

$F_{RM}$  nach den Gleichungen (1), (21) und (22) sind daher die gleichen Abweichungen zu erwarten, was auch im Experiment gefunden worden ist. Die Beziehungen (20) mit (21) und (1) mit (21) und (22) können nur bei Verwendung einer großen Anzahl von Lösungsmitteln überprüft werden, so daß sich einzelne Abweichungen im „Mittel“ kompensieren.

Nach Gl. (20) und den Gleichungen (1) und (22) ist sowohl die Lage der Absorptionsbande als auch die integrale Absorption vom Mittelwert des Reaktionsfeldes  $F_{RM}$  abhängig. Durch eine Kombination der Gleichungen (1), (22) und (20) kann das Reaktionsfeld eliminiert werden. In einer Darstellung von  $\nu_a^{\text{Lös}}$  in Abhängigkeit von einer Funktion der integralen Absorption, die in verschiedenen Fällen möglich ist, sollten die durch die schlechte Approximation des Reaktionsfeldes bedingten Abweichungen beseitigt sein, wie experimentell bestätigt werden konnte<sup>[10, 11]</sup>.

Der Vergleich der Ergebnisse elektrooptischer Absorptionsmessungen, elektrooptischer Fluoreszenzmessungen<sup>[16, 20]</sup> und dielektrischer Messungen<sup>[9, 10]</sup> läßt eine Überprüfung der Theorie der Beeinflussung von Elektronenbanden durch ein äußeres elektrisches Feld zu und bestätigt sie. Mit diesen Methoden können bei geeigneten Molekülen die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand und bestimmte Komponenten des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit ermittelt werden. Diese Größen sind für die starke

Solvatochromie polarer Moleküle maßgebend und ermöglichen eine quantitative Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit sowohl der Lage als auch der Intensität von Absorptionsbanden. Eine unabhängige Kontrolle der Modelle bieten schließlich noch verschiedene Darstellungen der Absorptionswellenzahl in Abhängigkeit von Funktionen der integralen Absorption.

Als eine weitere mögliche Ursache für eine starke Abhängigkeit der integralen Absorption von einem äußeren Feld wie auch vom Solvens käme ein Gleichgewicht von Isomeren mit hinreichend verschiedenen Dipolmomenten, z.B. von *cis-trans*-Isomeren, in Frage. In einem solchen Fall könnte der relative Anteil der Isomeren stark feld- und damit auch lösungsmittelabhängig sein. Durch die bei Isomeren gewöhnlich unterschiedlichen Absorptionsbanden resultierte dann eine feld- und lösungsmittelabhängige Extinktion der Lösung. Untersuchungen an einigen Farbstoffen, die einen extrem starken Lösungsmitteneinfluß zeigen, haben bisher diese Möglichkeit zwar sehr unwahrscheinlich gemacht, aber noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen<sup>[11]</sup>.

*Unser Dank für die Unterstützung der experimentellen und theoretischen Untersuchungen gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk.*

Eingegangen am 27. Mai 1968 [A 687]

## Teilschritte von Fällungsreaktionen

Von K. H. Lieser<sup>[\*]</sup>

Die kombinierte Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden (z. B. Nephelometrie, Leitfähigkeitsmessung, Elektronenmikroskopie, Isotopenaustausch, BET-Oberflächenbestimmung, Papierchromatographie, Mitfällung) führt zu einem verfeinerten Einblick in den Ablauf von Fällungsreaktionen. Bei der Entstehung einer neuen, festen Phase in einer Lösung lassen sich im Falle von Ionenkristallen formal die Teilschritte Keimbildung, Wachstum, Reifung und Rekristallisation (Alterung) unterscheiden, die sich zeitlich überlagern. Die Hydroxidfällung ist ein komplizierterer Vorgang, da zusätzlich chemische Umwandlungen (Hydrolyse, Kondensationsreaktionen) wirksam werden.

### 1. Einleitung

Die Fällung ist eine Grundoperation der Chemie zur Trennung und Reindarstellung von Stoffen. Es ist bekannt, daß bei Fällungen sehr oft nur die genaue Beachtung überliefelter Arbeitsvorschriften zum erwünschten Resultat führt. Der Hintergrund für solche aus der Erfahrung abgeleiteten Arbeitsvorschriften ist jedoch in vielen Fällen noch recht unklar.

Der wichtigste Vorgang bei einer Fällungsreaktion ist die Bildung einer neuen, festen Phase aus einer Lösung. Man unterscheidet zweckmäßig die Teilschritte: Keimbildung, Wachstum, Reifung und Rekristallisation (Alterung). Diese bewährte Unterscheidung hat allerdings einen formalen Charakter, da sich die einzelnen Teilschritte zeitlich überlagern.

Im folgenden wird bevorzugt die Fällung von Salzen (insbesondere von schwerlöslichen Salzen) betrachtet. Die Fällung von Hydroxiden ist ein komplizierterer Vorgang, weil innerhalb der entstehenden festen Phase als Funktion von pH-Wert und Zeit auch chemi-

[\*] Prof. Dr. K. H. Lieser  
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

sche Reaktionen (z.B. Abspaltung von Wasser, Umwandlung basischer Salze in Hydroxide) stattfinden. Deshalb liegen auch noch kaum theoretische Ansätze für die allgemeine Behandlung der Hydroxidfällung vor; ihre wichtigsten Merkmale werden in einem eigenen Abschnitt besprochen.

## 2. Teilschritte einer Fällungsreaktion

### 2.1. Keimbildung

Die Bildung submikroskopisch kleiner Teilchen der neuen Phase (Keime) aus einer übersättigten Lösung ist besonders interessant, experimentell aber verhältnismäßig schwierig zu erfassen. Sie setzt im allgemeinen erst bei einer bestimmten Übersättigung ein und verläuft sehr rasch. Mit den Fragen, die sich im Zusammenhang mit dem Entstehen einer neuen Phase ergeben, haben sich schon Tammann<sup>[1]</sup>, Ostwald<sup>[2]</sup> und Volmer<sup>[3]</sup> eingehender befaßt. Die Kinetik von Fällungsreaktionen wurde von Nielsen ausführlich behandelt<sup>[4]</sup>.

Die Keimbildung kann homogen (spontan) oder heterogen erfolgen. Die homogene oder spontane Keimbildung findet ohne Beteiligung von Fremdstoffen statt, indem die gelösten Ionen oder Moleküle sich zu größeren Teilchen vereinigen. Die heterogene Keimbildung geht von kleinen Fremdstoffteilchen (Fremdkeimen) aus, an die sich Ionen oder Moleküle anlagern (z.B. durch Adsorption), bis ein Keim entstanden ist.

Die Fremdkeime können als Verunreinigung in der Lösung enthalten sein und durch Filtern entfernt werden. Sie sind in frisch bereiteten Lösungen oft in größerer Zahl vorhanden als in gealterten. Deshalb erhält man aus frisch bereiteten sowie aus unfiltrierten Lösungen im allgemeinen eine erheblich größere Anzahl von Keimen und damit feinkörnigere Niederschläge<sup>[5,6]</sup>. Die Fremdkeime können auch aus der Gefäßwand oder aus einem Glassstab stammen<sup>[7,8]</sup>. Das Kratzen an der Gefäßwand mit einem Glasstab ist eine beliebte Methode, um eine Kristallisation auszulösen. Eine ähnliche Wirkung hat eine Ultraschallbehandlung<sup>[9]</sup>.

Bei der spontanen Keimbildung hängt die Zahl der Keime in sehr starkem Maße von der Konzentration der Ionen oder Moleküle in der Lösung ab. So ist bekannt, daß aus konzentrierteren Lösungen feinteili-

gere Niederschläge entstehen als aus verdünnten Lösungen.

In Abwesenheit von Fremdkeimen wird oft eine verhältnismäßig hohe Übersättigung beobachtet. Die Übersättigung S ist definiert durch

$$S = \frac{c}{c_s} - 1 \quad (1)$$

Der Quotient  $c/c_s = S + 1 = S'$  wird als Übersättigungsverhältnis bezeichnet. c ist die tatsächliche Konzentration und  $c_s$  die Sättigungskonzentration (Löslichkeit). Das Auftreten der Übersättigung kann man thermodynamisch mit der Oberflächenspannung begründen. Die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  ist gegeben durch die Differenz der chemischen Potentiale  $\mu$  der betreffenden Substanz pro Molekül im gelösten ( $\mu_1$ ) und im festen Zustand ( $\mu_2$ ) und durch die Oberflächenspannung  $\sigma$ :

$$\Delta G = -n(\mu_1 - \mu_2) + \sigma F \quad (2)$$

n ist die Zahl der Moleküle in einem Keim. Geht man davon aus, daß die Keime kugelförmig sind, so gilt  $F = n^{2/3} \cdot f$  [ $f = (3v)^{2/3} \cdot (4\pi)^{1/3}$ ; v = Volumen eines Moleküls] und

$$\Delta G = -n(\mu_1 - \mu_2) + n^{2/3} \cdot f \cdot \sigma \quad (3)$$

Daraus erhält man für  $\Delta G$  als Funktion der Zahl der Moleküle in einem Keim die in Abbildung 1 aufge-

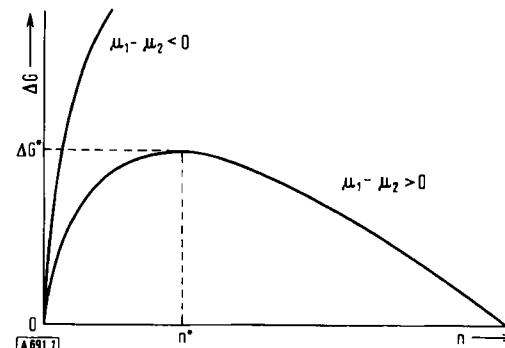


Abb. 1. Die freie Enthalpie  $\Delta G$  als Funktion der Zahl der Moleküle n in einem Keim ( $n^*$  = Zahl der Moleküle in einem kritischen Keim).

zeichnete Abhängigkeit. Für kleine Werte von n ist  $\Delta G$  stets positiv; d.h. sehr kleine Keime lösen sich wieder auf. Ein metastabiles Gleichgewicht liegt im Kurvenmaximum ( $d \Delta G/dn = 0$ ) vor; es entspricht dem für die Keimbildung kritischen Zustand (im folgenden durch einen Stern gekennzeichnet).

Ein Keim mit der Molekülzahl  $n = n^*$  wird als kritischer Keim bezeichnet, Teilchen mit einer Molekülzahl  $n < n^*$  als Subkeime oder Embryos. Während alle Keime mit  $n < n^*$  sich wieder auflösen, wachsen die Keime mit  $n > n^*$  zu einem Kristall heran. Thermodynamisch befindet sich somit eine homogene übersättigte Lösung in einem metastabilen Zustand, der sehr lange existieren kann. Damit ein Niederschlag entsteht, muß die Energieschwelle  $\Delta G^*$  überwunden werden – bei der homogenen Keimbildung z.B. durch statistische Schwankungen der freien Enthalpie in kleinen Bereichen der Lösung.

Nähere Angaben über den Radius eines kritischen Keimes und die Zahl der Moleküle darin lassen sich

[1] G. Tammann: Kristallisieren und Schmelzen. J. A. Barth, Leipzig 1903.

[2] W. Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. W. Engelmann, Leipzig 1897.

[3] M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkopff, Dresden 1939.

[4] A. E. Nielsen: Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, Oxford 1964.

[5] E. J. Bogon u. H. V. Moyer, Analytic. Chem. 28, 473 (1956).

[6] L. Erdey, E. Gere u. L. Polos, Acta chim. Acad. Sci. hung. 26, 43 (1961).

[7] A. E. Nielsen, Acta chem. scand. 11, 1512 (1957).

[8] M. Kahlweit, Z. physik. Chem. N.F. 25, 1 (1960).

[9] G. Schmid u. A. Jetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 760 (1952).

durch folgende Überlegungen gewinnen: Für kugelförmige Teilchen ist

$$F = \frac{3V}{r} \quad (4)$$

Berücksichtigt man überdies, daß  $\frac{dV}{dn} = v$  (Volumen eines Moleküls) ist, so folgt aus Gl. (2)

$$\frac{d\Delta G}{dn} = -(\mu_1 - \mu_2) + \frac{2v\sigma}{r} \quad (5)$$

Im metastabilen Gleichgewicht ist  $\frac{d\Delta G}{dn} = 0$ , und für den Radius des kritischen Keimes resultiert

$$r^* = \frac{2v\sigma}{\mu_1 - \mu_2} \quad (6)$$

Die Zahl der Moleküle im kritischen Keim ist

$$n^* = \frac{V^*}{v} = \frac{2\sigma F^*}{3(\mu_1 - \mu_2)} \quad (7)$$

Die freie Enthalpie des kritischen Keims beträgt

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= -n^*(\mu_1 - \mu_2) + \sigma F^* \\ \Delta G^* &= -\frac{2\sigma F^*}{3} + \sigma F^* = \frac{\sigma F^*}{3} \end{aligned} \quad (8)$$

Für die Oberfläche des Keims  $F^*$  erhält man mit Hilfe von Gl. (7) den Ausdruck

$$F^* = 3\beta \frac{\sigma^2 v^2}{(\mu_1 - \mu_2)^2} \quad (9)$$

Darin hat  $\beta$  die Bedeutung eines geometrischen Formfaktors:

$$\beta = \frac{4F^3}{27V^2} \quad (10)$$

[ $\beta = 16,76$  (Kugel), 20,22 (Ikosaeder), 22,20 (Dodekaeder), 27,71 (Oktaeder), 32 (Würfel), 55,43 (Tetraeder)].

