

Über das Kriechen kristallisierender Salze, 4. Mitt.:

Die Kriechtendenz und ihre Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen

Von

N. Kolarow und **R. Dobrewa**

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

(Eingegangen am 22. Juli 1963)

In der vorliegenden Arbeit wird zur quantitativen Kennzeichnung der kriechenden Kristallisation der Begriff Kriechtendenz (α) vorgeschlagen, der das Verhältnis zwischen Gewichtsmenge (A) des Salzes, das über die Gefäßwand gekrochen ist, und der Ausgangsgewichtsmenge (B) darstellt, mit 100 multipliziert:

$$\alpha = A/B \cdot 100.$$

Es wurde festgestellt, daß die Kriechtendenz von der Natur des Salzes, dem Durchmesser des Gefäßes, in dem sich die Lösung befindet, der Wasserstoffionenkonzentration, der Temperatur und der Verdunstungsgeschwindigkeit abhängig ist. Das Volumen der Ausgangslösung hat keinen Einfluß auf die Kriechtendenz.

Nicht alle Salze sind bei bestimmten gegebenen Bedingungen zur kriechenden Kristallisation geneigt. So zeigte z. B. in der Reihe: Ammoniumchlorid, Zinksulfat, Kaliumdichromat, Kupfersulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Eisen(II)-sulfat, Bariumchlorid, Kaliumnitrat, Mangan(II)-sulfat der Versuch¹, daß die Stärke der kriechenden Kristallisation sich von links nach rechts vermindert. Außerdem wurde festgestellt, daß die in Dendriten kristallisierenden Salze mehr zur kriechenden Kristallisation neigen als die kompakt kristallisierenden². Von diesen Tatsachen ausgehend, sowie aus unseren Ergebnissen

¹ J. G. Drucé, Pharm. J. **117**, 333 (1927); H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta **10**, 899 (1927).

² T. H. Hazlehurst, H. C. Martin und L. Brewer, J. Physic. Chem. **40**, 439 (1936).

über die kriechende Kristallisation³, kamen wir zu dem Schluß, daß es möglich wäre, den Begriff Kriechtendenz einzuführen, als Maß der Stärke der Eigenschaft der Salze, kriechend auszukristallisieren. Diese Tendenz (α), die das Verhältnis zwischen der Gewichtsmenge (A) des über der Gefäßwand gekrochenen Salzes und der Ausgangsgewichtsmenge (B) desselben Salzes darstellt, mit 100 multipliziert, entspricht dem Ausdruck:

$$\alpha = \frac{A}{B} \cdot 100.$$

Der vorliegende Beitrag hat den Zweck zu untersuchen, inwieweit und in welcher Richtung sich die Kriechtendenz von einer Reihe von Bedingungen beeinflussen läßt, und aus den erhaltenen Ergebnissen eine Schlußfolgerung über die Verwendungsmöglichkeiten und die Zweckmäßigkeit des von uns eingeführten Begriffs zu ziehen.

Wir haben den Einfluß der Natur des Salzes, des Durchmessers des Becherglases, der Wasserstoffionenkonzentration, der Temperatur, des Volumens der Ausgangslösung, der Verdunstungsgeschwindigkeit und der Natur des Gefäßes, in dem sich die Lösung befindet, auf die Kriechtendenz verfolgt. Außerdem haben wir auch Untersuchungen durchgeführt, bei welchen wir in zwei Bechergläsern, die die Lösung eines bestimmten Salzes enthielten, kriechend auskristallisieren ließen, bei sonst gleichen Bedingungen, nur daß das eine Becherglas vor dem Versuch einige Tage lang mit Zellophanpapier bedeckt war.

