

einer in Korngrenznähe stärkeren Verarmung an der gelösten Komponente. Dadurch wird für bestimmte Bereiche der Kristallite die anfängliche Übersättigung herabgesetzt und die Potentialschwelle für Keimbildung erhöht. Vor allem in stärker entblößten Bereichen dürfte die Keimbildung und damit der Ausscheidungsvorgang erst allmählich erfolgen. Diese Bereiche beteiligen sich ebenfalls noch nicht am Umlösungsprozeß, so daß hier nur von einer örtlichen Einstellung des Gleichgewichts zwischen α - und β -Phase gesprochen werden kann.

Wir danken der Joachim-Jungius-Gesellschaft, Hamburg, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Geräten bzw. Sachmitteln, die diese Untersuchungen ermöglichten.

Zur Frage der Bildung von höhermolekularen Komplexen in übersättigten Lösungen

Von

G. PAPA-KOSTIDIS, A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

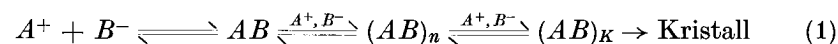
Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. März 1969)

Durch Leitfähigkeitsmessungen und Hochspannungselektrophorese während der Keimbildung von Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Calciumoxalat wird nachgewiesen, daß in den übersättigten Lösungen keine merklichen Mengen an Subkeimen bzw. höhermolekularen Komplexen vorhanden sind. Dieser Befund steht nicht im Einklang mit den Voraussetzungen der klassischen Theorie.

1. Einleitung

Bei Fällungsreaktionen findet die Keimbildung aus übersättigten Lösungen statt. Man muß annehmen, daß bei der Keimbildung Zwischenstufen durchlaufen werden, die als höhermolekulare Komplexe aufgefaßt werden können. Diese Zwischenstufen, oft auch als „cluster“ oder Subkeime^{1,2} bezeichnet, werden noch als Bestandteile der Lösung angesehen. Schließlich entsteht ein sog. kritischer Keim, der zu einem Kristall heranwächst^{2,3}. Der kritische Keim wird als Bestandteil der neuen Phase betrachtet. Für die Fällung von Ionenkristallen können die während der Keimbildung in einer übersättigten Lösung ablaufenden Reaktionen in folgendem Schema zusammengefaßt werden (A^+ = Kation, B^- = Anion):



$(AB)_n$ sind höhermolekulare Komplexe und $(AB)_K$ ist der kritische Keim. Beide können je nach den Konzentrationsverhältnissen in der

¹ A. E. NIELSEN, Kinetics of Precipitation, Pergamon Press, Oxford 1964.

² D. H. KLEIN und L. GORDON, Talanta 1 (1958) 334.

³ J. A. CHRISTIANSEN und A. E. NIELSEN, Acta chem. scand. 5 (1951) 676.

Lösung einen Überschuß an Anionen oder an Kationen enthalten, z. B. $(AB)_n A_m^{m+}$. Während die Gleichgewichte, die zur Bildung des kritischen Keimes $(AB)_K$ führen, sich zumindest in den ersten Stufen sehr rasch und reversibel einstellen, kann das Heranwachsen des Keims zu einem Kristall gehemmt sein. Man darf annehmen, daß ein kritischer Keim aus etwa 10 Molekülen besteht^{2,4,5}. Die Zahl der gebildeten Keime hängt sehr stark von der Übersättigung ab^{1,6}.

Hinsichtlich der höhermolekularen Komplexe bzw. Subkeime $(AB)_n$ wird vermutet, daß ihre Konzentration mit der Übersättigung zunimmt¹. Nach der klassischen Theorie von VOLMER⁷, BECKER und DÖRING⁶ sowie FRENKEL⁸ sind die Subkeime stets in einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration in übersättigten Lösungen vorhanden. Nach der Theorie von CHRISTIANSEN und NIELSEN⁹ bilden sich diese Subkeime erst allmählich, und die Fällung setzt ein, sobald sie in hinreichender Konzentration vorhanden sind.

Bisher gibt es noch keine experimentellen Anhaltspunkte für die Existenz der Subkeime und ihre Konzentration in übersättigten Lösungen. Um nähere Aussagen darüber machen zu können, wurden Leitfähigkeitsmessungen und Untersuchungen mit Hilfe der Hochspannungselektrophorese ausgeführt. Für diese Versuche wurden übersättigte Lösungen von Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Calciumoxalat verwendet.