Die Differenz der chemischen Potentiale ist durch das Verhältnis der Aktivitäten  $a$  in der Lösung ( $a_1$ ) und im Festkörper ( $a_2$ ) gegeben:

$$\mu_1 - \mu_2 = kT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (11)$$

Setzt man für die Aktivitäten näherungsweise die Konzentration bzw. die Sättigungskonzentration ein, so folgt unter Berücksichtigung von Gl. (11):

$$\mu_1 - \mu_2 = kT \ln(S + 1) \quad (12)$$

und aus Gl. (7), (9) und (12):

$$n^* = 2\beta \frac{\sigma^3 v^2}{[kT \ln(S^* + 1)]^3} \quad (13)$$

$S^*$  ist die kritische Übersättigung

Gl. (13) erlaubt es, die Zahl der Moleküle in einem kritischen Keim annähernd zu berechnen. Für die Oberflächenspannung  $\sigma$  stehen nur in wenigen Fällen gemessene Werte zur Verfügung; sie ist von der Größenordnung 100 erg/cm<sup>2</sup>. Aus  $\sigma$  und der kritischen

Übersättigung  $S^*$  erhält man  $n^*$ -Werte der Größenordnung 100 – d.h., ein kritischer Keim besteht aus ca. 100 Molekülen und hat einen Durchmesser der Größenordnung 100 Å.

Für den Radius eines Keimes in einer übersättigten Lösung gilt die aus Gl. (6) und (12) hervorgehende Gibbs-Kelvin-Gleichung<sup>[10]</sup>

$$r = \frac{2v\sigma}{kT \ln(S + 1)} \quad (14)$$

Sie besagt, daß bei einer bestimmten Übersättigung  $S$  im Gleichgewicht nur Teilchen einer definierten Größe in der Lösung vorhanden sind. Diese Teilchen sind um so kleiner, je größer die Übersättigung ist (Abb. 2).

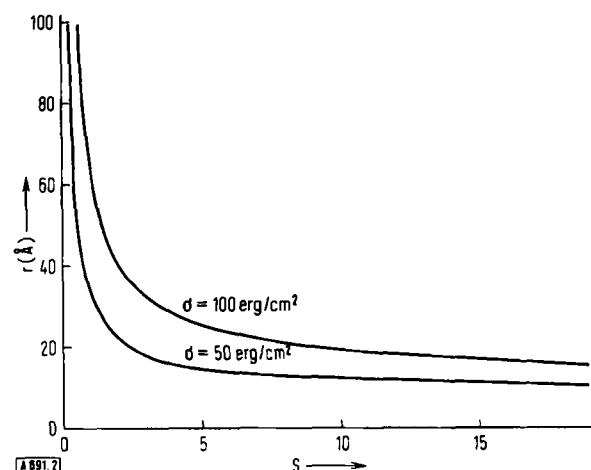


Abb. 2. Radius der Keime in einer übersättigten Lösung als Funktion der Übersättigung  $S$  aufgrund der Gibbs-Kelvin-Gleichung für verschiedene Werte der Oberflächenspannung.

Hinsichtlich der Konzentration der Subkeime in einer übersättigten Lösung vermag die Rechnung keine genaueren Angaben zu liefern. Sie hängt sehr stark von der Übersättigung ab (vgl. Abb. 3). Auch die Zahl der

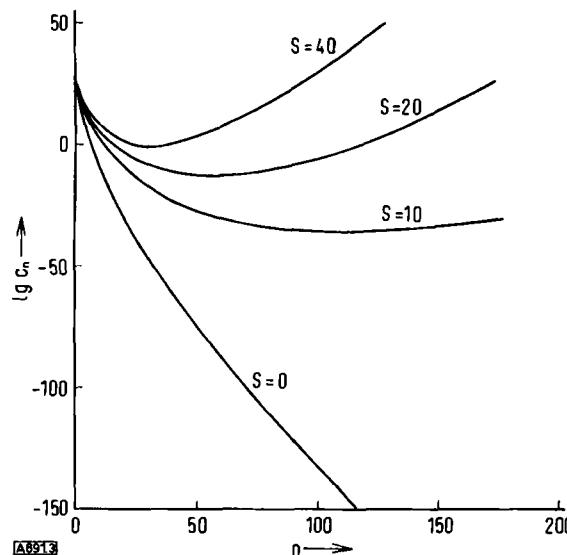


Abb. 3. Konzentration der Subkeime in einer übersättigten Lösung aufgrund theoretischer Überlegungen ( $n$  = Zahl der Moleküle in einem Subkeim,  $S$  = Übersättigung; berechnet mit  $\beta = 40$ ,  $\sigma = 50$  erg/cm<sup>2</sup>,  $v = 10^{-22}$  cm<sup>3</sup>,  $c_s = 2,5 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>) nach Nielsen [4].

[10] J. W. Gibbs: Scientific Papers. Yale University Press, New Haven 1957, S. 258; W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 7, 63 (1870).

kritischen Keime ändert sich außerordentlich stark mit der Übersättigung, so daß man  $S^*$  experimentell verhältnismäßig genau bestimmen kann. Wenig unterhalb dieser kritischen Übersättigung ist die Zahl der kritischen Keime noch sehr klein (d.h., die Keimbildungsgeschwindigkeit ist sehr gering), während nur wenig oberhalb der kritischen Übersättigung die Zahl der kritischen Keime so groß ist, daß die Fällung praktisch momentan eintritt.

Eine Beziehung für die Keimbildungsgeschwindigkeit wurde erstmals von Volmer und Weber<sup>[11]</sup> angegeben, später von Becker und Döring<sup>[12]</sup>; weitere theoretische Ansätze stammen von Nielsen<sup>[4]</sup> und Kahlweit<sup>[8]</sup>. Die Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$  (Zahl der gebildeten Keime pro  $\text{cm}^3$  und sec) läßt sich ausdrücken durch

$$J = J_0 \exp [-\Delta G^*/kT] \quad (15)$$

Daraus folgt unter Einbeziehung von Gl. (8), (9) und (12)

$$\lg J = \lg J_0 - \frac{A}{[\lg (S+1)]^2} \quad \text{mit} \quad (16)$$

$$A = \frac{\beta \sigma^3 v^2}{(kT \ln 10)^3} \quad (17)$$

Näherungsweise gilt

$$\lg J \approx 30 - \frac{A}{[\lg (S+1)]^2} \quad (18)$$

Die Keimbildungsgeschwindigkeit läßt sich nach dieser Beziehung aus einem Diagramm (Abb. 4) entnehmen.

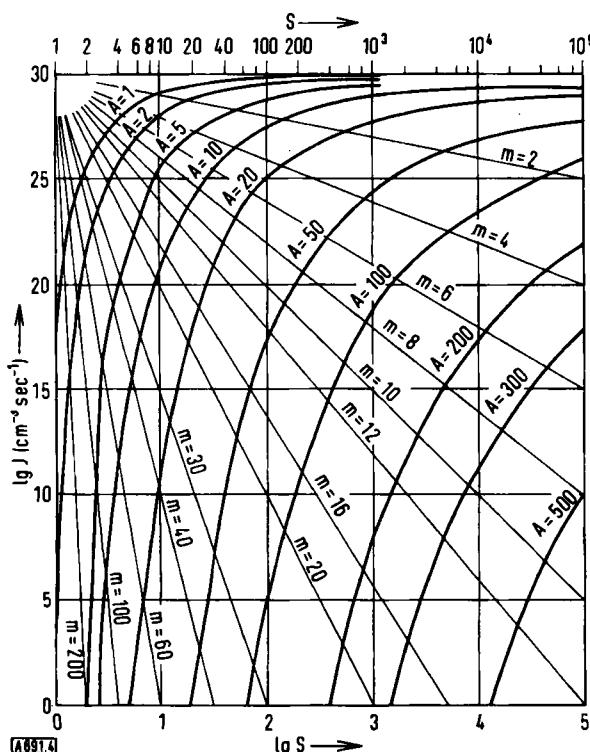


Abb. 4. Keimbildungsgeschwindigkeit (Zahl der gebildeten Keime pro  $\text{cm}^3$  und sec) als Funktion der Übersättigung für verschiedene Werte von  $A$  [vgl. Gl. (17) und (20)].

[11] M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem., Abt. A 119, 277 (1926).

[12] R. Becker u. W. Döring, Ann. Physik 24, 719 (1935).

men<sup>[4]</sup>. Bei spontaner (homogener) Keimbildung liegen die experimentellen Werte für  $J$  als Funktion der Übersättigung  $S$  auf einer Kurve mit einem bestimmten konstanten Wert für  $A$ ; dies macht nach Gl. (17) die Berechnung der Oberflächenspannung  $\sigma$  möglich.

Abbildung 4 zeigt, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit in relativ großen Teilbereichen durch eine Beziehung der Form

$$J = k_m c^m \quad (19)$$

annähernd wiedergegeben werden kann. Der Exponent  $m$  entspricht der Steigung  $d \lg J / d \lg c$  der Meßkurve und gibt außerdem Aufschluß über die Größe eines kritischen Keims; aus Gl. (16) und (13) folgt

$$\frac{d \lg J}{d \lg c} = m = \frac{d \ln J}{d \ln (S+1)} = \frac{2\beta\sigma^3 v^2}{[kT]^3 [\ln (S+1)]^3} = n^* \quad (20)$$

Die Oberflächenspannung kann schließlich auch aufgrund dieser Gleichung bestimmt werden.

## 2.2. Wachstum

Wenn sich ein kritischer Keim gebildet hat, kann er in verschiedener Weise zu einem Kristall heranwachsen. Dieses Wachstum vollzieht sich – ebenso wie die Auflösung – in kleinen Schritten, also durch Aufnahme einzelner Ionen oder Moleküle, und nicht durch Vereinigung größerer Teilchen.

Die erste detaillierte theoretische Behandlung des Kristallwachstums geht auf Kossel<sup>[13]</sup> und Stranski<sup>[14]</sup> zurück; das zugrundeliegende Modell ist in Abbildung 5 schematisch wiedergegeben.

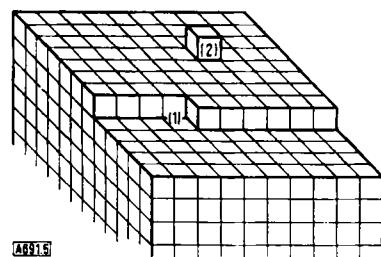


Abb. 5. Modell für das Kristallwachstum nach Kossel<sup>[13]</sup> und Stranski<sup>[14]</sup>.

Nach diesem Modell des Wachstums in Schritten gibt es an der Oberfläche eines Kristalls nichtäquivalente Plätze. Bevorzugt ist ein in Abbildung 5 mit (1) bezeichneter Platz, weniger günstig sind die Plätze an den Kanten und Ecken des Kristalls. Energetisch besonders ungünstig ist der erste Schritt für das Wachstum einer neuen Schicht. Das Teilchen (2) ist ein sogenannter Flächenkeim; durch zweidimensionales Wachstum dieses Flächenkeimes wird eine neue Schicht gebildet. Es können auch mehrere Flächenkeime abgeschieden werden; dann überlappen sich die durch ihr zweidimensionales Wachsen entstehenden Bereiche. Ist die

[13] W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1927, 135; Ann. Physik 21, 455 (1934); 33, 651 (1938).

[14] I. N. Stranski, Z. physik. Chem., Abt. A 136, 259 (1928).

Bildung von Flächenkeimen sehr schnell, so wächst auf einer gerade sich ausbreitenden Schicht sofort eine neue auf, d.h. das (polynukleare) Wachstum findet in mehreren übereinanderliegenden Schichten gleichzeitig statt (vgl. Abb. 6). Bilden sich die Flächenkeime

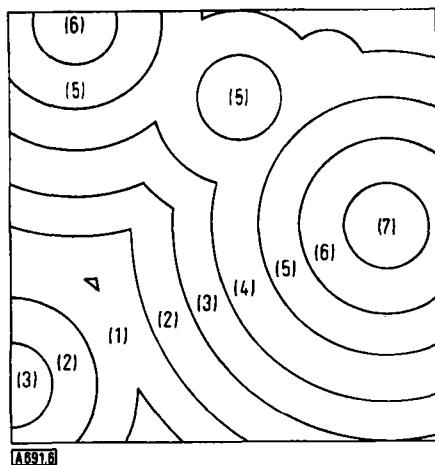


Abb. 6. Polynukleares Wachstum (schematisch; die Zahlen kennzeichnen übereinanderliegende Schichten).

sehr langsam, so wird im allgemeinen eine Schicht nach der anderen aufgebaut; das (mononukleare) Wachstum ist stark gehemmt. Bei geringer Übersättigung ist die Abscheidung eines Ions oder eines Moleküls als Flächenkeim sehr unwahrscheinlich, so daß kein mononukleares Wachstum stattfinden kann.

Als Alternative zum Wachstum in Schritten wurde von Frank [15] das Wachstum an Schraubenversetzungen (Abb. 7) diskutiert, wobei immer energetisch günstige

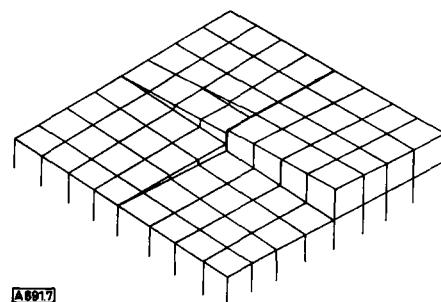


Abb. 7. Wachstum an Schraubenversetzungen.

