

# **Zur Wachstums- und Auflösungskinetik von anorganischen Kristallen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

des Zentrums für Ingenieurwissenschaften  
Thermische Verfahrenstechnik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Dipl. Ing. Hamid Altaher  
geb. am 28.02.1974 in Murzq, Libyen

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 2016

Gutachter:

- 1- Prof. Dr. – Ing. Joachim Ulrich
- 2- Prof. Dr. – Ing. Sigrid Schuldei

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINFÜHRUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>5</b>
2.1 LÖSLICHKEIT VON ANORGANISCHEN STOFFEN .....	5
2.2 KONZENTRIERTE LÖSUNGEN.....	9
2.3 GRD .....	9
2.4 DIE WIRKUNG VON RÜHRVORGÄNGEN AUF EIN EINZELKRISTALL.....	10
2.5 PRAXIS.....	11
2.6 DAS STOFFSYSTEM AMMONIUMSULFAT (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	13
2.7 DAS STOFFSYSTEM NATRIUMNITRAT (NaNO <sub>3</sub> ).....	14
2.8 DAS STOFFSYSTEM MAGNESIUMSULFAT-HEPTAHYDRAT (MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O) .....	15
<b>3. WISSENSCHAFTLICHE PROBLEMSTELLUNG.....</b>	<b>16</b>
3.1 DAS STOFFSYSTEM AMMONIUMSULFAT ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	17
3.2 DAS STOFFSYSTEM MAGNESIUMSULFAT- HEPTAHYDRAT (MgSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O) .....	20
3.3 DAS DRITTE STOFFSYSTEM NATRIUMNITRAT (NaNO <sub>3</sub> ).....	21
3.4 DIE HAUPTFRAGESTELLUNGEN DIESER ARBEIT .....	23
<b>4. MATERIALIEN UND METHODEN .....</b>	<b>24</b>
4.1 MATERIALIEN.....	24
4.1.1 <i>Anorganische Salze.....</i>	<i>24</i>
4.1.2 <i>Die erste Kristallsubstanz ist MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O.....</i>	<i>24</i>
4.1.3 <i>Die zweite Kristallsubstanz ist (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</i>	<i>24</i>
4.1.4 <i>Die dritte Kristallsubstanz ist NaNO<sub>3</sub>.....</i>	<i>24</i>
4.2 METHODEN.....	24
4.2.1 <i>Das Stoffsystem Magnesiumsulfat- Heptahydrat (MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) .....</i>	<i>25</i>
<i>Methoden .....</i>	<i>25</i>
4.2.2 <i>Das Stoffsystem Ammoniumsulfat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) .....</i>	<i>26</i>
<i>Methoden .....</i>	<i>26</i>
4.2.3 <i>Das Stoffsystem Natriumnitrat (NaNO<sub>3</sub>) .....</i>	<i>28</i>
<i>Methoden .....</i>	<i>28</i>
4.2.4 <i>Saatkristalle.....</i>	<i>29</i>
4.3 APPARATE.....	31
4.3.1 <i>Die doppelwandigen Becher.....</i>	<i>31</i>
4.3.2 <i>Die Mikroskopzelle .....</i>	<i>32</i>
<b>5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>33</b>
5.1 ERGEBNISSE UND DISKUSSION ZU MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O .....	33
5.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION ZU AMMONIUMSULFAT (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	39
5.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION ZU NATRIUMNITRAT (NaNO <sub>3</sub> ) .....	46
5.4 VERGLEICH DER STOFFSYSTEME .....	52
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>57</b>
<b>7. FORMELZEICHEN .....</b>	<b>59</b>

8. LITERATURVERZEICHNIS.....	60
9. ANHANG .....	68
LITERATURÜBERSICHT ZU ADDITIVEN UND IHREN WIRKUNGEN AUF ANORGANISCHE SALZE .....	68

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle besonders bei Prof. Dr. h. c. **Joachim Ulrich** bedanken. Er hat mir die Gelegenheit gegeben, im TVT-Institut zu promovieren und mich hilfreich während der gesamten Promotion unterstützt. Diese Arbeit wäre ohne seine Hilfe nicht möglich gewesen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Dr.-Ing. **Patrick Froberg** für seine Betreuung. Er war professionell und war mir in der Zeit der Doktorarbeit stets behilflich.

Ganz großer herzlicher Dank geht an meine Frau **Loubna Bouachcha**. Sie war jederzeit eine große Unterstützung.

