

# Experimentelle Bestimmung der Kristallkeimgröße bei übersättigten Lösungen von Natriumsulfat

Von

N. Kolarow, Hr. Petrow und M. Manewa

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

(Eingegangen am 26. April 1966)

Es werden Experimentaldaten über die Kristallkeimgröße bei übersättigten Lösungen von Natriumsulfat gebracht. Die minimale mittlere Größe der Poren von porösen Membranen, die zwei gleich übersättigte Lösungen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  trennt, wurde bestimmt, indem untersucht wurde, wann, bei welcher, falls in der einen Lösung Kristallisation hervorgerufen wird, die Membrane nicht durchdrungen werden kann und daher die zweite Lösung nicht kristallisiert. Es wurde festgestellt, daß die minimale mittlere Größe ca. 10—15  $\mu$  ist; diese ist von der Größenordnung des *Ostwaldschen* Kristallkeims (ca. 1  $\mu$ ) und der von *Gorbatschew* und *Schlikow* berechneten (1,2—3,0  $\mu$ ) und ist ähnlich der von *Gopal* (ca. 10  $\mu$ ).

In the present work are brought forth experimental data on the problem of the size of the crystal nucleus in supersaturated solutions of sodium sulphate. A method is employed in which two supersaturated solutions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  are separated by a porous membrane with a various average diameter of the pores and in one supersaturated solution crystallization is being caused. The experiments showed that in case of sizes 10—15  $\mu$  of the pores, the second supersaturated solution does not crystallize. These sizes are from order of *Ostwalds* experimental crystal nucleus (about 1  $\mu$ ) correspond to that estimated by *Gorbatshev* and *Shlikov* (1,2—3,0  $\mu$ ) and almost coincide with that estimated by *Gopal* (about 10  $\mu$ ).

Schon *Liebig*<sup>1</sup> hatte gezeigt, daß ein Glasstab, der lange Zeit an der Luft stehen gelassen und nachher in eine übersättigte Natriumsulfatlösung eingetaucht wurde, die Kristallisation der letzteren hervorruft,

<sup>1</sup> *J. v. Liebig*, Chem. Briefe I, 351.

während das gut gereinigte Glasgefäß, das bezüglich der Glasart mit dem Glasstab identisch ist, keine Kristallisation zustandebringt.

Diese Tatsache und andere wurden in den Arbeiten von *Violette*<sup>2</sup>, *Gernez*<sup>3</sup> und ganz besonders von *Ostwald*<sup>4</sup> erklärt, die betont haben, daß die Ursache dafür die auf dem Glasstab ausgeschiedenen kleinen, aktiven, mit bloßem Auge unsichtbaren Kriställchen der entsprechenden Substanz seien, die sich in der Luft befinden und die Kristallisation hervorrufen, wenn sie in die Lösung hineingetragen werden.

Gleichzeitig stellte *Wi. Ostwald* die Frage nach der Grenzgröße (Schwellengröße) dieser kleinen Kriställchen, über der die Kristallisation von übersättigten Lösungen hervorgerufen und unter der sie in derselben aufgelöst werden. Zu diesem Zweck führte er Versuche mit übersättigten Natriumchloratlösungen durch. Sie zeigten, daß man letzten Endes bis zu Teilchen mit Dimensionen von der Größenordnung 1  $\mu$  bzw. einem Gewicht von  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  g gelangt, unter denen die übersättigten Natriumchloratlösungen schon nicht mehr kristallisieren.

Die Versuche von *Wi. Ostwald* gelten als einzige maßgebende Experimentaldaten bezüglich der Größe des Kristallkeims bei übersättigten Lösungen von Salzen<sup>5</sup>.

Weiter hat auf Grund der *Freundlichschen* Gleichung<sup>6</sup> *Johnsen*<sup>7</sup> die Versuche von *Wi. Ostwald* für übersättigte Natriumchloratlösungen berechnet. Er zeigte, daß Dimensionen des Kristallkeims erhalten werden, die mit den von *Wi. Ostwald* experimentell bestimmten übereinstimmen, obwohl für  $\sigma$  (die Oberflächenspannung) beim Natriumchlorat der von *Hulett* für Gips gegebene Wert benutzt wurde.

