

Forschung, Wissenschaft

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kristallwachstumskinetik*

J. R. Bourne**

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Abstract

This review is based upon the results of recent research, which has clarified the role played by the solvent in determining the mechanism and the kinetics of crystal growth from solution. The strength of the interaction between solid and solution (Φ_{LS}) is among the parameters which determine the degree of roughness and irregularity at the molecular scale of the crystal surface. A rough, diffuse interface exhibits linear kinetics, while a smooth surface grows with second order or other forms of non-linear kinetics. The growth kinetics of organic crystals from different solvents have been interpreted by means of variations in Φ_{LS} , which influence the surface roughness and hence the kinetics. The solvent giving the greater solubility of a given solid is associated with the faster inherent growth kinetics in the few cases which have so far been studied.

1. Allgemeine Bemerkungen

1.1 zum Gebiet

Das ganze Gebiet des Kristallwachstums lässt sich in zwei Teilgebiete aufteilen:

a) Das *langsame* Wachstum von Einkristallen mit sehr hoher Perfektion ist wichtig für die Erforschung der Eigenschaften von Materien sowie für moderne Technologien im Bereich der Elektronik, z. B. Halbleiter, Solarzellen, Materialien mit speziellen elektronischen, optischen, magnetischen oder sogar mechanischen Eigenschaften. Das Wachstum erfolgt oft bei hoher Temperatur (z. B. 1000–2500 K) aus der Dampfphase durch langsames Kondensieren oder aus der Schmelze durch langsames Abkühlen (z. B. über Wochen).

b) Ein *rasches* Wachstum von Kristallschwärmen aus der Lösung, die sog. Massenkristallisation, wie sie dem Chemiker und Chemie-Ingenieur sehr wohl bekannt ist, geschieht meistens durch Eindampfen, Abkühlen oder Ausfällen. Man denke hier z. B. an Zucker, Kochsalz, Ammoniumsulfat und viele organische Stoffe.

Die in beiden Gebieten anwendbaren Prinzipien sind die gleichen; verschieden sind aber die praktische Durchführung und die durch die Praxis gestellten Anforderungen. Z. B. unterscheiden sich die Apparaturen und die Messtechnik stark. Im vorliegenden Beitrag sollen einige gegenseitige Ergänzungen behandelt werden.

1.2 zum Inhalt dieses Beitrages, der sich mit Kristallisation aus der Lösung befasst.

a) Kinetik:

Wir suchen die Antwort auf die Frage: «Wie rasch wächst ein Kristall aus einem gegebenen Lösungsmittel in Abhängigkeit der Übersättigung, Temperatur und Konzentration einer Verunreinigung bei gegebenen Strömungsverhältnissen?» Und neuestens kommt der Einfluss des Lösungsmittels dazu, so dass unsere quantitative Frage lautet:

$$\dot{L} = f(\Delta c; T; \text{Verunreinigung; Lösungsmittel})?$$

Motivation zu dieser Frage:

1) Je grösser \dot{L} ist, desto kürzer ist die Kristallisationszeit bzw. desto kleiner das Kristallisorvolumen. Die Produktivität des Verfahrens steigt.

2) Die einzelnen Kristallflächen weisen fast immer unterschiedliche Kinetik auf. Ein gezielter Eingriff in die relative Wachstumsrate der Flächen bewirkt eine Habitusänderung und erzeugt z. B. kompakte Kristalle anstelle von Nadeln.

b) Morphologie:

Die Frage, hier qualitativ, lautet: «Welche Faktoren beeinflussen die Kristallqualität, d. h. Form, Aussehen (z. B. Rauheit der Oberfläche) und Reinheit (z. B. Einschlüsse von Mutterlauge)?»

Motivation:

Aussehen und Reinheit sind bei vielen Produkten der chemischen Technik von grosser Bedeutung, obwohl die wissenschaftliche Basis oft unklar ist.

Kinetik und Morphologie, obwohl offensichtlich nicht identisch, sind miteinander verknüpft. Z. B. mag eine zu hohe Übersättigung wohl die Kinetik beschleunigen, oft aber auf Kosten der Qualität infolge Keimbildung auf der Oberfläche. Andere Wechselbeziehungen zwischen Kinetik und Morphologie sollen später erläutert werden.

2. Kinetik des Kristallwachstums

2.1 Einfluss von Hydrodynamik und Stofftransport auf die Wachstumsrate

Dem Stofftransport durch die dem Kristall anhaftende Grenzschicht wird ein Widerstand entgegengesetzt, und

*Eingang: 8. November 1977

**Prof. Dr. J. R. Bourne, Technisch-Chemisches Laboratorium ETHZ, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

die an der Kristalloberfläche herrschende Übersättigung (Δc_i) ist in der Regel viel kleiner als diejenige gegenüber der Lösung (Δc). Deshalb wird die Zweischritt-Theorie [1] angewandt (Abb. 1):

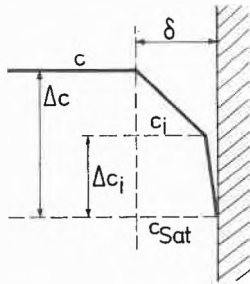


Abb. 1: Zweischritt-Theorie: Diffusion durch die Grenzschicht und Einbau in das Kristallgitter.

$$\Delta c_i = \Delta c - \frac{\dot{N}}{k_D}$$

\dot{N} = Stoff-Fluss = Kristallisationsrate
 k_D = Stoffübergangskoeffizient = D/δ