Herzlichen Dank an meine Eltern **Hans und Ursula Pawlak** in Deutschland (Gmund am Tegernsee). Sie haben mich von Anfang an auf den richtigen Weg gebracht.

Meinen netten Kolleginnen und Kollegen danke ich für die schöne Zeit und ihre Ratschläge, mit denen sie mir stets zur Seite standen.

Ein besonderer Dank geht an Dipl.-Lebensmittelchemikerin **Anna Hartwig**, die jederzeit half und für Ruhe in unserem Bürosorgte.

Mein Dank geht ebenso an **die Mitarbeiter** des libyschen Botschafters in Berlin, die manchmal sogar am Wochenende arbeiten, um die finanzielle Unterstützung zu ermöglichen.

# 1. Einführung

Die erste Frage, die sich für ein neu entwickeltes Produkt in der Pharmaindustrie stellt, ist die Frage nach der Auflösungsfähigkeit des Produktes, da das größte Problem die oft extrem niedrige Löslichkeit darstellt [Eth13].

Eine Kristallisation aus Lösungen kann nur in übersättigter Lösung stattfinden. Die Eigenschaften der übersättigten Lösung sind in der Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses der Keimbildungs- und Kristallwachstumsmechanismen sehr wichtig. Eine Clusterbildung in übersättigten Lösungen wird in der klassischen Keimbildungstheorie von Volmer [Moh00] postuliert. Übersättigte Lösungen enthalten ein Gemisch aus Monomeren, Dimeren, Tetrameren usw. Die Eigenschaften der übersättigten Lösungen können durch die Messung von Eigenschaften wie Löslichkeit, Dichte, Viskosität, Brechungsindex und Aktivität untersucht werden [Moh00].

1. Norvin et al. [Nor72] postulieren, dass ein Einzelkristall, wenn es aus der Lösung wächst, zwei Widerstände überwinden muss: Der Erste ist die Diffusion der gelösten Moleküle auf die Kristallfläche und der Zweite ist der Einbau dieser Moleküle in die Fläche des Kristalls. Der Diffusionswiderstand ist eine Funktion der Lösungseigenschaften sowie die Art der Fluidbewegung um den Kristall. Auf der anderen Seite scheint der Einbauwiderstand hauptsächlich eine Funktion der Eigenschaften der Kristallfläche und der Kristalltemperatur zu sein. Darüber hinaus scheint über einen begrenzten Bereich, insbesondere bei niedriger Übersättigung, die Einbaurrate linear mit der Übersättigung zu steigen. Norvin et al. [Nor72] haben auch die Wirkung der Relativgeschwindigkeit zwischen einem Kristall und der Lösung untersucht. Die Messung des Kristallwachstums erfolgt in einem System mit einer übersättigten Lösung in einem Wirbelbett von Kupfersulfatpentahydrat-Kristallen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Ihre Daten zeigten, dass mit erhöhter Lösungsgeschwindigkeit auch die Wachstumsrate steigt. Bei höheren Geschwindigkeiten pendelte sich das Wachstum so ein, dass eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit der Lösung keine Wirkung auf die Wachstumsrate mehr hat. Die Massenübertragung ist also nicht das einzige Phänomen, das die Wachstumsrate des Kristallwachstums begrenzt. Für die meisten hydratisierten Salze scheint die Auflösungsgeschwindigkeit, diffusion kontrolliert zu sein [Nan82].

Die Beobachtung von Hutchinson et al. [Hut11] bezüglich des Einflusses von Additiven auf das Kristallwachstum ergeben, dass die Morphologie oder der Habitus eines Kristalles ein Schlüsselparameter bei der industriellen Herstellung von kristallinen Chemikalien ist. Die angenommene Wachstumsmorphologie hat einen beträchtlichen Einfluss auf Prozesse wie beispielsweise Filtration oder die Wirksamkeit und Produktbildung bei Arzneimitteln.

Das Zweistufenmodell des Kristallwachstums teilt, wie oben beschrieben, den Wachstumsprozess in zwei Widerstände: den Diffusions- und den Oberflächenreaktionswiderstand. Hierbei bleibt der 3. Schritt, die Wärmetönung, wie fast immer in der Lösungskristallisation unberücksichtigt [Kur93]. Im Gegensatz dazu ist bei dem Auflösungsprozess sehr häufig nur die Verwendung des Diffusionsschrittes beschrieben, obwohl z.B. Fabian [Fab96a] die Existenz des Ausbaus schrittes nachgewiesen hat und somit den Beweis geführt hat, dass die Auflösung die Umkehrung des Kristallwachstums in allen Mechanismen darstellt. Eine Begründung für die Annahme, dass es nur einen Diffusionsschritt gibt, beruht auf experimentellen Ergebnissen, die eine lineare Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz (Untersättigung) zeigen. Außerdem wird aus der Literatur deutlich, dass der Auflösungsprozess viel schneller ist (4- bis 6-mal) als der Kristallwachstumsprozess, so dass ein möglicher Oberflächenreaktionswiderstand hier schwer zu beobachten ist [Fab93].

