

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 5. Mitt.:

Die Verteilung der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen bei der kriechenden Kristallisation hydrolysierender Salze

Von

**N. Kolarow** und **R. Dobrewa**

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

(Eingegangen am 16. September 1963)

Untersuchungen über die Verteilung der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen bei der kriechenden Kristallisation von Salzen einer starken Säure und einer schwachen Base (bzw. eines schwach alkalischen Hydroxyds) sowie Salzen einer schwachen Säure und einer starken Base zeigen, daß bei den ersteren, deren wäßrige Lösungen sauer reagieren, die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle, obwohl sie „gealtert“ sind, „saurer“ erscheinen als die „frischen“ Kristalle der Kristallkruste. Bei der zweiten Salztype, deren wäßrige Lösungen alkalische Reaktion aufweisen, ist die Lage analog; die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle sind „alkalischer“ als die der Kristallkruste.

Dies, und auch die Verteilung der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation, berücksichtigend muß man annehmen, daß bei den ersteren Salzen die Hydroxylionen als Verunreinigung auftreten, bei den letzteren die Wasserstoffionen. Ferner wurde eine Deutung auf Grund der hydrolytischen Adsorption in bezug auf die *Paneth—Fajanssche* Regel gegeben.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde mitgeteilt, daß die Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen, die in Form einer Säure oder Base der gesättigten Lösung des Salzes einer starken Säure und einer starken Base (KCl) zugesetzt wurden, sich bei der kriechenden Kristallisation in der Höhe auf dieselbe Weise verteilen wie die anderen Verunreinigungen kristallisierender Salze. Später haben wir<sup>2</sup> gezeigt, daß bei den Salzen  $ZnSO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ , die in der wäßrigen Lösung einen pH-Wert  $< 7$  aufweisen, die Verteilung

<sup>1</sup> N. Kolarow und Z. Bontschewa, Mh. Chem. **93**, 1254 (1962).

<sup>2</sup> N. Kolarow und Z. Bontschewa, Mh. Chem. **94**, 599 (1963).

der Wasserstoffionen in entgegengesetzter Richtung abläuft, verglichen mit der Verteilung derselben, wenn sie zuvor zugesetzt sind, wie beim obenerwähnten Salz.

In Anbetracht dieser Tatsachen war es von Interesse, die Verteilung der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen bei der kriechenden Kristallisation näher zu untersuchen, wenn sie als Folge der Hydrolyse des entsprechenden Salzes entstehen, das von einer starken Säure und einer schwachen Base bzw. einer schwachen Säure und einer starken Base her stammt. In unserem Falle werden wir sie bedingt als „eigene“ Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen bezeichnen, zum Unterschied von den „fremden“  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen, wenn sie der Salzlösung in Form von Säure oder Base zugesetzt werden.

Aus der großen Anzahl hydrolysierender Salze haben wir solche gewählt, die eine relativ hohe Kriechtendenz besitzen, u. zw.  $K_2CrO_4$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  und  $NaNO_2$ , deren wäßrige Lösungen alkalisch reagieren, sowie  $CdCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$  und  $KAl(SO_4)_2$ , deren wäßrige Lösungen sauer sind.

Aus diesen Salzen vom höchsten Reinheitsgrad bereiteten wir in 400-ml-Jenaer-Bechergläsern von 6 cm Durchmesser je 50 ml bei  $20^\circ C$  gesättigte Lösungen. Diese ließen wir kriechend auskristallisieren, bei derselben Temperatur unter freiem Abdampfen, bis zu völligem Abdunsten des Wassers (etwa 25 Tage). In den Fällen, wo das Salz Kristallwasser enthielt, haben wir das unter gewöhnlichen Bedingungen stabile Kristallhydrat verwendet. Nach Beendigung der Kristallisation bereiteten wir sowohl aus den Kristallen des Gefäßbodens als auch aus denen der Kristallkruste bei  $20^\circ C$  gesättigte Lösungen. Dann haben wir die pH-Werte dieser Lösungen mittels einer Glaselektrode bestimmt, bei sonst gleichen Bedingungen. Vorher aber hatten wir Untersuchungen durchgeführt, um festzustellen, ob nicht bei der kriechenden Kristallisation ein Verwitterungsprozeß des Kristallhydrats stattfindet. Dazu benutzten wir das Salz  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ . Die Ergebnisse zeigten, daß das Verhältnis zwischen  $CuSO_4$  und  $H_2O$  bei den Kristallen des Gefäßbodens dasselbe ist wie bei denen der Kristallkruste, was dafür spricht, daß hier — analog zu den Doppelsalzen<sup>3</sup> — kein Zersetzungsprozeß stattfindet. Diese Frage mußte von vornherein beantwortet werden, da, wenn wir angenommen hätten, daß während der kriechenden Kristallisation des Kristallhydrats eine Verwitterung stattfindet, die bei  $20^\circ C$  bereiteten gesättigten Lösungen aus den Kristallen des Gefäßbodens und aus den Kristallen der Kristallkruste verschiedene Konzentration des wasserfreien Salzes aufweisen sollten, was bei sonst gleichen Bedingungen zu dem entsprechenden Unterschied zwischen den pH-Werten geführt hätte.

