

Über das Kriechen kristallisierender Salze, 13. Mitt.:

Einfluß der Rauigkeit der Glasoberfläche
auf die kriechende Kristallisation

Von

R. Schopowa, N. Kolarow und M. Kolarowa

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

(Eingegangen am 17. Mai 1971)

Creeping Crystallization of Salts, XIII

Studies of the influence of the roughness of the glass surface on creeping crystallization showed this influence to be positive, contrary to the data given in ³. The tendency to creep proved to be dependent on the size of the fissures and the angle between their direction and the direction of creeping. The results obtained confirm that the primary process in creeping crystallization is the capillary-surface climbing of the saturated salt solution exhibiting creeping crystallization on the glass surface.

Versuche über den Einfluß der Rauigkeit der Glasoberfläche auf die kriechende Kristallisation zeigten, daß dieser Einfluß positiv ist, im Gegensatz zu den in ³ angeführten Daten. Es erwies sich, daß die Kriechtendenz von der Größe der Ritze und dem Winkel zwischen deren Richtung und der Kriechrichtung abhängig ist. Die erhaltenen Ergebnisse weisen auch eindeutig darauf hin, daß der primäre Akt bei der kriechenden Kristallisation das kapillar-oberflächliche Ansteigen der gesätt. Lösung des kriechend auf der Glasoberfläche kristallisierenden Salzes darstellt.

In zwei früheren Arbeiten¹ wurde gezeigt, daß die Natur bzw. Oberflächenstruktur der Unterlage, worauf die kriechende Kristallisation stattfindet, die Kriechtendenz der Salze beeinflusst².

In Zusammenhang mit diesen Ergebnissen und der Feststellung³, daß glatte Glaswände das Kriechen kristallisierender Salze begünstigen, während mattierte Wände es verlangsamen oder gar unterbrechen, und weil aus den bisherigen Mitteilungen zu ersehen ist, daß die kriechende Kristallisation im Grunde genommen mit kapillar-oberflächlichen Erscheinungen eng verbunden ist, war es von Interesse, den Einfluß der Rauigkeit der Glasoberfläche auf das Einsetzen bzw. die Kriechtendenz der kriechenden Kristallisation näher zu untersuchen.

Die gewählten Musterglasplatten aus gewöhnlichem und Jenaer Glas mit Abmessungen 14/3 cm wurden mit Fluorwasserstoffgas mattiert und dann fein sowie grob, entsprechend mit feinem bzw. grobem Schmirgelpapier, aufgeritzt. Bei dem feinen Schmirgelpapier war die mittlere Teilchengröße etwa 0,05 mm, bei dem gröberen 0,3 mm. Dabei lagen die Ritze parallel bzw. senkrecht zu, oder unter einem Winkel von 45° mit der Richtung der kriechenden Kristallisation; es wurden auch Ritze durch kreisförmige Bewegung des Schmirgelpapiers bewirkt, d. h., sie bestanden aus mehreren Kreisritzen. In allen Fällen war der Druck des Schmirgelpapiers auf die Glasplatten derselbe. Der eine Rand der in dieser Weise bearbeiteten Muster, welche dann mit destill. Wasser gespült und getrocknet wurden, wurde in ein Kristallisiergefäß mit bei Zimmertemp. gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bis zu einer und derselben Tiefe eingetaucht und sich selbst überlassen, damit die kriechende Kristallisation stattfinden könnte. Das Volumen dieser gesätt. Lösungen war 100 ml.

Die Mattierung mit Fluorwasserstoffgas wurde folgenderweise vorgenommen. Einige Glasplatten wurden eine Zeitlang über ein Gemisch aus CaF_2 und H_2SO_4 gestellt. Der Versuch zeigte eine fein-homogene Mattierung der Musteroberfläche. Letztere wurde danach mit destill. Wasser gespült und getrocknet und dann wie die sonstigen Proben mit dem einen Rand in die bei Zimmertemp. gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung eingetaucht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Glasart	Kriechtendenz, %							
	feiner Schmirgel				grober Schmirgel			
	0°	45°	90°	Kreisritze	0°	45°	90°	Kreisritze
Gewöhnliches Glas	32	48	52	52	40	71	76	76
Jenaer Glas „20“	30	45	48	49	34	69	74	75

Bei der mit HF-Gas mattierten Oberfläche ist die Kriechtendenz entsprechend 41% für das gewöhnliche Glas und 34% für das Jenaer Glas. Bei der glatten Glasoberfläche betrug die Kriechtendenz 28% für das gewöhnliche Glas bzw. 24% für das Jenaer Glas.

