser Winkel bei den „gealterten“ Kristallen vorhanden ist, so wird bei den „frisch“ erhaltenen die Desorientierung zwischen den Blöckchen — in unserem Fall mit viel kleineren Dimensionen — offenbar größer sein, d. h. es wird der Winkel zwischen ihnen größer sein. Es ist selbstverständlich, daß bei diesem Realkristallbau jeder Orientierung zwischen den Blöckchen, bzw. dem Winkel zwischen ihnen und ihrer entsprechenden Größe, eine bestimmte Entwicklung der inneren Oberfläche entspricht, welche die Adsorption bestimmt.<sup>9</sup>

In unserem Falle der kriechenden Kristallisation sind die am längsten in der Mutterlauge gebliebenen bzw. die am längsten „gealterten“ Kristallmassen diejenigen, die auf dem Boden des Gefäßes ausgeschieden sind, umgekehrt treten die Kristallmassen, welche an den oberen Teilen der Kristallkruste verhältnismäßig spät ausgeschieden werden, als „frische“ Kristalle auf. Der Rest der Kristallmassen zwischen dem Gefäßboden und den oberen Teilen der Kristallkruste wird Zwischenzustände der „Alterung“ einnehmen. Wenn wir den Grenzfall annehmen, daß die Kristalle auf dem Gefäßboden und die aus der Kristallkruste sich in einer und derselben Zeit ausgeschieden haben, so sollte die Verunreinigung in beiden gleich vertreten sein. Da jedoch dies nicht der Fall ist, wird in Übereinstimmung mit dem Obengesagten die kleinste Menge Verunreinigung in den am längsten „gealterten“ Kristallmassen, nämlich auf dem Boden des Gefäßes zu finden und in der Kristallkruste so verteilt sein, daß in den „frischesten“ ausgeschiedenen Kristallmassen, in den oberen Teilen der Kristallkruste, das verunreinigende Salz im größten Maße eingeschlossen sein wird.

Außerdem wird sich mit der Zeit bzw. mit der Alterung die Verunreinigung von den Kristallen auf dem Gefäßboden wie auch aus den Kristallen der Kristallkruste ausscheiden und wird durch kapillares Steigen zu immer höher stehenden Teilen der Kristallkruste übertragen. Dieser Prozeß erklärt auch, daß der Prozentgehalt an verunreinigendem Salz bei „trocken“ in gleicher Höhe einen größeren Wert aufweist als bei „feucht“.

Ziehen wir in Betracht, daß die Wasserdämpfe das Volumen des Becherglases füllen, so könnte man annehmen, daß einen gewissen Einfluß auf die Verteilung des verunreinigenden Salzes auch der Unterschied

<sup>8</sup> *H. Mark*, Naturwiss. **18**, 1042 (1925).

<sup>9</sup> *D. Balarew*, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig, 1939), 36.

zwischen den Verdunstungsgeschwindigkeiten des Wassers aus der Lösungsoberfläche und den verschiedenen Teilen der Kristallkruste ausüben würde; das Verdunsten sollte mit der größten Geschwindigkeit aus den oberen Teilen der Kristallkruste vor sich gehen und mit der kleinsten Geschwindigkeit aus den unteren Teilen sowie aus der Lösungsoberfläche bei sonst gleichen Bedingungen. In Wirklichkeit aber, ohne daß wir im Prinzip diesen Einfluß verneinen, hat dieser Unterschied in der Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers kaum eine wesentliche Bedeutung für die Verteilung der Verunreinigung unter den Bedingungen, bei welchen wir die kriechende Kristallisation durchführten, da das Ausfüllen des Becherglases mit Wasserdämpfen nicht den Charakter einer fast konstanten Überlagerung mit Wasserdämpfen besitzt. Dies am meisten deswegen, weil, während das Molekulargewicht des Wassers 18 beträgt, das der Luft durchschnittlich 29 ist, oder mit anderen Worten: das Wasser als Gas ist rund 1,5mal leichter als die Luft. In unserem Falle wird eher aus dieser Beziehung ein Strom von Wasserdampf realisiert, der sich gegen die Öffnung des Gefäßes bewegt und nicht eine sich langsam zerstreuernde Überlagerung von Wasserdampf. Wenn diese im Becherglas existierte, sollte die Kristallkruste dick in den oberen Teilen sein und dünn in den unteren, besonders unmittelbar über der Trennungsgrenze der drei Phasen: Glas—Lösung—Luft; der Versuch zeigt aber genau das Gegenteil.

Ziehen wir die festgestellte Tatsache<sup>10</sup> in Betracht, daß nämlich die aus wäßrigen Lösungen ausgeschiedenen Kristallmassen immer bivariant gebundenes Wasser in sich enthalten, das die Bauelemente der Verunreinigung hydratisiert, wird die Untersuchung des Gehalts an bivariant gebundenem Wasser in den verschiedenen Teilen der kriechend auskristallisierten Kristallmasse von Interesse sein. Diese Untersuchungen werden Gegenstand einer zukünftigen Arbeit sein.

---

<sup>10</sup> *D. Balarew*, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig, 1939), 39; *N. Kolarow*, Koll. Z. **90**, 28 (1940).