2. Experimenteller Teil

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Bariumnitrat- bzw. Strontiumnitratlösungen und Kaliumsulfatlösungen ausgewählt, die genau die gleiche Leitfähigkeit besaßen; die Konzentrationen verhielten sich wie 1:0,91 bzw. 1:0,815. Zum Ansetzen der Lösungen wurde bidest. Wasser verwendet (spezifische Leitfähigkeit $1,0 \cdot 10^{-6}$ Siemens/cm). Durch Mischen gleicher Volumina (je 200 ml) der Bariumsulfat- bzw. Strontiumsulfatlösungen und der Kaliumsulfatlösungen mit gleicher Leitfähigkeit wurden Lösungen erhalten, die in bezug auf Bariumsulfat bzw. Strontiumsulfat übersättigt waren.

⁴ J. A. CHRISTIANSEN und A. E. NIELSEN, Acta chem. scand. **5** (1951) 674.

⁵ V. K. LA MER und R. H. DINEGAR, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 380.

⁶ R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik **24** (1935) 719.

⁷ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Dresden und Leipzig 1939.

⁸ J. FRENKEL, Kinetic Theory of Liquids, Oxford Univ. Press, Oxford 1946.

⁹ J. A. CHRISTIANSEN und A. E. NIELSEN, Acta chem. scand. **5** (1951) 673.

Dabei wurde darauf geachtet, daß die Übersättigung niedriger war als die kritische Übersättigung für die homogene Keimbildung. Die Leitfähigkeit dieser übersättigten Lösungen wurde als Funktion der Zeit verfolgt. Alle Lösungen wurden vor und nach dem Mischen auf 20 °C thermostatisiert.

Die Hochspannungspapierlektrophorese wurde mit einer Apparatur der Firma Virus KG durchgeführt. Als Papier wurde Cellulosepapier Schleicher & Schüll 2043 a verwendet, als Pufferlösung 10^{-4} m Ammoniumacetat- bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ m Natriumchloridlösung. Für jeden Versuch wurde ein 3 cm breiter Papierstreifen etwa 10 Minuten mit der Pufferlösung getränkt und auf die Kühlplatte der Elektrophoresekammer aufgewalzt. Die Elektrodenküvetten befanden sich in einem Abstand von 10 cm und enthielten eine mit Agar-Agar aufgekochte Pufferlösung. Mindestens 10 Minuten nach dem Einschalten der Umlaufpumpe des Solekühlers wurden gleiche Volumina einer mit Ca-45 markierten Calciumchloridlösung und einer Natriumoxalatlösung gemischt. Definierte Zeiten nach dem Mischen wurden Proben entnommen (ohne Abtrennung des Bodenkörpers) und am Startpunkt auf dem Papierstreifen aufgetragen. Sofort nach dem Auftragen wurde die Hochspannung eingeschaltet, so daß zwischen den Elektroden eine Spannung von 10000 Volt anlag (Feldstärke 1000 Volt/cm). Die Stromstärke betrug etwa 2 mA. Die Temperatur der Kühlplatte während der Elektrophorese betrug 1 °C, die Zeitdauer der Elektrophorese 1 bis 2 Minuten. Nach der Trennung wurde der Papierstreifen im Trockenschrank getrocknet und mit Hilfe eines „Scanners“ unter einem Methandurchflußzähler hindurchgezogen; die Impulsrate wurde mit einem Schreiber registriert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. In den Abb. 1 und 2 ist die spezifische Leitfähigkeit der Bariumnitrat- bzw. Strontiumnitratlösungen und der Kaliumsulfatlösungen sowie die spezifische Leitfähigkeit der Mischungen gleicher Volumina für verschiedene Konzentrationen aufgezichnet.

Im Falle des Bariumsulfats (Tab. 1, Abb. 1) ist auch bei hoher Übersättigung keine Abnahme der Leitfähigkeit beim Mischen der Lösungen zu erkennen, die außerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegt. Daraus folgt, daß sich in den übersättigten Lösungen keine merklichen Mengen von Molekülen bzw. Ionenpaaren AB oder höher-

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse für Bariumsulfat

Konzentration der Bariumionen in der Lösung		Konzentration der Sulfationen in der Lösung		Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen		Übersättigungsverhältnis nach dem Mischen	Induktionsperiode (min)
Vor dem Mischen (m)	Kurz nach dem Mischen (m)	Vor dem Mischen (m)	Kurz nach dem Mischen (m)	Vor dem Mischen (Siemens/cm)	Kurz nach dem Mischen (Siemens/cm)		
$8,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,28 \cdot 10^{-5}$	$3,64 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	3,8	∞
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$4,09 \cdot 10^{-5}$	7,6	—
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	9,5	45
$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^{-5}$	$7,03 \cdot 10^{-5}$	13	20
$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	19	7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	24	5

