

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 6. Mitt.:

Einfluß des Charakters der Unterlage auf die Kriechtendenz  
kristallisierender Salze

Von

**N. Kolarow, Z. Bontschewa, R. Dobrewa und Iw. Mladenow**

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

*(Eingegangen am 29. Februar 1964)*

Die Versuche betreffen die Frage, wieweit die Kriechtendenz von der Innen- und Oberflächenstruktur der Unterlage — bei sonst gleichen Bedingungen — abhängig ist, auf der die kriechende Kristallisation stattfindet. Als Unterlagen wurden verschiedene Plaste, vulkanisierte Kautschuke u. a. benutzt; die verwendeten Salze waren Kaliumchlorid und Kupfer(II)-chlorid. Es wurde auch untersucht, wieweit die Natur des Lösungsmittels einen Einfluß auf die Kriechtendenz ausübt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Kriechtendenz sich in Abhängigkeit von der Innen- und Oberflächenstruktur der Unterlage ändert, sowie von der Natur des Lösungsmittels — bei sonst gleichen Bedingungen — abhängt.

Es ist bekannt, daß die kriechende Kristallisation bei den verschiedenen Salzen verschiedenartig verläuft<sup>1, 2</sup>: sie hängt von der Natur des Lösungsmittels ab<sup>1</sup>, wird durch die Anwesenheit mancher organischer Substanzen, in der Lösung oder auf der Gefäßwand ausgeschieden, verhindert<sup>3</sup>, und steht in gewissem Zusammenhang mit dem Habitus der ausgeschiedenen Kristallmasse<sup>4</sup>.

Vorläufige Daten haben gezeigt, daß die Kriechtendenz auch von der Natur der Gefäßwand abhängig ist<sup>2</sup>. Im Zusammenhang damit war es

<sup>1</sup> J. G. F. Drucé, *Pharmac. J.* **117**, 333 (1927).

<sup>2</sup> N. Kolarow und R. Dobrewa, *Mh. Chem.* **94**, 914 (1963).

<sup>3</sup> H. Erlennmeyer, *Helv. Chim. Acta* **10**, 896 (1927).

<sup>4</sup> T. H. Hazlehurst, H. C. Martin und L. Brewer, *J. Physic. Chem.* **40**, 439 (1936).

von Interesse, den Einfluß von Innen- und Oberflächenstruktur der Unterlage auf die Kriechtendenz genauer zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wählten wir die Salze KCl und CuCl<sub>2</sub> (p. a.), während Kautschuke verschiedener Struktur, Ebonit und verschiedene Plaste als Unterlagen dienten, so daß sie

a) bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Innen- und Oberflächenstruktur besaßen,

b) bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung gleiche Innen-, aber verschiedene Oberflächenstruktur hatten,

c) gleiche Innen- und Oberflächenstruktur besaßen, aber verschiedene chemische Zusammensetzung,

d) sowohl verschiedene chemische Zusammensetzung als auch verschiedene Innen- und Oberflächenstruktur hatten.

Als Unterlagen verschiedener Innenstruktur — bei sonst gleicher Zusammensetzung — dienten Vulkanisate des Naturkautschuks folgender Struktur:

1. C—C (Thiuram- und ein durch Radiovulkanisation erhaltenes Produkt).

2. C—S<sub>2(1)</sub>—C

3. C—S<sub>n</sub>—C

Diese drei Vulkanisate weisen den gleichen Grad zwischenmolekularer Vernetzung auf (d. h. haben die gleiche Zahl von zwischenmolekularen Brücken), aber verschiedenes Volumgewicht. Struktur 1 hat das höchste Volumgewicht, dann kommt Struktur 2, und das niedrigste Volumgewicht hat Struktur 3, d. h. das erste Vulkanisat besitzt die dichteste Struktur, während das dritte die poröseste hat.

Es ist auch bekannt, daß, wenn der Gehalt an S-Gruppen erhöht wird, die Polarität auf der Oberfläche und in der Masse ebenfalls anwächst, was entweder auf Grund der Erhöhung des relativen Gehalts am SH-Gruppen oder auf Grund der Polaritätserhöhung der Bindung selbst geschieht. Die Bindung C—C ( $E = 66,2$  kcal) verwandelt sich in eine C—S-Bindung ( $E = 59,0$  kcal)<sup>5</sup>

Als Unterlage mit derselben Innenstruktur, aber verschiedener Oberflächenstruktur dienten: a) Kautschuke mit glatter und rauher Oberfläche und einer Zusammensetzung, die jener des Galoschenkautschuks entspricht; b) Kautschuke mit den drei oben beschriebenen Strukturen, aber mit oxydierter Oberfläche.

