

abscheiden, so muß vorsichtig so lange verdünnter, 10%iger Ammoniak (spez. Gew. 0,96) zugegeben werden, bis derselbe gerade wieder in Lösung gegangen ist.

Hierauf versetzt man mit etwa 2 cm³ 0,5%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und erhitzt bis nahe an den Siedepunkt. Alsdann wird durch allmähliches Zusetzen von 2,5%igem Ammoniak die Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat ausgefällt. Man hat hierbei darauf zu achten, daß die Temperatur möglichst nahe dem Siedepunkt bleibt. Es ist daher notwendig, unter andauerndem Rühren mit einem Glasstabe die ersten 100 cm³ des Ammoniaks zunächst in kleinen Anteilen von je etwa 5 cm³ zuzusetzen, bis der sich abscheidende Niederschlag deutlich kristallin erscheint. Die weiteren Anteile können auf je 10–15 cm³ erhöht werden, bis im ganzen etwa 130–150 cm³ hinzugefügt sind, und die Farbe der Lösung deutlich nach violettrosa umschlägt. Die noch heiße Flüssigkeit stellt man bedeckt etwa 5 min bei Zimmertemperatur beiseite, fügt hierauf noch etwa 80 cm³ konz. Ammoniak (22–24%ig) hinzu und filtriert nach zweistündigem Stehen. Erfahrungsgemäß hat der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat, trotz aller Vorsichtsmaßregeln, große Neigung, amorph auszufallen. Er erscheint aber stets kristallin, wenn man kurz vor seinem Erscheinen, d. h. in dem Augenblicke, in welchem die Lösung die erste schwache Trübung zeigt, mit dem Glasstabe die Gefäßwand beim Umrühren öfters berührt. An den Berührungsstellen erscheinen alsbald helle Streifen, welche aus kleinen Magnesium-Ammoniumphosphat-Kristallen bestehen, die beim Auswaschen leicht mit dem Gummiwischer zu entfernen sind. Die Flüssigkeit wird zunächst durch einen Neubauer-Platin-Tiegel dekantiert, der Niederschlag mit 2,5%igem Ammoniak in den Tiegel gespült, mit weiteren 100 cm³ Ammoniak gewaschen und im elektrischen Ofen zweimal je 10–15 min bis zur Gewichtskonstanz bei 1000–1100° geglüht. Es bleibt ein weißer Niederschlag von Mg₂P₂O₇ zurück.

Die oben angeführte Methode ergibt nur unter den angegebenen Bedingungen brauchbare Resultate; Temperatur, Zeit und Konzentration sind genau einzuhalten. Die Vorschrift in der oben angegebenen Form ist lediglich für die Untersuchung von Rohphosphaten mit einem P₂O₅-Gehalt von 25–38% ausgearbeitet worden, und zwar für eine Einwaage von 5 g, von welcher je 0,5 g zur Analyse verwendet werden, bei Phosphaten mit einem über 38% liegenden P₂O₅-Gehalt (Südseephosphate, Ozeanphosphate) sind nur 0,4 g anzuwenden.

Lösungen:

1. Molybdänlösung⁴⁾: 150 g reines, fein pulverisiertes Ammoniummolybdat werden in einer Literflasche in 500 cm³ H₂O gelöst. Die Lösung gießt man in 1 l Salpetersäure (spez. Gew. 1,2 = etwa 32%ig), fügt 400 g Ammoniumnitrat hinzu, verdünnt das Ganze mit dest. Wasser auf 2 l, läßt 24 h bei etwa 35° stehen und filtriert.

2. Waschflüssigkeit für Molybdänniederschläge: 32 cm³ Salpetersäure (1,2 spez. Gew. etwa 32%ig) und 50 g NH₄.NO₃ werden mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt. (Das NH₄.NO₃ ist auf Abwesenheit von P₂O₅ zu prüfen!)

3. Ammoniak 2½%: 5 Vol.-Teile NH₄OH (24%ig = 0,91 spez. Gew.) werden mit 45 Vol.-Teilen dest. Wasser (NH₄OH auf Reinheit zu prüfen, z. B. Bleigehalt) verdünnt.

4. Für Rohphosphate⁵⁾: „Neutrale“ (schwach sauer, siehe Literatur) Magnesialösung nach Schmitz: 55 g krist. Magnesiumchlorid werden in etwa 150 cm³ dest. Wasser gelöst, 105 g Ammoniumchlorid zugegeben und nach Zusatz von 10 cm³ 10%iger Salzsäure auf 1 l aufgefüllt.

Faktoren für die Umrechnung bei Rohphosphaten:

von Mg₂P₂O₇ auf P₂O₅ . . . 0,6379, log 80 477,
von P₂O₅ auf Ca₃(PO₄)₂ . . . 2,185, log 33 924.