Plätze für die Abscheidung von Ionen oder Molekülen vorhanden sind. Die Schraubenversetzung bleibt als Kristallbaufehler erhalten und setzt sich während des Wachsens in Form einer Spirale kontinuierlich fort. Die Bildung von Flächenkeimen ist nicht erforderlich. Deshalb kann das Wachstum an Schraubenversetzungen auch bei sehr niedriger Übersättigung stattfinden. Diesem Modell entsprechend ist ein spiralförmiges Wachstum an Schraubenversetzungen in vielen Fällen beobachtet worden.

Für das Kristallwachstum können verschiedene aufeinanderfolgende Vorgänge von Bedeutung sein:

a) Diffusion der Ionen oder Moleküle aus der Lösung an die Oberfläche, b) Adsorption der Ionen oder Mole-

küle an der Oberfläche, c) Übertritt auf die Oberfläche, d) Transport auf der Oberfläche zu einem geeigneten Platz.

Vorgang b) verläuft sehr viel rascher als die anderen Vorgänge, weil er nicht gehemmt ist. Die Vorgänge c) und d) sind im allgemeinen nicht unterscheidbar und werden deshalb unter der Bezeichnung Oberflächenreaktion zusammengefaßt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für das Wachstum der Kristalle kommt somit die Diffusion oder die Oberflächenreaktion in Frage.

Wenn die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, so gilt für die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D(c - c_s)r \quad (21)$$

Daraus erhält man die von Neumann [16] angegebene Beziehung für den Radius eines Teilchens als Funktion der Zeit

$$r(t) = \sqrt{2DV(c - c_s)t} \quad (22)$$

$V$  ist das Molvolumen,  $D$  der Diffusionskoeffizient. Gl. (22) ist nur gültig, wenn  $V(c - c_s) \ll 1$  ist.

Ist dagegen die Oberflächenreaktion maßgebend, so kann man annehmen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls proportional der Oberfläche und der Konzentrationsdifferenz ist [8] und erhält dann

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 k(c - c_s) \quad (23)$$

bzw.

$$r(t) = kV(c - c_s)t \quad (24)$$

Gl. (21) bis (24) sind unter der Voraussetzung anwendbar, daß das lineare Wachstum eines Kristalls als Funktion der Zeit verfolgt werden kann. Überlagern sich Wachstum und Reifung, wie es bei der Fällung von schwer löslichen Ionenkristallen meist der Fall ist, so können für einen bestimmten Kristall  $dn/dt$  bzw.  $dr/dt$  positiv oder negativ sein.

In vielen Fällen interessiert die Konzentrationsabnahme in der Lösung infolge des Kristallwachstums, die durch einen kinetischen Ansatz

$$J = -\frac{dn_L}{dt} = k_m c^m \quad (25)$$

beschrieben werden kann.  $n_L$  ist die Zahl der Ionen oder Moleküle pro  $\text{cm}^3$  Lösung. Bereits Marc [17] stellte jedoch fest, daß die Wachstumsgeschwindigkeit bei leicht und mäßig löslichen Stoffen der Beziehung

$$J = k_m(c - c_s)^m \quad (26)$$

gehorchte. Es ist üblich, den Exponenten  $m$  als Ordnung der Wachstumsreaktion zu bezeichnen. Dies ist korrekt im Sinne der chemischen Reaktionskinetik, wenn es sich um eine Gesetzmäßigkeit von der Form der Gl. (25) handelt, nicht aber im Falle einer empirischen Gesetzmäßigkeit nach Gl. (26).

[16] K. Neumann in [3], S. 209.

[17] R. Marc, Z. physik. Chem., Abt. A 61, 385 (1908).

Der Fortschritt des Kristallwachstums kann auch durch die Änderung der Übersättigung beschrieben werden; als charakteristische Größe dient<sup>[4]</sup>

$$\alpha = 1 - \frac{S}{S_0} \quad (27)$$

$S_0$  ist die Übersättigung zur Zeit  $t = 0$ . Für kugelförmige Teilchen mit dem (mittleren) Radius  $r$  und gleichbleibende Teilchenzahl gilt

$$r = r_e \alpha^{1/3} \quad (28)$$

$r_e$  ist der (mittlere) Radius der Kristalle am Ende des Versuches. Für den Fall, daß die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, leitet Nielsen<sup>[4]</sup> daraus die Beziehung ab

$$t = K_D I_D \quad (29)$$

mit

$$K_D = \frac{r_e^2}{3VD(c_0 - c_s)} \quad (30)$$

und dem „Diffusionschronomal“

$$I_D = \int_0^\alpha \frac{dx}{x^{1/3}(1-x)} \quad (31)$$

Abbildung 8 zeigt  $\alpha$  als Funktion von  $I_D$ . Dieses Diagramm kann für die Auswertung von Messungen verwendet werden, indem man z. B.  $I_D$  für den experimentellen Wert von  $\alpha$  daraus entnimmt und als Funktion

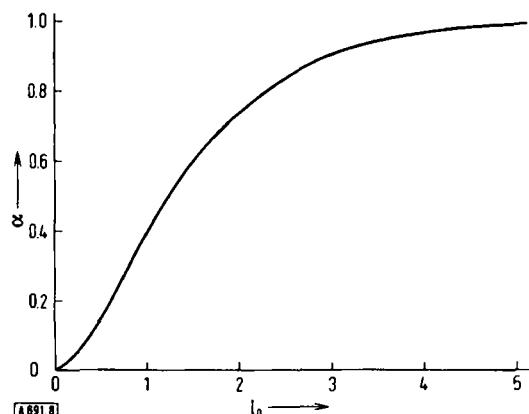


Abb. 8. Diffusionschronomal nach Nielsen [4] [vgl. Gl. (27) bis (31)].

der Zeit  $t$  aufträgt. Wenn die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, wie bei der Ableitung von Gl. (29) vorausgesetzt, sollte dieses Verfahren eine Gerade liefern, aus deren Steigung ( $1/K_D$ ) sich nach Gl. (30) sinnvolle Werte für den Diffusionskoeffizienten  $D$  ergeben sollten. Für wässrige Elektrolyte hat  $D$  bei Raumtemperatur die Größenordnung  $10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ .

Für den Fall, daß die Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, rechnet Nielsen<sup>[4]</sup> mit der Größe

$$\alpha = 1 - \frac{c}{c_0} \quad (32)$$

und erhält unter Verwendung von Gl. (28) für das mono- oder polynukleare Wachstum die Beziehungen

$$t = K_m I_m \text{ bzw. } t = K_p I_p \quad (33)$$

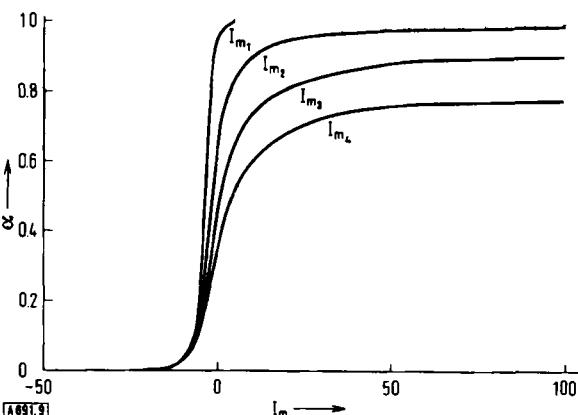


Abb. 9. Chronomale  $I_m$  für das mononukleare Wachstum nach Nielsen [4] [vgl. Gl. (32) und (33)].

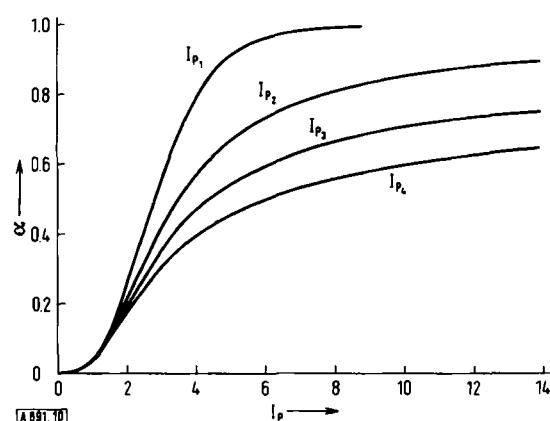


Abb. 10. Chronomale  $I_p$  für das polynukleare Wachstum nach Nielsen [4] [vgl. Gl. (32) und (33)].

Die „Chronomale“  $I_m$  bzw.  $I_p$  sind in den Abbildungen 9 und 10 in Abhängigkeit von  $\alpha$  dargestellt. Die Indices 1, 2, 3 ... geben den Grad der betreffenden Reaktion an: z. B. ist  $I_p$ , das „Chronomal“ für eine polynukleare Reaktion 3. Grades. Die praktische Anwendung ist ähnlich wie im Falle des „Diffusionschronomals“  $I_D$ : Wenn die graphische Darstellung von  $I_m$  bzw.  $I_p$  als Funktion der Zeit eine Gerade ergibt, so entspricht das dazu verwendete „Chronomal“ dem Mechanismus und dem Grad der Reaktion.

Auch diese Auswertung von Meßdaten mit Hilfe von „Chronomalen“ setzt voraus, daß die Zahl der Teilchen konstant bleibt und das Wachstum durch die Annahme kugelförmiger Teilchen näherungsweise beschrieben werden kann. Beide Voraussetzungen sind in der Praxis häufig nicht erfüllt. Die größte Schwierigkeit liegt darin, daß sich die Zahl der Teilchen und der Ordnungszustand durch Reifungsprozesse kontinuierlich ändern.

### 2.3. Reifung

Die kleinen Kristalle, die durch Keimbildung und Wachstum in der Lösung entstehen, sind im allgemeinen sehr unvollkommen; sie enthalten viele Fehlstellen sowie Kristallbaufehler und sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Lösung. Die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht sind

um so größer, je höher die Übersättigung der Lösung ist, d.h. je rascher sich die kleinen Kristalle gebildet haben. Der thermodynamisch stabile Endzustand einer Fällungsreaktion wäre ein perfekter Einkristall; dann hätte die freie Enthalpie, insbesondere auch die freie Enthalpie der Oberfläche, ein Minimum erreicht. Dieser Zustand stellt sich bei einer Fällungsreaktion bekanntlich nie ein, ihr Produkt ist immer eine Vielzahl von Kristallen unterschiedlicher Größe mit mehr oder weniger vielen Fehlstellen und Kristallbaufehlern. Allgemein gilt der Grundsatz, daß die Kristalle um so kleiner sind und um so stärker gestört, je höher die Übersättigung ist. Bei abnehmender Übersättigung zeigen die kleinen, erheblich gestörten Kristalle eine wachsende Tendenz, sich wieder aufzulösen und größere, weniger gestörte Kristalle zu bilden. Solche Vorgänge, die zu einem thermodynamisch stabileren Zustand, d. h. zu größeren, vollkommenen Kristallen führen, werden als Reifung bezeichnet. Nach Ostwald<sup>[2]</sup> gehen dabei kleine Kristalle in Lösung, während die größeren weiterwachsen (Ostwaldsche Reifung). Eine andere Vorstellung<sup>[18]</sup> ist die, daß kleine Teilchen aufeinander treffen und zu größeren Kristallen zusammenwachsen (Zementierung).

Eine Aussage über die Größe der Kristalle, die sich bei einer bestimmten Übersättigung im Gleichgewicht mit der Lösung befinden, erlaubt die Gibbs-Kelvin-Gleichung (14) (vgl. Abb. 2). In diese Gleichung gehen jedoch nur die Oberflächenspannung und die Übersättigung als Parameter ein, nicht aber der Grad der Störung der Kristalle durch Fehlordnung und Kristall-

baufehler. Der Einfluß dieser Größen kann nicht vernachlässigt werden; er ist allerdings derzeit noch nicht genau erfassbar. Infolge der Reifung findet eine Änderung der Größenverteilung statt und der Grad der Störung nimmt ab, wie dies qualitativ in den Abbildungen 11 und 12 wiedergegeben ist.

Legt man den Mechanismus der Ostwaldschen Reifung zugrunde, so hat in jedem Stadium einer Fällungsreaktion nur ein Teil der Kristalle eine Chance weiterzuwachsen. Die restlichen Kristalle lösen sich wieder auf. Dies gilt insbesondere während des Wachstums, weil sich dann die Übersättigung in der Lösung oft sehr stark ändert.

Für die Geschwindigkeit der Reifung nach Ostwald gelten ähnliche Überlegungen wie für die Geschwindigkeit des Wachstums der Kristalle. Die Reifung läßt sich in folgende Vorgänge unterteilen:

- a) In-Lösung-gehen von Ionen oder Molekülen an kleineren Kristallen,
- b) Diffusion der gelösten Teilchen von der Oberfläche der kleinen Kristalle in die Lösung,
- c) Diffusion der Teilchen aus der Lösung an die Oberfläche größerer Kristalle,
- d) Adsorption der Ionen oder Moleküle an der Oberfläche der größeren Kristalle,
- e) Übertritt an die Oberfläche,
- f) Transport auf der Oberfläche zu einem geeigneten Platz.