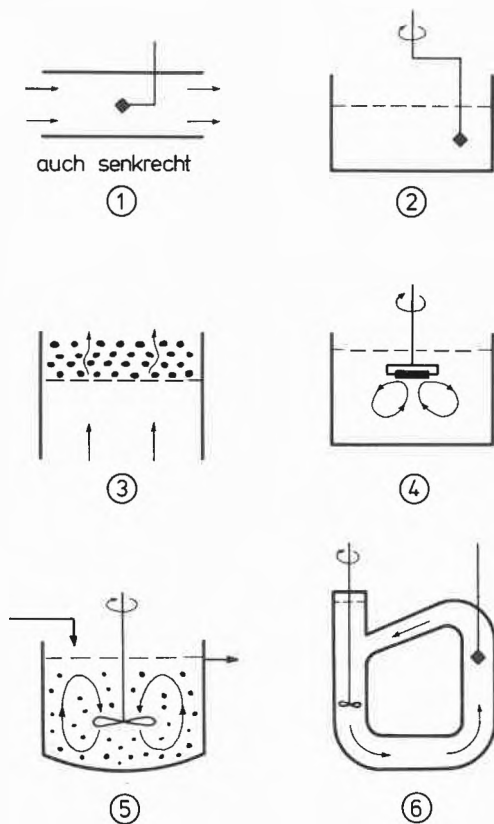


Abb. 2: Einige Anordnungen zur Messung der Kristallwachstumsrate.

- 1 Kristall im Strömungskanal mit laminarer/turbulenter Strömung [2].
- 2 Rotierender Kristall [2].
- 3 Wirbelschicht - Zustand der sog. freien Suspension [3].
- 4 Rotierende Scheibe - δ einheitlich [4].
- 5 Rührkessel mit kontinuierlichem, stationärem Betrieb [5].
- 6 U-Rohr mit Umwälzung der Lösung.

Die Differenz zwischen Δc und Δc_i ist offensichtlich gross bei hohen Kristallisationsraten und dicken Diffusionsschichten ($k_D = D/\delta$). Weil δ von der Hydrodynamik und somit u. a. von der Anordnung, Viskosität und Strömungsgeschwindigkeit abhängt, kann die Wachstumsrate von der Apparatur beeinflusst werden, obschon sich die inhärente Oberflächenkinetik nicht ändert. So können z. B. die Wachstumsraten in einem grossen Kristallisator die entsprechenden Werte in einem Laborversuch nicht erreichen. Dies ist natürlich die normale Erscheinung bei jeder heterogenen Reaktion. Wir definieren die Kinetik also auf der Basis der Übersättigung auf der Oberfläche (Δc_i). Weil nur Δc gemessen wird, muss k_D bekannt sein, um Δc_i zu berechnen. Dies verlangt eine wohldefinierte Strömung und eine empirische oder theoretische Beziehung für k_D in dieser Strömung. Einige Anordnungen sind in Abb. 2 dargestellt:

- 1) Kristall im Strömungskanal mit laminarer/turbulenter Strömung [2].
- 2) Rotierender Kristall [2].
- 3) Wirbelschicht - Zustand der sog. freien Suspension [3].
- 4) Rotierende Scheibe - δ einheitlich [4].
- 5) Rührkessel mit kontinuierlichem, stationärem Betrieb [5].
- 6) U-Rohr mit Umwälzung der Lösung.

Der Wert des Stoffübergangskoeffizienten wird entweder über die Theorie des Stofftransportes (in Beziehung zwischen Sh , Re und Sc) oder über einen Auflösungsversuch erhalten. Es gelingt also, die Oberflächenkinetik zu bestimmen, d. h. das Geschehen an der Oberfläche zu quantifizieren, und zwar als $\dot{L} = f'(\Delta c_i)$.

Es soll noch erwähnt werden, dass manchmal mehr als zwei Schritte (Diffusion durch die Grenzschicht und Einbau in das Kristallgitter) berücksichtigt werden müssen. Bei der Auflösung und dem Wachstum einiger Kristalle wirkt auch Oberflächendiffusion mit, wie später anhand eines Beispiels gezeigt wird. Physikalisch bedeutet die Mitwirkung der Oberflächendiffusion, dass nur einige Stellen an der Oberfläche als Quellen bzw. Senken funktionieren.

2.2 Wachstumskinetik von Hexamethylentetramin ($(CH_2)_6N_4$ (HMT))

Die meisten unserer Untersuchungen befassen sich mit organischen Feststoffen, d. h. mit Molekularkristallen. Abb. 3 ruft die Molekülstruktur, die Einheitszelle und die Kristallform von HMT in Erinnerung. Dieser Stoff ist bereits wohl charakterisiert, und es fällt auf, dass nur eine Kristallfläche vorkommt: $\{110\}$. Er ist also geeignet, um gewisse Kristallwachstumstheorien zu testen. Abb. 4 zeigt die Wachstumskinetik von HMT in wässriger Lösung, gemessen mit einem rotierenden Kristall [2], wobei der Einfluss des Stofftransportes auf die Kinetik klar ersichtlich ist.

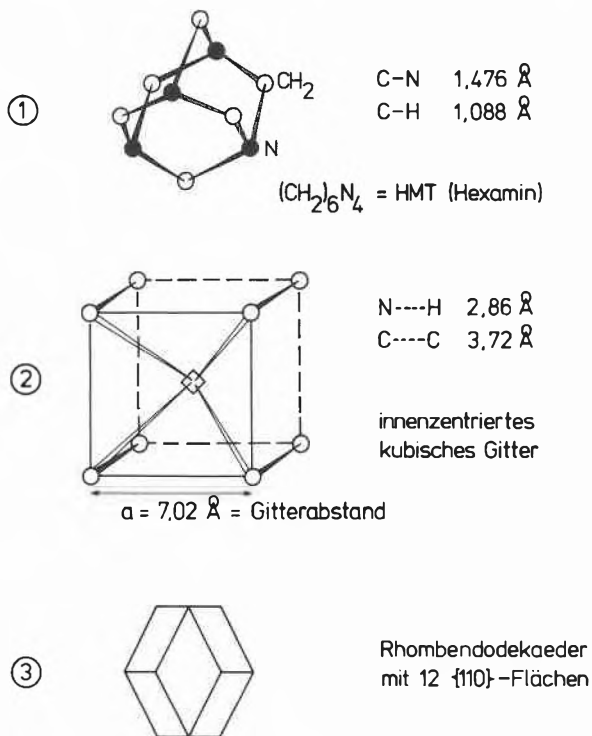


Abb. 3: Hexamethylenetetramin (HMT).