Einfluß der Natur des Salzes

Diese Untersuchungen haben wir unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Volumen der bei 20°C gesättigten Lösungen: 100 ml, Volumen der Jenaer Bechergläser: 400 ml, Durchmesser der Bechergläser: 6 cm,

Tabelle 1

Salz	Kriechtendenz α	Salz	Kriechtendenz α	Salz	Kriechtendenz α
Ammonium-sulfat	72	Natrium-sulfat	47	Kalium-dichromat	20
Ammonium-chlorid	69	Kalium-nitrat	44	Kupfer-sulfat	14
Kalium-chlorid	52	Kalium-aluminium-sulfat	42	Zink-sulfat	7
Natrium-chlorid	47	Barium-chlorid	30	Mangan(II)-sulfat	1

³ N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **93**, 851 (1962); N. Kolarow und Z. Bontschewa, Mh. Chem. **93**, 1254 (1962).

Temperatur, bei der wir die Lösungen kriechend auskristallisieren ließen: 20° C. Alle Lösungen kristallisierten bis zu völligem Verdunsten des Wassers, was sich höchstens in 70 Tagen vollzog.

Wir benutzten folgende Salze: Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumaluminium-sulfat, Bariumchlorid, Kaliumdichromat, Kupfersulfat, Zinksulfat, Mangan(II)-sulfat (Merck, im höchsten Reinheitsgrad). In den Fällen, wo die Salze bei 20° C mit Kristallwasser auskristallisierten, benutzten wir für Bereitung der gesättigten Lösungen die entsprechenden Hydrate.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die verschiedenen Salze, bei sonst gleichen Bedingungen, verschiedene Kriechtendenz besitzen, die in Abhängigkeit von der Natur des Salzes in ziemlich weiten Grenzen variiert. Außerdem beobachteten wir, daß in einigen Fällen das Kriechen des Salzes in der Weise verlief, daß auf der Gefäßwand eine fast gleichmäßig dicke, aber trotzdem ziemlich dünne, hochwandernde Kristallkruste erhalten wurde (Kaliumdichromat, Kupfersulfat u. a.), während in den anderen Fällen das Gegenteil eintrat: die Kristallkruste war nicht hochgewandert, war an verschiedenen Stellen verschieden dick und auf ihr hatten sich meistens 2—3 cm über der Lösungsoberfläche kreisförmige Auswüchse (Tumoren) gebildet. Letztere hatten ein ziemlich großes Volumen (Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat u. a.).

Wenn wir diese Tatsache betrachten, sehen wir, daß die hochgekrochene Kristallkruste nicht immer einen hohen Wert der Kriechtendenz bestimmt. In den ersten Fällen kann die Kriechtendenz einen kleineren Wert aufweisen, weil die Kristallkruste dünn ist, obwohl das Salz höhergekrochen ist. In den anderen Fällen weist im Gegenteil, obwohl die Kristallkruste nicht so hoch gekrochen ist, die Kriechtendenz einen höheren Wert auf, weil die Kristallmasse von Auswüchsen begleitet und darum verhältnismäßig dick ist.

Die Reproduzierbarkeit des Wertes der Kriechtendenz, bei sonst gleichen Bedingungen für ein und dasselbe Salz, erwies sich als genügend; sie schwankte zum Beispiel beim KCl zwischen 54 und 50.

Wenn unsere Ergebnisse über die Kriechtendenz der von uns untersuchten Salze mit der von *Drucé* gegebenen¹ Kennzeichnung des Kriechens derselben Salze verglichen werden, ist ein gewisser Unterschied zu bemerken. Dieser Unterschied kann wohl erklärt werden, wenn man in Betracht zieht, daß in der obenerwähnten Arbeit die Bedingungen, bei welchen die kriechende Kristallisation durchgeführt wurde, nicht angegeben sind, und zweitens nicht zu ersehen ist, ob unter der Bezeichnung des Kriechens nur die Fälle zu verstehen sind, wo die Kristallkruste hoch und dünn auf der Gefäßwand gekrochen ist, oder aber auch diejenigen, wo man es mit einer nicht sehr hohen, dick gekrochenen, von großen Auswüchsen begleiteten Kristallkruste zu tun hat.