Neuerdings berechneten *Gorbatschew* und *Schlikow*<sup>8</sup>, ausgehend von der Wahrscheinlichkeit der Kristallkeimbildung in einer übersättigten Lösung und unter Berücksichtigung der Lösungswärme des Salzes auf Grund der *Freundlichschen* Gleichung die lineare Dimensionen des Kristallkeims. Ihre Ergebnisse zeigten, daß für KCl, KBr,  $K_2SO_4$  und  $KNO_3$  der Radius des kugelförmigen Kristallkeimes zwischen 1,2 und 3,0  $\mu$  in Abhängigkeit von der Temperatur und der Natur des Salzes schwankt. *Gopal*<sup>9</sup> zeigte aber auf Grund der von ihm aufgestellten empirischen

<sup>2</sup> *Ch. Violette*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **60**, 831 (1865).

<sup>3</sup> *D. Gernez*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **60**, 833 (1865).

<sup>4</sup> *Wi. Ostwald*, Z. physik. Chem. **22**, 289 (1897).

<sup>5</sup> *A. v. Buzágh*, Kolloidik (Dresden u. Leipzig, 1936), 120; *D. Balarew*, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden u. Leipzig, 1939), 19; *H. Freundlich*, Kapillarchemie, 3. Aufl. (Leipzig, 1923), 442; *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **47**, 321 (1929) u. a.

<sup>6</sup> *H. Freundlich*, l. c. 208, 441.

<sup>7</sup> *A. Johnsen*, Zbl. Min., Geolog. u. Pal. **1917**, 87.

<sup>8</sup> С. В. Горбачев и А. В. Шлыкков, Ж. Физич. Хим. **29**, 1777 (1955).

<sup>9</sup> *R. Gopal*, J. Indian Chem. Soc. **21**, 103 (1944).

Gleichung, daß der Radius des Kristallkeimes von der Größenordnung 100 Å (10  $m\mu$ ) und kaum von der Natur des Salzes abhängig ist.

Der *Ostwaldsche* Kristallkeim hat sehr kleine Dimensionen, sie grenzen an die der Elementarzelle<sup>10</sup>. Offenbar ist dieser Keim fähig, die Kristallisation jener übersättigten Lösungen hervorzurufen, die einen hohen Übersättigungsgrad aufweisen<sup>11</sup>; in den weniger übersättigten Lösungen würde er sich auflösen.

Später sind manche gegenteilige Annahmen bezüglich der Kristallkeimdimensionen gemacht worden. Vor allem wurde betont, daß die erhaltenen Kristallteilchen bei den *Ostwaldschen* Versuchen nicht von einer und derselben Größe sind und die Kristallisation von den größten Teilchen hervorgerufen wird. Außerdem wurde darauf aufmerksam gemacht, daß Natriumchlorat-kristallteilchen nicht ganz frei sind, sie sind mit Quarz- bzw. Milchzuckerteilchen zusammengepreßt, wobei sie ein etwas anderes Verhalten haben als die freien, unter anderem auch die Fähigkeit, übersättigte Lösung des Natriumchlorats zu verbrauchen<sup>12</sup>.

Besonders gut begründet waren die Einwände, daß die Kristallteilchen eine heterogene Oberfläche besitzen. Sie sind „verletzt“ und die „verletzten“ Stellen — prinzipiell thermodynamisch instabil — werden mit entsprechender Geschwindigkeit in bestimmter Weise regeneriert<sup>13</sup>. Es wurde festgestellt, daß diese thermodynamisch instabilen Stellen der Kristalloberfläche von besonderer Bedeutung beim Verbrauch bzw. der Kristallisation übersättigter Lösungen sind.

Es wurde gezeigt, daß die frisch formierte Calcitoberfläche die Kristallisation übersättigter Natriumnitratlösungen eher hervorruft bzw. bei niedriger Übersättigung, als die gealterte Calcitoberfläche<sup>14</sup>. Die Kristallisation einer übersättigten Lösung fängt mit besonderer Bevorzugung auf frischen, nicht adsorptionsgesättigten Oberflächen<sup>15</sup> an. Zuletzt erwies sich, daß übersättigte Lösungen von  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  nach einer bestimmten, langen Induktionsperiode auskristallisieren, wenn gealterte makrokristalline Teilchen von  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  eingetragen werden, und ohne eine solche Periode, wenn man schnell formierte, frische makrokristalline Teilchen hinzufügt<sup>16</sup>.

Aus dem bisher gesagten folgt:

<sup>10</sup> *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **47**, 321 (1929).