- 1 Molekülstruktur
- 2 Einheitszelle
- 3 Kristallform

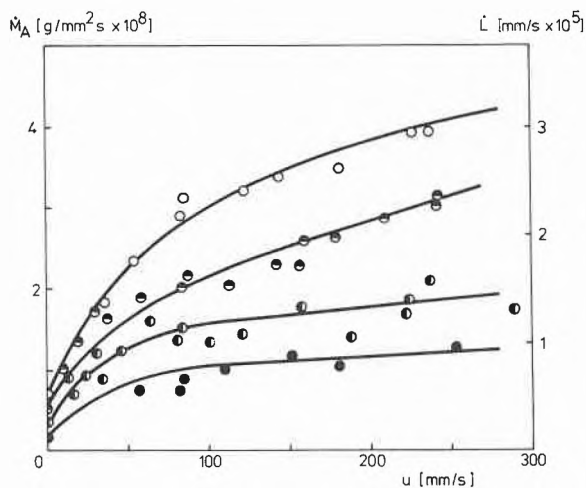


Abb. 4: Wachstumskinetik von Hexamin aus Wasser, gemessen mit rotierendem Kristall (30°C). Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wachstumskinetik bei verschiedenen Übersättigungen.

Massenanteil: $\Delta w =$ ● 0,0006 ● 0,001
● 0,0017 ○ 0,002

Abb. 5 veranschaulicht die Auflösungs- und Wachstumskinetik, wobei besonders die kleinen Übersättigungen um 1 mg HMT/g Lösung oder $\sigma = \Delta w/w_s \approx 0,5$ mg HMT/g HMT auffallen [2]. Die genaue Bestimmung solcher Übersättigungen stellt hohe Anforderungen an die Analytik. Das Bild zeigt auch den Einfluss der Diffusion; so ist bei gegebenen Δc und u

die Auflösungsrate grösser als die Wachstumsrate. Die Messung der Temperaturabhängigkeit zeigte, dass $E_{\text{Wachstum}} \geq E_{\text{Auflösung}} \approx E_{\text{Diffusion}}$. Ebenfalls ersichtlich ist die lineare Kinetik der Auflösung und die kinetische Ordnung von etwas über 1 für Wachstum.

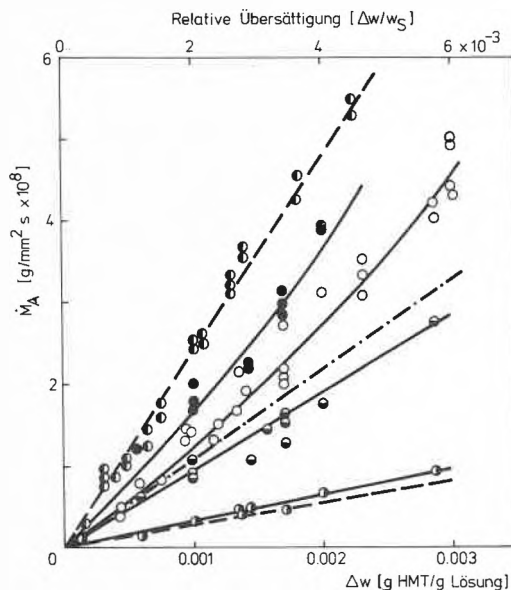


Abb. 5: Wachstums- und Auflösungskinetik von Hexamin in wässriger Lösung, gemessen mit rotierendem Kristall (30°C).
Wachstum: u [mm/s] = ● 0 ● 30 ○ 84 ● 210
Auflösung: u [mm/s] = --- 0 - - - 30 ● 84

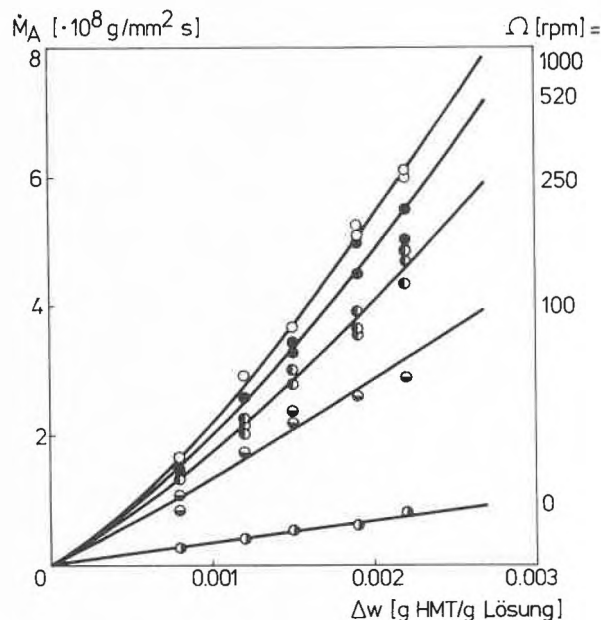


Abb. 6: Wachstumskinetik von Hexamin aus Wasser, gemessen mit rotierender Scheibe (30°C). Wachstumsrate in Abhängigkeit der Übersättigung bei verschiedenen Drehzahlen.