Wir führten Versuche sowohl in der wäßrigen Lösung von CuCl<sub>2</sub>, wie auch in einem organischen Lösungsmittel durch, um gleichzeitig den Einfluß der Lösungsmittel zu untersuchen, bei sonst gleichen Be-

<sup>5</sup> Т. Котрелл, Прочност химических связей / ИЛ Москва, 1956/256, 258.

dingungen. Wir arbeiteten sowohl mit weichen Kautschukarten als auch mit stark vernetzten (Eboniten).

Als Unterlage mit gleicher Innenstruktur (relative), d. h. einer verhältnismäßig gleichen Dichte, aber verschiedener Zusammensetzung, benutzten wir Phenol—Formaldehydharz (Bakelit) und Polystyrol.

Als Unterlagen, die sowohl verschiedene Innen- und Oberflächenstruktur, als auch verschiedene Zusammensetzung besaßen, dienten Plexiglas und Polyvinylchlorid.

Die Versuche führten wir folgenderweise durch: in 100-ml-Bechergläsern (Durchmesser 4,5 cm) bereiteten wir bei gewöhnlicher Temp. gesättigte Lösungen von KCl in Wasser,  $\text{CuCl}_2$  in Wasser und  $\text{CuCl}_2$  in Methanol. In jede Lösung (vol.: 20 ml) hängten wir bandförmige Proben aus den verschiedenen Kautschuken und Plasten auf, die gleich in Form und Fläche waren, und ließen sie bei konstanter Temp. bis zum völligen Abdampfen des Lösungsmittels stehen. Auf diese Weise bereiteten wir folgende Probeserien:

1. Salz: KCl; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen aus weichen Vulkanisaten, erhalten bei gewöhnlicher Vulkanisation, mit folgenden Strukturen: C—C, C— $\text{S}_{2(1)}$ —C, C— $\text{S}_n$ —C; Unterlage aus Galoschenkautschuk, rau und glatt, und Unterlage aus stark porösem Kautschuk. Die Art der Struktur wurde durch den Gleichgewichtsgrad des Aufquellens bestimmt<sup>6</sup>.

2. Salz: KCl; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen aus weichen Vulkanisaten mit der Struktur: C—C, erhalten sowohl durch Radiovulkanisation als auch durch Vulkanisation mit 1,4% Altax; Struktur C—S—C, erhalten durch Radiovulkanisation und durch Vulkanisation mit Captax in der Menge 1,4%.

3. Salz: KCl; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen mit obigen drei Strukturen, aber stark vernetzt (Ebonite).

4. Salz:  $\text{CuCl}_2$ ; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen (weiche Vulkanisate) mit Strukturen wie im Punkt 1 bezeichnet, sowie glatter und rauher Galoschenkautschuk.

5. Salz:  $\text{CuCl}_2$ ; Lösungsmittel: Methanol; Unterlagen (weiche Vulkanisate) mit den in Punkt 1 bezeichneten Strukturen, sowie glatter und rauher Galoschenkautschuk.

6. Salz:  $\text{CuCl}_2$ ; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen: Ebonite mit obigen drei Strukturen.

7. Salz:  $\text{CuCl}_2$ ; Lösungsmittel: Methanol; Unterlagen: dieselben Ebonite wie im Punkt 6.

8. Salz: KCl; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen: Plaste.

9. Salz:  $\text{CuCl}_2$ ; Lösungsmittel: Wasser; Unterlagen aus weichen Vulkanisaten, wie im Punkt 1. Zum Unterschied von letzteren ist zur Lösung dieser Proben je 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt worden, der eine oxydierende Wirkung auf die Oberfläche der Unterlage ausübt.

Hier bestimmten wir die Kriechtendenz ( $\alpha$ ) nach der Formel  $\alpha = 100 A/B$ , wo  $\alpha$  die Kriechtendenz,  $A$  die auf den Wänden der Unterlage angekrochene Gewichtsmenge des Salzes, bezogen auf 1 cm<sup>2</sup> Fläche (zum Unterschied von

<sup>6</sup> P. J. Flory und Y. Rehner, J. Chim. Phys. 3, 521 (1943); A. Г Шварц, К. и П. 7, 31/1957.

