

Experimentelle Bestimmung der Kristallkeimgröße bei übersättigten Natriumthiosulfatlösungen

Von

N. Kolarow, M. Manewa und Chr. Petrow

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

(Eingegangen am 27. Februar 1967)

Experimentelle Ergebnisse zur Frage der Kristallkeimgröße bei übersättigten Lösungen werden dargelegt. Zwei übersättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen wurden durch eine poröse Membrane getrennt, deren mittlere Porendurchmesser verschieden gewählt wurden (von 120μ bis $10\text{--}15 \text{m}\mu$). In der einen übersättigten Lösung wurde die Kristallisation hervorgerufen. Bei Poren von der Größenordnung $10\text{--}15 \text{m}\mu$ kristallisiert die zweite übersättigte Lösung nicht mehr. Dieser mittlere Porendurchmesser stimmt mit dem bei übersättigten $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen gefundenen überein, ist von der Größenordnung des *Ostwald'schen* Kristallkeims (etwa $1 \text{m}\mu$) — wie der von *Gorbatschew* und *Schlikow* berechnete ($1,2\text{--}3,0 \text{m}\mu$) — und ähnlich der von *Gopal* angezeigten (etwa $10 \text{m}\mu$) Kristallkeimgröße.

The present work offers experimental results on the problem about the size of crystal nuclei of supersaturated solutions. Two supersaturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ solutions were separated by a porous membrane, whose average pore diameter was varied (from 120μ to $10\text{--}15 \text{m}\mu$). The crystallization was called forth in one of the solutions. Experiments showed that with pore dimensions of the order of $10\text{--}15 \text{m}\mu$, the second supersaturated solution does not crystallize. The average pore diameter thus estimated coincides with the one found for supersaturated $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ solutions. It is of the order of the *Ostwald* crystal nucleus (ca. $1 \text{m}\mu$), and that, calculated by *Gorbatschew* and *Schlikow* ($1,2\text{--}3,0 \text{m}\mu$), and similar to the size of crystal nuclei given by *Gopal* (ca. $10 \text{m}\mu$).

In einer früheren Arbeit¹ zeigten wir auf Grund einer experimentellen Methode, die sich wesentlich von der von *Wi. Ostwald* beschriebenen² unterscheidet, daß bei übersättigten $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen die Grenzgröße des Kristallkeims (im „Moment der Formierung“), bei welcher die übersättigte Lösung sogar bei verhältnismäßig hohen Übersättigungen auszukristallisieren vermag, von der Größenordnung 10 bis 15 μ ist. Diese Größe ist mit der von *Ostwald* gegebenen (ca. 1 μ) vergleichbar, wie auch mit dem von *Gorbatschew* und *Schlikow*³ berechneten Wert, der 1,2—3,0 μ beträgt. Sie stimmt mit dem von *Gopal*⁴ ermittelten Wert von 10 μ überein.

Für das Studium dieser Frage war es von Interesse, die Kristallkeimgröße auch bei übersättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen zu bestimmen. Diese erhielten wir nach der üblichen Methode, entsprechend der Löslichkeitskurve des Natriumthiosulfats⁵.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: In auf 50 (bzw. 45°) C erwärmte 150-ml-Jenaer Bechergläser gossen wir vorsichtig (ohne auszuspritzen) je 75 ml einer bei der genannten Temperatur gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, nachdem wir in den Bechergläsern mittels geeigneter Dreiecke die Glasfiliertiegel mit verschiedenem mittlerem Porendurchmesser (von 120 bis 2,5 μ) anbrachten. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe und reiner Gummistopfen — mit denen die Öffnungen der Tiegel verschlossen wurden — saugten wir ein solches Volumen der gesätt. Lösung in die Tiegel hinein, daß das Niveau in der äußeren (im Becherglas) und inneren (im Tiegel) gesätt. Lösung gleich hoch stand. Die Bechergläser und die Tiegel waren zuvor mit Chromschwefelsäure gereinigt, die Bechergläser danach mit Wasserdampf ausgedämpft, während die Filertiegel mehrmals mit destill. Wasser ausgekocht wurden. Sie wurden dann alle bei 110° C getrocknet.