Abb. 6 zeigt die Wachstumskinetik gemessen mit der rotierenden Scheibe [4] und bestätigt und ergänzt die Ergebnisse in Abb. 4 und 5; man findet die gleiche Oberflächenkinetik unabhängig von Messmethode und Kristallgröße.

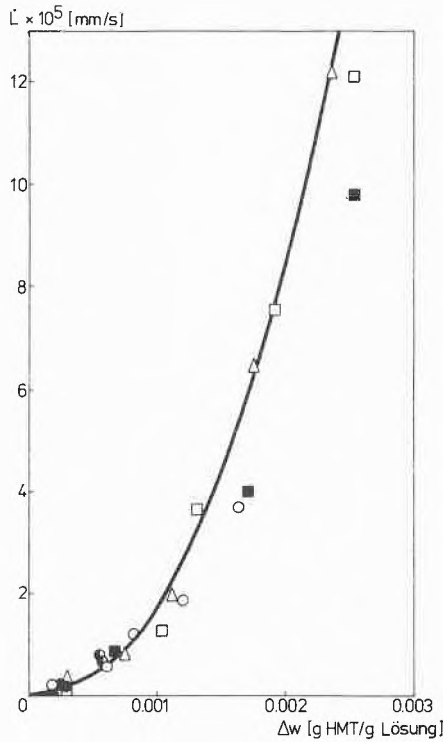


Abb. 7: Wachstumskinetik von Hexamin aus Äthanol (25°C).
 Rotierende Scheibe = Δ Drehzahl ω
 Wirbelschicht [mm] = \blacksquare 1,0 \square 0,71
 Einkristalle: u [mm/s] = \bullet 4 \circ 6 \bullet 10

Aus Abb. 7 lässt sich trotz unterschiedlicher gemessener Kinetik eine einheitliche Oberflächenkinetik berechnen [6]. Auffallend ist die ausgesprochene Nicht-linearität und die kinetische Ordnung von etwas > 2 aus Äthanol.

Abb. 8 vergleicht die Oberflächenkinetik aus Dampfphase und aus zwei Lösungsmitteln [7]. Dabei ergeben sich gewisse Fragen:

- a) Warum ist die Kinetik aus H_2O linear und die aus C_2H_5OH stark nicht-linear?
- b) Warum ist das Kristallwachstum schneller aus C_2H_5OH als aus der Dampfphase, aber langsamer als aus H_2O ?

Die Abklärung dieser Fragen verlangt Verständnis für die Theorie des Kristallwachstums. Die Motivation für den Praktiker, sich mit dieser Theorie auseinanderzusetzen, ist, dass bei den sehr mässigen Übersättigungen, die mit hoher Kristallqualität vereinbar sind, einige Kristalle ausserordentlich langsam wachsen. Die Ergebnisse aus Abb. 8 sind ein Hinweis, dass sich dieser Engpass durch geeignete Wahl des Lösungsmittels überwinden lässt.

3. Oberflächenrauheit und ihr Einfluss auf die Wachstumskinetik

3.1 Oberflächenrauheit und Kristallwachstum

Der Begriff «Oberflächenrauheit» bezieht sich auf Ordnung und Konfiguration einer Oberfläche auf mole-

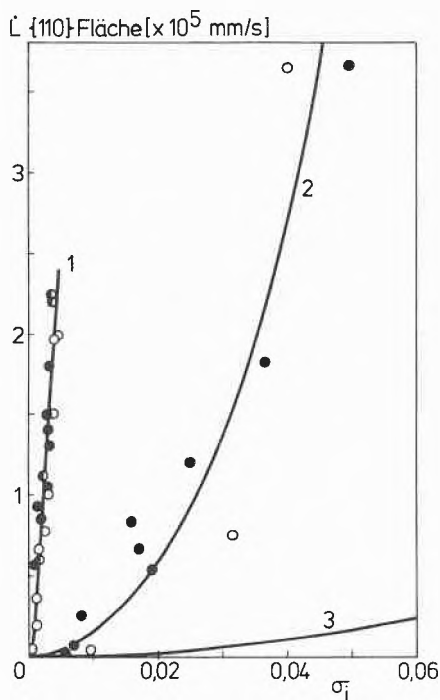


Abb. 8: Vergleich der Wachstumskinetik von Hexamin aus der Dampfphase sowie aus Wasser und Äthanol.

- 1 Wässrige Lösung
- 2 Äthanol
- 3 Dampfphase

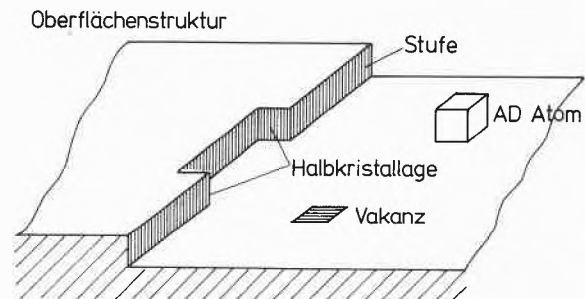
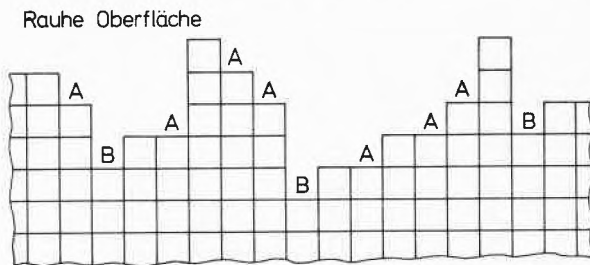


Abb. 9: Oberflächenrauheit und Oberflächenstruktur.

kularer Ebene. Er wird am besten durch folgende vereinfachte Vorstellung erläutert (Abb. 9) [8].

