

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 3. Mitt.

Einige Besonderheiten in der Verteilung der Verunreinigung  
bei der kriechenden Kristallisation

Von

**N. Kolarow und Z. Bontschewa**

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

*(Eingegangen am 30. März 1963)*

Die Versuche zeigen, daß der Gehalt an Verunreinigung in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen kleiner ist als in den auf der Oberfläche der Lösung ausgeschiedenen; die gesättigten Lösungen, die aus an verschiedenen Stellen ausgeschiedenen Kristallen bereitet wurden, weisen verschiedene pH-Werte auf, bei sonst gleichen Bedingungen. Das Entfernen der Verunreinigung von den Kristallen auf dem Gefäßboden durch Umkristallisieren geschieht viel schneller bei kriechender Kristallisation. Während die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle sich praktisch weder bewässern noch entwässern, geschieht dies bei der Kristallkruste; die Prozesse verlaufen bivariant, und die Kristallmasse altert mit der Zeit. Es wird eine Erklärung der Ergebnisse vom Standpunkt der Sekundärstruktur der Realkristallsysteme gegeben.

In zwei früheren Arbeiten<sup>1, 2</sup> wurde gezeigt, daß die Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation weniger in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen vertreten und umgekehrt in höherem Maße im oberen Teil der auf der inneren Gefäßwand gekrochenen Kristallkruste zu finden ist, jedoch im unteren Teil derselben dann, wenn die kriechende Kristallisation über die Gefäßwand hinaus auf die Außenwände des Gefäßes weitergegangen ist. Außerdem wurde festgestellt, daß das bivariant eingeschlossene Wasser sowie die Wasserstoff- und die Hydroxyionen dieselbe Verteilung zeigen. In engem Zusammenhang

---

<sup>1</sup> N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **93**, 851 (1962).

<sup>2</sup> N. Kolarow und Z. Bontschewa, Mh. Chem. **93**, 1254 (1962).

mit dem größeren Gehalt an bivariant eingeschlossenem Wasser in den Kristallen der Kristallkruste (gegenüber den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen) steht auch die von uns festgestellte Tatsache, daß die ersteren eine größere hydrolytische Spaltung beim Erhitzen aufweisen als die letzteren.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die Verunreinigung gewisse Unterschiede zeigt und inwieweit diese ausgeprägt sind, zwischen den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und der Phasengrenze Lösung—Luft, abhängig von der Höhe der Lösung. Ferner, ob die Hydrolyse des wenig hydrolysierenden Salzes (und inwieweit) bei der kriechenden Kristallisation von der Höhe abhängt und wie sich der Gehalt an verunreinigendem Salz in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen beim zwei- und mehrfachen Umkristallisieren vermindert, einmal unter den Bedingungen der kriechenden Kristallisation und ein zweites Mal, ohne daß diese durchgeführt wurde. Außerdem stellten wir uns als Aufgabe, als Ergänzung des oben Gesagten, den Charakter der Be- und Entwässerung der auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle und der Kristalle aus den obersten Teilen der Kristallkruste zu verfolgen.

Für die Frage der Verunreinigung der auf dem Gefäßboden und auf der Oberfläche der Lösung ausgeschiedenen Kristalle (abhängig von der Höhe der Lösung) wählten wir das System  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Grundsatz)— $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (verunreinigendes Salz), erstens, weil diese Salze keine Mischkristalle oder Doppelsalze<sup>3</sup> miteinander bilden, und zweitens, weil das Ammoniumchlorid, zum Unterschied von vielen anderen Salzen, auch an der Phasengrenze Lösung—Luft kristallisiert, bei isothermem Abdampfen der Lösung und gewöhnlicher Temperatur.