Tabelle 2. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse für Strontiumsulfat

Konzentration der Strontiumionen in der Lösung		Konzentration der Sulfationen in der Lösung		Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen		Übersättigungsverhältnis nach dem Mischen	Induktionsperiode
Vor dem Mischen (m)	Kurz nach dem Mischen (m)	Vor dem Mischen (m)	Kurz nach dem Mischen (m)	Vor dem Mischen (Siemens/cm)	Kurz nach dem Mischen (Siemens/cm)		
$8,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,16 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	> 1	∞
$1,76 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$3,62 \cdot 10^{-4}$	1,3	∞
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$7,60 \cdot 10^{-4}$	2,6	3 Stunden
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	6,4	20 Minuten
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	10,3	einige Minuten
$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	11,6	einige Minuten
$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$8,95 \cdot 10^{-3}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	14	einige Minuten
$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	19	einige Minuten
$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$6,56 \cdot 10^{-3}$	$5,89 \cdot 10^{-3}$	26	einige Minuten

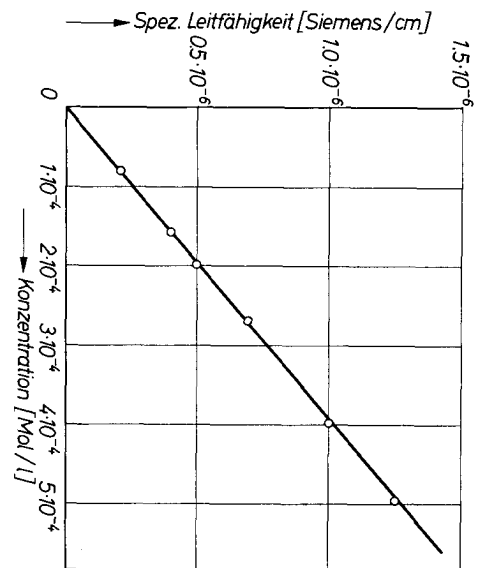


Abb. 1. Leitfähigkeit von Bariumnitrat- und Kaliumsulfatlösungen vor und nach dem Mischen (die Bariumnitrat- und die Kaliumsulfatlösungen besitzen jeweils die gleiche Leitfähigkeit)

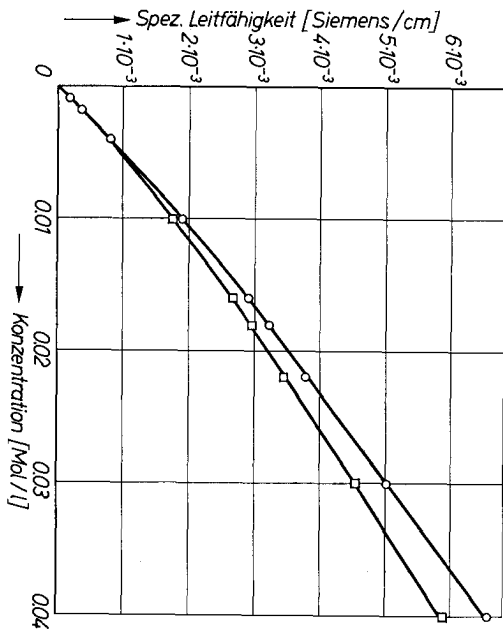


Abb. 2. Leitfähigkeit von Strontiumnitrat- und Kaliumsulfatlösungen vor und nach dem Mischen (die Strontiumnitrat- und Kaliumsulfatlösungen besitzen jeweils die gleiche Leitfähigkeit)

molekularen Komplexen $(AB)_n$ bilden. Dies gilt auch bei verhältnismäßig hoher Übersättigung. Die Ionenkonzentrationen sind in diesen übersättigten Lösungen um den durch das Übersättigungsverhältnis

c/c_s gegebenen Faktor höher als die Sättigungskonzentrationen c_s . Das in Gl. (1) angegebene Gleichgewicht liegt ganz auf der linken Seite. Die Leitfähigkeit steigt im gesamten Bereich streng linear mit der Konzentration an, wie Abb. 1 zeigt. Das kritische Übersättigungsverhältnis Γ , das durch die Wurzel aus dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte im übersättigten und im gesättigten Zustand gegeben ist,

$$\Gamma = \sqrt{\frac{K_u}{K_s}} \quad (2)$$

liegt nach diesen Messungen zwischen den Werten $4 < \Gamma < 10$ und nahe bei $\Gamma \approx 8$. Dies stimmt mit dem Ergebnis vorausgehender Messungen¹⁰ überein, das durch Anwendung der Zweiphasenmethode erhalten wurde ($\Gamma = 7,1$).