Für viele Kristallisationsprozesse ist auch die Korngrößenverteilung sehr bedeutsam, weil sie nachgelagerte Prozesse beeinflusst, wie die Fest-Flüssig-Trennung oder das Trocknen. Darüber hinaus korreliert die Teilchengrößenverteilung mit bestimmten Produkteigenschaften, wie z.B. den Feststoffeigenschaften (Rieselfähigkeit, Agglomerationsverhalten) und dem Lösungsverhalten des Produkts [Lib04].

## 2. Theoretische Grundlagen

In dem Kapitel theoretische Grundlagen wurde gezeigt, dass von mehreren Autoren auf der einen Seite herausgearbeitet wurde, welche "stoffbezogenen" (wie z.B. elektrische Wechselwirkungen, Salzeffekt und Stoffübertragung) und mechanischen Kräfte (wie z.B. das Rühren) auf das Wachstum bzw. die Auflösungen von Kristallen wirken und auf der anderen Seite wurde auf den Einfluss von unterschiedlichen Additiven auf Einzelkristalle bzw. Kristallkollektive abgestellt.

In dieser Arbeit wird durch eigene Versuche zum Rühren bei Kristallkollektiven oder mit konstanter Konzentration bei Einzelkristallen versucht, den o.g. Datenpool zu ergänzen.

### 2.1 Löslichkeit von anorganischen Stoffen

Eine Lösung wird durch die Zugabe eines festen gelösten Stoffes zu dem Lösungsmittel gebildet. Der Feststoff wird aufgelöst, um eine homogene Lösung zu bilden.

Bei einer bestimmten Temperatur gibt es eine maximale Menge des gelösten Stoffes, die in einer bestimmten Menge von einem Lösungsmittel gelöst werden kann.

Wenn diese maximale Menge erreicht ist, wird die Lösung "gesättigte Lösung" genannt.

Die erforderliche Menge des gelösten Stoffes, um eine gesättigte Lösung bei einer vorgegebenen Bedingung zu bilden, wird Löslichkeit genannt.

Die Löslichkeit von Materialien ist sehr unterschiedlich, selbst wenn die Materialien ähnlich erscheinen. In der Tabelle 1 wurde die Löslichkeit einer Anzahl von anorganischen Chemikalien [Mye02] aufgelistet. Die ersten fünf Chemikalien haben Calcium als Kation, aber ihre Löslichkeit variiert über mehrere Größenordnungen. Die Löslichkeit von Calciumhydroxid bei 20 °C beträgt 0.17 g/100 g Wasser, während sie bei Calciumiodid 204g/100 Wasser beträgt. Die gleiche Variation kann man an einer anderen Stelle in der Tabelle 2-1 bemerken. Die Löslichkeit von Calciumsulfat bei 20 °C beträgt 0.2 g/100 g Wasser, während bei Ammoniumsulfat der Wert 75.4 g/100 g Wasser beträgt [Alb02].

Tab. 2-1: Die Löslichkeit anorganischer Substanzen bei 20 °C (entsprechend der Daten aus der Literatur) [Mye02].

Substanzen	Chemische Struktur	Löslichkeit [g wasserfrei/ 100 g H <sub>2</sub> O]
Calciumchlorid	CaCl <sub>2</sub>	74,5
Calciumiodid	CaI <sub>2</sub>	204
Calciumnitrat	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	129
Calciumhydroxyd	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,17
Calciumsulfat	CaSO <sub>4</sub>	0,20
Ammoniumsulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75,4
Kupfersulfat	CuSO <sub>4</sub>	20,7
Lithiumsulfat	LiSO <sub>4</sub>	34
Magnesiumsulfat	MgSO <sub>4</sub>	35,5
Silbersulfat	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7

Die Löslichkeit der Materialien hängt von der Temperatur ab. In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, obwohl die Rate der Zunahme von Stoff zu Stoff variiert. Die Löslichkeit von anorganischen Substanzen als Funktion der Temperatur ist in Abb. 2-1 gezeigt [Mye02].