Wie im Falle des Wachstums kommen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion (b und c) oder die Oberflächenreaktion (a, e und f) in Frage.

#### 2.4. Rekristallisation

Rekristallisationsprozesse unterscheiden sich von der Reifung dadurch, daß sie sich über eine größere Zeitspanne erstrecken und erst im Anschluß an das Wachstum bemerkbar sind. Die Zahl der Kristalle und auch ihre Größe ändern sich dabei im allgemeinen kaum. Die Übersättigung ist meist Null oder sehr klein. Die Kristalle und die Lösung sind in einem dynamischen Gleichgewicht, das zu einem ständigen Stoffaustausch führt. Dieser bewirkt keine äußerlich erkennbaren Veränderungen, kann aber radiochemisch über viele Monate hinweg verfolgt werden.

Ein Kristall, der bei hoher Übersättigung entstanden und dann weitergewachsen ist, hat im Innern meist viele Fehlstellen und Kristallbaufehler. Er ist deshalb ziemlich weit entfernt vom Gleichgewichtszustand, auch wenn er verhältnismäßig groß ist. Bleibt er längere Zeit mit der Lösung in Berührung, so hat er Gelegenheit, sich durch Rekristallisation zu verändern und in einen weniger gestörten Kristall überzugehen. So führt bekanntlich bei der quantitativen Trennung von Stoffen durch Fällung längeres Verweilen des Niederschlages unter der Mutterlauge zu besseren Ergebnissen.

Die experimentelle Erfassung von Rekristallisationsvorgängen geht nicht sehr weit, eine Theorie, die Aussagen über den Einfluß einzelner Parameter (Konzentration von Eigen- und Fremdionen, Temperatur) zu ließe, ist noch nicht entwickelt worden.

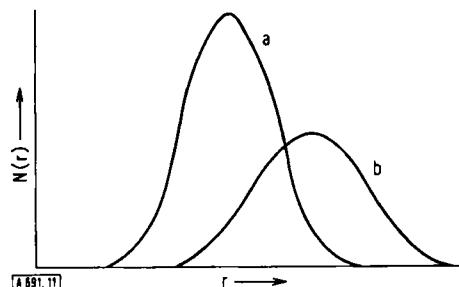


Abb. 11. Änderung der Größenverteilung von Kristallen infolge Reifung (schematisch). a: vor der Reifung, b: nach der Reifung.

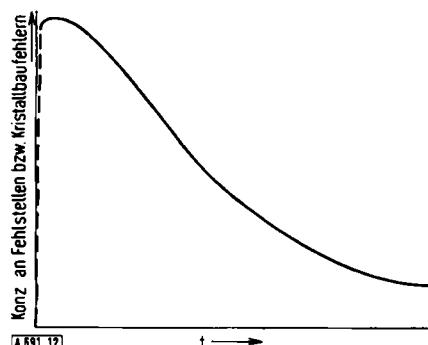


Abb. 12. Änderung der Konzentration an Fehlstellen und Kristallbaufehlern infolge Reifung (schematisch).

[18] J. Kolthoff, Chem. Weekbl. 29, 362 (1931); Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 40, 82 (1937).

## 3.1. Überblick

Zur Untersuchung von Fällungsreaktionen stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Bei der Messung der Keimbildungsgeschwindigkeit wird die Zahl der Keime als Funktion der Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind eindeutig, wenn sich nicht gleichzeitig infolge Reifung die Zahl der Keime verringert. Das Kristallwachstum wird meist anhand der Änderung der Leitfähigkeit oder der Konzentration der Lösung verfolgt. Für die Auswertung der Ergebnisse ist es wichtig, daß dabei die Zahl der Kristalle konstant bleibt. Andernfalls muß das Wachsen einzelner ausgewählter Kristalle direkt – z.B. mit einem Mikroskop oder durch Wägung – verfolgt werden.

Folgende Untersuchungsmethoden kommen im einzelnen in Frage:

Zählung der Keime oder Kristalle, Messung des linearen Wachstums der Kristalle, Wägung der Kristalle, Messung der Konzentrationsabnahme in der Lösung, Nephelometrie, Leitfähigkeitsmessung, Elektronenmikroskopie, Isotopenaustausch, Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode, Papierchromatographie, Mitfällung.

Alle diese Verfahren vermitteln Teilerkenntnisse. Zum umfassenden Studium einer Fällungsreaktion ist es sinnvoll, möglichst viele verschiedene Methoden anzuwenden und die Ergebnisse kritisch miteinander zu vergleichen.

Die ersten vier der genannten Methoden bedürfen in diesem Zusammenhang keiner näheren Erläuterung, die Anwendung der anderen sei exemplarisch vorgeführt.

## 3.2. Nephelometrie

Abbildung 13 zeigt als Anwendungsbeispiel die Fällung von Bariumsulfat.

Die nephelometrische Messung gibt ein gutes Bild vom Ablauf der Fällung: Erst nach einer Induktionsperiode von etwa 4 min tritt die Keimbildung in Erscheinung. Dann setzt das Wachstum der Kristalle ein, das sich durch einen steilen Anstieg der Trübung bemerkbar macht. Nach etwa 45 min erreicht die Trübung ein Maximum und nimmt wieder etwas ab. Diese Abnahme wird durch die Reifung verursacht, die sich dem Kristallwachstum überlagert.

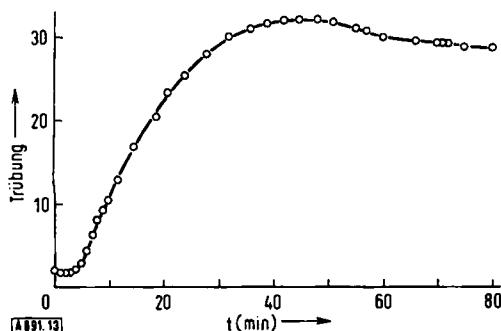


Abbildung 13. Relative Trübung beim Mischen gleicher Volumina  $4 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Funktion der Zeit.

Wenn Ionen in einer Lösung Komplexe oder Keime bilden, muß die elektrische Leitfähigkeit der Lösung abnehmen. Im Wachstumsstadium ist ein starker Leitfähigkeitsabfall zu erwarten. Den Leitfähigkeitsanteil der an einer Fällung beteiligten Ionen erhält man, indem man von der jeweils gemessenen Leitfähigkeit den Endwert nach der Fällung abzieht<sup>[19]</sup>. Im Beispiel in Abbildung 14 sind drei Bereiche unterscheidbar: Zu Beginn der Fällung wird eine Anlaufzeit von

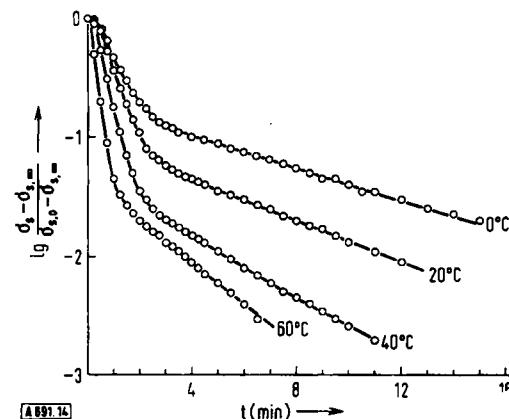


Abbildung 14. Relative Leitfähigkeit der am Fällungsvorgang beteiligten Ionen beim Mischen gleicher Volumina  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Zeit.

etwa 0,2 bis 0,5 min registriert, während der sich die Leitfähigkeit nicht ändert. Diese Anlaufzeit ist nicht identisch mit der Induktionsperiode, die bei nephelometrischen Messungen beobachtet wird. Während der Induktionsperiode ist optisch keine neue Phase erkennbar. Während der Anlaufzeit ist auch im submikroskopischen Bereich keine Veränderung festzustellen – d.h., in der Lösung entstehen keine Komplexe oder höhermolekulare Aggregate in merklichem Ausmaß. Im Anschluß an die Anlaufzeit fällt die Leitfähigkeit mit einer Halbwertszeit von etwa 0,2 bis 0,6 min steil ab. Der Abfall verläuft nach einer Exponentialfunktion und ist auf das Wachstum zurückzuführen. Der flacher verlaufende Ast der Kurve (Halbwertszeit etwa 2 bis 5 min) beruht auf der Reifung. Die Zuordnung der Abschnitte der Leitfähigkeitskurven ist in Übereinstimmung mit anderen Versuchen.

## 3.4. Elektronenmikroskopie

Das Elektronenmikroskop veranschaulicht im Verlauf von Fällungsreaktionen schon im submikroskopischen Bereich Gestalt und Größe der Keime und Kristalle.

Die Fixierung eines bestimmten Zustandes gelingt durch folgende Technik<sup>[20]</sup>: In einer Probe wird durch Abschrecken auf einem Objektträger, der sich in einem mit flüssiger Luft gekühlten Aluminiumblock befindet, der Fällungsvorgang innerhalb weniger Sekunden unterbrochen. Eis kann durch Vakuumsublimation entfernt werden. In vielen Fällen lassen sich durch geeignete Wahl der für die Fällung verwendeten Reagentien Fremdstoffe völlig ausschließen (so daß außer dem Fällungsprodukt nur flüchtige Substanzen zugegen sind). Einige Beispiele elektronenmikroskopischer Aufnahmen sind in den Abbildungen 15 bis 17 zusammengestellt.

1 min nach Beginn der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  durch Mischen von 0,1 M Lösungen seiner Ionen sind sehr viele kleine Teilchen vorhanden, und die Kristalle sind sehr unregelmäßig

[19] K. H. Lieser u. A. Fabrikanos, Z. physik. Chem. N.F. 22, 406 (1959).

[20] A. Fabrikanos u. K. H. Lieser, Z. physik. Chem. N.F. 34, 16 (1962).

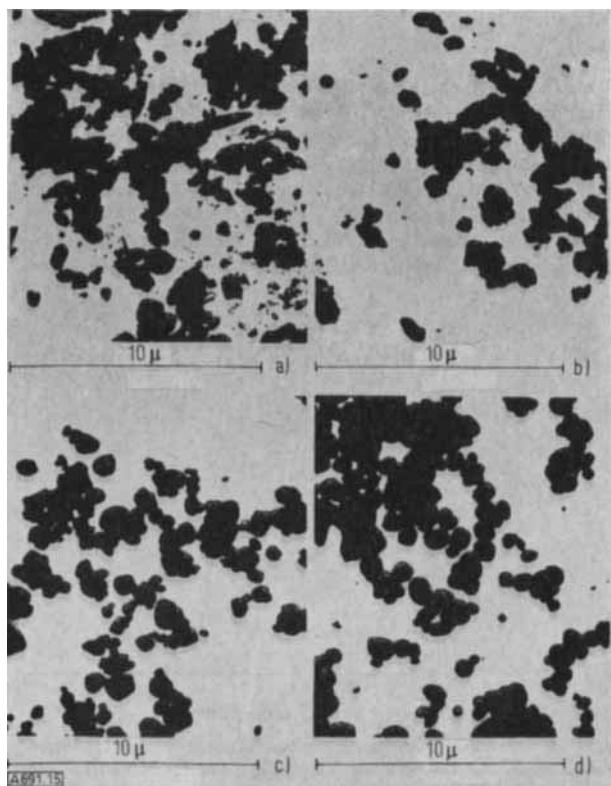


Abb. 15. Elektronenmikroskopische Aufnahmen während der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  nach dem Mischen gleicher Volumina  $0,1 \text{ M}$  Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

a) 1 min, b) 10 min, c) 1 Std., d) 3 Std. nach Beginn der Fällung.