Beim Strontiumsulfat nimmt im Bereich niedriger Konzentrationen (bis etwa 10^{-3} m) die spezifische Leitfähigkeit ebenfalls linear mit der Konzentration zu; außerdem ist in diesem Bereich die spezifische Leitfähigkeit der Mischung nicht merklich kleiner als die der Ausgangslösungen. Bei höherer Konzentration machen sich die Bildung von Strontiumsulfatmolekülen $SrSO_4$ und der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten der Ionen bemerkbar: Die spezifische Leitfähigkeit steigt nicht mehr linear mit der Konzentration der Ausgangslösungen an; außerdem ist die spezifische Leitfähigkeit der Mischung niedriger als die der Ausgangslösungen. Berücksichtigt man die Bildung von $SrSO_4$ -Molekülen auf Grund des Gleichgewichtes



mit der Gleichgewichtskonstanten $K \approx 8 \cdot 10^{-3}$ ¹¹ (für gesättigte Lösungen), und berücksichtigt man ferner den Einfluß der Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen beim Mischen der beiden Ausgangslösungen, so folgt, daß die Konzentration der Ionen — ebenso wie im Falle des Bariumsulfats — beim Mischen der Lösungen auch bei hoher Übersättigung nicht mehr abnimmt als dem Gleichgewicht (3) entspricht. Nach WALTON¹² beträgt im Falle homogener Keimbildung das kritische Übersättigungsverhältnis für Strontiumsulfat 39.

Auch durch Anwendung der Hochspannungselektrophorese konnten keine nieder- oder höhermolekularen Komplexe in übersättigten

¹⁰ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **36** (1963) 232.

¹¹ K. H. LIESER, Z. anorg. allg. Chem. **335** (1965) 225.

¹² A. G. WALTON, Mikrochim. Acta [Wien] **29** (1963) 422.

Lösungen nachgewiesen werden. Bei diesen Versuchen wurden Calciumchlorid- und Natriumoxalatlösungen verschiedener Konzentrationen gemischt (10^{-4} bis 10^{-3} m bzw. 10^{-2} bis 10^{-4} m). Die Übersättigung lag sowohl unterhalb als auch oberhalb der kritischen Übersättigung für die heterogene Keimbildung. Unter keinen Bedingungen wurden durch Aktivitätsmessung des $Ca-45$ andere Bestandteile als Calciumoxalat und Calciumionen gefunden.

Aus allen Versuchen folgt übereinstimmend, daß in übersättigten Lösungen auch bei verhältnismäßig hoher Übersättigung keine merklichen Mengen an Subkeimen bzw. höhermolekularen Komplexen vorhanden sind. Zwischen den Ionen A^+ bzw. B^- und den Molekülen bzw. Ionenpaaren AB ist das Gleichgewicht eingestellt (vgl. Gl. 1); die Bildung der Moleküle bzw. Ionenpaare AB ist nachweisbar. Höhermolekulare Produkte, die sich in viel stärkerem Maße durch eine Leitfähigkeitsänderung bemerkbar machen sollten, sind nicht nachweisbar, d.h. höchstens in sehr geringen Konzentrationen vorhanden.

Die Resultate dieser Messungen stehen nicht im Einklang mit den Voraussetzungen der klassischen Theorie von VOLMER⁷, BECKER und DÖRING⁶ und FRENKEL⁸. Aus den Leitfähigkeitsmessungen folgt im Falle des Bariumsulfats unter Berücksichtigung der Fehlergrenze, daß die Gesamtkonzentration an höhermolekularen Komplexen, ausgedrückt in $BaSO_4$ -Molekülen pro Liter, auch bei 24fachem Übersättigungsverhältnis kleiner ist als 0,2% der Bruttokonzentration an Bariumsulfat. Nach der Theorie berechnet man mit Hilfe der Gleichung¹

$$\log x_n = n \log S - \frac{n^{2/3} \Psi}{2,3 kT} \quad (4)$$

für $S = 24$ und unter Benutzung des Wertes $\sigma = 126$ erg cm^{-2} für die Oberflächenbespannung¹³, daß die Gesamtkonzentration der höhermolekularen Komplexe in der Größenordnung 10% liegen sollte; das sind etwa 2 Größenordnungen mehr, als aus der Fehlergrenze der Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet werden kann.