Bei Natriumchlorid ist zu sehen, dass es eine relativ schwache Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von 35,7 zu 39,8 g /100 g Wasser im Bereich bis 100 °C gibt. Dagegen hat Kaliumnitrat in demselben Bereich eine Veränderung von 13,4 bis 247 g/100 g in Wasser.

Diese Art von Information ist für einen Kristallisationsprozess sehr wichtig, da die benötigte Kühlleistung, um eine gegebene Menge des Produktes zu gewinnen, dadurch determiniert wird.

Die Löslichkeit von schwerlöslichen Materialien kann sich auch mit steigender Temperatur verringern. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Stoffsystem Calciumhydroxid-Wasser (Abb. 2-2).

Die Löslichkeit einer Substanz in einem bestimmten Lösungsmittel ist der Teil eines Phasendiagrammes eines gesamten Zweistoffsystems und kann graphisch durch ein Phasendiagramm beschrieben werden.

In einem Phasendiagramm für ein Fest-Flüssig-Gleichgewicht wird normalerweise der Massenanteil des Feststoffes gegen die Temperatur aufgetragen.

Ein Hydrat ist ein Feststoff, der durch Kristallisation unter Einbeziehung von Wasser gebildet ist und enthält demzufolge Wassermoleküle als einen Teil seiner Kristallstruktur.

Mit der chemischen Formel eines Hydrates wird die Anzahl der Wassermoleküle, die bei den Bedingungen in dem stabilen Material enthalten sind, angegeben. Viele

Substanzen, die Hydrate bilden, enthalten unterschiedliche Mengen von Wasser. Wenn die Temperatur steigt, nimmt die Anzahl der Wassermoleküle ab und bei einer gewissen Temperatur entsteht ein Anhydrat als Material der stabilen Form.

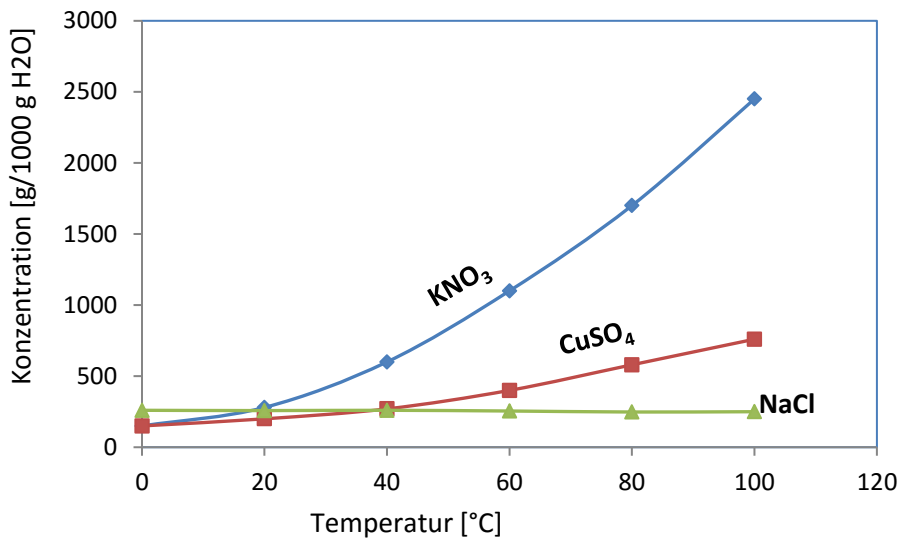


Abb. 2-1: Die Löslichkeit von KNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, und NaCl in Wasser (Daten nach Myerson [Mye02]).

