

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 7. Mitt.:

Über die Oberflächenspannung gesättigter Lösungen von kriechend und nicht-kriechend auskristallisierenden Salzen

Von

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

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

*(Eingegangen am 9. April 1965)*

Untersuchungen über die Oberflächenspannung gesättigter Lösungen von auf Glas kriechend und nicht-kriechend auskristallisierenden Salzen zeigen, daß die gesätt. Lösungen von kriechend auskristallisierenden Salzen eine höhere Oberflächenspannung aufweisen als die von nicht-kriechend auskristallisierenden, bei sonst gleichen Bedingungen.

Es existiert ein Wert der Oberflächenspannung, unter dem die gesättigten Lösungen ohne zu kriechen auszukristallisieren pflegen und über dem sie kriechend auskristallisieren; er liegt unter den von uns benutzten Bedingungen bei 75—76 dyn/cm.

Investigations of the surface tension of saturated solutions of salts, which are creeping and none creeping on glass show that saturated solutions of salts which crystallize creeping have a higher surface tension at otherwise identical conditions. There exists a value of the surface tension, below which crystallisation of saturated solutions takes place without creeping, whilst above this value creeping occurs. At our conditions, this value is 75—76 dyn/cm.

Die Benetzung einer festen Oberfläche wird, wie bekannt, von den Wirkungskräften zwischen den Bauelementen des festen Körpers und jenen der Flüssigkeit bestimmt; infolgedessen ist der feste Körper bestrebt, sich mit einer entsprechenden dünnen Schicht der Flüssigkeit zu bedecken<sup>1</sup>. Inwieweit diese Bedeckung bzw. Benetzung ausgeprägt ist, hängt vor allem vom Verhältnis zwischen der Oberflächenspannung an der

<sup>1</sup> A. Eucken, Lb. chem. Physik (Leipzig, 1930), 131.

Phasengrenze Fest—Gas ( $\sigma_{f-g}$ ), der Oberflächenspannung an der Phasengrenze Fest—Flüssig ( $\sigma_{f-fl}$ ) und der Oberflächenspannung an der Phasengrenze Flüssigkeit—Gas ( $\sigma_{fl-g}$ ) ab. Dieses bestimmt letzten Endes — für die Lage eines „aufgesetzten“ Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche des festen Körpers — den Winkel, der sich zwischen der Oberfläche des festen Körpers und der Tangente zur Oberfläche des Tropfens im Treffpunkt der drei Phasen, d. h. in dem Punkt, wo der Tropfen den festen Körper berührt, einstellt<sup>2</sup>:

$$\frac{\sigma_{f-g} - \sigma_{f-fl}}{\sigma_{fl-g}} = \cos \alpha.$$

Wenn das Verhältnis zwischen diesen drei Oberflächenspannungen ein solches ist, daß der Randwinkel gleich Null ist,

$$\sigma_{f-g} - \sigma_{f-fl} = \sigma_{fl-g}; \quad \cos \alpha = 1; \quad \alpha = 0,$$

so ist die Benetzung vollkommen, d. h. ideal. Wenn aber dieses Verhältnis von einer solchen Größenordnung ist, daß der Randwinkel größer als Null ist, aber doch kleiner als  $90^\circ$ , hat man

$$\sigma_{fl-g} > \sigma_{f-g} - \sigma_{f-fl} > 0; \quad 1 > \cos \alpha > 0; \quad 0 < \alpha < 90^\circ,$$

es ist also die Benetzung nur teilweise, mehr oder weniger ausgeprägt, in Abhängigkeit von der Randwinkelgröße. Ist der Randwinkel größer als  $90^\circ$ , so benetzt sich die Oberfläche nicht:

$$\sigma_{f-g} < \sigma_{f-fl}; \quad \cos \alpha < 0; \quad \alpha > 90^\circ.$$

In diesem Fall breitet sich der Tropfen nicht aus, sondern bleibt als solcher erhalten, in einer Form, die der sphärischen mehr oder weniger ähnelt, in Abhängigkeit davon, inwieweit er unter dem Einfluß der Erdgravitation deformiert ist.