Eine raue Oberfläche weist eine unregelmässige Struktur und ein unregelmässiges Profil auf; die konfigurationsentropie liegt weit über derjenigen einer glatten Oberfläche. Viele Wachstumsstellen – vor allem Halbkristallagen (kink sites) – sind vorhanden. So bildet sich z. B. in der zweidimensionalen Darstellung von Abb. 9 ein neu eintretendes Molekül an den Stellen A und B eine bzw. zwei laterale Bindungen mit dem Gitter; A und B entsprechen in drei Dimensionen einer Stufe bzw. einer Halbkristallage.

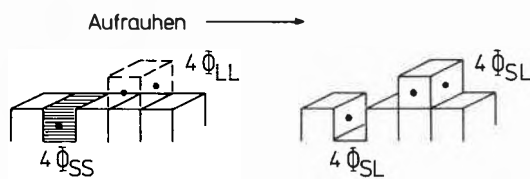
Eine glatte Oberfläche hingegen weist grosse Abstände zwischen den Stufen (steps) auf. Ein durch die Diffusionsschicht eintretendes Molekül muss in der Regel über die Oberfläche wandern (Oberflächendiffusion), bevor es eine Stufe oder eine Halbkristallage erreicht hat und leicht in das Gitter eingebaut werden kann. Es wird sich herausstellen, dass die Wachstumsrate wesentlich geringer ist als auf einer rauhen Oberfläche, und zwar gerade weil die Dichte der potentiellen Wachstumsstellen viel geringer ist.

3.2 Bestimmung der Oberflächenrauheit

Das Aufrauen einer ursprünglich glatten Oberfläche bis zur Erreichung einer Gleichgewichtsform kann thermodynamisch beschrieben werden. Die Konfiguration der Oberfläche, welche die freie Enthalpie minimiert, wird bestimmt und die Änderung der potentiellen Energie pro Feststoff/Flüssigkeits-Bindung, gegeben durch:

$$\epsilon = 1/2 (\Phi_{LL} + \Phi_{SS}) - \Phi_{SL}$$

erscheint als Parameter der Energie und der Entropie der Oberfläche (Abb. 10).



$$\Delta[E_{Pot}] = 4\Phi_{LL} + 4\Phi_{SS} - 8\Phi_{SL} \text{ für 2 Blöcke}$$

$$\Delta[E_{Pot} \text{ pro SL-Bindung}] = \epsilon = 1/2 (\Phi_{LL} + \Phi_{SS}) - \Phi_{SL}$$

$$\alpha = 4\epsilon/kT$$

Abb. 10: Aufrauen einer glatten Oberfläche.

Weil die statistisch mechanische Formulierung des Aufrauens zu nicht-linearen Beziehungen zwischen α , definiert als Energieänderung pro Block:

$$\alpha = 4\epsilon/kT$$

und der Konfiguration jeder Schicht an der Oberfläche führt, ist eine Monte Carlo-Simulation sehr wertvoll. Einige Ergebnisse werden in Abb. 11a–11c [10] gezeigt:

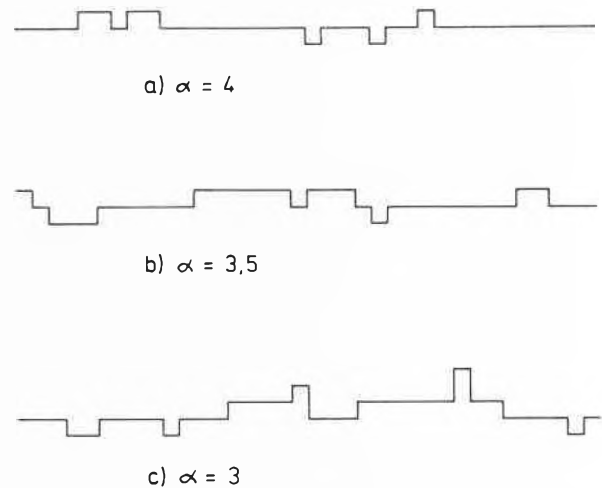


Abb. 11: Schnitte durch Oberflächen in der Nähe des Aufrauens bei verschiedenen α -Werten.

- a) $\alpha = 4$: Wenige Unregelmässigkeiten vorhanden, Höhe bzw. Tiefe der Unebenheiten betragen 1 Moleküldurchmesser.
- b) $\alpha = 3,5$: Wesentlich rauher, obwohl Höhe und Tiefe unverändert.
- c) $\alpha = 3$: Sehr rau und grössere Unebenheiten.

Die Umwandlung einer glatten in eine raue Oberfläche ist also durch den α -Faktor (surface entropy factor) charakterisiert und findet über einen verhältnismässig engen Bereich von α -Werten statt.

3.3 Oberflächenrauheit und Wachstumskinetik

Die Monte-Carlo-Simulation erlaubt nicht nur die Berechnung des Gleichgewichtszustandes, sondern auch der Auflösungs- und Wachstumskinetik. Die allgemeine Form der Ergebnisse ist in Abb. 12 dargestellt [10, 11].