Literatur:

Ztschr. analyt. Chem. 44, 333 [1905]; 45, 287 [1906]; 45, 512 [1906]; 50, 336 [1911]; 57, 497 [1918]; 65, 46 [1924/25].

[A. 38.]

⁴⁾ Chem.-Ztg. 19, 1419 [1895].

⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. 65, 50 [1924/25].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institution of Chemical Engineers.

London, 5. März 1930.

Vorsitzender: I. A. Reavell.

Prof. W. E. Gibbs: „Die Bildung und das Wachstum von Kristallen.“

Die Kristallisation geht in zwei Stufen vor sich: Die Bildung des Kristallkerns aus dem flüssigen Medium und das Wachstum dieses Kerns in diesem Medium. Bedingung für die Bildung eines Kristalls aus einem molekular dispersen System ist Übersättigung mit der auszukristallisierenden Komponente. Der Grad der Übersättigung, der in dem System erzeugt wird, bestimmt das Kristallisationspotential. Man kann durch geeignete Wahl der Arbeitsbedingungen den Grad der Übersättigung fast jeder Substanz in weitem Gebiet variieren. Die Übersättigung erzeugt Neigung zur Kristallisation, führt aber nicht notwendigerweise zur Bildung eines Kristalls. Die Moleküle eines Dampfes oder einer Flüssigkeit sind nicht leicht in Form des Raumgitters fest miteinander zu verbinden; zwei oder drei Teilchen können einander sehr nahe kommen und dann um ein gemeinsames Zentrum rotieren und wieder auseinanderfliegen. Solange sich nicht ein genügend großes Agglomerat bildet, das eine der flüssigen Phase entsprechende Löslichkeit oder Dampfdruck besitzt, bleibt das System ohne Kristallkern, d. h. flüssig. Die Kristallisation kann spontan erst auftreten, wenn die Übersättigung groß genug wird und die Neigung der kleinsten Molekülaggregate, in Moleküle zu zerfallen, überwunden ist. Geht eine Substanz aus einem weniger kondensierten in einen stärker kondensierten Zustand über, dann wird Energie in Freiheit gesetzt, und die Änderung müßte spontan erfolgen. Der Energieverlust wird durch die Moleküle beim Übergang eines

Zustandes von höherem Freiheitsgrad in den Zustand geringerer Freiheitsgrade bedingt. Der einfachste Fall der Bildung eines Kristallkerns in einer übersättigten Flüssigkeit ist das Erstarren einer reinen Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit, mit der eine Substanz beim Abkühlen unterhalb des Gefrierpunktes kristallisiert, ist eine charakteristische Eigenschaft der Moleküle. Metalle und viele neutrale anorganische Salze bilden schon bei geringerer Unterkühlung Kristalle. Andere Verbindungen wieder, wie B₂O₃ und die Silicate, kristallisieren nur sehr schwer. Die Geschwindigkeit, mit der diese Kristallisation auftritt, hängt zunächst ab von der Leichtigkeit, mit der anisotrope Kristallisationskerne aus der isotropen Flüssigkeit gebildet werden, und hängt weiter ab von der Geschwindigkeit, mit der diese einmal gebildeten Kerne wachsen können. Die Keimbildung erfolgt leichter mit zunehmender Unterkühlung, bis der Maximalgrad der Keimbildung erreicht ist, dann wird durch intensivere Unterkühlung die Keimbildung wieder abnehmen. Man kann dies am Verhalten des Piperins verfolgen. Durch Zusatz einer geringen Menge einer anderen Substanz kann man die Keimbildung sehr verändern, gleichgültig, ob die zugefügte Substanz in der Schmelze löslich oder unlöslich ist. Das Auftreten der maximalen Keimbildung bei einer bestimmten Temperatur aus einer gegebenen Schmelze kann nur erklärt werden durch die Annahme, daß bei dieser Temperatur die Moleküle der Substanz eine kinetische Energie besitzen, die besonders günstig ist für den Übergang der isotropen zur anisotropen Gruppierung. Bei vielen Substanzen tritt die Keimbildung nur sehr langsam ein. Wenn man eine Flüssigkeit daher rasch genug abkühlt, kann man den Maximalpunkt ohne Keimbildung durchschreiten und Temperaturen erreichen, bei denen die Keimbildung wieder unmöglich wird. Wenn bei dieser Temperatur die Viskosität der unterkühlten Schmelze sehr groß ist, so kann man die Substanz in Form von Glas