<sup>11</sup> *Wi. Ostwald*, Grundriß der allgem. Chemie, 6. Aufl. (Dresden u. Leipzig, 1920), 359.

<sup>12</sup> *D. Balarew*, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden u. Leipzig, 1939), 19.

<sup>13</sup> *D. Balarew*, Koll. Beih. **37**, 192 (1933).

<sup>14</sup> *J. N. Stranski*, Jahrb. Univ. Sofia; Phys. math. Fak. (2), **25**, 113 (1929).

<sup>15</sup> *R. Fricke*, Koll. Z. **68**, 165 (1934).

<sup>16</sup> *D. Balarew*, Koll. Z. **101**, 50 (1942).

a) Bei den Versuchen von *Wi. Ostwald* zur Erhaltung von Kristallkeimen zeigte sich, daß — obwohl bei allen Keimgrößen die Kristallteilchen immer verletzt waren — auch in stärkstens übersättigten Lösungen keine Kristallisation mehr hervorgerufen werden konnte, wenn eine bestimmte Größengrenze unterschritten wurde.

b) Mit dem Regenerieren der verletzten Stellen an den Kristallteilchen, verlieren letztere — unabhängig von ihrer Größe — immer mehr ihre Fähigkeit, die Kristallisation übersättigter Lösungen hervorzurufen.

Offenbar können die verletzten Kristallkeime von *Ostwald* als „frische“ Keime (aktive Teilchen) betrachtet werden, während die mit regenerierter Oberfläche, die in gewisser Beziehung ihre Fähigkeit die übersättigte Lösung zu verbrauchen verloren haben, als gealtert erscheinen.

In Anbetracht dieser Tatsachen war es von Interesse festzustellen, ob eine Grenzgröße des Kristallkeims existiert, wenn letzterer sich im „Moment der Formierung“ befindet oder in einer Art „status nascendi“. In dieser Hinsicht können diejenigen Keime betrachtet werden, die in der Form von „Kristallstrahlen“ erhalten werden, wenn zwei übersättigte Lösungen mit gleicher Übersättigung — bei sonst gleichen Bedingungen — sich durch ein poröses Diaphragma berühren und die Kristallisation einer dieser Lösungen hervorgerufen wird. Dabei wird durch Variieren der mittleren Porengröße der Diaphragmen auch die Dicke des „Kristallstrahls“ geändert, der beim Durchgehen durch das Diaphragma — wie zu erwarten — in Abhängigkeit von der Dimension der sich frontal bewegenden „Stirn des Kristallstrahls“ die Kristallisation der zweiten übersättigten Lösung hervorruft, oder nicht hervorruft.

Wir arbeiteten mit übersättigten Natriumsulfatlösungen mit verschiedenem Übersättigungsgrad. Als Maß der Übersättigung diente das Verhältnis

$$\rho = \frac{c - c_0}{c_0}^{17}$$

wo  $c$  jene Konzentration der Lösung ist, unter der sie metastabil erscheint, und  $c_0$  die Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  bei der gewählten Temperatur, bei der die Kristallisation hervorgerufen wurde, ausgedrückt in Mol pro Liter. Dabei variierten wir  $\rho$  und führten die Kristallisation der übersättigten Lösung so durch, daß einmal  $c_0$  auf konstantes  $c$ , das andere mal  $c$  auf konstantes  $c_0$  bezogen wurde.

Die übersättigten Lösungen erhielten wir nach der üblichen Methode. Das benutzte Salz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  war „zur Analyse mit Garantie-schein“. Die Glasgefäße, die für die Versuche benutzt wurden, reinigten

<sup>17</sup> М. В. Товбин и С. И. Краснова, Ж. Физич. Хим. **23**, 863 (1949); Chem. Abstr. **43**, 8805.

wir mit Chromschwefelsäure, worauf wir sie mit Wasserdampf ausdämpften. Auch die Glasfrittentiegel kochten wir mit destilliertem Wasser aus; sie werden bei 110° C getrocknet. Die von uns gewählten Kristallisationstemperaturen der übersättigten Lösungen wurden mittels eines Thermostaten auf  $\pm 0,5^\circ$  C konstant gehalten.