Veröffentlichung<sup>2)</sup> darstellt, und  $B$  die Ausgangsgewichtmenge des Salzes. Die verschiedenen Salze kriechen bis auf verschiedene Höhe, d. h. die Fläche, die das auf der Unterlage angekrochene Salz umfaßt, ist verschieden. Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, nehmen wir als Einheit die auf der Unterlage angekrochene Menge des Salzes, bezogen auf 1 cm<sup>2</sup> Fläche, d. h. das Verhältnis der gesamten angekrochenen Salzmenge durch die Fläche des Ankriechens. Für jedes gegebene Salz ist  $B$  konstant, und dann ist  $\alpha$  eine Funktion einzig von  $A$ , d. h. nur die Struktur ist maßgebend.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. Wenn wir als Lösungsmittel Wasser benutzten, in dem KCl gelöst worden war, und das Salz auf Unterlagen aus weichen Vulkanisaten mit den oben bezeichneten Strukturen ankriechen ließen, erhielten wir die in Tab. 1 gegebenen Kriechtendenzwerte.

Tabelle 1. KCl—Wasser (weiche Vulkanisate)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge g/cm <sup>2</sup>	Kriechtendenz %
1	C—C	0,0340	0,5
2	C—S <sub>2(1)</sub> —C	0,0922	1,4
3	C—S <sub>n</sub> —C	0,1235	1,9
4	glatter Galoschenkautschuk	0,0444	0,8
5	rauhes Galoschenkautschuk	0,1756	2,9
6	porös	0,1684	3,0

Den Einfluß des vulkanisierenden Schwefels, der die Struktur dicht und wenig porös macht, haben wir folgenderweise nachgeprüft. Wir führten Vergleichsversuche mit zwei Strukturen durch: C—C und C—S—C, erhalten durch Vulkanisation mit einem bestimmten vulkanisierenden Mittel, sowie bei Radiovulkanisation, indem wir bei der ersten Struktur als Vulkanisator Altax (1,4%) und bei der zweiten Captax in derselben Menge (1,4%) benutzten. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. KCl—Wasser (weiche Vulkanisate)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge g/cm <sup>2</sup>	Kriechtendenz %
1	C—C Radiovulkanisat	0,0138	0,22
2	C—C mit Altax vulk.	0,0334	0,51
3	C—S—C Radiovulkanisat	0,0162	0,26
4	C—S—C mit Captax vulk.	0,0447	0,67

Unter denselben Bedingungen haben wir die Kriechtendenz bei Unterlagen mit höherem Schwefelgehalt (Eboniten) nachgeprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 gegeben worden.

Tabelle 3. KCl—Wasser (Ebonite)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge g/cm <sup>2</sup>	Kriechtendenz %
1	C—C	0,0610	1,30
2	C—S <sub>2(1)</sub> —C	0,0850	1,49
3	C—S <sub>n</sub> —C	0,0858	1,50

Aus obigen Daten ist folgendes zu ersehen:

1. Die Kriechtendenz hängt von der Struktur ab und weist einen kleinen Wert ( $\alpha = 0,5$ ) bei der Struktur C—C auf, einen hohen Wert ( $\alpha = 1,9$ ) bei der Struktur C—S<sub>n</sub>—C (Tab. 1).

2. Die höchste Kriechtendenz ( $\alpha = 3,0$ ) erhält man bei porösem Kautschuk (Tab. 1).

3. Erhöht man den Gehalt an vulkanisierendem Schwefel, so wächst die Kriechtendenz (Tab. 2: von 0,22 auf 0,5 bei Struktur C—C, und von 0,26 auf 0,67 bei Struktur C—S—C).

4. Die Kriechtendenz hängt von physikalischen Zustand der Oberfläche ab (Tab. 1:  $\alpha = 0,8\%$  bei glatter, und  $\alpha = 2,9\%$  bei rauher Oberfläche).

5. Bei Unterlagen aus Ebonit erhält man fast gleiche Kriechtendenzwerte, unabhängig vom Strukturtyp ( $\alpha$  erfährt eine kleine Änderung, aber wieder anwachsend, in der Richtung: von Struktur C—C zur Struktur C—S<sub>n</sub>—C). Bei den drei Fällen ist die Struktur maximal dicht und dies führt wahrscheinlich zu verhältnismäßig gutem Ausgleich der  $\alpha$ -Werte (Tab. 3).