Es ist auch bekannt, daß die Oberflächenspannung an der Phasengrenze Flüssigkeit—Gas bzw. Flüssigkeit—Dampf der Flüssigkeit (die üblicherweise als Oberflächenspannung erfaßt wird) einen wesentlichen Einfluß auf die von der Flüssigkeit in einem Kapillarrohr erreichte Höhe (die Lösung eingeschlossen) ausübt, natürlich unter der Bedingung, daß dieses Kapillarrohr benetzt wird. Dabei ist der Wert der Oberflächenspannung um so größer — bei sonst gleichen Bedingungen — je höher die Flüssigkeit aufsteigt<sup>3</sup>.

In früheren Arbeiten<sup>4, 5</sup> wurde gezeigt, daß die gesättigten Lösungen der in Wasser sehr löslichen Salze (in Abhängigkeit von der Natur des

<sup>2</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig, 1923), 211.

<sup>3</sup> K. A. Putilow, Курс физики (Москва, 1962), I, 469.

<sup>4</sup> J. G. Drucé, Pharmac. J. **117**, 333 (1927).

<sup>5</sup> N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **94**, 914 (1963); Z. Bontschewa, N. Kolarow und R. Dobrewa, Ann. Inst. chim.-techn. **10**, II, 117 (1964).

Salzes) nicht alle kriechend auszukristallisieren pflegen, und daß bei denjenigen gesättigten Lösungen, die kriechend auskristallisieren, die Kriech-tendenz verschieden groß ist; in manchen Fällen weist die Kriech-tendenz einen größeren Wert auf, während sie in anderen kleiner ist, bei sonst gleichen Bedingungen der kriechenden Kristallisation.

Wenn man in Betracht zieht, daß der primäre Akt bei der kriechenden Kristallisation die Bildung einer dünnen Schicht gesättigter Lösung auf der inneren Wand des Glases ist<sup>6</sup>, am Treffpunkt der drei Phasen, war es von Interesse zu untersuchen, ob es einen Zusammenhang gibt zwischen der Kriech-tendenz ( $\alpha$ ) und der Oberflächenspannung von ge-sättigten Lösungen der kriechend und nicht-kriechend auskristallisierenden Salze, obwohl die Salze im allgemeinen oberflächen-inaktive Substanzen sind.

Dazu wählten wir folgende Salze:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KAl-Alaun}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$ , die alle kriechend auskristallisieren und deren Kriech-tendenz bekannt ist<sup>5</sup>, sowie die Salze  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaOCOCH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4^*$ , die — wie der Versuch zeigte — ohne zu kriechen auszukristallisieren pflegen. Daraus bereiteten wir bei 22° C gesättigte Lösungen. Die Oberflächenspannung bestimmten wir bei derselben Temperatur mit dem Apparat von *Rebinder*<sup>7</sup>, konstruiert auf Grund der Abhängigkeit zwischen Oberflächenspannung und Luftblasendruck.

Tabelle 1. Kriech-tendenz und Oberflächenspannung gesättigter Salzlösungen

$\alpha$ in % (bei 22° C)	Salze	$\sigma$ in dyn/cm der gesätt. Lösungen (bei 22° C)
50—72	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{CuCl}_2$ , $\text{KCl}$ u. a.	80—86
1—50	$\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{BaCl}_2$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{KNO}_3$ , $\text{ZnSO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{NiSO}_4$ , $\text{MnSO}_4$ , $\text{KClO}_3$ u. a.	76—80
nicht kriechend	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $\text{NaOOCCH}_3$ , $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ u. a.	72—76

Die Ergebnisse, zusammengefaßt in drei Gruppen, mit den den verschiedenen Salzen entsprechenden Werten der Kriech-tendenz, sind in Tab. 1 wiedergegeben.