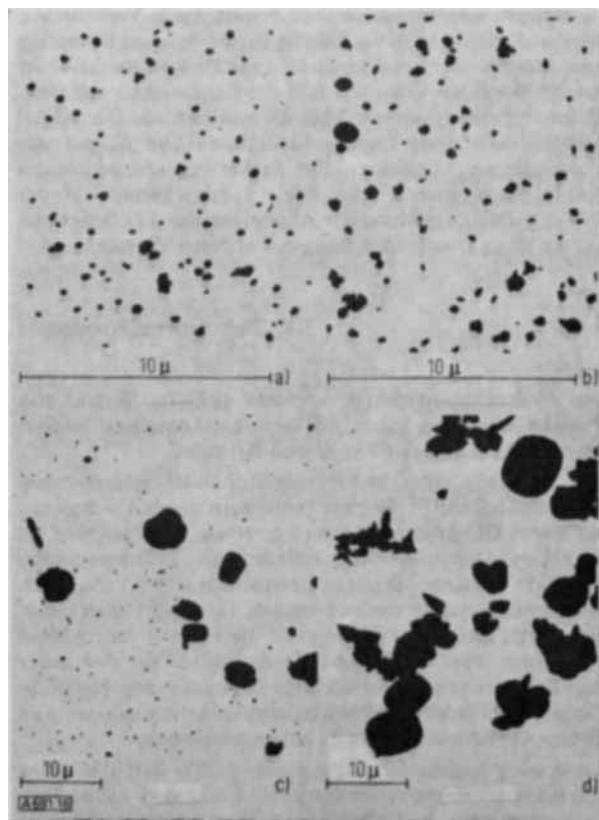


Abb. 16. Elektronenmikroskopische Aufnahmen während der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  nach dem Mischen gleicher Volumina  $10^{-3} \text{ M}$  Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

a) 1 min, b) 2 min, c) 8 min, d) 20 min nach Beginn der Fällung.

ausgebildet (Abb. 15a). 9 min später hat der Anteil der kleinen Teilchen deutlich abgenommen, 3 Std. nach Fällungsbeginn (Abb. 15d) findet man Kristalle, die zwar etwas regelmäßiger, aber kaum größer geworden sind. Eine Ultraschallbehandlung erleichtert die Untersuchung der relativ dichten Niederschläge. Ausgehend von verdünnteren Lösungen ( $\approx 10^{-3} \text{ M}$ ), nimmt die Fällung einen ganz anderen Verlauf (Abb. 16). Nach 1 min sind nur sehr kleine Kristalle vorhanden, die verhältnismäßig langsam zu größeren Kristallen heranwachsen. Nach einem längeren Zeitraum sind die kleinen Kristalle verschwunden und nur noch solche – mehr oder weniger gut ausgebildet – zu erkennen, die bedeutend größer sind als bei der Fällung aus konzentrierteren Lösungen (vgl. Abb. 16d und 15d). Eine Temperaturerhöhung wirkt beschleunigend auf das Wachstum sowie auf die Reifung und

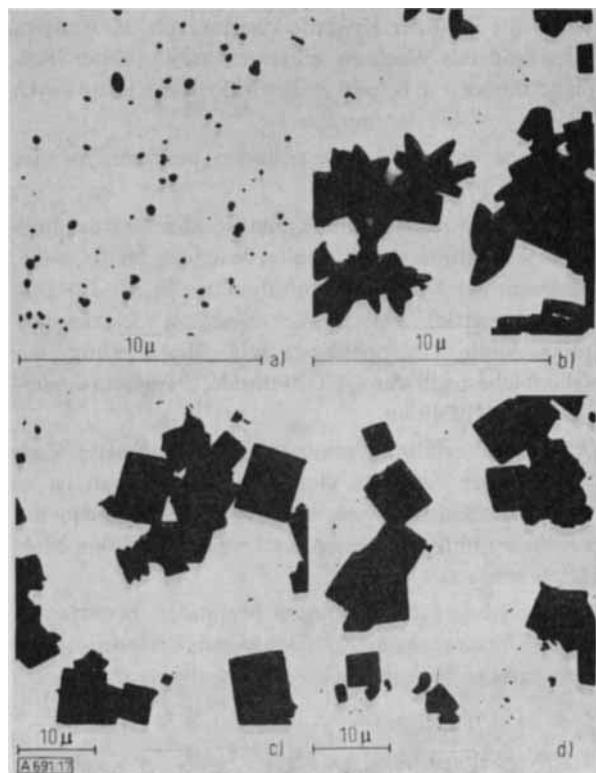


Abb. 17. Elektronenmikroskopische Aufnahmen während der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  nach dem Mischen gleicher Volumina  $10^{-3} \text{ M}$  Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $50^\circ\text{C}$  — a) 2 min, b) 4 min, c) 8 min nach Beginn der Fällung — und bei  $80^\circ\text{C}$  — d) 30 min nach Beginn der Fällung.

führt zu besser ausgebildeten Kristallen (Abb. 17). Die Größe der Kristalle wird von der Temperaturerhöhung nicht wesentlich beeinflußt. In allen Fällen sind die Teilschritte der Fällung (Keimbildung, Wachstum und Reifung) in den elektronenmikroskopischen Bildern gut erkennbar.

### 3.5 Isotopenaustausch

Zur Untersuchung von Isotopenaustauschvorgängen eignen sich am besten Radionuklide mit hinreichend hoher spezifischer Aktivität.

Bringt man einen Bodenkörper in eine Lösung, die austauschfähige, radioaktiv markierte Ionen enthält, so beobachtet man unter geeigneten Versuchsbedingungen, daß die Aktivität in der Lösung in zwei Schritten abnimmt (Abb. 18). Der rasche Schritt a mit einer Halbwertszeit der Größenordnung 1 min geht auf den Isotopenaustausch der markierten Ionen in der Lösung mit den zu Versuchsbeginn an der Oberfläche des Bodenkörpers befindlichen Ionen zurück. Infolge Rekristallisation des Bodenkörpers erneuert sich dessen Oberfläche ständig; markierte

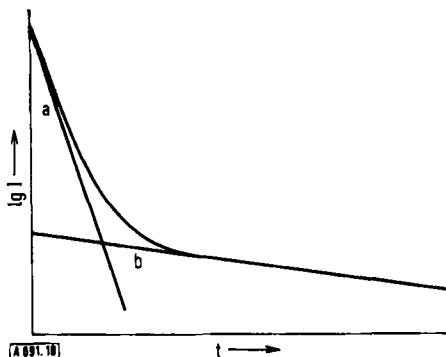


Abb. 18. Aktivitätsabfall beim Isotopenaustausch an der Oberfläche von Ionenkristallen als Funktion der Zeit.

- a: Isotopenaustausch mit den zu Versuchsbeginn an der Oberfläche des Bodenkörpers befindlichen Ionen;
- b: Isotopenaustausch mit den durch Rekristallisation an die Oberfläche gelangenden Ionen.

Ionen werden ins Innere der Kristalle transportiert, nicht-markierte Ionen gelangen an die Oberfläche. Der Austauschvorgang setzt sich so lange fort, bis die markierten Ionen schließlich gleichmäßig (abgesehen von Isotopieeffekten) auf den gesamten Bodenkörper und die Lösung verteilt sind. Diese Rekristallisation verursacht den langsamsten Schritt b. Die Steigung der Kurven in Abbildung 18 ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Teilschritte und erlaubt Aussagen über die Kinetik [21]. Der Ordinatenabschnitt ist ein Maß für den Isotopenaustausch an der Oberfläche und ermöglicht die Bestimmung der Oberfläche des Bodenkörpers. Nach einer erstmals von Paneth [22] abgeleiteten Beziehung gilt [23]

$$F = \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) f c V N_L \quad (34)$$

Darin bedeuten  $I_0$  und  $I$  die Zahl der Impulse pro Zeiteinheit in der Lösung vor und nach dem Austausch mit der Oberfläche,  $c$  die Konzentration der austauschenden Ionen in der Lösung,  $V$  das Volumen der Lösung,  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl und  $f$  das Oberflächenäquivalent eines austauschfähigen Ions. Das letztere kann nach

$$f = \left( \frac{M}{\rho N_L} \right)^{2/3} \quad (35)$$

aus dem Molekulargewicht  $M$  und der Dichte  $\rho$  oder aus röntgenographischen Daten näherungsweise berechnet werden.

Werden markierte Ionen – möglichst in trügerfreier Form – während einer Fällung in die Lösung gegeben, so beteiligen sie sich an der Fällungsreaktion. Für den Stoffumsatz innerhalb eines kleinen Zeitintervalls  $dt$  gilt

$$dm = -dm_1 + dm_2 \quad (36)$$

$dm_1$  ist die aus der Lösung ausscheidende Menge,  $dm_2$  die aus der festen Phase in die Lösung übergehende Menge. Analog gilt für die Aktivität  $a$  (gegeben durch die Zahl der markierten Ionen  $N$  und ihre Zerfallskonstante  $\lambda$ ,  $a = \lambda N$ )

$$da = -da_1 + da_2 \quad (37)$$

Durch Einführung der spezifischen Aktivität in der Lösung,  $A = a/m$ , erhält man für die Zeit  $t_0$  der Aktivitätszugabe

$$A_0 = \frac{a_0}{m_0} \quad (38)$$

[21] K. H. Lieser, Ph. Gütlich u. I. Rosenbaum, Radiochim. Acta 4, 216 (1965).

[22] F. Paneth u. W. Vorwerk, Z. physik. Chem., Abt. A 101, 445 (1922).

[23] K. H. Lieser u. W. Hild, Z. anorg. allg. Chem. 320, 117 (1963).

und für die Zeit  $t_0 + dt$

$$A_0 + dA = \frac{a_0}{m_0 + dm_2} \quad (39)$$

(Durch die aus der Lösung ausscheidende Menge  $-dm_1$  ändert sich die spezifische Aktivität in der Lösung nicht.) Aus Gl. (38) und (39) folgt:

$$\frac{1}{A_0} \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = - \frac{1}{m_0} \left( \frac{dm_2}{dt} \right)_{t_0} \quad (40)$$

Unter der Voraussetzung, daß die aus der Lösung ausscheidende Menge der Oberfläche des Bodenkörpers proportional ist,

$$\frac{dm_2}{dt} = \text{const} \cdot F \quad (41)$$

resultiert die Beziehung

$$-\frac{m_0}{A_0} \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = \text{const} \cdot F \quad (42)$$

d. h. die relative Änderung der spezifischen Aktivität zur Zeit  $t = t_0$  ist ein Maß für die Oberfläche. Findet die Aktivitätszugabe zu verschiedenen Zeiten  $t_0$  nach Beginn der Fällung statt, so kann die Änderung der relativen Oberfläche während der Fällung als Funktion der Zeit verfolgt werden.

Abbildung 19 zeigt die auf diese Weise bestimmte relative Gesamtobерfläche der festen Phase während der Fällung von Bariumsulfat. Interessant ist der Verlauf der Kurven zu Beginn der Fällung, weil mit dieser Methode auch die Oberfläche sehr kleiner Teilchen erfaßt wird: Die Gesamtobерfläche der festen Phase ist zunächst Null; dann entstehen durch Keimbildung viele kleine Teilchen mit einer großen Gesamtobерfläche (steiler Anstieg der Kurve) und daraus durch Wachstum und Reifung eine kleinere Zahl von Kristallen

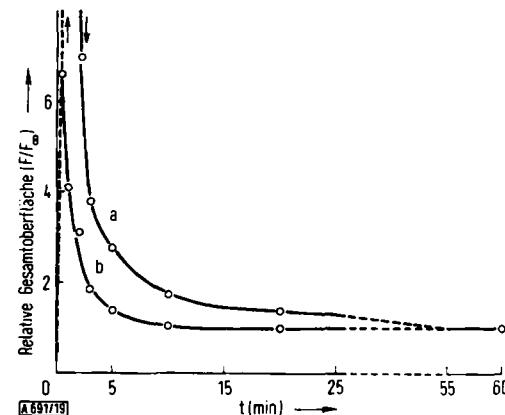


Abb. 19. Relative Gesamtoberefläche des Bodenkörpers  $\text{BaSO}_4$  als Funktion der Zeit. a: Fällung durch Mischen gleicher Volumina  $10^{-3}$  M Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; b: analog mit  $10^{-2}$  M Lösungen.

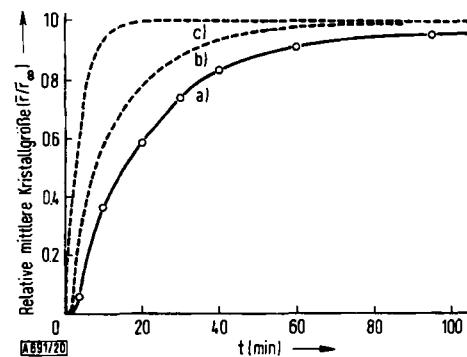


Abb. 20. Relative mittlere Kristallgröße bei der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  aus Lösungen verschiedener Konzentration: a) durch Mischen gleicher Volumina  $4 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; b) analog mit  $10^{-3}$  M Lösungen; c) analog mit  $10^{-2}$  M Lösungen.

mit kleiner Gesamtoberfläche. Bei der Diskussion dieser Kurven wird die Frage deutlich, zu welchem Zeitpunkt man von einer neuen Phase sprechen soll.

Aus der relativen Gesamtoberfläche kann auch die relative mittlere Kristallgröße  $\bar{r}$  berechnet werden:

$$\bar{r} \sim \frac{\bar{m}}{F} \quad (43)$$

$\bar{m}$  ist die Menge des Bodenkörpers. In Abbildung 20 ist die so erhaltene mittlere Kristallgröße während der Fällung von Bariumsulfat aus Lösungen verschiedener Konzentration aufgezeichnet.

### 3.6. Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode

Die Gesamtoberfläche eines Bodenkörpers kann nicht nur durch Isotopenaustausch nach Gl. (34), sondern auch nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller<sup>[24]</sup> (BET-Methode) bestimmt werden, die auf der Tieftemperaturadsorption von Stickstoff beruht. Im Zusammenhang mit Fällungsreaktionen ist diese Methode nur dann anwendbar, wenn langsam ablaufende Vorgänge untersucht werden sollen und genügend Bodenkörper zur Verfügung steht; denn die BET-Methode erfordert die Isolierung einer relativ großen Probenmenge ( $> 1 \text{ g}$ ), die möglichst schonend getrocknet werden muß. Die BET-Methode ist daher in erster Linie für die Untersuchung der Rekristallisation geeignet.