<sup>3</sup> E. R. Washburn, J. Physic. Chem. **33**, 1813 (1929).

Weiterhin haben wir auch die pH-Werte der gesättigten Lösungen bestimmt, bevor wir sie kriechend auskristallisieren ließen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1. Salze, deren wäßrige Lösungen sauer reagieren

Salz	pH-Wert der			h
	gesättigten Ausgangslösung	gesättigten Lösung aus den Kristallen des Gefäßbodens	gesättigten Lösung aus den Kristallen der Kristallkruste	
CdCl <sub>2</sub>	2,80	2,55	3,05	6—7
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,90	2,74	2,98	6—7
CuSO <sub>4</sub>	3,62	3,58	3,66	4—5
CuCl <sub>2</sub>	1,60	1,40	1,89	8—9
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,38	3,34	3,41	2—3
ZnSO <sub>4</sub> *	3,60	3,55	3,65	3—7
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *	3,80	3,50	3,85	3—4

h = Höhe der Kristallkruste in cm

\* Die Daten für diese Salze wurden aus dem Beitrag <sup>2</sup> entnommen

Tabelle 2. Salze, deren wäßrige Lösungen alkalisch reagieren

Salz	pH-Wert der			h
	gesättigten Ausgangslösung	gesättigten Lösung aus den Kristallen des Gefäßbodens	gesättigten Lösung aus den Kristallen der Kristallkruste	
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,65	9,85	9,50	5—7
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	10,05	10,08	10,02	4—6
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	7,09	8,30	7,33	7—9
NaNO <sub>2</sub>	8,28	8,32	8,25	5—7

h = Höhe der Kristallkruste in cm

Aus obigen Tabellen ist folgendes zu ersehen:

1. Die aus den Kristallen des Gefäßbodens und den Kristallen der Kristallkruste bereiteten gesättigten Lösungen weisen für ein bestimmtes gegebenes Salz, bei beiden Salzreihen, verschiedene pH-Werte auf.

2. Die gesättigte Ausgangslösung hat einen pH-Wert, der sich von dem pH-Wert der obigen zwei gesättigten Lösungen unterscheidet.

3. Die Änderung der pH-Werte in der Reihe: gesättigte Ausgangslösung—gesättigte Lösung aus den Kristallen des Gefäßbodens—gesättigte Lösung aus den Kristallen der Kristallkruste ist bei den Salzen einer starken Säure und einer schwachen Base entgegengesetzt zur Änderung der pH-Werte (bei sonst gleichen Bedingungen) in derselben Reihe der Salze einer schwachen Säure mit einer starken Base.

Wenn die Daten aus Tab. 1, wo die saure Reaktion der Mitte (gesättigte Ausgangslösung) von den „eigenen“ Wasserstoffionen bestimmt wird, mit der Verteilung der „fremden“ Wasserstoffionen bei Kaliumchlorid

(<sup>1</sup>, Tab. 7) verglichen werden, ist zu ersehen, daß sich die Wasserstoffionen nicht in derselben Weise zwischen den Kristallen des Gefäßbodens und den Kristallen der Kristallkruste verteilen; bei den eigenen Wasserstoffionen erscheinen die Kristalle des Gefäßbodens „saurer“ als die Kristalle der Kristallkruste, während bei den „fremden“ Wasserstoffionen die Beziehung entgegengesetzt ist: Die Kristalle der Kristallkruste erscheinen „saurer“ als die Kristalle des Gefäßbodens. Analoge Beziehung haben wir auch bei den Hydroxylionen, wenn sie „eigene“ und „fremde“ sind, was aus dem Vergleich der Daten aus Tab. 2 des vorliegenden Beitrags und aus Tab. 7 des obenerwähnten Beitrags<sup>1</sup> ersichtlich ist. Ziehen wir in Betracht, daß bei der kriechenden Kristallisation die „fremden“ Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen sich — hinsichtlich der Verteilung zwischen den Kristallen des Gefäßbodens und den Kristallen der Kristallkruste — wie andere Verunreinigungen der Kristallmasse verhalten, nämlich wie das bivariant eingeschlossene Wasser und Beimengungen, die keine Mischkristalle oder Doppelsalze mit dem Grundsatz bilden, entsteht auf Grund der erhaltenen Ergebnisse folgende Frage: Welche ist eigentlich die Verunreinigung der hydrolysierenden Salze bei der kriechenden Kristallisation? Diese Frage kann nicht eindeutig für beide Typen hydrolysierender Salze beantwortet werden. Allerdings sollte grundsätzlich — in Zusammenhang mit den Daten der früheren Beiträge — die Verminderung der „Konzentration“ von Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen in der Reihe: Kristalle des Gefäßbodens—Kristalle der Kristallkruste angenommen werden. Dies beachtend, und zweitens, daß die Kristalle der Kristallkruste — weil sie später ausgeschieden sind — als „frisch“ gelten (im Vergleich mit den Kristallen des Gefäßbodens, welche — weil sie viel früher ausgeschieden sind und von der Mutterlauge gewaschen werden — als „gealtert“ bezeichnet werden können), folgt, daß bei den Salzen einer starken Säure und einer schwachen Base — trotz der sauer reagierenden wäßrigen Lösungen — die Hydroxylionen als Verunreinigung angenommen werden müssen und umgekehrt, bei den Salzen einer schwachen Säure und einer starken Base die Wasserstoffionen die Verunreinigung sind, obwohl ihre wäßrigen Lösungen alkalisch reagieren.