Im Falle des Strontiumsulfats berechnet man aus der Fehlergrenze, daß die Gesamtkonzentration an höhermolekularen Komplexen kleiner ist als 1% der Bruttokonzentration an Strontiumsulfat. Nach der Theorie berechnet man mit Hilfe von Gl. (4) für $S = 26$ und unter Berücksichtigung des Wertes $\sigma = 100$ erg cm^{-2} für die Ober-

¹³ A. E. NIELSEN, Acta chem. scand. **15** (1961) 441.

flächenspannung¹, daß größenordnungsmäßig 100% des Strontiumsulfats in Form höhermolekularer Komplexe vorliegen sollte; d.h., praktisch müßte bei diesem Übersättigungsverhältnis momentan eine quantitative Fällung eintreten.

Zweifellos sind die theoretischen Rechnungen mit einem größeren Fehler behaftet. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist aber so groß, daß die Vorstellung der klassischen Theorie, wonach in übersättigten Lösungen eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration an höhermolekularen Komplexen bzw. Subkeimen vorliegt, nicht aufrechterhalten werden kann.

Die Versuchsergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Zwischenstadien der höhermolekularen Komplexe $(AB)_n$ erst dann durchlaufen werden, wenn die Hemmung bezüglich der Keimbildung überwunden ist. Diese Hemmung muß im Bereich der höhermolekularen Komplexe $(AB)_n$ oder des kritischen Keims $(AB)_K$ liegen. Es ist denkbar, daß die Hemmung der Keimbildung dadurch bedingt ist, daß die höhermolekularen Komplexe, die noch als Bestandteile der Lösung aufgefaßt werden, sich unter Austritt der Hydratwassermoleküle zu einem kristallähnlichen Gebilde ordnen müssen. Erst wenn diese Hemmung überwunden ist, kann die Reaktion nach Gl. (1) von links nach rechts ablaufen.

A Kinetic Study of the Addition of Bromine to Some Vinyl Compounds in Acetic Acid

By

R. GANESAN and S. VISWANATHAN

Department of Physical Chemistry, University of Madras, Madras–25, India

With 3 figures

(Received March 26, 1969)

Die Kinetik der Addition von Brom an einige Vinylverbindungen (Acrylamid, Methacrylamid, *n*-Butylmethacrylat und Crotonsäure) ist in wasserfreier Essigsäure als Lösungsmittel im Konzentrationsbereich von $2,5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ M und im Temperaturbereich zwischen 20° und 50°C untersucht worden. Die Gesamtreaktion ist von dritter Ordnung, nämlich zweiter Ordnung in bezug auf Brom und erster Ordnung in bezug auf das olefinische Substrat. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen sind berechnet worden. Im vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus greift ein Brommolekül den 1:1- π -Komplex von Brom und olefinischem Substrat an. Einige Strukturänderungen des π -Komplexes sind angegeben worden. Es wird auch vorgeschlagen, daß nach der Zersetzung des aktivierten π -Komplexes ein Übergangszustand des Ring-bromoniumions gebildet wird. *ARRHENIUS*-Aktivierungsenergien, die Vorexponentialfaktoren und die Entropie der Aktivierung sind berechnet und gedeutet worden.

The kinetics of the addition of bromine to a few vinyl compounds (acrylamide, methacrylamide, *n*-butyl methacrylate and crotonic acid) has been investigated in the concentration range 2.5×10^{-3} to 5.0×10^{-2} M and in the temperature range 20° to 50°C , using dry acetic acid as the solvent. The overall reaction is of the third-order, the orders with respect to bromine and the olefinic substrate being two and one, respectively. The third-order rate constants have been evaluated. In the mechanism proposed for the reaction, a bromine molecule attacks a 1:1 π -complex between bromine and the olefinic substrate. Some modifications have been suggested in the structure of the π -complex. It has also been proposed that the cyclic bromonium ion intermediate is formed after the activated complex has broken up. *ARRHENIUS* activation energies, pre-exponential factors and entropies of activation have been calculated and interpreted.