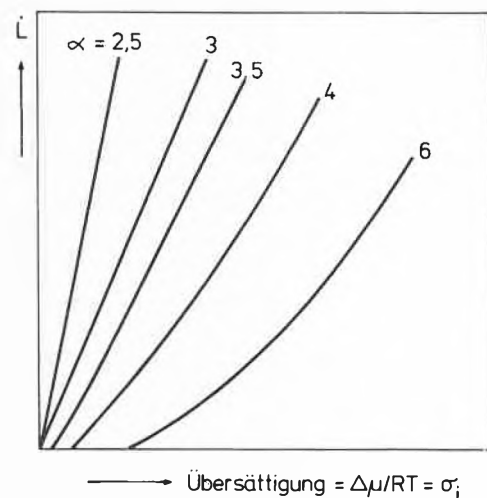


Abb. 12: Allgemeine Form der Kinetik in Abhängigkeit von α .

Auf einer glatten Oberfläche ($\alpha > 3,2$) weisen die Achsenabschnitte auf eine Energiebarriere für die Oberflächenkeimbildung hin. Infolge des grossen Abstandes zwischen solchen Stellen tritt die Oberflächendiffusion

in Erscheinung und trägt zum gesamten Wachstumsmechanismus bei. Die entstehenden Diffusionsfelder – senkrecht zur Oberfläche für Diffusion durch die Grenzschicht und waagrecht für Diffusion über die Oberfläche – können gekoppelt werden [12]. Die Kinetik ist ausgesprochen nicht-linear. Bei hohem α -Faktor gilt der Mechanismus eines spiralartigen Wachstums gemäss Burton, Cabrera und Frank (BCF), wobei Fehlstellen (dislocations) die notwendigen Halbkristallagen zur Verfügung stellen. Die Kinetik geht bei steigender Übersättigung von 2. Ordnung in 1. Ordnung über.

Auf einer rauhen Oberfläche sind viele Halbkristallagen vorhanden. Hier findet bevorzugt das Kristallwachstum statt, da ein eintretendes Molekül mit dem Kristallgitter mehr Bindungen als an fast jeder anderen Stelle eingehen kann. Dazu ist die Änderung der potentiellen Energie kleiner als auf einer glatten Oberfläche. Im Grenzfall kann jedes eintretende Molekül direkt in das Gitter eingebaut werden. Die Notwendigkeit einer Oberflächendiffusion sowie eine Energiebarriere zur Bildung eines Keimes auf der Oberfläche entfallen. Die Kinetik ist linear und wahrscheinlich sind Diffusion durch die Grenzschicht und Einbau in das Kristallgitter in Serie zu schalten.

Für die Interpretation von Abb. 8 liegt jetzt ein Hinweis vor, dass die HMT-Oberflächen unterschiedliche Wachstumskinetik aufweisen, da sich die Rauheiten stark unterscheiden.

3.4 Bestimmung des α -Faktors

Die Definition von α in den Computersimulationen lautet:

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} = \frac{2(\Phi_{SS} + \Phi_{LL}) - 4\Phi_{SL}}{kT}$$

Für ein Einstoffsystem (Kristallisation aus der Schmelze und aus der Dampfphase) können Enthalpie und Entropie der Phasenumwandlung [9] eingeführt werden:

$$\alpha = \xi \frac{\Delta H}{RT} = \xi \frac{\Delta S}{R}$$

Für Lösungen [9, 13] können auch Formulierungen mit thermodynamischen Änderungen sowie:

$$\alpha = 4\gamma/RT$$

γ = Oberflächenspannung zwischen Kristall und gesättigter Lösung

angewandt werden.

Für Kristallisation aus der Schmelze hat α einen bestimmten Wert; für Kristallisation aus der Dampfphase hingegen kann die Temperatur über den Druck geändert werden, so dass verschiedene α -Werte resultieren [14].

Für Kristallwachstum eines gegebenen Stoffes aus Lösungen, wo das Lösungsmittel zur Auswahl steht, können T , Φ_{LL} und vor allem Φ_{SL} verändert werden. Mit steigender Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem (Φ_{SL}) sinkt α . Fällt der Wert unter 3,2, so findet ein starkes Aufrauen der Oberfläche statt. Dies hätte einen markanten Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei gegebener Übersättigung auf der Oberfläche zur Folge. Hingegen führen positive Abweichungen von der thermodynamischen Idealität in einer Lösung zu höheren α -Werten und verlangsamen das Wachstum.

Diese allgemeinen Überlegungen führen zum Schluss, dass ein Lösungsmittel, das das Gelöste stark solvatisiert, nicht nur eine hohe Löslichkeit (praktischer Vorteil: konzentrierte Lösung und wenig Lösungsmittel), sondern auch rasches Kristallwachstum gewährleistet. Dabei ist zu bemerken, dass keine Aussage über Morphologie und Qualität der Kristalle gemacht wurde.

3.5 Wachstumskinetik von HMT aus verschiedenen Lösungsmitteln

Tabelle 1 zeigt einige Eigenschaften von HMT-Lösungen [7, 13, 15]. Wasser erlaubt eine starke Solvatisierung, wobei praktisch alle 4 N-Atome von HMT Wasserstoffbrücken mit Wasser eingehen. HMT passt sehr gut in die Wasserstruktur und verstärkt sie sogar. Dies erklärt die exotherme Auflösung, die hohe Löslichkeit (γ HMT = 0,27 in gesättigter Lösung) und die tiefe Oberflächenspannung. Die Oberfläche der Kristalle ist rau, mit vielen Wachstumsstellen und raschem Wachstum. Oberflächendiffusion spielt keine Rolle beim Wachstum; dieses erfolgt z. T. durch direkte Integration und z. T. durch Oberflächenkeimbildung, welcher fast kein Widerstand durch Oberflächenspannung entgegensteht, sowie durch laterales Wachstum der gebildeten Inseln [15]. Der Vorgang auf der Oberfläche (Wachstum) und die Diffusion durch die Grenzschicht finden in Serie statt [2, 4].