\* Von den Salzen, die mit Kristallwasser kristallisieren, wurden die entsprechenden Kristallhydrate benutzt.

<sup>6</sup> N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **94**, 920 (1963).

<sup>7</sup> A. G. Kul'man, Физич. и коллоид. хим. (Москва, 1963), 76.

Hieraus ist folgendes zu ersehen: Es existiert, deutlich ausgeprägt, eine Abhängigkeit zwischen der Oberflächenspannung der gesätt. Lösung und der Kriechtendenz der Salze.

Diejenigen Salze, deren gesätt. Lösungen einen bedeutend größeren Wert der Oberflächenspannung aufweisen als das reine Wasser, weisen eine verhältnismäßig größere Kriechtendenz auf und umgekehrt, diejenigen Salze, deren gesätt. Lösungen eine Oberflächenspannung aufweisen, die der Oberflächenspannung des Wassers ( $\sigma = 72,44$  dyn/cm, bei  $22^\circ\text{C}$ ) nahe steht, kristallisieren nicht-kriechend.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß ein Grenzwert der Oberflächenspannung der gesättigten Lösungen bei bestimmten Bedingungen existiert, über dem man eine kriechende Kristallisation beobachtet und unter dem keine kriechende Kristallisation zu beobachten ist; dieser Wert liegt — bei  $22^\circ\text{C}$  auf Glas als Unterlage — zwischen 75 und 76 dyn/cm.

Ergänzend zu dieser Tabelle muß man noch folgendes hinzufügen: Abgesehen davon, daß die Kriechtendenz der verschiedenen Salze von einer Reihe von Faktoren abhängig ist<sup>5</sup>, und weil das Verhältnis zwischen den Kriechtendenzwerten sich sehr wahrscheinlich nicht ändert, bleiben die gemachten Schlußfolgerungen auch für andere Bedingungen der kriechenden Kristallisation gültig: das Volumen des Jenaer-Glasgefäßes, sein Durchmesser, die Temperatur usw.

Tabelle 2. Einfluß von Glycerinzusatz auf die Oberflächenspannung und Kriechtendenz von Salzlösungen

Salz	Glycerinmenge, ml	$\sigma$ in dyn/cm der gesätt. Lösungen (bei $22^\circ\text{C}$ )	$\alpha$ in % (bei $22^\circ\text{C}$ )
$\text{CuCl}_2$	0,00	84,60	64,4
	0,08	83,83	48,7
	1,00	82,05	6,9
	10,00	75,61	kriecht nicht
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,00	86,53	71,0
	1,00	76,20	1,0
	5,00	64,97	kriecht nicht
KCl	0,00	83,18	51,3
	1,00	76,20	9,0
	5,00	75,61	kriecht nicht

Wenn man die von uns erhaltenen Ergebnisse in Betracht zieht, kann auch erklärt werden, warum oberflächen-aktive Substanzen (Glycerin u. a.) — wenn sie in gesättigte Lösungen von kriechend auskristallisierenden Salzen gebracht werden — die Kriechtendenz vermindern und bei entsprechend großen Mengen diese Kristallisation sogar unterbinden können.

Im Zusammenhang mit letzterem haben wir verfolgt, bei welcher Glycerinmenge (in ml), die in 50 ml gesättigte Lösung von  $\text{CuCl}_2$  eingebracht wurde — d. h. bei welchem Wert der Oberflächenspannung — die kriechende Kristallisation unterbrochen wird. Dabei haben wir bei  $22^\circ\text{C}$  gearbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Wie ersichtlich, wird die kriechende Kristallisation bei einer solchen Glycerinmenge unterbrochen, bei der die Oberflächenspannung der gesätt. Lösungen die Größenordnung von 75—76 dyn/cm bei  $22^\circ\text{C}$  erreicht.