Die Kristallisation führten wir im allgemeinen durch, wie folgt: In 150 ml Jenaer-Bechern, die wir zuvor auf die Temperatur der maximalen Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (32,3° C) erwärmten, gossen wir vorsichtig — ohne die Gefäßwand zu benetzen — 75 ml für diese Temperatur gesättigte Lösung, nachdem wir in den Bechergläsern mittels geeigneter Dreiecke die Glasfrittentiegel angebracht hatten. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe und eines durchbohrten reinen Gummistopfens, mit dem die obere Öffnung der Tiegel verschlossen wurde, saugten wir soviel der gesättigten Lösung hinein, daß das Niveau im Becherglas und im Tiegel gleich hoch stand. Dann wurden die Gefäße im Thermostat bei verschiedenen Temperaturen abkühlen gelassen, d. h., wir erhielten übersättigte Lösungen mit verschiedenem Übersättigungsgrad; nach dem sie temperiert waren (nach 2 bis 3 Stunden, je nach der Temperatur des Temperierens), wurde die Kristallisation der übersättigten Lösung in dem Glasfilter durch die Kriställchen des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  hervorgerufen.

In dem Augenblick, in dem die entstehende strahlförmige Kristallmasse die innere Oberfläche des porösen Bodens des Schottfrittiegels berührte, betätigten wir die Stopuhr und bestimmten den Zeitpunkt, in dem die Kristallisation der übersättigten Lösung im Becherglas, unmittelbar unter der unteren Oberfläche des porösen Bodens begann.

Bis zu Dimensionen von etwa 1—5  $\mu$  verwendeten wir Jenaer Glasfrittiegel, die nach Angabe des Herstellers entsprechende Werte des Porendurchmessers des porösen Bodens hatten<sup>18</sup>.

Beim Deuten der Ergebnisse entschieden wir uns für den mittleren Wert des minimalen und maximalen Porendurchmessers; also bei 1 G 1 mittlere Porendurchmesser 120  $\mu$ , 1 G 2 65  $\mu$ , 1 G 2 27  $\mu$ , 1 G 4 10  $\mu$  und 1 G 5 2,5  $\mu$ .

Für kleinere Werte des Porendurchmessers des porösen Diaphragmas (unter 2,5  $\mu$  bis 10  $\mu$ ) benutzten wir Membranen, die wir nach bekannten Methoden<sup>19</sup> erhielten. Diese Kolloidium- und Cellophanmembranen, die ca. 60 min. in der entsprechend gesättigten Lösung stehen gelassen wurden, brachten wir, befestigt mittels eines seidenen Fadens, als Boden eines Glasrohres an, das die Dimensionen eines Glasfrittiegels hatte. Das Füllen des Gefäßinneren geschah hier durch vorsichtiges Eingießen der gesättigten Lösung, nachdem das ganze System zum Abkühlen und Temperieren bei einer entsprechend niedrigen Temperatur stehen gelassen wurde.

Die Größenordnung des Porendurchmessers der von uns hergestellten Membranen bestimmten wir experimentell mit Hilfe von Kolloidteilchen von bekanntem Durchmesser, nach einer in der Literatur beschriebenen Methode; außerdem stützten wir uns auf die Tatsache, daß eine in gegebener Weise hergestellte Membrane einen Porendurchmesser aufweist, der der Arbeitsweise bei der Herstellung entspricht<sup>20</sup>.

<sup>18</sup> A. Buzágh, Praktikum z. Kolloidiky (Bratislava, 1958), 187.

<sup>19</sup> В. И. Товарицкий, Г. П. Глухарев, Ультрафильтры и ультрафильтрация (Москва, 1951), 14, 20—30.

<sup>20</sup> Dieselben, l. c. S. 48, 22.

Den Zusammenhang zwischen dem mittleren Porendurchmesser und der Zeit, die zur Durchdringung der porösen Diaphragmen bei verschiedener Übersättigung notwendig ist, stellen die Tab. 1 und 2 dar. Da die porösen Diaphragmen bzw. Membranen verschiedene Dicke aufwiesen — die Glasfiltertiegel von 2,75 bis 3,45 mm und die Kollodium- bzw. Cellophanmenbranen von 0,14 bis 0,32 mm — sind die Werte der Durchdringungszeit in den Tabellen auf eine Dickeneinheit bezogen worden\*; es sind Durchschnittswerte aus mindestens 6 einzelnen Bestimmungen.