Nach diesen Befunden und den Daten aus Beitrag <sup>1</sup> könnte verallgemeinernd eine Adsorptionsregel bei dieser Kristallisation folgenderweise formuliert werden: *Bei der kriechenden Kristallisation von Salzen einer starken Säure und einer starken Base verhalten sich die „fremden“ Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen wie jede andere Verunreinigung des Grundsatzes, die mit letzterem keine Mischkristalle oder Doppelsalze bildet, während bei hydrolysierenden Salzen einer starken Säure und einer schwachen Base (saure Reaktion der Mitte) die Hydroxylionen „fremd“ sind — und umgekehrt bei Salzen einer schwachen Säure und einer starken Base (alkalische Reaktion der Mitte) die Wasserstoffionen „fremd“ sind oder aber, in beiden*

letzten Fällen, „fremd“ bzw. verunreinigend diejenigen Ionen sind, die entgegengesetzt den Ionen, welche die Reaktion der Mitte bestimmen, erscheinen.

Die in vorliegendem Beitrag dargelegten Ergebnisse können befriedigend erklärt werden, wenn man zwei wesentliche Faktoren in Betracht zieht, die die quantitative Verteilung der Verunreinigung im Kristallsalz bei der kriechenden Kristallisation bestimmen, nämlich, inwieweit die Kristalle der Kristallkruste und die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle „gealtert“ sind, und im Zusammenhang damit, inwieweit die innere Adsorption der ionischen festen Phase vertreten ist. In diesem Falle — da die Adsorption mit der Konzentrationsänderung der Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionen verbunden ist — liegt im System eigentlich eine hydrolytische Adsorption vor<sup>4</sup>. Bei der ersten Reihe von Salzen (starke Säure und ein Hydroxyd mit schwach alkalischer Wirkung) läuft die hydrolytische Adsorption völlig nach der *Paneth—Fajanss*chen Regel ab; hier werden auch die Hydroxylionen der Mutterlauge eingeschlossen, die in diesem Falle als „fremde“ Ionen erscheinen, da sie mit dem Metallkation ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  u. a.) der festen Phase eine wenig lösliche Verbindung — das entsprechende Metallhydroxyd — bilden. Einen anderen Fall haben wir aber bei der zweiten Reihe von Salzen (aus starker Base und schwacher Säure); hier geschieht das Einschließen von Wasserstoffionen, die als „fremde“ Ionen erscheinen, auf Grund der Bildung einer mittelstark bzw. schwach dissoziierbaren Verbindung<sup>5</sup> zwischen den Wasserstoffionen und den ihnen entgegengesetzt geladenen Ionen des Kristallgitters — in unserem Falle die Anionen ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  u. a.)\*.

Das bisher Gesagte in Betracht ziehend, und zweitens, daß bei den „frisch“ erhaltenen Kristallen die innere Oberfläche viel stärker entwickelt ist als bei den „gealterten“ Kristallmassen, folgt, daß das Einschließen von „fremden“ Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionen — auf Grund der inneren Adsorption — bei den ersteren viel größer sein wird als bei den letzteren. Demzufolge werden bei den Salzen einer starken Säure und eines Hydroxyds schwach alkalischer Wirkung (saure Reaktion der Mitte) die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle „saurer“ erscheinen als die Kristalle, die die Kristallkruste ausbilden (Tab. 1); umgekehrt sind bei den Salzen einer schwachen Säure und einer starken Base (alkalische Reaktion der Mitte) die Kristalle auf dem Gefäßboden „alkalischer“ als die Kristalle, die die Kristallkruste ausbilden (Tab. 2).

\* Im letzteren Falle ist von den entsprechenden Säuren:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  und  $\text{HNO}_2$  eine schwach und die anderen mittelstark, trotzdem werden die Salze der letzteren in dem allgemeinen Ausdruck: Salze einer starken Base und einer schwachen Säure einbezogen.

<sup>4</sup> N. Kolarow, Jahrb. Univ. Sofia, Phys. Math. Fak. 41 (2), 75 (1944 bis 1945).

<sup>5</sup> A. C. Wahl and N. A. Bonner, Radioactivity applied to chemistry (New York-London, 1951), 103, 107 (russ.).