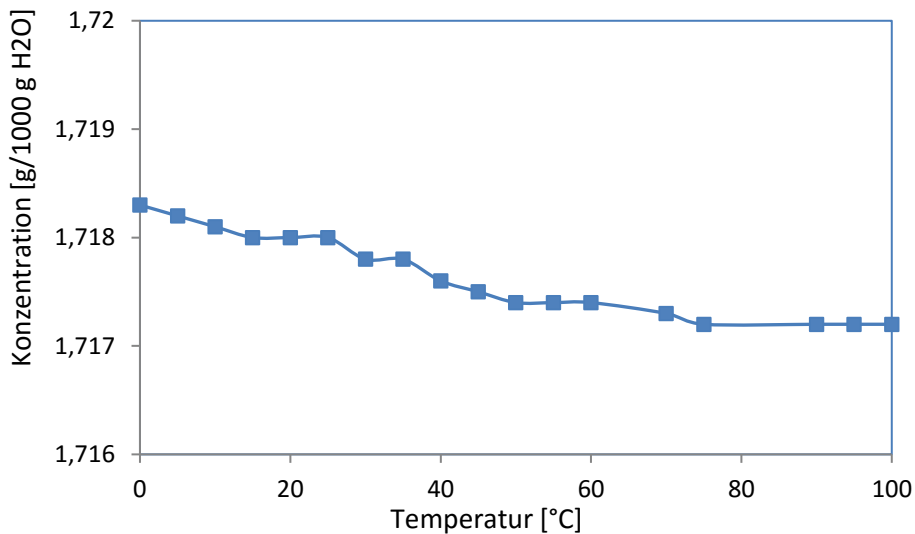


Abb. 2-2.: Die Löslichkeit von Calciumhydroxid (Daten nach Myerson [Mye02]).

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ist die Löslichkeit der Materialien unterschiedlich je nach ihrer chemischen Zusammensetzung und der Temperatur. Die Löslichkeit wird auch durch die Anwesenheit von zusätzlichen Fremdstoffen in der Lösung, durch den pH-Wert und durch die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln (oder Lösungsmittelmischungen) beeinflusst. Bei der Diskussion der anorganischen Materialien ist das Lösungsmittel bzw. sind die Lösemittelgemische üblicherweise Wasser. Es können natürlich auch organische Lösungsmittelgemische sein.



Die Löslichkeitsprodukte werden im Allgemeinen verwendet, um die Löslichkeit und das Gleichgewicht von schwerlöslichen Salzen in wässriger Lösung zu beschreiben. Löslichkeitsprodukte einer Reihe von Stoffen sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Es ist wichtig, sich daran zu erinnern, dass die Verwendung von Löslichkeitsprodukten eine feste Beziehung zur Konzentration darstellt. Es wird angenommen, dass die Lösung gesättigt, im Gleichgewicht und im Idealfall gleich dem Aktivitätskoeffizienten ist [Alb02].

Tab. 2-3 : Das Löslichkeitsprodukt von anorganischen Substanzen bei 25 °C.

Substanzen	Löslichkeit bei 25 °C
Aluminiumhydroxid	$3,70 \cdot 10^{-15}$
Bariumcarbonat	$2,58 \cdot 10^{-9}$
Bariumchromat	$1,17 \cdot 10^{-10}$
Bariumfluoride	$1,84 \cdot 10^{-7}$
Barium Jodate Monohydrate	$1,67 \cdot 10^{-9}$
Bariumsulfat	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Calciumcarbonat	$3,36 \cdot 10^{-9}$
Calciumfluoride	$3,45 \cdot 10^{-11}$
Calciumjodate- Hexahydrat	$7,10 \cdot 10^{-7}$
Calcium Oxalat mono Hydrat	$2,32 \cdot 10^{-9}$
Calciumsulfat	$4,93 \cdot 10^{-5}$
Kupferjodatemono Hydrat	$6,94 \cdot 10^{-8}$
Kupferoxalat	$4,43 \cdot 10^{-10}$
Kupferbromide	$6,27 \cdot 10^{-9}$
Kupferchlorid	$1,72 \cdot 10^{-7}$
Kupferiodid	$1,27 \cdot 10^{-12}$
Eisenhydroxid	$2,79 \cdot 10^{-39}$
Eisenhydroxide	$4,87 \cdot 10^{-17}$
Bleicarbonat	$7,40 \cdot 10^{-14}$
Bleisulfat	$2,53 \cdot 10^{-8}$
Lithiumcarbonat	$8,15 \cdot 10^{-4}$
Magnesiumcarbonat	$6,82 \cdot 10^{-6}$
Magnesiumfluorid	$5,16 \cdot 10^{-11}$
Magnesiumhydroxid	$5,61 \cdot 10^{-12}$
Magnesiumoxalat Dihydrat	$4,83 \cdot 10^{-6}$
Mangencarbonat	$2,24 \cdot 10^{-11}$
Silberbromid	$5,38 \cdot 10^{-5}$
Silberjodid	$8,52 \cdot 10^{-17}$
Zinkhydroxid	$3,00 \cdot 10^{-17}$

Das Löslichkeitsprodukt-Prinzip ermöglicht eine einfache Beschreibung der Wirkung von anderen Spezies auf die Löslichkeit einer bestimmten Substanz [Mye02].