II. Um den Einfluß des Lösungsmittels zu untersuchen, führten wir zwei Versuchsreihen durch, indem wir einerseits eine gesättigte CuCl<sub>2</sub>-Lösung in Wasser und andererseits eine ebensolche in Methanol bereiteten. In jede dieser Lösungen legten wir Proben aus weichen Vulkanisaten mit gleicher Innenstruktur. Dieselben Versuche führten wir auch mit Eboniten derselben Struktur durch. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten sind in den Tab. 4 und 5 bzw. 6 und 7 wiedergegeben.

Tabelle 4. CuCl<sub>2</sub>—Wasser (weiche Vulkanisate)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge g/cm <sup>2</sup>	Kriechtendenz %
1	C—C	0,0377	0,3
2	C—S <sub>2(1)</sub> —C	0,0788	0,4
3	C—S <sub>n</sub> —C	0,1003	0,8
4	glatter Galoschenkautschuk	0,0343	0,3
5	rauher Galoschenkautschuk	0,0828	0,7

Tabelle 5.  $\text{CuCl}_2$ —Methanol (weiche Vulkanisate)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge $\text{g/cm}^2$	Kriechtendenz %
1	C—C	0,0672	0,6
2	C— $\text{S}_{2(1)}$ —C	0,1528	1,3
3	C— $\text{S}_n$ —C	0,2024	1,7
4	glatter Galoschenkautschuk	0,0190	0,2
5	rauher Galoschenkautschuk	0,0000	0,0

Tabelle 6.  $\text{CuCl}_2$ —Wasser (Ebonite)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge $\text{g/cm}^2$	Kriechtendenz %
1	C—C	0,1680	1,31
2	C— $\text{S}_{2(1)}$ —C	0,1706	1,41
3	C— $\text{S}_n$ —C	0,1998	1,57

Tabelle 7.  $\text{CuCl}_2$ —Methanol (Ebonite)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge $\text{g/cm}^2$	Kriechtendenz %
1	C—C	0,1343	1,12
2	C— $\text{S}_{2(1)}$ —C	0,1367	1,16
3	C— $\text{S}_n$ —C	0,1396	1,18

Aus diesen Tabellen ist zu ersehen, daß

1. Die Änderung in den  $\alpha$ -Werten, in den vier Fällen, in derselben Richtung der Strukturen verläuft, wie bei den Versuchen, die mit KCl — gelöst in Wasser — durchgeführt wurden.

2. Die  $\alpha$ -Werte bei  $\text{CuCl}_2$  in Wasser sind bedeutend niedriger als die mit der wäßrigen KCl-Lösung erhaltenen Werte, bei sonst gleichen Bedingungen. Z. B. ist auf Tab. 1 und Tab. 4 bei Struktur C— $\text{S}_n$ —C  $\alpha_{\text{KCl}} = 1,9$  und  $\alpha_{\text{CuCl}_2} = 0,8\%$ ; oder bei Struktur C—C  $\alpha_{\text{KCl}} = 0,5\%$  und  $\alpha_{\text{CuCl}_2} = 0,3\%$ .

3. Die Kriechtendenz des  $\text{CuCl}_2$  weist bei den weichen Vulkanisaten mit Methanol als Lösungsmittel höhere Werte auf, als mit Wasser als Lösungsmittel. (Z. B. ist in den Tab. 4 und 5, bei den weichen Vulkanisaten mit Struktur C— $\text{S}_n$ —C und Wasser als Lösungsmittel,  $\alpha = 0,8\%$ , während mit Methanol als Lösungsmittel  $\alpha = 1,7\%$  ist). Die hohe Kriechtendenz mit Methanol als Lösungsmittel hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß der Kautschuk im Methanol aufquoll, die Struktur poröser wurde; wie oben betont, zeigte der Versuch, daß bei einer poröseren Struktur die Kriechtendenz anwächst. Der Einfluß der

verschiedenen Oberflächenspannung ist in diesem Falle höchstwahrscheinlich von keiner sehr großen Bedeutung.

4. Die Kriechtendenz bei Unterlagen aus Ebonit behält fast den gleichen Wert, unabhängig davon, ob es sich um Kriechen des  $\text{CuCl}_2$  in Wasser handelt oder von KCl (in Wasser), bei sonst gleichen Bedingungen. Dies bestätigt nochmals die Annahme, daß wegen der maximalen Verdichtung der Struktur  $\alpha$  einen fast konstanten Wert erreicht, was zweifellos dem Einfluß des Strukturfaktors auf die Kriechtendenz zu verdanken ist.