In der chemischen Technik kommen oft gemischte Lösungsmittel vor. Eine Zugabe von Aceton (17,2

Tabelle 1: Wachstum von Hexamin aus verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel		Wasser	Äthanol	Wasser/Aceton (17,2 mol-%)
Löslichkeit	[mol-%] HMT	10	1,1	7,8
Lösungswärme	[kcal/mol] HMT	- 3	3,8	- 2,2
Aktivitätskoeffizient von HMT in gesättigter Lösung		0,27	2,6	0,38
Oberflächenspannung	[dyn/cm]	0,3	17,7	-
Beobachtetes Wachstumsgesetz		fast linear	BCF, viel langsamer als in H ₂ O	fast linear, etwas langsamer als in H ₂ O
α -Faktor		ca. 1	5,3	1,8

Für Wachstum aus Dampfphase betragen Oberflächenspannung und α -Faktor 85 dyn/cm bzw. 25.

mol-%) bewirkt eine gewisse Schwächung der HMT/Wasser-Wechselwirkung und eine Erhöhung des α -Faktors. Trotzdem bleibt die HMT-Oberfläche rau (Abb. 13) und das Wachstum wird nur leicht gebremst [16].

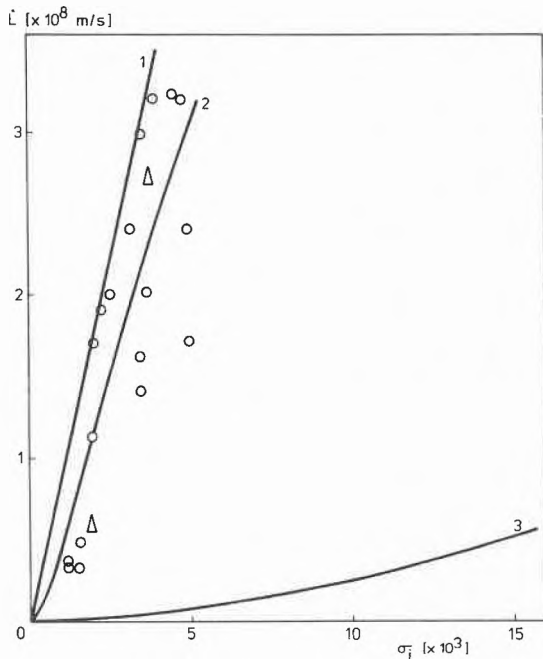


Abb. 13: Wachstumskinetik aus einer Aceton/Wasser-Lösung.

- 1 Kinetik aus Wasser
- 2 Kinetik aus Wasser/Aceton-Lösung
- 3 Kinetik aus Äthanol

Erst bei reinem Äthanol wird die Oberfläche glatt und die Wachstumskinetik wesentlich langsamer und stark nicht-linear. Dazu ist festzuhalten, dass Oberflächendiffusion im Transport der eintretenden Moleküle zur Halbkristallage mitwirkt. Durch Betrachtung des HMT-Moleküls in verschiedenen Lagen, vor allem während der Diffusion in der Grenzschicht, der Adsorption auf der Oberfläche, der Oberflächendiffusion und der Integration an einer Halbkristallage, sowie durch Berechnungen der verschiedenen Energieänderungen gelang es zu zeigen, dass die Volumen- und Oberflächendifusionsfelder gekoppelt sind und dass die mittlere Diffusionsstrecke auf HMT in Anwesenheit einer gesättigten äthanolischen Lösung 8mal den Gitterabstand beträgt. Dies ist zu vergleichen mit 20mal beim Wachstum aus der Dampfphase und mit fast Null beim Wachstum aus einer wässrigen Lösung. Der α -Faktor für Wachstum aus der Dampfphase weist auf eine sehr glatte Oberfläche mit wenigen Wachstumsstellen hin. Die BCF-Theorie beschreibt das Wachstum aus Äthanol am besten [6, 15].

Morphologische Untersuchungen von wachsendem HMT sind ebenfalls durchgeführt worden [17] und bestätigen und ergänzen die kinetischen Studien, indem ein Zusammenhang zwischen Oberflächendiffusion und

Rauheit einer Oberfläche, die den Einschluss von Mutterlauge begünstigt, gefunden wurde.

3.6 Anwendungen auf andere Stoffe

Die Vollständigkeit unserer Kenntnisse über die Eigenschaften von HMT erlaubten einen eingehenden Vergleich zwischen der Theorie der Oberflächenrauheit und kinetischen Messungen. Auch Paraffin $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ wurde aufgrund der BCF-Theorie intensiv untersucht [18]. Seine Moleküle sind stark anisotrop; trotzdem ergibt sich mit einem Schätzwert der mittleren Oberflächenspannung $\alpha = 6,2$ gute Übereinstimmung mit der gemessenen BCF-Kinetik. Paraffin $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$, ebenfalls aus Petroläther, weist einen α -Wert von 3,6 und einen Wachstumsmechanismus über Oberflächenkeimbildung (birth and spread) auf [13]. Succrose hat einen α -Faktor von 4,0 und zeigt BCF-Kinetik, wenn als Lösungsmittel Wasser verwendet wird [13]. Das System Adipinsäure/Wasser hat einen α -Wert von 2,8 und eine lineare Wachstumskinetik. β -Glycerintristearat und -Tripalmitat wachsen schneller aus CCl_4 als aus Glycerintrioléat [19] (Abb. 14). Schätzwerte von α für Tristearat über die Oberflächenspannung betragen 2,8 aus CCl_4 und 4,5 aus Trioléat. Die relative Kinetik steht in Übereinstimmung mit der Oberflächenrauheit.