Einfluß des Durchmessers des Gefäßes bzw. des Becherglases

Den Einfluß dieser Bedingung auf die Kriechtendenz α untersuchten wir bei sonst gleichen Bedingungen wie folgt: Volumen der bei 20°C gesättigten Lösungen: 100 ml; Temperatur, bei der die Lösungen kriechend bis zu völligem Abdunsten des Wassers auskristallisierten: 20°C; Höhe der Bechergläser: 14 cm. Die Lösungen kristallisierten in Abhängigkeit von der Natur des Salzes und von dem Durchmesser der Jenaer Bechergläser 30 bis 60 Tage lang.

Wir benutzten folgende Salze: Ammoniumchlorid, Kaliumdichromat, Kupfersulfat, Kaliumchlorid und Ammoniumsulfat. Der Durchmesser der Bechergläser variierte von 6 bis 12 cm, wobei die Höhe der Lösungen sich mit der Vergrößerung des Durchmessers verminderte.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2

Durchmesser des Becherglases	Kriechtendenz α				
	Ammonium- chlorid	Kalium- dichromat	Kupfer- sulfat	Kalium- chlorid	Ammonium- sulfat
6	69	20	14	52	72
8	61	6	5	46	62
10	24	4	1	40	34
12	17	2	0	22	25

Die Ergebnisse zeigen, daß 1. der Durchmesser des Becherglases die Kriechtendenz stark beeinflußt, daß 2. mit der Vergrößerung des Durchmessers des Becherglases sich die Kriechtendenz entsprechend vermindert und daß 3. schließlich nicht bei allen Salzen die Änderung der Kriechtendenz einen und denselben Charakter besitzt.

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

Diese Untersuchungen führten wir mit Kaliumchlorid durch, wobei wir aus diesem Salz vier bei 20°C gesättigte Lösungen mit einem Volumen von je 100 ml bereiteten. Zwei von diesen Lösungen säuerten wir mit je 3,2 g konz. Salzsäure an, zu den anderen zwei Lösungen setzten wir je 1,7 g Kaliumhydroxyd zu. Die Lösungen kristallisierten kriechend in 400-ml-Jenaer Bechergläsern von 6 cm Durchmesser, bei 20°C, während ungefähr 70 Tagen bis zur Trockne aus.

Die Ergebnisse zeigten, daß die Kriechtendenz bei den angesäuerten Lösungen 50% und bei den alkalisierten 32% betrug, was dafür spricht, daß die Wasserstoff- bzw. die Hydroxylionenkonzentration einen ausgesprochenen Effekt auf die Kriechtendenz ausübt. Dabei war die Kristallkruste bei den ersten zwei Lösungen nicht sehr hoch und bedeutend dicker, während sie bei den alkalisierten Lösungen hoch und ziemlich dünn war.

Einfluß der Temperatur

Diesen Einfluß untersuchten wir bei folgenden Salzen: Kaliumdichromat, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid, von denen wir (in 400-ml-Jenaer Bechergläsern von 6 cm Durchmesser) Lösungen von je 50 ml bereiteten; eine Reihe von Lösungen wurde bei 18°C gesättigt, eine zweite Reihe bei 45°C und eine dritte Reihe bei 66°C. Die Lösungen kristallisierten kriechend bei obigen Temperaturen aus, bis zu völligem Abdunsten des Wassers, was in 30 Tagen (bei 18°C), 7 Tagen (bei 45°C) bzw. 2 Tagen (bei 66°C) geschah.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Temperatur	Kriechtendenz α			
	Kaliumdichromat	Kaliumchlorid	Ammoniumsulfat	Ammoniumchlorid
18°	20	52	72	69
45°	17	48	44	13
66°	9	36	—	9

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit Erhöhung der Temperatur sich die Kriechtendenz vermindert, wobei diese Verminderung nicht in allen Fällen gleich ausgeprägt ist, bezogen auf eine und dieselbe Temperaturerhöhung.

Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß der primäre Akt, der für die kriechende Kristallisation maßgebend ist, nämlich die Benetzung, erstens ein exothermer Prozeß ist (also in Übereinstimmung mit dem Prinzip von Le Chatelier—Braun, mit Erhöhung der Temperatur sich vermindert) und zweitens, bezüglich der Größe des thermischen Effekts, daß sich diese Benetzung nicht in allen Fällen mit der Temperatur in gleichem Maße ändern wird⁴.

Einfluß des Volumens der gesättigten Ausgangslösung

Wir benutzten für diese Untersuchungen die Salze Kaliumdichromat, Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid, aus denen wir in 400-ml-Jenaer Bechergläsern von 6 cm Durchmesser, bei 18°C, gesättigte Lösungen bereiteten. Die kriechende Kristallisation verlief bis zum völligen Abdunsten des Wassers (nach 2—4 Monaten), auch bei einer Temperatur von 18°C. Die Volumen der Ausgangslösungen betragen 100 ml und 200 ml.

Die Ergebnisse sind auf Tab. 4 dargelegt worden.

Daraus ist zu ersehen, daß das Volumen der gesättigten Ausgangslösung keinen meßbaren Einfluß auf die Kriechtendenz ausübt. Diese Unabhängigkeit war zu erwarten, denn mit der Vergrößerung des Vo-

⁴ H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 226.

Tabelle 4

Volumen der Lösung in ml	Kriechtendenz α		
	Kaliumdichromat	Ammoniumchlorid	Kaliumchlorid
100	20	69	52
200	22	70	54

lumens der Lösung ist die „Ernährung“ der Kristallkruste und der auf dem Gefäßboden auskristallisierenden Kristalle dieselbe wie bei den kleineren Volumina der Lösung. Selbstverständlich wird unter diesen Umständen die Kriechtendenz gleich sein, bei sonst gleichen Bedingungen des Versuches.

Einfluß der Geschwindigkeit des Abdunstens

Für diese Untersuchungen bereiteten wir in Jenaer Bechergläsern (mit einem Volumen von 400 ml und Durchmesser von 6 cm) drei bei 20°C gesättigte Lösungen aus Ammoniumchlorid, je 50 ml, die wir bei derselben Temperatur auskristallisieren ließen: die eine unbedeckt, die anderen zwei in zwei großen Exsikkatoren über wasserfreiem CaCl_2 und P_2O_5 im Vakuum (40—55 mm Hg). Die hygroskopischen Substanzen benutzten wir in der dreimal so großen Menge wie die, welche die 50 cm³ Wasser als $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. HPO_3 binden würde. Die Lösungen kristallisierten kriechend bis zu völligem Abdunsten des Wassers für verschieden lange Zeit. Am schnellsten kristallisierte die Lösung über P_2O_5 aus, was zu erwarten war.

Die Werte der Kriechtendenz sind auf Tab. 5 dargestellt.

Tabelle 5

Das Abdunsten geschah	Kriechtendenz α
im Freien	70
über wasserfreiem CaCl_2	50
über P_2O_5	36

Diese Werte zeigen,

1. daß die Geschwindigkeit des Abdunstens einen bedeutenden Einfluß auf die Kriechtendenz ausübt und
2. daß der kleinste Kriechtendenzwert beim Abdunsten der Lösung über P_2O_5 erhalten wird und der größte, wenn die Lösung im Freien gelassen wird, bei sonst gleichen Bedingungen.