erhalten. Ein solches Glas zeigt infolge seiner hohen Viscosität die gleiche Sprödigkeit wie eine wahre feste Substanz, aber im Gegensatz zu den festen Körpern isotrope Eigenschaften. Bei genügend starkem Druck fließt die Substanz viscos und nicht plastisch. Beim Erhitzen erweicht ein solches Glas allmählich und zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt. Theoretisch müßte es möglich sein, jede Substanz durch hinreichend rasche Abkühlung in glasiger Form zu erhalten. Gläser werden leicht aus solchen Substanzen gebildet, deren Viscosität beim Unterkühlen sehr rasch zunimmt. Tammann hat gezeigt, daß bei verhältnismäßig langsamem Abkühlen über 30% von etwa 150 Kohlenstoffverbindungen, die er untersucht hat, in Gläser übergeführt werden können. Einzelne Stoffgruppen, wie z. B. die sauren Silicate, können sehr leicht in Glasform erhalten werden. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- und Nitroderivate können nur sehr wenig unterkühlt werden, und dies gilt auch für die Mono- und Dicarbon-oxysäuren. Die Neigung zur Unterkühlung nimmt mit der Zahl der Hydroxylgruppen zu. Die m-Derivate von Benzol gestatten eine stärkere Unterkühlung als die o-Derivate, und letztere wieder können stärker unterkühlt werden als die p-Derivate. Diese Erscheinungen sind für die organische Chemie von großer Bedeutung. Oft kommt es vor, daß nach der Beseitigung des Lösungsmittels durch Destillation das Reaktionsprodukt als viscose Masse zurückbleibt, deren Kristallisation bei Zimmertemperatur selbst nach einigen Tagen nicht eintritt. Wird die Masse jedoch erhitzt, und entspricht die Temperatur während des Erhitzens einer Temperatur, bei der die Kristallkernzahl einen bemerkenswerten Wert erreicht, dann wird die Bildung der Kristallkeime auftreten. Wird die Masse dann auf eine Temperatur gebracht, bei welcher die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit den maximalen Wert erreicht hat, dann wird der Übergang der viscosen Flüssigkeit in eine kristallisierte feste Masse leicht vor sich gehen. In allen Metallen bilden sich Kristallkeime sehr leicht. Bei raschem Abkühlen übersteigt die Abkühlungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Kristallbildung. Es bilden sich immer neue Keime, und zum Schluß besitzt das feste Metall eine fein kristallinische Struktur. Wird das geschmolzene Metall dagegen, wie z. B. beim Sandguß, langsam abgekühlt, dann wachsen die an der Abkühlungsoberfläche gebildeten Kristalle rascher als die Abkühlungsgeschwindigkeit, man erhält ein größeres Strukturbild. Kolloide Substanzen können scheinbar die Kristallisation verhindern. In Wirklichkeit aber werden sie auf den neugebildeten überaus kleinen Kristalliten adsorbiert und hindern so das Wachstum der Kristallite.

Das Kristallwachstum hängt zunächst von dem Grad der Übersättigung der umgebenden Flüssigkeit ab und von der Fähigkeit des Kristalles, kristallisierendes Material aufzunehmen. Da mit zunehmendem Kristallwachstum die Oberfläche des Kristalls zunimmt, während die lineare Wachstumsgeschwindigkeit konstant bleibt, nimmt die Aufnahmefähigkeit des Kristalls allmählich zu. Es gibt zwei Arten von Wachstumsfaktoren, die einen liegen in der Flüssigkeit selbst und bestimmen die Geschwindigkeit, mit der das Material an die Kristalloberfläche herangebracht wird, die anderen liegen in der Kristallfläche und bestimmen die Geschwindigkeit, mit der die Atome sich im Raumgitter ordnen. Beim Vorgang der Lösung oder des Schmelzens hängt diese Geschwindigkeit ab von der Geschwindigkeit, mit der das frisch verflüssigte Material oder die Verflüssigungswärme abgeführt werden kann. Beim Kristallisationsvorgang ist die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Kristallbildung gering. Unter der Annahme, daß der Grad der Übersättigung adäquat ist, hängt die Geschwindigkeit des Kristallwachstums zunächst ab von den Bedingungen der Netzebene, die die Adsorption und die Anordnung der Atome im Kristallgitter begünstigen. — Das Wachstum der Kristalle im Innern einer festen Substanz, z. B. beim Anlassen eines kalt bearbeiteten Materials, unterscheidet sich sehr stark von dem Wachstum eines Kristalls in einer unterkühlten Schmelze. Wenn eine kristalline Masse plastische Verformung erleidet, wie z. B. bei geologischen Vorgängen oder beim Walzen und Ziehen von Metallen, wird eine Anzahl Kristalle verformt und zerbricht in Teilchen. Im Laufe der Zeit und mit rasch steigender Temperatur können längs der Grenzlinien der Bruchstellen neue Kristallite auftreten und wachsen, bis die gesamte Masse aus gut aus-