## 2.2 Konzentrierte Lösungen

Es ist sehr bedauerlich, dass das Löslichkeitsprodukt-Prinzip nicht allgemein anwendbar ist. Bei höheren Konzentrationen machen die elektrischen Wechselwirkungen, Komplexbildung und Lösungsidealität die Vorhersage der Wirkung der ionischen Spezies von der Löslichkeit auf die anderen Ionen viel zu kompliziert. Im vorangegangenen Abschnitt wurde das Löslichkeitsprodukt als Prinzip verwendet, um die Wirkung eines gemeinsamen Ions auf die Löslichkeit einer schwerlöslichen Spezies zu berechnen. Der gemeinsame Ioneneffekt wird jedoch vollständig durch eine stärkere Wirkung dominiert, wenn eine große Konzentration von anderen Elektrolyten vorhanden ist. In der Tat ist die Löslichkeit von schwerlöslichen Materialien mit zunehmender Ionenkonzentration in der Lösung erhöht. Dies wird Salzeffekt genannt.

Die Löslichkeit von vielen anorganischen Materialien in wässrigen Lösungen sind im Buch von Linke und Seidell [Lin58] beschrieben. Diese Referenz enthält auch die Löslichkeit der Elektrolyte in der Gegenwart von anderen Spezies. In der Regel ist die Löslichkeit der meisten anorganischen Stoffe in Wasser als Funktion der Temperatur angegeben. Wenn mehrere andere Spezies vorhanden sind, stehen ihre Daten in der Regel nicht zur Verfügung. In diesem Fall gibt es zwei Alternativen:

Die erste Alternative ist, die experimentellen Methoden zu verwenden, um die Löslichkeit bei den Bedingungen und Zusammensetzungen zu messen.

Die zweite Alternative ist, die Löslichkeit zu berechnen. Diese ist eine echte Alternative, wenn thermodynamische Daten für die reinen Komponenten (in der Lösung) verfügbar sind.

Eine hervorragende Referenz für die Techniken der Berechnung in diesem Bereich ist das „*Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*“ von Zemaitis et al. (1986) [Zem86].

## 2.3 GRD

Die Phänomene der Wachstumsdispersion (GRD) und des größenabhängigen Wachstums (SDG) sind in Kristallisationsverfahren, wo viele kleine Kristalle durch Sekundärkeimbildung entstehen, beschrieben [Med95]. Nach z. B. Srisanga et al. [Sri15] ist die GRD physikalisch begründbar, das größenabhängige Wachstum jedoch nicht. Das größenabhängige Wachstum wird deshalb hier nicht behandelt.

Die Wachstumsrate Dispersion (GRD) ist ein Phänomen, das immer bei der Massenkristallisation auftritt. Es beschreibt die Variation der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten unter konstanter Übersättigung und Temperatur für einen Kristall

gleicher Größe. Viele Arbeiten haben gezeigt, dass sich dieses Phänomen aus dem Oberflächenintegrationsschritt des Kristallisationsprozesses ergibt.

Tulke et al. [Tul93] beobachten bei Kristallen, die unter diffusionskontrollierten Bedingungen im Vergleich zu Kristallen, die unter integrationskontrollierten Bedingungen wachsen, eine sehr niedrige GRD aufweisen. Die GRD ist eine Eigenschaft des Schrittes in der Oberflächenintegration.

Im Falle von GRD folgt jeder einzelne Kristall spezifisch seinen Wachstumsbedingungen. Konstantes Kristallwachstum (CCG) und zufällige Schwankungen (RF) sind die zwei Grundmodelle zur Beschreibung der GRD als Verhalten bei dem Wachstum von einzelnen Kristallen.

## **2.4 Die Wirkung von Rührvorgängen auf ein Einzelkristall**

Hixson et al. [Hix51] haben Untersuchungen mit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in einem Wirbelbett durchgeführt. Die Wachstumskoeffizienten dieser Kristalle sind gekoppelt mit dem Stoffübergangskoeffizienten, der mit der Flüssigkeitgeschwindigkeit und dem Koeffizienten der Oberflächenreaktion variiert. Die Temperatur beeinflusst den Koeffizienten der Oberflächenreaktion. So konnte nachgewiesen werden, dass die Wachstumsraten eines Einzelkristalles von Magnesiumsulfat – 7- Heptahydrat teilweise von den Stoffübergangskoeffizienten und teilweise von der Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion gesteuert werden. Die Wirkung der Flüssigkeitgeschwindigkeit oder des Rührens auf die Wachstumsrate der Einzelkristalle wurde durch die Korrelationen der Stoffübergangskoeffizienten beschrieben. Die Rolle der Stoffübertragung in der Kristallisation und die genaue Bestimmung der Diffusionskonstanten sind für das Kristallwachstums aus der Lösung wichtig.