Tabelle 1.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Temp. der gesätt. Lösung:  $32,3^\circ \text{C}$ )

Mittlerer Porendurchmesser des porösen Diaphragmas $\mu$	Durchdringungszeit des porösen Diaphragmas, bezogen auf die Dickeneinheit, in sec.			
	Kristallisationstemp.: $18^\circ \text{C}$ $\rho = 2,01$	Kristallisationstemp.: $20^\circ \text{C}$ $\rho = 1,62$	Kristallisationstemp.: $22^\circ \text{C}$ $\rho = 1,25$	Kristallisationstemp.: $24^\circ \text{C}$ $\rho = 0,95$
120	0,37	0,74	0,90	1,90
65	0,40	0,82	1,10	2,30
27	0,40	1,20	1,40	2,70
10	0,40	1,40	1,60	2,90
2,5	0,50	1,60	2,00	3,20
0,8	1,00	2,70	4,80	12,50
0,25	1,20	3,40	5,00	20,70
0,02	1,50	4,10	6,90	24,90
0,015	1,50	5,10	9,30	dringt nicht durch
0,010	dringt nicht durch	dringt nicht durch	dringt nicht durch	dringt nicht durch

Die Versuche zeigten folgendes:

1. Die Zeit, die zur Durchdringung des porösen Diaphragmas erforderlich ist, hängt sehr stark vom Porendurchmesser sowie vom Übersättigungsgrad ab,

2. Mit Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers — bei sonst gleichen Bedingungen — vermindert sich entsprechend die Durchdringungszeit,

\* Wenn in Betracht gezogen wird, daß die Poren in dem porösen Diaphragma nicht ganz „gerade und parallel“ einander gegenüber stehen, sondern „gekrümmt bzw. geknickt“ sind, entsteht die Frage, ob unter dieser Bedingung eine geradlinige Abhängigkeit zwischen der Zeit, die zur Durchdringung des Diaphragmas an der Seite der kristallisierenden Masse erforderlich ist, und der Dicke dieses Diaphragmas besteht. Auf diese Frage könnte man kaum exakt antworten, man kann jedoch vermuten, daß statistisch diese „Geknicktheit“ der Poren in den verschiedenen porösen Diaphragmen von einer und derselben Größenordnung ist. Dann ist es sehr wahrscheinlich, daß die von uns angenommene geradlinige Abhängigkeit zutrifft.

3. Mit Erhöhung des Übersättigungsgrades wird die Durchdringungszeit bei sonst gleichen Bedingungen entsprechend vermindert,

4. Es existiert eine bestimmte mittlere Grenzgröße des Porendurchmessers von der Größenordnung  $0,015-0,010 \mu$  (bzw.  $15-10 m\mu$ ), unter der das poröse Diaphragma — auch bei verhältnismäßig großen Übersättigungen — nicht, wie die Versuche zeigten, durchdrungen werden konnte, sogar bei einer Versuchsdauer von  $60-90$  Min. und einer Dicke der Kollodium- bzw. Cellophanmembrane, die nur Zehntelmillimeter betrug.

Tabelle 2. Temperatur der übersättigten Lösung  $22^\circ\text{C}$ 

Mittlerer Porendurchmesser des porösen Diaphragmas $\mu$	Durchdringungszeit des porösen Diaphragmas: bezogen auf Dickeneinheit, in sec.	
	Kristallisationstemp.: $32,3^\circ\text{C}$ $\rho = 1,25$	Kristallisationstemp.: $30,0^\circ\text{C}$ $\rho = 0,78$
120	0,90	3,30
65	1,10	3,90
27	1,40	4,40
10	1,60	4,90
2,5	2,00	5,70
0,80	4,80	8,30
0,25	5,00	27,00
0,02	6,90	dringt nicht durch
0,015	9,30	dringt nicht durch
0,010	dringt nicht durch	dringt nicht durch

Die dargelegten Ergebnisse, ganz besonders die im Punkt 4, gelten nur unter bestimmten Bedingungen:

a) Der Porendurchmesser bei Kollodium- bzw. Cellophanmembranen darf sich nicht ändern, wenn letztere in die Elektrolytlösung hineingebracht werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auf Grund kolloidchemischer Prozesse doch eine Änderung eintritt, speziell eine Quellung. Wenn man aber in Betracht zieht, daß die Membranen prinzipiell Gelsysteme sind, wäre keine große Änderung zu erwarten.