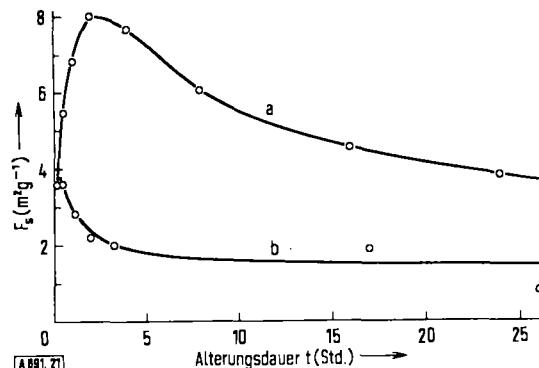


Abb. 21. Änderung der spezifischen Oberfläche des Bodenkörpers  $\text{BaSO}_4$  durch Rekristallisation nach der Fällung durch Mischen gleicher Volumina  $10^{-1} \text{ M}$  (a) und  $10^{-3} \text{ M}$  (b) Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

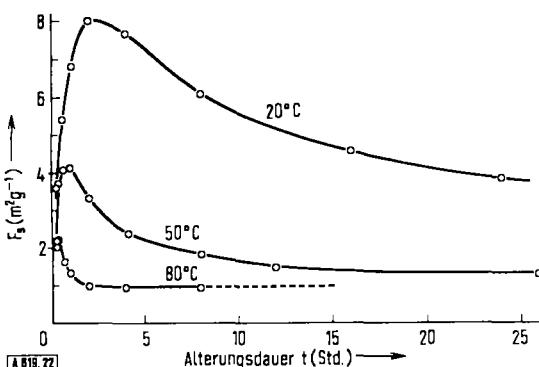


Abb. 22. Änderung der spezifischen Oberfläche von frisch gefälltem  $\text{BaSO}_4$  (durch Mischen gleicher Volumina  $0,1 \text{ M}$  Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedener Temperatur.

[24] S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 (1938).

In Abbildung 21 ist die spezifische Oberfläche von frisch gefälltem Bariumsulfat als Funktion der Zeit aufgetragen<sup>[25]</sup>. Bei der Fällung aus konzentrierten Lösungen tritt ein ausgeprägtes Maximum auf, das bei der Fällung aus stark verdünnten Lösungen nicht beobachtet wird. Die Abbildung läßt erkennen, daß die Rekristallisation deutliche Veränderungen des Bodenkörpers bewirken kann, die sich bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von etwa 1 Tag erstrecken und bei höherer Temperatur entsprechend rascher ablaufen (vgl. Abb. 22).

### 3.7. Papierchromatographie

In manchen Fällen verschafft die Papierchromatographie auf recht einfache Weise Informationen über den Ablauf einer Fällungsreaktion. So kann man die Verbindung, die sich bei der Fällung bildet, radioaktiv markieren und während der Fällung Proben der aus Bodenkörper und Lösung bestehenden Suspension entnehmen und auf Papier mit einer Elektrolytlösung entsprechender Zusammensetzung entwickeln.

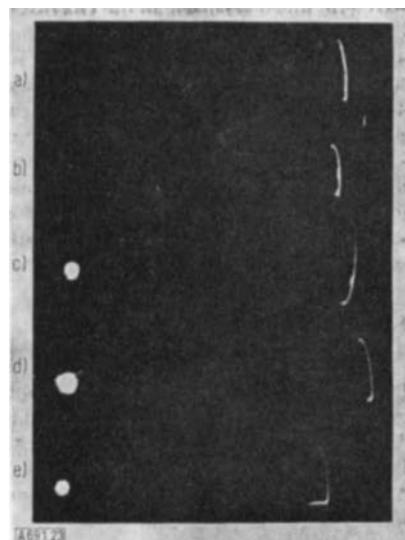


Abb. 23. Autoradiographien von Papierchromatogrammen während der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  nach Mischen von  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Probenahme a) 2 min, b) 6 min, c) 20 min, d) 50 min, e) 150 min nach Beginn der Fällung.

Abbildung 23 zeigt in einer Reihe von Autoradiographien von Papierchromatogrammen den Fortschritt einer Bariumsulfatfällung: Zunächst ist am Startpunkt noch kein Bodenkörper vorhanden; alle Bariumionen wandern mit der Lösungsfrente. Intermediäre Komplexe (Subkeime) sind nicht zu erkennen. Der Anteil des Bodenkörpers wächst während des Fällungsvorganges. Mit Hilfe einer Zähleinrichtung ist auch eine quantitative Auswertung der Chromatogramme möglich (vgl. Abb. 24).

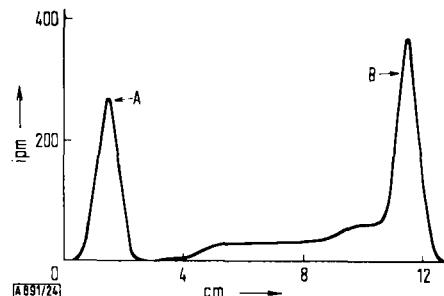


Abb. 24. Aktivitätsverteilung auf einem Papierchromatogramm. A: Startpunkt, B: Lösungsfrente.

[25] Ph. Gütlich u. K. H. Lieser, Z. physik. Chem. N.F. 46, 257 (1965).

Nach dem gleichen Prinzip kann die Hochspannungselektrophorese zur Untersuchung von Fällungsreaktionen herangezogen werden.

### 3.8 Mitfällung

Wichtige Hinweise können auch aus dem Verhalten von Fremdstoffen bei einer Fällungsreaktion gewonnen werden. Am interessantesten ist das Verhalten einer Mikrokomponente, d. h. eines Fremdstoffes, der im Vergleich zum Hauptbestandteil (Makrokomponente) nur in extrem geringer Konzentration zugegen ist. Die Anwendung radiochemischer Methoden ist für die Aufklärung des Verhaltens von Mikrokomponenten besonders gut geeignet. Erste eingehende Untersuchungen über die Mitfällung gehen auf Hahn<sup>[26]</sup> zurück. Für die Mitfällung einer Mikrokomponente können zwei Vorgänge verantwortlich sein: 1. Mischkristallbildung, 2. Einschluß oder Adsorption.

Die Neigung zur Mischkristallbildung hängt davon ab, ob die Makrokomponente und die Mikrokomponente ähnliche Ionenradien und gleiche Ladung haben. Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind und die Mikrokomponente schwerer löslich ist als die Makrokomponente, wird die Mikrokomponente im allgemeinen im Bodenkörper angereichert. Interessanter für die Untersuchung von Fällungsreaktionen ist eine Mikrokomponente, die im Bodenkörper eingeschlossen oder am Bodenkörper adsorbiert wird. Der Einschluß einer Mikrokomponente kann auf chemischen Reaktionen mit der Makrokomponente oder auf einer Adsorption während der Fällung beruhen. Im letzteren Fall sollte man erwarten, daß die Mikrokomponente bei der Reifung teilweise wieder ausgeschieden wird. Dies wird auch tatsächlich beobachtet. Abbildung 25 gibt das Verhalten von trügerfreien Lanthanionen

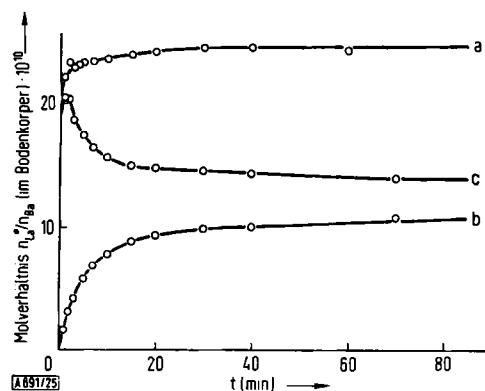


Abb. 25. Verhalten von trügerfreien Lanthanionen bei der Fällung von Bariumsulfat durch Mischen von  $10^{-3}$  M Lösungen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . a: Zugabe der markierten  $\text{La}^{3+}$ -Ionen vor Beginn der Fällung; b: Zugabe von  $\text{La}^{3+}$  nach Beendigung der Fällung; c: eingeschlossene  $\text{La}^{3+}$ -Ionen.

bei der Fällung von Bariumsulfat wieder. Das Molverhältnis  $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$  hat im Beispiel die Größenordnung  $10^{-8}$ . Werden die radioaktiv markierten  $\text{La}^{3+}$ -Ionen vor Beginn der Fällung zugegeben, können sie eingeschlossen oder an der fertig ausgebildeten Oberfläche des Bodenkörpers adsorbiert werden (Kurve a). Gelangen die  $\text{La}^{3+}$ -Ionen jedoch erst nach Beendigung der Fällung in die Lösung, so findet nur eine Adsorption an der Oberfläche des Niederschlags statt (Kurve b). Die Differenz der Kurven a und b (Kurve c) läßt das Verhalten der eingeschlossenen Lanthanionen erkennen: Ein Teil (ungefähr  $1/3$ ) wird im Verlauf von ca. 30 min wieder aus dem Bodenkörper herausbefördert. Dies geschieht infolge der Reifung, die als Ostwaldsche Reifung abläuft.

[26] O. Hahn u. L. Imre, Z. physik. Chem., Abt. A 144, 161 (1929); O. Hahn: Applied Radiochemistry. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1936.

## 4. Experimentelle Ergebnisse

### 4.1. Keimbildung

In einer frisch übersättigten Lösung sind zuerst nur Ionen oder Ionenpaare oder Moleküle vorhanden, später hauptsächlich Keime oder Kristalle. Dazwischen muß es mehr oder weniger stabile Zwischenstufen geben, die man als Subkeime bezeichnet; sie können auch als höhermolekulare Komplexe oder Aggregate von Molekülen beschrieben werden. Die Reaktionen, die bei der Bildung eines Kristalls aus Kationen  $\text{A}^+$  und Anionen  $\text{B}^-$  ablaufen, lassen sich im folgenden Schema zusammenfassen:



Die Komplexe  $(\text{AB})_n$  können entsprechend den Konzentrationsverhältnissen in der Lösung einen Überschuß an Kationen oder an Anionen enthalten (z. B.  $[(\text{AB})_n \text{ A}_m]^{m+}$ ).

Aus radiochemischen Messungen geht hervor, daß in gesättigten Lösungen die Konzentration der gelösten Moleküle oder Ionenpaare AB und der höhermolekularen Komplexe  $(\text{AB})_n$  verhältnismäßig gering ist. Sie beträgt für Silberhalogenide etwa 2 % der Gesamtkonzentration in der gesättigten Lösung<sup>[27]</sup>, für Bariumsulfat einige Zehntelprozent<sup>[28]</sup> und für Strontiumsulfat einige Prozent<sup>[28]</sup>.

Nach der klassischen Theorie<sup>[3, 12]</sup> sollten im quasistationären Gleichgewicht immer gewisse Mengen  $(\text{AB})_n$  sofort nach Überschreiten der Sättigungskonzentration vorhanden sein; nach<sup>[4]</sup> bilden sich diese Komplexe erst mit einer gewissen Verzögerung.

Aufgrund unserer Kenntnisse von der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen<sup>[29]</sup> müssen wir annehmen, daß die reversiblen Reaktionen, die zur Bildung der Komplexe  $(\text{AB})_n$  führen, sehr rasch verlaufen, zumindest im niedermolekularen Bereich. Im höhermolekularen Bereich können Hemmungen ähnlicher Natur auftreten, wie sie beim Kristallwachstum beobachtet werden.

Bei der Untersuchung der Keimbildung stehen folgende Fragen im Vordergrund:

a) Wie groß ist die kritische Übersättigung oder das kritische Übersättigungsverhältnis?

Das kritische Übersättigungsverhältnis  $\Gamma$  wird definiert<sup>[30]</sup> als

$$\Gamma = \sqrt{\frac{K_a}{K_s}} \quad (45)$$

( $K_a$  und  $K_s$  sind die Löslichkeitsprodukte im übersättigten bzw. im gesättigten Zustand); experimentelle Werte sind z. B.  $\Gamma = 4$  für Silberchlorid<sup>[8]</sup> und 7,1 für Bariumsulfat<sup>[31]</sup>. Wie aus den bisher bekannten Daten folgt, ist die kritische Übersättigung für 2-2-Elektrolyte wie Bariumsulfat, Strontiumsulfat oder Calcium-

[27] K. H. Lieser, Z. anorg. allg. Chem. 292, 97 (1957).

[28] K. H. Lieser, Z. anorg. allg. Chem. 335, 225 (1965).

[29] M. Eigen in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Interscience, New York 1963, Bd. VIII/2, S. 793 u. 895.

[30] V. K. La Mer u. R. H. Dinegar, J. Amer. chem. Soc. 73, 380 (1951).

[31] A. Fabrikanos u. K. H. Lieser, Z. physik. Chem. N.F. 36, 232 (1963).

oxalat größer als für 1:1-Elektrolyte wie die Silberhalogenide. Die Werte hängen auch von den Fällungsbedingungen ab<sup>[18, 31]</sup>.

b) Wie groß ist die Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Übersättigung?

Die Keimbildungsgeschwindigkeit steigt mit wachsender Übersättigung sehr stark an. Diese in Abbildung 4 dargestellte Abhängigkeit ist vielfach experimentell bestätigt worden<sup>[4, 8]</sup> und ist auch deutlich aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen (vgl. Abb. 15 und 16).

c) Lassen sich die in Gl. (44) angegebenen Zwischenstufen der Keimbildung erfassen?