Wir bereiteten zwei bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen vor,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 bzw. 200 ml), die wir mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wasserfrei) verunreinigten, die erste mit 0,9 g, die zweite mit 1,8 g. Diese Lösungen standen in Jenaer 11-Bechergläsern von 11 cm Durchmesser, 2 bzw. 4 cm hoch. Nach 16 Tagen schied sich, unter freiem Abdunsten bei gewöhnlicher Temp., eine bedeutende Menge von Kristallen sowohl auf dem Gefäßboden als auch auf der Oberfläche der Lösung aus. Es verdunsteten bei der ersten Lösung bis zu 60 ml und bei der zweiten bis zu 160 ml, also war die ausgeschiedene Kristallmenge in beiden Fällen dieselbe.

Die Kristalle aus der Oberfläche der Lösung wurden mit einem gebogenen Spatel vorsichtig herausgenommen; nachdem die Mutterlauge herauspipettiert worden war, konnten auch die Kristalle vom Gefäßboden entnommen werden. Die Kristallmassen wurden vor der Analyse möglichst gut durch mehrmaliges Pressen zwischen Filterpapier getrocknet und dann an der Luft 24 Stdn. stehengelassen.

---

<sup>3</sup> Handbuch der Löslichkeit der Salzsysteme (Leningrad-Moskau, 1953), I, 669, 670.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

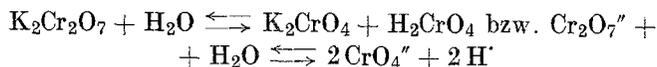
Tabelle 1

Stelle der Probeentnahme	Höhe der Lösung 2 cm Verunreinigung Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in %	Höhe der Lösung 4 cm Verunreinigung Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in %
Boden	0,13	0,20
Oberfläche	0,29	0,61

1. Der Gehalt an verunreinigendem Salz in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und in denen auf der Oberfläche der Lösung ist in den beiden Lösungen verschieden, wobei er im zweiten Fall größer ist, und 2. obwohl das Gewichtverhältnis verunreinigendes Salz/Grundsalz in beiden Fällen dasselbe ist, nämlich 1:41,3, ist das Verhältnis zwischen dem Prozentgehalt des verunreinigenden Salzes in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und in den Kristallen auf der Oberfläche in 2 cm Höhe 1:2,1 und in 4 cm Höhe 1:3.

Diese Ergebnisse stimmen völlig mit den von uns festgestellten Ergebnissen<sup>2</sup>, bezüglich des Gehalts an bivariant eingeschlossenem Wasser in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und in denen auf der Oberfläche der Lösung, überein.

Wie bei sonst gleichen Bedingungen die Hydrolyse des wenig hydrolysierenden Salzes, welche durch den pH-Wert der Lösungen gemessen wurde, die aus den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und aus denen der Kristallkruste dargestellt wurden, bei der kriechenden Kristallisation und ständig gesättigt gehaltener Lösung verläuft — haben wir bei den Salzen ZnSO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>Cl untersucht, indem wir hier auch folgendes Gleichgewicht einbezogen haben:



Aus diesen Salzen bereiteten wir bei Zimmertemp. gesättigte Lösungen, je 100 ml für ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 200 ml für NH<sub>4</sub>Cl, in Jenaer 11-Bechergläsern von 11 cm Durchmesser, nachdem wir sie bei gewöhnlicher Temperatur zu kriechender Kristallisation stehen ließen. Diese verlief bis zu völligem Abdampfen des Wassers bei ZnSO<sub>4</sub> innerhalb 90 Tagen und bis zu 1/5 des Volumens der Ausgangslösungen bei NH<sub>4</sub>Cl und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> innerhalb 20 Tagen. Dabei war der pH-Wert der Ausgangslösungen (mit einer Glaselektrode gemessen) wie folgt: ZnSO<sub>4</sub> — 3,60; NH<sub>4</sub>Cl — 4,50; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — 3,80.