b) Die Konzentration der übersättigten Lösung, die in die Poren der Membranen hineingesaugt wird, muß mit der Zusammensetzung der übersättigten Lösung — die sich auf beiden Seiten der Membrane befindet — übereinstimmen. Tatsächlich folgt, die Adsorptionsprozesse in Betracht ziehend, daß die in den Poren der Membranen eingesaugte Lösung einen niedrigeren Übersättigungsgrad aufweisen würde, selbstverständlich unter der Bedingung, daß eine äquivalente Adsorption vor sich geht. Es muß aber bemerkt werden, daß — wie oben gesagt — wegen dieser Bedingung die Kollodium- bzw. Cellophanmembranen in

der gesättigten Lösung bei 32,3° C (bzw. bei 30,0° C) 60 Min. lang stehen gelassen wurden, ehe sie als Diaphragma benutzt wurde.

c) Die sich strahlenförmig verbreitenden Kristalle, die in der übersättigten Lösung über der Membrane erhalten wurden, hatten die Poren der letzteren durchdrungen. Natürlich konnte dies nur dann erreicht werden, wenn das im letzten Punkt Dargelegte erfüllt worden war.

Aus den wiedergegebenen Experimentaldaten können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Es gibt, trotz manchen Einwänden, eine bestimmte Größe des frisch formierten Kristallkeimes, über der die übersättigte Lösung mit hohem Übersättigungsgrad kristallisiert und unter der sie nicht kristallisiert.

2. Die von uns bestimmte Kristallkeimgröße (10—15  $\mu$ ) ist von der Größenordnung des *Ostwaldschen* Kristallkeims (ca. 1  $\mu$ ), auch der von *Gorbatschew* und *Schlikow* berechneten (1,2—3,0  $\mu$ ) und fällt annähernd mit der von *Gopal* (ca. 10  $\mu$ ) berechneten zusammen.

Wenn man die Struktur der übersättigten Lösungen und das Wachstum der Realkristalle in Betracht zieht, kann zwanglos in allgemeinen Zügen, ein Bild vom Kristallwachstum, speziell aus übersättigten Lösungen, gewonnen werden.

Die Untersuchungen bezüglich der Stabilität dieser Lösungen<sup>21</sup> zeigten, daß sie ultramikroheterogene Systeme darstellen, die einen Platz zwischen den eigentlichen Lösungen und den Kolloidlösungen einnehmen, und daß in ihnen quasikristalline Assoziate mit einer entsprechenden Stabilität existieren, die mit Erhöhung des Übersättigungsgrades, statistisch betrachtet, in Zahl und Dimensionen größer werden. Die Zahl der Bauelemente dieser Assoziate ist noch unbekannt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sie von derselben Größenordnung ist wie die bei den Assoziaten, die in übersättigten Dämpfen gebildet werden, nämlich über 1000 Bauelemente<sup>22</sup>.

Wenn man diese Struktur der übersättigten Lösungen in Betracht zieht sowie die Beobachtungen bezüglich des Wachstums von  $\text{NaHCO}_3$ -Kristallen<sup>23</sup>, die orientierte Ablagerung von Submikroteilchen auf Unterlagen und deren Wachstum zu Makrokristallen<sup>24</sup>, sowie die von uns festgestellte Tatsache, daß ein bestimmter Grenzwert — weit größer als

<sup>21</sup> М. В. Товбин и С. И. Краснова, Ж. Физич. Хим. **25**, 161 (1951); Chem. Abstr. **45**, 5493.

<sup>22</sup> J. Frenkel, J. Phys. [URSS] **9**, 5, 392 (1945); Chem. Abstr. **40**, 3321.

<sup>23</sup> Я. Р. Гольдштейн, Бюлл. Всес. хим. общ. Менделеева **10**, 15 (1941).

<sup>24</sup> J. P. Borel, Helv. phys. acta **27**, 485 (1954); U. Kossel und K. Walz, Naturwissensch. **42**, 296 (1955); Н. Н. Шефталъ, Первые советские опыты выращивания кварца (Акад. Nauk, Москва 1955).



die Moleküldimensionen — des Porendurchmessers des Diaphragmas existiert, bei dem die übersättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung nicht kristallisiert, obwohl sie durch das poröse Diaphragma mit einer übersättigten Lösung dieses Salzes in Berührung steht, folgt, daß gerade bei den übersättigten Lösungen die Kristallisation nicht zweidimensional abläuft — durch Ablagerung von Bauelementen auf der Oberfläche des wachsenden Kristalls —, sondern dreidimensional — durch Ablagerung von Assoziaten aus Bauelementen, die tausendmal und noch mehr größer sind als die Dimensionen der einzelnen Bauelemente, die sie bilden.