Für niedrigere Werte des Porendurchmessers (von 2,5 μ bis 10 μ) benutzten wir Kollodium- und Cellophanmembranen, die wir selbst bereiteten und deren Porendurchmesser wir nach den üblichen Methoden bestimmten⁶. Diese Membranen wurden zuerst in der gesätt. Thiosulfatlösung 60 Min. belassen, wonach wir sie mittels eines seidenen Fadens dicht als Boden eines Glasrohres aufspannten und am letzteren befestigten. Dieses Glasrohr hatte die Dimensionen des Filertiegels. Das Füllen des Glasrohres geschah durch vorsichtiges Eingießen der auf 50 bzw. 45° C erwärmten gesätt. Lösung.

Das Abkühlen der gesätt. Lösungen bis auf die Temperaturen, bei denen die Kristallisation der in dieser Weise erhaltenen übersättigten Lösungen hervorgerufen wurde, dauerte etwa 2½ Stdn. und wurde im Thermostat vorgenommen, dessen Temperatur bis auf $\pm 0,5^\circ \text{C}$ konstant gehalten wurde.

¹ N. Kolarow, Hr. Petrow und M. Maneva, Mh. Chem. 97, 1299 (1966).

² Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. 22, 289 (1897).

³ С. В. Горбачев und А. В. Шлыкков, Ж. Физич. Хим. 29, 1777 (1955). Chem. Abstr. 50, 9082h

⁴ R. Gopal, J. Indian Chem. Soc. 21, 103 (1944).

⁵ P. Pascal, Traité de chimie minérale, Tome VI (1), 531 (1934).

⁶ В. И. Товарицкий und Г. П. Глухарев, Ультрафильтры и ультрафильтрация, Москва (1951), 14, 20—30, 48.

Den Übersättigungsgrad bestimmten wir auf Grund des Verhältnisses:

$$\rho = \frac{C - C_0}{C_0},^7$$

wo C die Grenzkonzentration der Lösung ist, unter der sie metastabil erscheint, und C_0 die Löslichkeit des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, bei der jeweils gewählten Temperatur, bei welcher die Kristallisation hervorgerufen wurde, beide Konzentrationen ausgedrückt in Mol pro Liter. Dabei variierten wir ρ und führten die Kristallisation der übersättigten Lösung einerseits in Abhängigkeit von C_0 bei konstantem C durch, während in anderen Fällen C variiert und C_0 konstant gehalten wurde.

Die Zeit, welche notwendig ist zur Durchdringung der porösen Membrane, welche die zwei übersättigten Lösungen getrennt hielt, bestimmten wir nach der Zeitdifferenz, bzw. dem Zeitabstand zwischen dem Moment, wo die kristallisierende Masse im inneren Gefäß die Oberfläche der Membrane erreichte und dem Moment, wo die Kristalle unmittelbar unter der Membrane in der übersättigten Lösung im äußeren Gefäß erschienen. Die Zeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Da die porösen Membranen verschiedene Dicke aufwiesen (die Filtertiegel von 2,75 bis 3,45 mm, die Kollodium- bzw. Cellophanmembranen von 0,14 bis 0,32 mm) wurde die für Durchdringung notwendige Zeit, bei sonst gleichen Bedingungen aber verschiedenen mittleren Porendurchmessern, von der Dicke beeinflusst. Dementsprechend sind alle Werte der Durchdringungszeit, die in den nachfolgenden Tabellen gegeben sind, die experimentell ermittelten Werte, bez. aber auf die Dickeneinheit. Sie sind außerdem die Durchschnittswerte aus mindestens 6 einzelnen Bestimmungen.

Die Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen dem mittleren Porendurchmesser der Membrane und der Zeit, die notwendig ist zur Durchdringung derselben, bei verschiedenen Werten des Übersättigungsgrades, gleicher Temperatur der gesättigten Ausgangslösung und verschiedener Auskristallisierungstemperatur der übersättigten Lösungen sind in Tab. 1 angegeben. Tab. 2 enthält diese Werte, ermittelt bei gleicher Auskristallisierungstemperatur der übersättigten Lösung und verschiedenen Temperaturen der gesättigten Ausgangslösungen.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei sonst gleichen Bedingungen:

1. die Zeit zur Durchdringung der porösen Membrane sehr stark vom mittleren Porendurchmesser sowie vom Übersättigungsgrad abhängt.
2. Mit Verminderung des mittleren Porendurchmessers verlängert sich entsprechend die Zeit zur Durchdringung der porösen Membrane und umgekehrt.

⁷ M. B. Товбин und С. И. Краснова, Ж. Физич. Хим. **23**, 863 (1949): Chem. Abstr. **43**, 8805.