Nach der in einer früheren Arbeit geschilderten Methode entnahmen wir vom Gefäßboden und aus der kriechend gebildeten Kristallkruste Kristalle, die zur Bereitung von bei Zimmertemp. gesättigten Lösungen ausreichten, deren pH wir dann bestimmten. Außerdem bestimmten wir den pH der Mutterlauge, die nach der kriechenden Kristallisation des NH<sub>4</sub>Cl und des K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> übriggeblieben war.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2

Stelle der Probeentnahme	ZnSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	pH der Ausgangslösung = 3,60 pH der gesättigten Lösung	pH der Ausgangslösung = 4,50 pH der gesättigten Lösung	pH der Ausgangslösung = 3,80 pH der gesättigten Lösung
Boden	3,55	4,30	3,50
Kristallkruste	3,65 (Höhe von 3 bis 7 cm)	3,90 (Höhe von 10 bis 14 cm)	3,85 (Höhe von 3 bis 4 cm)
		pH der Mutterlauge nach der kriech. Kristall. = 3,55	pH der Mutterlauge nach der kriech. Kristall. = 4,30

Weil die NH<sub>4</sub>Cl-Lösung auch an der Phasengrenze Lösung—Luft Kristalle ausschied, bestimmten wir auch noch den pH der mit 8 ml Wasser verdünnten obenerwähnten gesättigten Lösungen, zusammen mit der Lösung — hergestellt aus den Kristallen, die auf der Oberfläche ausgeschieden waren —, wobei von den gesättigten Lösungen 2 ml genommen wurden.

Wir machten diese Verdünnung, weil die Kristallmenge, die auf der Oberfläche der Lösung ausgeschieden war, nicht ausreichte, um das für die pH-Bestimmung notwendige Volumen der gesättigten Lösung zu erhalten und dessen pH-Wert mit dem der anderen gesättigten Lösungen zu vergleichen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 3. NH<sub>4</sub>Cl

Herkunft der gesätt. Lösung	pH der 5fach verdünnten gesätt. Lösung bei Zimmertemperatur
Ausgangslösung	5,55
Kristalle auf dem Gefäßboden	5,30
Kristalle der Kristallkruste	4,75
Kristalle auf der Oberfläche der Lösung	5,15
Mutterlauge	4,45

Die in den Tab. 2 und 3 dargestellten Ergebnisse zeigen folgendes:

1. Die gesättigten Lösungen, hergestellt (bei sonst gleichen Bedingungen) aus Kristallen, die sich bei der kriechenden Kristallisation an verschiedenen Stellen ausgeschieden hatten, weisen verschiedene pH-Werte auf.

2. In manchen Fällen weist die gesättigte Lösung aus den Kristallen auf dem Gefäßboden einen höheren pH-Wert auf (NH<sub>4</sub>Cl) als die gesättigte Lösung aus den Kristallen der Kristallkruste, während sie in anderen Fällen einen niedrigeren pH-Wert hat (ZnSO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

3. Der pH-Wert der gesättigten Ausgangslösung unterscheidet sich von dem pH-Wert der verbleibenden gesättigten Lösung, d. h. der Mutterlauge, nach Beendigung der kriechenden Kristallisation.

4. Die ungesättigte Ammoniumchloridlösung, erhalten aus den auf der Oberfläche der Lösung ausgeschiedenen Kristallen, weist einen pH-Wert auf, der sich von den pH-Werten der anderen ungesättigten Lösungen desselben Salzes unterscheidet, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden; wahrscheinlich gilt dies auch für die gesättigten Lösungen. Es ist nicht überflüssig, zu betonen, daß das von uns bei diesen Untersuchungen verwendete Wasser bidestilliert war, mit einem  $\text{pH} = 5,60$ . Alle pH-Bestimmungen wurden bei  $20^\circ\text{C}$  vorgenommen.

Wir haben ferner Untersuchungen durchgeführt bezüglich der Reinigung der auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallmasse, die mit kriechender Kristallisation und ohne diese erhalten wurde.