Aus der Annahme, daß das Löslichkeitsprodukt eine obere Grenze für die Ionenkonzentration ist, die auch in Abwesenheit eines Bodenkörpers nicht beliebig überschritten werden kann, folgt, daß in stark übersättigten Lösungen nachweisbare Mengen an Subkeimen vorliegen müssen. Versuche, solche Subkeime durch Papierchromatographie oder Hochspannungselektrophorese nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Dieser negative Befund wird noch nachdrücklich durch Leitfähigkeitsmessungen belegt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Leitfähigkeit vor und nach dem Mischen gleicher Volumina von BaSO<sub>4</sub>- und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen gleicher Leitfähigkeit.

| $c_{\text{Ba}^{2+}}$ [a] (mol · l <sup>-1</sup> ) | $\sigma_c$ [b] ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> ) | $c_{\text{Ba}^{2+}}$ [c] (mol · l <sup>-1</sup> ) | Übersättigungsverhältnis ( $c/c_s$ ) | $\sigma_c$ [c] ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> ) | Anlaufzeit (min) |
|---|---|---|--------------------------------------|---|------------------|
| $8 \cdot 10^{-5}$                                 | $2,09 \cdot 10^{-5}$                              | $4 \cdot 10^{-5}$                                 | 4                                    | $2,08 \cdot 10^{-5}$                              | —                |
| $1,6 \cdot 10^{-4}$                               | $4,12 \cdot 10^{-5}$                              | $0,8 \cdot 10^{-4}$                               | 8                                    | $4,09 \cdot 10^{-5}$                              | —                |
| $2,0 \cdot 10^{-4}$                               | $5,12 \cdot 10^{-5}$                              | $1,0 \cdot 10^{-4}$                               | 10                                   | $5,12 \cdot 10^{-5}$                              | 45               |
| $2,72 \cdot 10^{-4}$                              | $7,03 \cdot 10^{-5}$                              | $1,36 \cdot 10^{-4}$                              | 13,6                                 | $7,03 \cdot 10^{-5}$                              | 20               |
| $4,0 \cdot 10^{-4}$                               | $10,15 \cdot 10^{-5}$                             | $2,0 \cdot 10^{-4}$                               | 20                                   | $10,1 \cdot 10^{-5}$                              | 7                |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$                               | $12,7 \cdot 10^{-5}$                              | $2,5 \cdot 10^{-4}$                               | 25                                   | $12,6 \cdot 10^{-5}$                              | 5                |

[a] Vor dem Mischen. [b] Spezifische Leitfähigkeit der Ausgangslösungen. [c] Nach dem Mischen.

Es wurden gleiche Volumina von Bariumsulfat- und Kaliumsulfatlösungen äquivalenter Leitfähigkeit gemischt, und die Leitfähigkeit der Mischung wurde anschließend sofort gemessen. Wenn keine höhermolekularen Komplexe entstehen, darf die Leitfähigkeit nicht abnehmen (soweit die Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen beim Mischen vernachlässigt werden kann). Tabelle 1 zeigt, daß auch beim Übersättigungsverhältnis 25 kein nennenswerter Leitfähigkeitsabfall nach dem Mischen zu beobachten ist.

Die Versuchsergebnisse sprechen gegen die Existenz merklicher Mengen von Subkeimen und entsprechen nicht der klassischen Theorie der Keimbildung<sup>[3, 12]</sup>, wonach die Konzentration an Subkeimen um  $\approx 2$  Größenordnungen höher sein sollte als man aus der Fehlergrenze der Leitfähigkeitsmessungen berechnet. In der Lösung sind fast ausschließlich Ionen vorhanden; die Reaktion nach Gl. (44) ist noch kaum von links nach rechts fortgeschritten. Die Konzentration der Ionen ist um den durch das Übersättigungsverhältnis gegebenen Faktor größer als in der gesättigten Lösung. Die Hemmung der Keimbildung setzt im Bereich der höhermolekularen Komplexe (AB)<sub>n</sub> oder beim kritischen Keim (AB)<sub>n</sub>\* ein. Vielleicht ist diese Hemmung dadurch bedingt, daß sich die Bestandteile des höhermolekularen Komplexes zu der Vorstufe eines Kristalls ordnen müssen.

Das Wachstum der Kristalle kann durch die mittlere Kristallgröße als Funktion der Zeit beschrieben werden (Abb. 20).

Wenn man die Kristalle nach ihrer Größe sortieren will, empfiehlt es sich, wenigstens zwei Trennmethoden anzuwenden und die Ergebnisse zu vergleichen. So

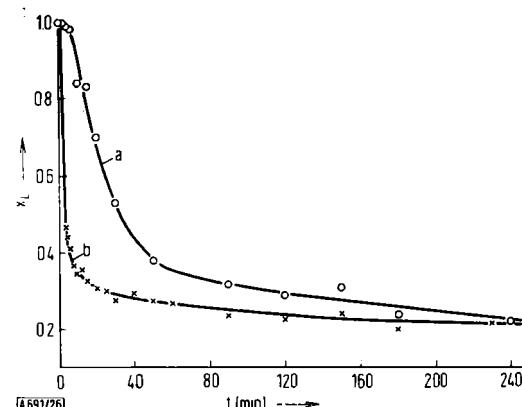


Abb. 26. Bruchteil an gelöstem Bariumsulfat als Funktion der Zeit nach dem Mischen von  $4 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. a: papierchromatographische Trennung; b: Trennung durch ein Membranfilter.

wandern z.B. sehr kleine Kristalle, die durch ein Membranfilter zurückgehalten werden, bei der Papierchromatographie mit der Lösungsfront (Abb. 26).

Hinsichtlich der Geschwindigkeit des Kristallwachstums wird bei Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Calciumoxalat gefunden, daß die Oberflächenreaktion – nicht aber die Diffusion in der Lösung – in einem großen Konzentrationsbereich geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>[32–34]</sup>. Bei Kaliumperchlorat hingegen ist die Diffusion in der Lösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Wachstums<sup>[35]</sup>. Die Hemmung des Kristallwachstums kann durch verschiedene Faktoren bedingt sein; folgende Möglichkeiten sind denkbar:

- Die Ionen müssen beim Übertritt in das Kristallgitter eine Potentialschwelle überwinden und zumindest einen Teil ihrer Solvathülle abstreifen.
- Nur wenige Stellen an der Oberfläche sind für die Abscheidung eines Ions geeignet.
- Es muß sich erst ein Flächenkeim bilden.

Besonders nützlich zur Untersuchung des Wachstums der Kristalle sind Experimente, bei denen Kristalle mit abgeschlossenem Reifungsprozeß vorgegeben werden und die Übersättigung so eingestellt wird, daß keine neue Keimbildung möglich ist. Versuche mit Calciumoxalat und Strontiumsulfat zeigen eindeutig, daß auch unter solchen Bedingungen die Oberflächenreaktion

[32] K. H. Lieser u. A. Fabrikanos, Z. physik. Chem. N.F. 22, 278 (1959).

[33] K. H. Lieser u. H. Wertebach, Z. physik. Chem. N.F. 34, 1 (1962).

[34] G. Papakostidis, A. Fabrikanos u. K. H. Lieser, Z. physik. Chem. N.F. 62, 168 (1968).

[35] G. Tappe u. M. Kahlweit, Z. physik. Chem. N.F. 30, 90 (1961).

geschwindigkeitsbestimmend ist. Interessant erscheint das Ergebnis, daß das Wachstum dieser Kristalle und der Isotopenaustausch an ihrer Oberfläche mit der gleichen Halbwertszeit ablaufen. Offenbar sind in beiden Fällen dieselben Vorgänge maßgebend. Das spricht aber dafür, daß die Hemmung des Wachstums auf die unter a) erwähnten Faktoren zurückgeht, d.h. auf eine Potentialschwelle beim Übertritt der Ionen in das Kristallgitter oder auf die Abstreifung von Hydratwasser-Molekülen.

#### 4.3. Reifung

Die Reifung kann sehr gut mit radiochemischen Methoden erfaßt werden; denn bei der Reifung gehen nach dem von *Ostwald* vorgeschlagenen Mechanismus kleine Kristalle wieder in Lösung, während größere weiterwachsen. Dies geht mit einem Stofftransport einher, der zu einer Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung führen muß.

$t = 0$  sei der Beginn der Fällung,  $t_0$  der Zeitpunkt der Aktivitätszugabe. Zur Zeit  $t_0$  ist die spezifische Aktivität in der Lösung gemäß Gl. (38)  $A_0 = a_0/m_0$ . Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 27 die Ostwaldsche Reifung formal in zwei Schritte aufgeteilt. Im

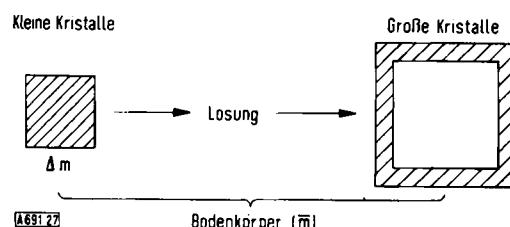


Abb. 27. Schema der Ostwaldschen Reifung.

ersten Teilschritt der Reifung wird die Menge  $\Delta m$  an kleinen Kristallen aufgelöst. Dadurch ändert sich die spezifische Aktivität in der Lösung auf den Wert

$$A = \frac{a_0}{m_0 + \Delta m} \quad (46)$$

Im zweiten Schritt wird die Menge  $\Delta m$  auf größeren Kristallen abgeschieden. Dabei ändert sich die spezifische Aktivität in der Lösung nicht. Bezogen auf die Gesamtmenge  $\bar{m}$  des zur Zeit  $t_0$  vorhandenen Bodenkörpers ist der Quotient  $\Delta m/\bar{m}$  ein Maß für die Ostwaldsche Reifung.

$$\frac{\Delta m}{\bar{m}} = \frac{m_0}{\bar{m}} \frac{A_0 - A}{A} \quad (47)$$

$\Delta m/\bar{m}$  ist der Bruchteil des Bodenkörpers, der zwischen der Zeit  $t_0$  der Aktivitätszugabe und dem Ende des Fällungsvorganges aufgelöst und wieder abgeschieden wird. Tatsächlich vollzieht sich die Reifung nicht in zwei voneinander unabhängigen Einzelschritten, sondern kontinuierlich in sehr vielen kleinen aufeinanderfolgenden Schritten. Das ändert aber nichts an der Gültigkeit der Betrachtungsweise.

Experimentelle  $\Delta m/\bar{m}$ -Werte sind in Tabelle 2 für die Bariumsulfatfällung angegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß z.B. vom Bodenkörper, der 2 min nach Beginn der Fällung aus  $0,01 \text{ M}$  Lösungen vorhanden ist, bis zum Ende der Fällung etwa 37% der Ostwaldschen Reifung unterworfen sind, d.h. wieder aufgelöst werden. Die Reifung bewirkt also weitgehende

Tabelle 2. Bruchteil des Bodenkörpers, der infolge Ostwaldscher Reifung zwischen der angegebenen Zeit  $t_0$  nach Beginn der Fällung und dem Ende der Fällung von  $\text{BaSO}_4$  an dem Stoffaustausch zwischen Bodenkörper und Lösung teilnimmt.

| $t_0$ (min) | $\frac{\Delta m}{\bar{m}}$ |       |
|-------------|----------------------------|-------|
|             | [a]                        | [b]   |
| 0,5         | 1,0                        | (0,5) |
| 1           | 0,65                       | 0,42  |
| 2           | 0,30                       | 0,37  |
| 3           | 0,23                       | 0,16  |
| 5           | 0,103                      | 0,15  |
| 10          | 0,069                      | 0,056 |
| 20          | 0,035                      | 0,041 |
| 30          | 0,035                      | —     |
| 60          | —                          | 0,038 |
| 65          | 0,019                      | —     |

[a] Fällung aus  $10^{-3} \text{ M}$  Lösungen. [b] Fällung aus  $10^{-2} \text{ M}$  Lösungen.

Veränderungen im Bodenkörper, die mit einem erheblichen Stofftransport durch die Lösung verbunden sind. Die am Ende der Fällung beobachteten Werte für  $\Delta m/\bar{m}$  sind ein Maß für den Isotopenaustausch an der Oberfläche des Bodenkörpers.

Auf diese Weise wird der Vorgang der Ostwaldschen Reifung nachgewiesen und quantitativ erfaßt. In den bisher untersuchten Systemen (Erdalkalisulfate, Calciumoxalat) findet keine Zementierung statt.

#### 4.4. Rekristallisation

Auch die Rekristallisation unter Mitwirkung der Mutterlauge kann radiochemisch verfolgt werden. Dabei fallen deutlich Unterschiede in der Rekristallisationsgeschwindigkeit auf. Beispielsweise beträgt die Halbwertszeit der Rekristallisation bei der Fällung von Bariumsulfat aus  $10^{-2} \text{ M}$  Lösungen 80 min, aus  $10^{-3} \text{ M}$  Lösungen 2000 min und aus  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Lösungen 6000 min.

Da bei der Fällung aus konzentrierten Lösungen sehr unvollkommen ausgebildete Kristalle entstehen (vgl. Abb. 15), ist die Halbwertszeit der Rekristallisation ein empfindliches Maß für die Perfektion der Kristalle. Je kleiner die Übersättigung ist, bei der sich die Kristalle bilden, desto vollkommener sind sie und desto geringer ist die Tendenz zur Rekristallisation.

Aus dem Verhalten von Fremdionen, die mit dem Bodenkörper Mischkristalle bilden, kann man ebenfalls Rückschlüsse auf die Rekristallisation ziehen. Diese Fremdionen gelangen um so leichter in den Bodenkörper, je geringer ihre Löslichkeit ist und je ähnlicher sie hinsichtlich ihrer Ionenradien dem Bodenkörper sind. So werden Bariumionen bei der

Rekristallisation des Strontiumsulfats bevorzugt aufgenommen, nicht aber Calciumionen [36].