Tabelle 1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
(Temperatur der gesätt. Lösung: 50°C)

Mittlerer Porendurchmesser der porösen Membrane in μ	Durchdringungszeit (in Sec.) der porösen Membrane, bezogen auf die Dickeneinheit			
	Temp. der übersätt. Lösung: 22°C ($\rho = 1,40$)	Temp. der übersätt. Lösung: 24°C ($\rho = 1,21$)	Temp. der übersätt. Lösung: 26°C ($\rho = 1,19$)	Temp. der übersätt. Lösung: 28°C ($\rho = 1,06$)
120	2,80	3,23	4,10	6,95
65	2,83	3,84	4,25	7,00
27	2,90	4,38	4,70	7,95
10	3,60	5,36	6,30	11,30
2,5	4,27	6,72	8,70	16,30
0,8	13,80	15,70	16,50	49,10
0,25	15,50	34,00	43,10	dringt nicht durch
0,02	28,80	45,70	dringt nicht durch	dringt nicht durch
0,015	36,10	dringt nicht durch	dringt nicht durch	dringt nicht durch
0,010	dringt nicht durch	dringt nicht durch	dringt nicht durch	dringt nicht durch

Tabelle 2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
(Temperatur der übersätt. Lösung: 24°C)

Mittlerer Porendurchmesser der porösen Membrane in μ	Durchdringungszeit (in Sec.) der porösen Membrane, bez. auf die Dickeneinheit	
	Temp. der gesätt. Lösung: 50°C ($\rho = 1,21$)	Temp. der gesätt. Lösung: 45°C ($\rho = 0,75$)
120	3,23	5,90
65	3,84	5,80
27	4,38	8,70
10	5,36	9,50
2,5	6,72	12,90
0,8	15,70	22,70
0,25	34,00	41,70
0,02	45,70	dringt nicht durch
0,015	dringt nicht durch	dringt nicht durch
0,010	dringt nicht durch	dringt nicht durch

3. Mit Verminderung des Übersättigungsgrades verlängert sich die Zeit zur Durchdringung der porösen Membrane und umgekehrt.

4. Es existiert eine scharfe mittlere Grenzgröße des Porendurchmessers, unter der die poröse Membrane — auch bei verhältnismäßig großen Übersättigungen — nicht durchdrungen werden konnte, sogar innerhalb 60—90 Min. und bei einer Dicke der Kollodium- bzw. Cellophanmembrane

von Zehntelmillimetern. Diese Grenzgröße des Porendurchmessers ist von der Größenordnung 0,015—0,010 μ , bzw. 15—10 m μ .

Die dargelegten Ergebnisse, besonders die im Punkt 4, gelten nur unter bestimmten Voraussetzungen, die in einer früheren Arbeit¹ beschrieben sind.

Die erhaltenen experimentellen Daten über die Kristallisation von übersättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Es existiert eine bestimmte Größe des frisch formierten Kristallkeims, über der $\frac{1}{\tau}$ wenn dieser Kristallkeim in eine übersättigte Lösung mit hohem Übersättigungsgrad eingebracht wird — er das Auskristallisieren der Lösung hervorruft und unter der er sich in dieser Lösung aufzulösen vermag.

2. Die von uns in der vorliegenden Arbeit bestimmte Keimgröße (10—15 m μ) stimmt mit der Größe des frisch formierten Kristallkeims bei übersättigten $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen überein. Sie ist mit der Größe des Ostwaldschen Kristallkeims (1 m μ) und dem von Gorbatschew und Schlikow berechneten Wert (1,2—3,0 m μ) vergleichbar und stimmt mit der von Gopal gegebenen Kristallkeimgröße (ca. 10 m μ) überein.

3. Wenn man auch hier die Struktur der übersättigten Lösungen in Betracht zieht, kann ein Bild von der Kristallisation übersättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen gewonnen werden, nämlich, daß diese Kristallisation nicht zweidimensional durch Ablagerung von entsprechenden Bauelementen auf der Oberfläche des wachsenden Kristalls verläuft, sondern dreidimensional, durch Ablagerung von Assoziaten, die 1000mal (und mehr) größer sind, als die Dimensionen der Bauelemente, aus denen sie gebildet werden¹.

¹ M. В. Товбин und С. И. Краснова, Ж. Физич. Хим., **25**, 161 (1951); Chem. Abstr. **45**, 5493.