Wir wählten das System  $\text{KCl}$  (Grundsatz)— $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (verunreinigendes Salz), die keine Mischkristalle oder ein Doppelsalz miteinander bilden<sup>3</sup>.

In Jenaer 11-Bechergläsern (Durchmesser 11 cm) bereiteten wir zwei bei Zimmertemp. gesätt. Lösungen von  $\text{KCl}$  (je 200 ml), die wir mit je 0,9 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verunreinigten. Dabei schmierten wir die inneren Wände des einen Becherglases, unmittelbar über der Lösungsoberfläche, mit einer dünnen Schicht von flüssigem Paraffin ein, um die kriechende Kristallisation des  $\text{KCl}$  zu verhindern<sup>4</sup>. In beiden Fällen war das Gewichtsverhältnis zwischen verunreinigendem Salz und Grundsatz 1 : 75,5.

Während 15 Tagen, unter freiem Abdunsten bei Raumtemp., kristallisierte die eine Lösung kriechend, wobei sie eine bedeutende Menge von Kristallen auf dem Gefäßboden ausschied. Die andere Lösung schied die gleiche Kristallmenge auf dem Gefäßboden innerhalb 30 Tagen aus, ohne kriechend zu kristallisieren. Das Volumen beider Lösungen war nach Beendigung der Kristallisation 70 ml.

Nach dem Abpipettieren der Mutterlauge wurde der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  der (auf Filterpapier getrockneten) Kristalle bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle von  $\text{KCl}$  bei der kriechenden Kristallisation 0,23%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthalten, während sie ohne diese 0,88%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aufweisen.

Aus diesen Kristallmassen bereiteten wir wieder zwei bei Zimmertemp. gesätt. Lösungen im Volumen von je 70 ml, in Jenaer 11-Bechergläsern, dann — nachdem wir die inneren Wände des einen Becherglases mit flüssigem Paraffin eingeschmiert hatten — ließen wir die Lösungen frei bei gewöhnlicher Temp. fast völlig verdampfen. Auch hier kristallisierte die eine Lösung kriechend, während die andere Kristalle nur auf dem Gefäßboden ausschied.

In den Kristallen aus beiden Bechergläsern wurde, nachdem sie entsprechend mit Filterpapier getrocknet worden waren, der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bestimmt.

<sup>4</sup> H. E. Buckley, Crystal growth (New York-London, 1951), 338 (russ.).

Die Ergebnisse zeigten, daß beim nochmaligen Umkristallisieren die Kristalle von KCl, die bei der kriechenden Kristallisation auf dem Gefäßboden ausgeschieden waren, 0,00%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthalten, d. h. sie sind praktisch rein, während die ohne kriechende Kristallisation auskristallisierten 0,60%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthalten, d. h. sie sind bedeutend mehr mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verunreinigt.

Zuletzt untersuchten wir die Bewässerung und die Entwässerung der auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallmassen im Vergleich zu denen, die sich auf den obersten Teilen der Kristallkruste ausgeschieden hatten.

Zu diesem Zweck ließen wir 200 ml bei Zimmertemp. gesätt. Lösung von KCl kriechend auskristallisieren, bis zu völligem Abdampfen des Wassers. Nach etwa 45 Tagen war ein Teil der Kristalle auf dem Gefäßboden ausgeschieden, während ein anderer auf der inneren Wand des Jenaer 11-Becherglases (11 cm Durchmesser) auf eine Höhe von 12 cm gekrochen war.

Die Kristalle auf dem Gefäßboden und die der Kristallkruste (auf einer Höhe von 7–12 cm) zerrieben wir in einer Porzellanschale 5 Min. lang, nachdem wir sie im Exsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufbewahrt hatten. Die Durchschnittsgröße der Teilchen beider Pulver war 0,2 mm.