Hixson et al. [Hix51] haben die Untersuchungen mit Kaliumsulfat in einem Gefäß mit einem Rührer durchgeführt. Sie verwendeten die Leitfähigkeit der Lösung als ein Maß für die Konzentration. Beim Kristallisieren von Kaliumsulfat fanden sie heraus, dass mit der Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auch die Geschwindigkeit des Kristallwachstums erhöht wird. Mit Kaliumnitrat und Kaliumchlorid waren die Wachstumsraten nahezu gleich der Auflösungsrate für einen bestimmten Bereich der Rührgeschwindigkeiten. Bei einer Anzahl von Sulfaten steigt die Kristallisationsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat der Übersättigung, und die Kristallisationsgeschwindigkeit ist geringer als es die Auflösungsrate war. Es wurde nachgewiesen, dass die Zeitkonstanten der Mechanismen des Kristallwachstums und der Auflösung nicht notwendigerweise identisch sind.

Noyes et al. [Hix51] konzentrieren sich auf die Geschwindigkeit der Auflösung von Benzoesäure im Wasser und ihre Abhängigkeit von Diffusionsprozessen sowie vom Grad des Rührens.

## 2.5 Praxis

Für die Auslegung von Kristallisationsapparaten ist eine genaue Kenntnis des Fest-Flüssig-Gleichgewichts bzw. der Löslichkeit der abzutrennenden Komponenten im Lösemittel in Abhängigkeit von der Temperatur notwendig. Die Keimbildung und das Kristallwachstum, als die kinetischen Daten, sind für den Wärme- und Stofftransport erforderlich. In der Praxis sind diese Prozesse kinetisch kontrolliert im Rahmen des thermodynamisch möglichen natürlich, und somit sollten Inhibitoren des Wachstums auch bei einer modifizierten Kristallauflösung nützlich sein.

Die Auflösung beginnt in der Regel an Defektstellen. Die Auflösung in Gegenwart von interaktiven Additiven sollte an defekten Stellen beginnen.

Es ist gezeigt worden, dass es möglich ist, nicht nur die Notwendigkeiten von Zusatzstoffen in der Lösung zu erklären, sondern auch, um von Anfang an ein geeignetes Additiv für eine gewählte Kristallfläche zu finden [Gra99].

Die gleichen Additive, die die Morphologie verändern, beeinflussen zumeist auch die Kinetik der Kristallauflösung [Myd90].

Als Beispiel für eine anorganische Substanz und ihr Verhalten unter der Einwirkung von Additiven haben Kubota et al. [Kub88] die Wirkung von Chrom(III)-Ionen auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat untersucht. Eine Spur von Chrom(III) im Wasser als Verunreinigung verringert die Löslichkeit von Kaliumsulfat. Zuerst wird die Wirkung der zugesetzten Chrom(III)-Ionen als Verunreinigung unterschieden je nach der Art der chemischen Spezies, die zugesetzt wurde.

Beispielsweise  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  haben zwar Wirkungen auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat, aber  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  haben keinen Einfluss.

Zweitens ändert sich der Effekt mit der thermischen Geschichte des chromkontaminierten Lösungsmittels. Zum Beispiel, wenn das verunreinigte Lösungsmittel eine Stunde bis zum Siedepunkt erhitzt wird, werden die zugegebenen Spezies  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aktiv. Obwohl sie vorher nicht wirksam waren, werden die Ionen dieser Komponenten  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  effektiver als zuvor. Die Wirkung aller hinzugefügten Spezies auf die Löslichkeitserniedrigung kann durch Veränderung des pH Wertes stark verändert werden.

Der Steuerungsmechanismus für die Wirkung von Chrom(III)-Ionen auf die Löslichkeit ist die Adsorption an den Kaliumsulfatkristallen. Dies wurde durch Adsorption

Experimente bestätigt. Das Problem liegt jedoch in der Ermittlung der aktiven adsorbierenden Spezies. Wie allgemein auf dem Gebiet der Komplexchemie bekannt ist, liegen Chrom(III)-Ionen nicht als einfache ( $\text{Cr}^{3+}$ ) Ionen in der wässrigen Lösung vor, sondern als eine Vielzahl von komplexen Ionen oder Molekülen in der Abhängigkeit von Lösungsbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur, Anwesenheit und Konzentration von anderen chemischen Spezies. Die oben erwähnten Wirkungen von Cr(III)-Ionen auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat kann daher durch Annahme der Existenz spezifischer Komplexe (wie z.B.:  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$ ,  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2^{2+}$ ) in der Lösung erläutert werden.