gebildeten Kristallkernen besteht. Das Material ist dann rekristallisiert. — Volmer hat das Wachstum von Quecksilberkristallen in übersättigtem Quecksilberdampf bei starker Vergrößerung verfolgt und festgestellt, daß sich auf der Quecksilberoberfläche rasch Schichten bilden, die an einer Stelle zuerst auftreten und sich dann mit konstanter Dicke über die gesamte Oberfläche ausbreiten. Kristalle von Aluminiumchlorid bis zu 3 Zoll Länge kann man erhalten durch Kondensation von heißem, gesättigten Aluminiumchloriddampf in einem feuerfesten Kondensator, der auf eine wenig unterhalb der Temperatur des einströmenden Dampfes liegenden Temperatur gehalten wird, d. h. manche Dämpfe können unter bestimmten Bedingungen zur Kristallisation gebracht werden, wenn sie genügend hoch übersättigt sind. Sind andere Gase oder Dämpfe anwesend, dann zeigt sich starke Neigung der sehr feinen neu gebildeten Kristalle zur Gasadsorption, wodurch das Kristallwachstum gehindert wird. Viele Substanzen kondensieren aus dem Dampfzustand in Form von Tröpfchen. Selbst wenn die Kondensationstemperatur weit unter dem Schmelzpunkt liegt, können sich bei entsprechend hohem Druck diese Tröpfchen in stark unterkühlten Flüssigkeiten bilden und zeigen dann nur wenig Neigung zur Kristallisation. — In Lösungen variieren die Wachstumsgeschwindigkeiten, und man erhält so eine Beziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und den spezifischen Viscositäten des Lösungsmittels. Der wahre Kristallbildungsvorgang geht viel langsamer vor sich als die Diffusion. Die Kristallisation ist ein langsamerer Vorgang als die Lösung. Nach neueren Arbeiten sieht man die Kristallisation in der Hauptsache als einen Adsorptionsvorgang an, was durch eine Reihe von Beobachtungen über den Einfluß der Verunreinigungen auf das Kristallwachstum gestützt wird. Hohe Viscosität verzögert das Kristallwachstum und erweitert auch das Gebiet der metastabilen Zustände durch Verhinderung der Bildung neuer Kristallkeime. Man kann daher die Kristallisation kontrollieren und beeinflussen, so z. B. bei Zuckerkrystallen in Vakuumpfannen. Bei Abkühlung der gesättigten Lösung hängen die Eigenschaften des gebildeten Kristalls von dem Grad der Übersättigung ab. Die Übersättigung tritt nur an den freien Oberflächen der Flüssigkeit auf. An der Erwärmungsoberfläche ist die Flüssigkeit überhitzt, aber infolge des verstärkten Drucks der darüber lagernden Flüssigkeit bildet sich kein Dampf. Diese Bedingungen erhält man, wenn man eine gesättigte Lösung in einem Vakuumgefäß mit vertikalen Röhren erhitzt oder in offenen Pfannen, wenn die Arbeitstemperatur weit unter dem Siedepunkt liegt, auch in tiefen offenen Pfannen bei Siedetemperatur bei sehr guter Zirkulation der Flüssigkeit. Das ist für die Kristallisation in Salinen wesentlich. Die Verwendung kolloidaler Stoffe, wie Butter, Ochsenblut, Leim für die Begünstigung der Bildung von feinem Salz und die Verwendung von Alaun zur Erzeugung von härterem, körnigen Salz ist bekannt. Die Kristallisation kann man chemisch durch Zusatz oder Beseitigung verschiedener Stoffe zum Lösungsmittel beeinflussen, physikalisch durch den Grad der Übersättigung und geeignete Wahl der Kristallkeime, mechanisch durch Zirkulation und Abkühlung der Lösung. Häufig muß man die Luftfeuchtigkeit oberhalb der Lösung regeln, um übermäßige Verdünnung der Oberfläche der Lösung zu verhindern. Ein wichtiges mit der Kristallisation zusammenhängendes Problem ist die Verwertung der aus der heißen Lösung abgeführten Wärme durch ein Kühlmedium. Vielleicht kann man diesen Wärmeverlust durch Verwendung eines Regenerativsystems verringern. Dem Ingenieurchemiker bleibt noch eine Reihe von Aufgaben zu lösen, um die Kristallisationsanlagen möglichst wirtschaftlich auf wissenschaftlicher Grundlage auszuführen.

Deutsche Weltwirtschaftliche Gesellschaft.

Berlin, 7. März 1930.

Vorsitzender: Reichsminister a. D. Külz.

Prof. Dr. F. Dessauer, M. d. R.: „Technik und Weltwirtschaft.“

Augenblicklich, wo wir erfüllt sind mit den Sorgen um die Auswirkung des Young-Plans, um die Reorganisation der Staatsfinanzen, ist vielleicht der Stand der deutschen Handelsbilanzen ein gewisser schwacher Lichtblick, denn diese sind in den letzten drei Jahren um 3,9 Milliarden verbessert. Etwas Ähnliches hat kein anderes Volk zur Zeit aufzuweisen. Worin