Indem wir nach der Methode von *Van Bemmelen*<sup>5</sup> arbeiteten, stellten wir die Tiegel, die wir auf einer Halbmikrowaage gewogen hatten, zuerst im Exsikkator über 24proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann über konz. Schwefelsäure (bis zum konstanten Gewicht), also in Atmosphären mit verschiedenem Dampfdruck, bei einer Temperatur von 30°C.

Die erhaltenen Ergebnisse der Bewässerung und Entwässerung sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. (KCl)

Stelle der Probeentnahme	Das Kristallpulver nimmt auf bzw. scheidet bivalent Wasser aus, in %, bis zu konst. Gewicht bei 30°C über					
	25 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	25 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	25 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$
Boden	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Kristallkruste	0,04	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00

Während die Kristalle vom Gefäßboden sich praktisch weder bewässern noch entwässern, bewässern und entwässern sich die Kristalle aus der Kristallkruste. Die Prozesse verlaufen bivalent, und die Kristallmasse altert mit der Zeit<sup>6</sup>.

Die in vorliegender Arbeit dargelegten Ergebnisse stimmen völlig mit den Ergebnissen aus unseren vorhergehenden Beiträgen überein. Auch hier ist der Unterschied zwischen der Verunreinigung der auf dem

<sup>5</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 912.

<sup>6</sup> N. Kolarow, Koll. Z. **90**, 28 (1940); **102**, 142 (1943).

Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle und der Verunreinigung der Kristalle an der Phasengrenze Lösung—Luft zweifellos im Zusammenhang mit dem Unterschied von deren Sekundärstruktur. Die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle, als die weit mehr gealterten, enthalten die entsprechende Verunreinigung im geringeren Maße als die Kristalle auf der Oberfläche der Lösung, die im Vergleich mit den ersteren als „frisch“ ausgeschiedene Kristalle gelten.

Mit dem Unterschied im Alterungsgrad zwischen den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und den Kristallen der Kristallkruste wird auch der Unterschied im Grad der bivarianten Be- und Entwässerung dieser Kristallmassen erklärt. Die Kristalle der Kristallkruste, insbesondere die aus ihren oberen Teilen, welche aus relativ kleinen Elementkriställchen aufgebaut sind, mit nicht sehr gut ausgeprägter gegenseitiger Orientierung, besitzen eine stark entwickelte innere Oberfläche, auf der die Adsorption sowie die Desorption des Wasserdampfes stärker verläuft als bei den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen, die ziemlich gealterte Systeme darstellen. Mit der Zeit aber vermindert sich offenbar der Grad der Be- bzw. Entwässerung, weil die Kristalle der Kristallkruste altern, wobei die innere Oberfläche kleiner wird.

Die Ergebnisse für die pH-Werte der gesättigten Lösungen, die für die verschiedenen Kristallteile des kriechend auskristallisierten Systems erhalten wurden, für die Ausgangs- sowie für die verbliebene gesättigte Lösung (Mutterlauge), können nur mit der spezifisch verlaufenden hydrolytischen Adsorption erklärt werden.

Es ist eine bestätigte Tatsache, daß bei der Kristallisation von Salzen aus starker Säure und starker Base, wenn sie durch Fällung<sup>7</sup>, isotherm<sup>8</sup> oder durch rasches Herabsetzen der Temperatur<sup>9</sup> durchgeführt wird, zusammen mit den anderen Adsorptionsprozessen auch ein hydrolytischer Adsorptionsprozeß verläuft, der letzten Endes zu einer kleineren oder größeren Änderung des pH-Wertes der Mutterlauge führt. Dabei zeigen die Ergebnisse, daß der pH-Wert und die Richtung dieser Änderung von den Kristallisationsbedingungen abhängen. Während die Richtung dieser Änderung sehr von der Natur des kristallisierenden Salzes abhängt, hängt der Wert der Änderung im alkalischen oder im sauren Gebiet am stärksten vom Alterungsgrad der Kristallmassen ab, bei sonst gleichen Bedingungen. In dieser Beziehung zeigen die Ergebnisse, daß mit der Alterung bzw. beim Stehenlassen der ausgeschiedenen Kristallmassen in

<sup>7</sup> N. Kolarow, *Jahrb. d. Univ. Sofia, Phys. math. Fak. II*, **41**, 75 (1945); D. Balarew, *Der disperse Bau der festen Systeme* (Dresden und Leipzig, 1939), 50, 82, 87.