Die Ergebnisse können erklärt werden, wenn man die Tatsache in Betracht zieht, daß bei Bildung einer Kristallkruste in der Höhe auf der inneren Gefäßwand, für den primären Akt (die kapillare Ausbildung einer dünnen Lösungsschicht auf dieser inneren Wand) einige Zeit notwendig ist. Dabei wird die Möglichkeit zur besseren Ausbildung des

primären Aktes um so größer (bei sonst gleichen Bedingungen), je länger die zum Abdunsten der Lösung gegebene Zeit ist. Also wird die kriechende Kristallisation stärker ausgeprägt sein. Umgekehrt: je kürzer diese Zeit, desto größer der Salzteil, der auf dem Gefäßboden ausgeschieden wird, und desto kleiner der Kriechtendenzwert. Also hängt der Kriechtendenzwert vom Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der kapillaren Ausbildung einer entsprechenden dünnen Lösungsschicht auf der Gefäßwand und des Abdunstens der Lösung ab.

Einfluß der Natur der Gefäßwand

Diese Untersuchungen führten wir mit Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid durch, von denen wir zwei Reihen von bei 20°C gesättigten Lösungen — je 50 ml — bereiteten, die wir bis zur Trockene (28 Tage lang) in 400-ml-Bechern aus Polyvinylchlorid und aus Jenaer Glas von 6 cm Durchmesser kriechend auskristallisieren ließen.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Glasbecher die kriechende Kristallisation stärker vertreten ist bzw. die Kriechtendenz einen höheren Wert aufweist als in den Bechern aus Plastik. So ist bei Ammoniumchlorid im Glasbecher α gleich 70%, während es im Becher aus Plastik nur 57 beträgt; beim Kaliumchlorid ist im Glasbecher α gleich 51 und im Becher aus Plastik 27. Die Ergebnisse sprechen zweifellos dafür, daß die Unterlage bzw. die Oberflächenstruktur, auf der die kriechende Kristallisation verläuft, einen Einfluß auf die Kriechtendenz ausübt.

In bezug auf die bisher beschriebenen Ergebnisse haben wir weiter untersucht, wie sich das Kriechen eines kristallisierenden Salzes entwickelt, wenn seine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung vorher einige Tage lang im Becherglas „eingeschlossen“ worden war, ohne Möglichkeit einzudunsten. Dafür wählten wir Ammoniumchlorid, da es eine hohe Kriechtendenz besitzt. Daraus bereiteten wir 100 ml einer bei 20°C gesättigten Lösung in einem Jenaer Becherglas von 400 ml Inhalt und 6 cm Durchmesser, das wir luftdicht mit Zellophanpapier bedeckten. Das Becherglas mit der Lösung ließen wir 7 Tage lang (bei 20°C) stehen. Am siebenten Tag nahmen wir die Zellophandecke ab. Der Versuch zeigte, daß nach 24 Stunden auf der inneren Wand, fast bis zum Rand, eine dünne Schicht aus Ammoniumchlorid gekrochen war, was beim unbedeckten Becherglas erst nach einigen Tagen geschah. Dabei war die Kriechtendenz des Salzes, nach völligem Abdunsten des Wassers, das etwa 70 Tage gebraucht hatte, $\alpha = 67$ in guter Übereinstimmung mit den oben erhaltenen Werten.

Das Ergebnis führt ungezwungen zum Schluß, daß der primäre Akt bei der kriechenden Kristallisation die Bildung eines dünnen Films (eines Überzuges) aus der Lösung über der Gefäßwand ist, was selbstverständlich in Beziehung zur Stärke der Benetzung durch die Lösung

steht. Außerdem zeigte das Ergebnis, daß die Kriechtendenz des Salzes unabhängig davon ist, ob das Becherglas vorher bedeckt worden war oder nicht, bei sonst gleichen Bedingungen der kriechenden Kristallisation.

Im allgemeinen zeigen die Ergebnisse dieses Beitrages, daß, um einen verhältnismäßig großen Kriechtendenzwert mit einem gegebenen, zur kriechenden Kristallisation neigenden Salz zu erzielen, das Abdunsten bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, kleiner Verdunstungsgeschwindigkeit und kleinem Durchmesser des Gefäßes durchgeführt werden muß, wobei auch ein Gefäß zu wählen ist, dessen Wände sich gut von der Salzlösung benetzen lassen.