Es erwies sich weiterhin, daß die kriechende Kristallisation auf geritzten Glasplatten im allgemeinen viel früher einsetzt als auf der glatten Glasoberfläche. Am frühesten fängt sie an, wenn die Ritze parallel zur Richtung der kriechenden Kristallisation laufen, d. h., wenn der Winkel zwischen ihnen und der Lösungsoberfläche 90° ist. Dies beobachtet man auch, wenn die kriechende Kristallisation über die Wände des Becherglases vor sich geht. Wenn z. B. die inneren Wände des letzteren in Richtung von oben nach unten mit einem Glasstab — senkrecht zum Gefäßboden — geritzt werden und man danach die bei

Zimmertemperatur gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -, NH_4Cl - oder NaCl -Lösung zugibt, damit sie kriechend kristallisiert, zeigte der Versuch, daß die kriechende Kristallisation schon in den ersten Stunden einsetzt, und zwar bevorzugt über bzw. um Ritze, welche in vielen Fällen mit bloßem Auge kaum zu sehen sind. Dabei wird an diesen Stellen auch eine höhere Kriechgeschwindigkeit beobachtet. Bei der glatten Glasoberfläche müssen gewöhnlich einige Tage vergehen, ehe die kriechende Kristallisation einsetzt, und dann verläuft sie mit kleinerer Geschwindigkeit.

Somit können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Die niedrigste Kriechtendenz beobachtet man bei der glatten Glasoberfläche.

Je gröber mechanisch die Glasoberfläche mattiert worden ist, desto höher ist die Kriechtendenz.

Bei der chemischen Mattierung mit Fluorwasserstoffgas, welche sehr fein erscheint, ist der Kriechtendenzwert relativ größer, was vermutlich mit der vollständigeren Verätzung der Glasoberfläche zusammenhängt.

Mit Änderung des Neigungswinkels der Ritze, wird entsprechend auch die Kriechtendenz geändert. Letztere weist ihren größten Wert auf, wenn die Ritze senkrecht zur Lösungsoberfläche bzw. in der Richtung des Kriechens laufen.

Bei Ritzen, welche keine bestimmte Richtung aufweisen (Kreisritze), liegt die Kriechtendenz nahe bei der, welche den senkrecht zur Oberfläche der Lösung liegenden Ritzen entspricht.

Bei zwei Glasarten ändert sich die Kriechtendenz qualitativ in Abhängigkeit von der Bearbeitung der Glasoberfläche in einer und derselben Richtung.

Die beobachteten kleinen Unterschiede im Wert der Kriechtendenz stehen vermutlich in engem Zusammenhang mit der kleinen Änderung der Oberflächenstruktur bei den verschiedenen Glasarten.

Im übrigen sprechen die von uns erhaltenen Daten — im Gegensatz zu den in ³ angegebenen Daten — eindeutig dafür, daß die chemische bzw. mechanische Bearbeitung der Glasoberfläche, welche zur Störung der Glattheit der letzteren geführt hat, einen positiven Einfluß auf die kriechende Kristallisation ausübt.

Diese Ergebnisse — zusammen mit den früheren Beiträgen über die Frage der kriechenden Kristallisation — haben mit Gewißheit bestätigt, daß die wichtigste Ursache dieses Phänomens das kapillar-oberflächliche Ansteigen der gesättigten Lösung gemäß dem σ -Wert der letzteren⁴ ist, was von der Anwesenheit der Ritze auf der Glasoberfläche begünstigt wird. Tatsächlich bemerkt man, wenn die Ritze mit bloßem Auge beobachtet werden, ganz deutlich, wie sie sich innerhalb kurzer Zeit, zunehmend, mit der gesättigten Lösung des entsprechenden Salzes auffüllen und wie dann diese in den Ritzen und darum herum auskristallisiert.

Literatur

- ¹ *N. Kolarow, Z. Bontschewa, R. Dobrewa und Iw. Mladenow*, Mh. Chem. **95**, 618 (1964).
- ² *N. Kolarow und R. Dobrewa*, Mh. Chem. **94**, 914 (1963).
- ³ *T. H. Hazlehurst, H. C. Martin und L. Brewer*, J. Physik. Chem. **40**, 439 (1936).
- ⁴ *N. Kolarow und R. Dobrewa*, Mh. Chem. **96**, 1195 (1965).