<sup>8</sup> D. Trandaphilow und M. Rainow, *Jahrb. d. Univ. Sofia, Phys. math. Fak. II*, **51**, 141 (1957); H. Lux, *Z. Elektrochem.* **48**, 210 (1942).

<sup>9</sup> D. Balarew, *Z. anal. Chem.* **107**, 87 (1936).

der Mutterlauge letztere den pH-Wert in der Richtung zum Neutralpunkt ändert, ohne ihn dabei völlig zu erreichen.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß in einem der Fälle die gesättigte Lösung der auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle einen kleineren pH-Wert aufweist als die gesättigte Lösung von Kristallen der Kristallkruste, während in anderen Fällen genau das Gegenteil eintritt. Dabei haben wir eine entsprechende Änderung des pH-Wertes der endgültigen gesättigten Lösung nach der kriechenden Kristallisation (Mutterlauge). Bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zeigte der Versuch, daß auch die Lösung, die aus den auf der Oberfläche der Lösung ausgeschiedenen Kristallen erhalten wurde, einen pH-Wert besitzt, der verschieden ist vom pH-Wert der anderen Lösungen, bei sonst gleichen Bedingungen, die Konzentration der Lösung eingeschlossen. Dies alles spricht im Einklang mit dem oben Gesagten dafür, daß die Kristallmassen, die sich bei der kriechenden Kristallisation an verschiedenen Stellen ausscheiden, auch verschieden gealtert sind; also ist auch die hydrolytische Adsorption in verschiedenem Maße vertreten, wobei in einem der Fälle des Wasserstoffion, in anderen Fällen das Hydroxylion in der Höhe spezifisch adsorbiert wird.

Als Ergänzung zum Ammoniumchlorid muß folgendes hervorgehoben werden. Wenn man in Betracht zieht, daß die Konstante des hydrolytischen Prozesses bei  $15^\circ\text{C}$   $65 \cdot 10^{-4}$  für die normale und  $68,4 \cdot 10^{-4}$  für die  $n/25$  Lösung beträgt<sup>10</sup>, wobei die Lösungen dieses Salzes an der Luft Ammoniak abgeben werden<sup>11</sup>, könnte man annehmen, daß die verschiedenen pH-Werte der Lösungen, bereitet aus den verschiedenen Kristallmassen, ausschließlich von dieser Ursache bestimmt werden. Der Versuch zeigt aber, daß Ammoniak-Gas auch bei Siedetemperatur der Lösungen von Ammoniumchlorid nur in Spuren weggeht<sup>12</sup>; bei gewöhnlicher Temperatur wird der  $\text{NH}_3$ -Verlust daher von solcher Größenordnung sein, daß er kaum für die beobachteten Unterschiede der pH-Werte bestimmend sein kann.

Es ist interessant, zu verfolgen, wie sich bei der kriechenden Kristallisation die Wasserstoff- bzw. die Hydroxylionen solcher Salze verhalten würden, die bei ihrer Hydrolyse eine ausgesprochene saure bzw. alkalische Reaktion aufweisen. Diese Untersuchungen werden Gegenstand eines folgenden Beitrags sein.

<sup>10</sup> *E. G. Hill*, J. Chem. Soc. [London] **89**, 1273 (1906).

<sup>11</sup> *E. B. Auerbach* und *L. Millbrandt*, Z. angew. Chem. **15**, 3 (1921).

<sup>12</sup> *H. Remy*, Lehrbuch der anorg. Chemie (Leipzig, 1955), I, 8. Aufl., 538.