5. Bei den Ebonitunterlagen ändert sich aber mit den verschiedenen Lösungsmitteln das Bild. Obwohl hier die  $\alpha$ -Werte verhältnismäßig konstant bleiben (bei ein und demselben Lösungsmittel), ändern sie sich, wenn das Lösungsmittel gewechselt wird, wobei sie mit Methanol als Lösungsmittel entsprechend niedriger erscheinen. Die Annahme, daß das Methanol eine poröse Struktur hervorruft, fällt vielleicht hier, bei dieser sehr dichten Struktur, weg. Wahrscheinlich übt in diesem Falle die Oberflächenspannung des Lösungsmittels einen größeren Einfluß aus. Für Methanol ist die Oberflächenspannung  $\sigma = 24,49 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ , während für Wasser  $\sigma = 75,64 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  beträgt (bei  $20^\circ$ ).

6. Wenn wir für diese Versuche Galoschenkautschukmischung benutzten, die verschiedene Komponenten enthält, wie z. B. Kolophonium und andere Säuren, die dem Methanol gegenüber nicht indifferent sind, beobachtet man kein Kriechen, was aus Tab. 5 (Nr. 4 und Nr. 5) ersichtlich ist, zum Unterschied von Tab. 4, wo mit Wasser als Lösungsmittel ein gut ausgeprägtes Kriechen beobachtet wird (Nr. 4 und Nr. 5).

III. In Tab. 8 sind die Ergebnisse dargestellt mit verschiedenen Plastmassen, Wasser als Lösungsmittel und KCl als Salz.

Tabelle 8. KCl—Wasser (Plastmassen)

Nr.	Art der Unterlage	angekrochene Substanzmenge $\text{g/cm}^2$	Kriechtendenz %
1	Polystyrol	0,0505	0,80
2	Bakelit	0,0534	0,84
3	Plexiglas	0,0708	1,10
4	Polyvinylchlorid	0,0992	1,60

Es ist ersichtlich, daß

a) Bakelit (Formaldehydharz) und Polystyrol, die ungefähr dieselbe Struktur besitzen, auch beinahe gleiche Kriechtendenz aufweisen.

b) Bakelit (oder Polystyrol), Plexiglas und Polyvinylchlorid, die verschiedene Struktur haben, weisen auch eine verschiedene Kriechtendenz auf. Diese Verbindungen besitzen verschiedene Polarität, die vom Bakelit zum Polystyrol anwächst. In derselben Richtung wächst

auch die Kriechtendenz des Salzes an, die den niedrigsten Wert bei Bakelit,  $\alpha = 0,8\%$ , und den höchsten bei Polyvinylchlorid,  $\alpha = 1,6\%$ , aufweist.

Tabelle 9.  $\text{CuCl}_2$ —Wasser (weiche Vulkanisate)

Nr.	Art des Kautschuks	angekrochene Substanzmenge g/cm <sup>2</sup>	Kriechtendenz %
1	C—C	0,0826	1,5
2	C—S <sub>2(1)</sub> —C	0,0957	1,6
3	C—S <sub>n</sub> —C	0,1118	1,8

IV. In Tab. 9 sind die Ergebnisse über das Kriechen auf der oxydierten Oberfläche von weichen Vulkanisaten wiedergegeben, mit den in der Tabelle bezeichneten Strukturen. Das Oxydieren wurde mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführt, wodurch die Oberflächenstruktur geändert wurde. Der Versuch wurde mit einer wäßrigen  $\text{CuCl}_2$ -Lösung durchgeführt, bei den schon beschriebenen Bedingungen. Vergleicht man die Ergebnisse in Tab. 4 mit denen in Tab. 9, so ist zu ersehen, daß bei der oxydierten Oberfläche die Werte entsprechend höher sind, bei sonst gleichen Bedingungen. Das Wasserstoffsperoxyd erzeugt Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche, wodurch die Polarität der Oberfläche erhöht wird, was nochmals die von uns gemachten Schlußfolgerungen bestätigt.

Zusammengefaßt hängt die Kriechtendenz nicht nur von den schon festgestellten Faktoren ab: Charakter des Salzes und des Lösungsmittels, Temperatur des Kriechens, Abdampfgeschwindigkeit des Lösungsmittels, Lösungsvolumen, Gefäßvolumen u. a., sondern es ist auch die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Unterlage, insbesondere ihre Oberflächenstruktur von wesentlicher Bedeutung.