4. Schlussbemerkungen

Die Wahl des Lösungsmittels zur Kristallisation einer organischen Verbindung wurde bisher oft so getroffen, dass eine hohe Löslichkeit erreicht werden konnte. Theoretische und experimentelle Untersuchungen aus der letzten Zeit zeigen, dass mit solchen Lösungsmitteln auch die Oberflächenkinetik des Kristallwachstums beschleunigt wird. Mittels des α -Faktors, der die

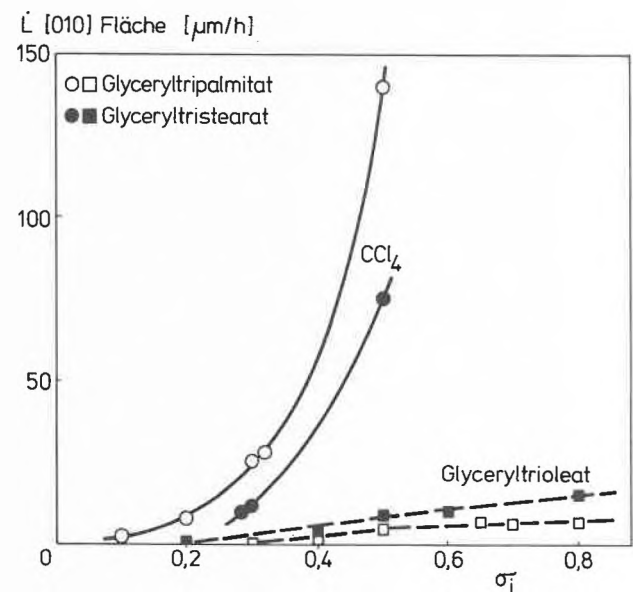


Abb. 14: Wachstumskinetik von zwei Triglyceriden aus zwei Lösungsmitteln.

Oberflächenrauheit charakterisiert, lässt sich entscheiden, ob bei einer Kristallisation aus der Schmelze, der Dampfphase oder der Lösung, die Kinetik rasch und linear oder langsam und nicht-linear sein wird.

Symbolverzeichnis

c	Konzentration eines Gelösten
Δc	Übersättigung = Konzentration in der Lösung – Sättigungswert
Δc_i	Übersättigung an der Oberfläche = Konzentration in der Lösung an der Oberfläche – Sättigungswert
D	Diffusionskoeffizient
E	Aktivierungsenergie
ΔH	Schmelz- oder Verdampfungswärme
k	Botzmannsche Konstante
k_D	Stoffübergangskoeffizient
\dot{L}	Lineare Flächenwachstumsrate
\dot{N}	Stofffluss = Kristallisations- oder Auflösungsrate
ΔS	Schmelz- oder Verdampfungsentropie
T	Absolute Temperatur
w	Massenanteil eines Gelösten in einer Lösung
w_S	Wert von w im Sättigungszustand
w_i	Wert von w an der Oberfläche
α	Faktor für die Oberflächenentropie
γ	Oberflächenspannung
δ	Dicke der Diffusionsschicht
ϵ	Änderung der potentiellen Energie pro Feststoff/Flüssigkeits-Bindung
ζ	Kristallographischer Faktor [9]
σ	Übersättigung = $\Delta w/w_S$ (vgl. Δc)
σ_i	Übersättigung an der Oberfläche = $\Delta w_i/w_S$ (vgl. Δc_i)
$-\Phi$	Potentielle Energie einer Bindung im Blockmodell (LL, SL und SS beziehen sich auf Wechselwirkungen zwischen den Flüssig-Flüssig-, Fest-Flüssig- und Fest-Fest-Blöcken).

Literatur

- 1 G. Matz: «Kristallisation: Grundlagen und Technik», Kapitel III.2. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 2 P. Bomio, J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 30 (1975) 77.
- 3 M. Olbrecht: Dissertation ETHZ No. 5367, Zürich 1974.
- 4 J. R. Bourne, R. J. Davey, H. Gros und K. Hungerbühler: *J. Cryst. Growth* 34 (1976) 221.
- 5 S. Aeschbach: Dissertation ETHZ No. 5769, Zürich 1976; A. Rütli: Dissertation ETHZ No. 5686, Zürich 1976.
- 6 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 34 (1976) 230.
- 7 J. R. Bourne und R. J. Davey: "Solvent effects in the growth of hexamethylene tetramine crystals". Proceedings of Symposium "Industrial Crystallization", ed. J. W. Mullin, Plenum Press, New York 1976.
- 8 D. Elwell und H. J. Scheel: "Crystal Growth from High-Temperature Solution", Kapitel 4. Academic Press, London 1975.
- 9 P. Bennema und G. H. Gilmer: "Kinetics of Crystal Growth" in "Crystal Growth: An Introduction", ed. P. Hartmann, North Holland, Amsterdam 1973.
- 10 G. H. Gilmer und P. Bennema: *J. Cryst. Growth* 13 (1972) 148.
- 11 G. H. Gilmer: *J. Cryst. Growth* 35 (1976) 15.
- 12 G. H. Gilmer, R. Ghez und N. Cabrera: *J. Cryst. Growth* 8 (1971) 79; R. Janssen, P. Bennema und J. Carside: *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 342.
- 13 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 278.
- 14 K. A. Jackson und C. E. Miller: *J. Cryst. Growth* 40 (1977) 169.
- 15 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 287.
- 16 J. R. Bourne, R. J. Davey und J. McCulloch: "The growth kinetics of hexamethylene tetramine crystals from a water-acetone solution". *Chem. Engng. Sci.*; to be published.
- 17 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 39 (1977) 267.
- 18 R. Boistelle und A. Donssoulin: *J. Cryst. Growth* 33 (1976) 335.
- 19 W. Skoda und M. van den Tempel: *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 207.