Nur bei der Fällung aus relativ konzentrierten Lösungen ist während der Rekristallisation ein Maximum der spezifischen Oberfläche des Bodenkörpers [25] zu beobachten (vgl. Abb. 21). Zur Deutung dieses Maximums der spezifischen Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Abb. 22) muß man annehmen, daß die unter solchen Bedingungen gebildeten Kristalle so stark gestört sind, daß sie während der Rekristallisation zunächst in kleinere Kristalle zerfallen, die dann wieder zu größeren zusammenwachsen. Für diesen Vorgang können Kristallbaufehler verantwortlich sein, die allmählich ausheilen.

Der aus Arbeitsvorschriften für Fällungsreaktionen in der Analytik wohlbekannte Hinweis, man solle einen Niederschlag vor der Filtration einen Tag lang unter der Mutterlauge belassen, wird durch die Ergebnisse dieser Untersuchungen verständlich.

## 5. Besonderheiten der Hydroxidfällung

Von der Fällung von Ionenkristallen unterscheidet sich die Hydroxydfällung durch folgende Merkmale:

- a) Hydroxidniederschläge sind im allgemeinen amorph.
- b) Die Modellvorstellungen von *Kossel*<sup>[13]</sup> und *Stranski*<sup>[14]</sup> sind auf Hydroxide nicht anwendbar – d.h., die Keimbildung und das Wachstum können nicht durch Hinzufügen ionischer oder molekularer Bausteine allein beschrieben werden, sondern es laufen chemische Reaktionen ab (z.B. Reaktionen zwischen OH-Gruppen unter Austritt von Wasser).
- c) Der Ablauf der Hydroxidfällung ist nicht nur von der Konzentration, der Temperatur und der Zeit, sondern auch vom pH-Wert abhängig.

Deshalb ist eine Hydroxidfällung ein sehr viel komplizierterer Vorgang als die Fällung eines Ionenkristalls. Es gibt zwar einfache Modellvorstellungen – z.B. über den Ablauf der chemischen Reaktionen und über die Bildung von basischen Salzen als Zwischenprodukten – weitergehende Ansätze für die quantitative Behandlung der Hydroxidfällung stehen jedoch noch aus.

Die Radiopapierchromatographie ermöglicht Angaben über den Einfluß der Parameter Zeit und pH-Wert<sup>[37]</sup>. In Abbildung 28 ist für die Fällung von Cer(III)-hydroxid der am Startpunkt verbleibende Anteil an höhermolekularen Kondensationsprodukten als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Die senkrechten Pfeile lassen den Einfluß der Zeit erkennen. Die Meßwerte, die sich sofort nach Einstellung des pH-Wertes ergeben (rasche Fällung), sind denjenigen Werten, die bei konstantem pH-Wert nach einigen Stunden als Grenzwerte erhalten werden, gegenübergestellt. Dieses Diagramm läßt die Charakteristika einer

Hydroxidfällung deutlich erkennen: den Beginn der Hydroxidfällung und die Alterung der Hydroxide bei konstantem pH-Wert.

In der gleichen Weise ist in Abbildung 29 der Verlauf der Fällung von Eisen(III)-hydroxid aufgezeichnet.

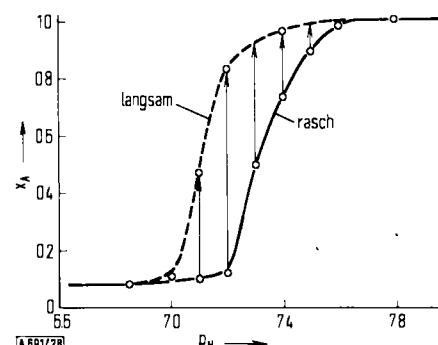


Abb. 28. Am Startpunkt des Papierchromatogramms verbleibender Bruchteil an höhermolekularen Kondensationsprodukten bei der Fällung von Cer(III)-hydroxid als Funktion des pH-Wertes und der Zeit.

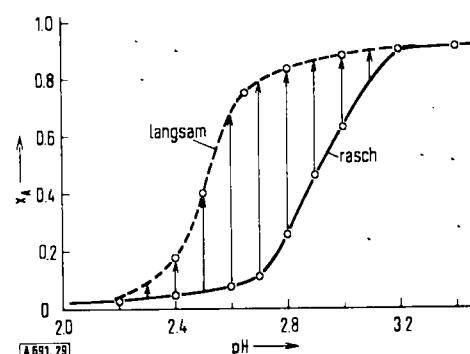


Abb. 29. Am Startpunkt des Papierchromatogramms verbleibender Bruchteil an höhermolekularen Kondensationsprodukten bei der Fällung von Eisen(III)-hydroxid als Funktion des pH-Wertes und der Zeit.

Wenn auch mit dieser Methode keine grundsätzlich neuen Erkenntnisse gewonnen werden, so doch quantitative Informationen über den Ablauf der Hydroxidfällung. Auf den Papierchromatogrammen sind auch Intermediärprodukte im Bereich zwischen Startpunkt und Lösungsfront festzustellen (vgl. Abb. 24); die nähere Charakterisierung dieser Zwischenprodukte ist jedoch nicht möglich.

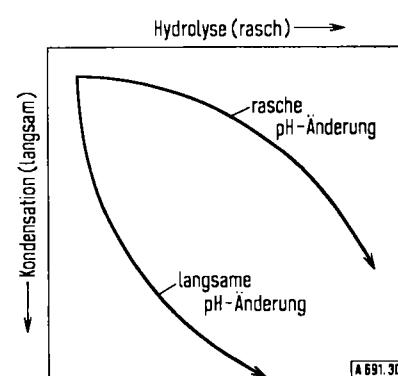


Abb. 30. Verlauf einer Hydroxidfällung (schematisch).

Die pH- und Zeitabhängigkeit der Hydroxidfällung kann anhand des in Abbildung 30 gezeigten Schemas diskutiert werden. Für den Ablauf der Fällung sind

[36] W. Hild u. K. H. Lieser, Z. anorg. allg. Chem. 331, 133 (1964).

[37] A. Fabrikanos u. K. H. Lieser, Z. physik. Chem. N.F. 51, 130 (1966).

einerseits Hydrolysereaktionen wichtig, die zu Hydroxykomplexen und Hydroxiden führen, andererseits Kondensationsreaktionen, durch welche höhermolekulare Produkte entstehen. Die Hydrolysereaktionen sind verhältnismäßig schnell, die Kondensationsreaktionen hingegen langsam. Daher ist es verständlich, daß bei einer raschen pH-Änderung ein anderer Weg durchlaufen wird als bei einer langsamen. Auch die Produkte können bei rascher oder bei lang-

samer pH-Änderung verschieden sein. So ist bei rascher Änderung des pH-Wertes die Wahrscheinlichkeit für den Einschluß von Fremdstoffen – insbesondere von solchen Hydroxiden, die sich erst bei höherem pH-Wert bilden – erheblich größer. Aus Diagrammen, wie sie die Abbildungen 29 und 30 wiedergeben, erhält man deshalb wichtige Hinweise für die praktische Durchführung von Hydroxidfällungen.

Eingegangen am 24. Mai 1968 [A 691]

## ZUSCHRIFTEN

### Ein neuer Zugang zu Inosatriaminen und Triaminozuckern

Von F. W. Lichtenhaller, P. Voss und N. Majer<sup>[\*]</sup>

Für die in der Natur vorkommenden<sup>[1]</sup> Inosamine, Inosadiamine sowie Mono- und Diaminozucker sind zahlreiche Synthesemethoden entwickelt worden<sup>[2]</sup>.

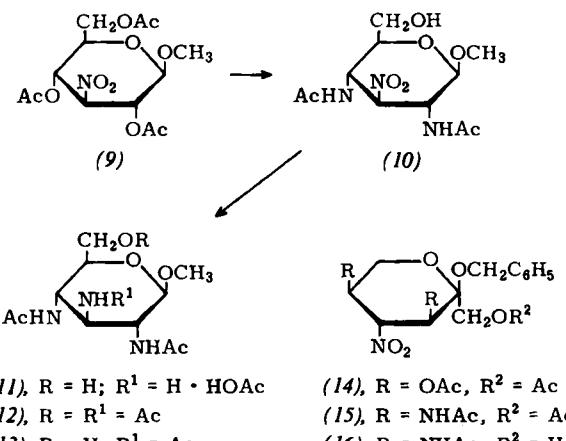
Im Gegensatz hierzu liegen über Inosite und Zucker mit *drei* Amino-Funktionen – zwei 1,3,5-Inosatriamine<sup>[3,4]</sup> und zwei Triaminozucker<sup>[5,6]</sup> wurden bislang dargestellt – keine systematischen Untersuchungen vor. Die Fortführung unserer Arbeiten zur Diaminierung cyclischer Nitrodiol<sup>[6,7]</sup> erbrachte nunmehr einen neuen, präparativ befriedigenden Syntheseweg für diese Verbindungsklasse.

$\beta$ -Nitroalkylacetate lassen sich mit Aminen oder Ammoniak in einer Stufe in Nitroamine umwandeln<sup>[8]</sup>. Diese Reaktion läßt sich auf cyclische Nitrodi- und Nitrooligoacetate des Typs (1), (2), (9) und (14) übertragen und führt, nach Hydrierung der Primärprodukte, zu den *vic*-Triamino-Verbindungen.

So liefern die Penta-*O*-acetyl-1-desoxy-1-nitro-inosite mit *scylo*- (1) oder *myo*-Konfiguration (2)<sup>[9]</sup> bei Umsetzung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak-Dioxan (1:1, 10 Std., 25 °C) und anschließender *N*-Acetylierung mit Acetanhydrid in Methanol jeweils Di-*N*-acetyl-2-desoxy-2-nitro-*scylo*-1,3-inosadiamin (3), Zers.-P. = 296–298 °C, in 50 bis 60% Ausbeute<sup>[10]</sup>. Acetylierung überführt (3) in das Pentaacetat (4), Zers.-P. 295–298 °C, CH<sub>3</sub>CO bei  $\tau$  = 8,09 (9H) und 8,26 (6H) in [D<sub>6</sub>]-DMSO. Hydrierung von (3) über 10-proz. Palladium/Tierkohle und anschließende Acetylierung liefert glatt Hexaacetyl-*scylo*-1,2,3-inosatriamin (5), Fp = 296–298 °C (Zers.)<sup>[11]</sup>, dessen Acetyl-Resonanzen (je 9H, S bei  $\tau$  = 8,09 und 8,28 in [D<sub>6</sub>]-DMSO,  $\tau$  = 7,96 und 8,07 in D<sub>2</sub>O) eindeutig das Vorliegen von drei Acetoxy- und drei Acetamino-Gruppen in jeweils äquatorialer Orientierung beweisen<sup>[12]</sup>.

Sterisch weniger einheitlich verläuft die Umsetzung von (1) oder (2) mit Benzylamin (Molverhältnis 1:3, 12 Std., 25 °C in Dioxan). Es entsteht ein kristallines Gemisch dreier Nitrodiamine (70% Ausb.), aus dem durch fraktionierende Kristallisierung aus Äthanol das *myo*-Isomere (6), Rhomben, Fp = 153–154 °C, in 7% Ausbeute abgetrennt werden kann. Schichtchromatographie der Mutterlauge<sup>[13]</sup> ergab die *scylo*-[(8), Nadeln, Fp = 142–143 °C] bzw. *muco*-Verbindung [(7), Nadeln, Fp = 144–145 °C] in 5 bzw. 18% Ausbeute. Die Konfigurationszuordnung für (6)–(8) ergab sich eindeutig aus dem Aufspaltungsmodus der Ringprotonen in den 100-MHz-Spektren<sup>[14]</sup> sowie bei (8) durch Hydrierung und Acetylierung zu (5).

Analog liefert Methyl-*tri-O*-acetyl-3-nitro-3-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid (9)<sup>[15]</sup> bei Behandlung mit Ammoniak in Methanol und anschließender *N*-Acetylierung Methyl-2,4-bis(acetamino)-3-nitro-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid



(10) (53% Ausb.), Zers.-P. = 285 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -9,3^\circ$  (c = 0,4, CH<sub>3</sub>OH). Hydrierung von (10) über 10-proz. Palladium/Tierkohle in Methanol-Eisessig (10:1) ergibt das Hydroacetat (11), Zers. ab 240 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -14,2^\circ$  (c = 1, H<sub>2</sub>O) mit 85% Ausbeute, aus dem durch entsprechende Acetylierung das Tetraacetat (12), Fp = 324–326 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = -13,5^\circ$  (c = 0,3, H<sub>2</sub>O) oder das Tri-*N*-acetat (13), Zers.-P. 315 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -11,8^\circ$  (c = 0,5, CH<sub>3</sub>OH) erhalten wird.

Die *gluco*-Konfiguration dieser Verbindungen folgt aus dem NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]-DMSO). Das Proton an C-3 in (10) wird bei  $\tau$  = 4,88 als 10-Hz-Triplett erhalten, was die axiale Orientierung von H-2, H-3 und H-4 beweist. Diese Zuordnung wird durch die Lage der *N*-Acetyl-Resonanzen in (10) (6H, S bei  $\tau$  = 8,22) und der Acetyl-Resonanzen in (12) [8,00 (3H), 8,26 (6H), 8,28 (3H)] bestätigt<sup>[16]</sup>.

Unter gleichen Bedingungen wie (9) läßt sich das Triacetyl-nitrosorbosid (14)<sup>[17]</sup> diaminieren. Es entsteht Benzyl-3,5-bis(acetamino)-4-nitro-3,4,5-tridesoxy- $\alpha$ -L-sorbyranosid (16), Fp = 260–261 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = -97^\circ$  (c = 0,4,