Nimmt die Löslichkeit ab, könnte dies auf einer adsorbierten Schicht beruhen. Diese Schicht sind aktive Komplexe, die auf der Kristalloberfläche hergestellt wurden, bevor das echte Gleichgewicht erreicht ist. Mit anderen Worten, die Löslichkeit, die als scheinbare Löslichkeit oder eine Pseudolöslichkeit gemessen wurde, wurde von zwei konkurrierenden Prozessen, der aktiven Komplexadsorption und der Kaliumsulfatkristallauflösung, bestimmt. Es ist daher wahrscheinlich, dass es mehr ein kinetisches als ein thermodynamisches Problem ist.

Ein anderes Beispiel von Omar und Ulrich [Oma97], die sich mit dem Einfluss von  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen auf die Auflösungs geschwindigkeit von Kaliumchlorid beschäftigt haben, ist die Auflösung von Kaliumchlorid bei 30 °C ( $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen Konzentrationen von 10 bis 50 ppm). Das Vorhandensein von  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen in der gesättigten KCl-Lösung besteht aus zwei entgegengesetzt gerichteten Wirkungen auf die Auflösungskinetik. Bei sehr niedrigen Konzentrationen von  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen wird eine Verringerung der Auflösungs geschwindigkeit aufgrund der Adsorption von  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen und  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  an der Kristalloberfläche dominant sein. Bei höheren Konzentrationen von  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen wird eine Beschreibung der Auflösungs geschwindigkeit aufgrund des Vorhandenseins von Hydroniumionen in der Lösung notwendig sein. Die Beschleunigung der Auflösungs geschwindigkeit wird durch die Aufladung der Kristalloberfläche erfolgen. Damit wird eine Erhöhung des Massenübertragungsschritts während des Auflösungsprozesses erreicht. Eine Beschleunigung des Auflöseschrittes der Oberfläche wird auch aufgrund der Verringerung der Spannungen sowie einer Zunahme des elektrischen Potentials an der Kristalloberfläche zu erwarten sein.

Al-Jibbouri und Ulrich [Alj01] haben bei 30 °C in Untersuchungen mit Natriumchlorid in einem Fließbett das Wachstum, die Auflösung und den additiven Einfluss untersucht.

Aus den Ergebnissen haben sie einige Schlussfolgerungen gezogen und zwar: Durch Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  verschob sich die Löslichkeitstemperatur von Natriumchlorid. Die Löslichkeit von Natriumchlorid wird mit zunehmender Menge von  $\text{MgCl}_2$

in der Lösung verringert. Deswegen sollte sich die Temperatur erhöhen, um die Gesamtmenge von Natriumchlorid bei 30 °C auflösen zu können. Es scheint offensichtlich, dass die Verunreinigungen zu einer Beschleunigung der Wachstumsrate von Natriumchlorid führen, aber das ist ein irreführendes Ergebnis. Es gibt keine kinetische Beschleunigung der Wachstumsrate von Natriumchlorid, sondern eine Verschiebung der Sättigungstemperatur. Um den tatsächlichen Einfluss auf die Wachstumsrate zu bestimmen, muss erst die Sättigungstemperatur korrigiert werden. Das Endergebnis nach dem Korrigieren zeigt die Wachstumsrate der Natriumchlorid-Kristalle unter Einfluss von  $\text{MgCl}_2$  sowie die ausgeprägte Hemmung des Kristallwachstums. Die Hemmung des Wachstums ist stärker ausgeprägt bei höheren  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen.

$\text{PbCl}_2$  hat einen kinetischen Effekt auf die Wachstumsrate von Natriumchlorid. Es ist klar, dass mit zunehmender Dotierungskonzentration die Wachstumsraten unterdrückt werden.

Die Wirkung von Ni(II) ist weitgehend von dem Grad der Übersättigung abhängig. Wenn die Übersättigung auf niedrigem Niveau ist, ist die Wirkung am höchsten. Der Einfluss der Ni(II)-Konzentration auf die Massenzuwachsrate von Magnesiumsulfat wird weitgehend von der tatsächlichen Übersättigung kontrolliert [Myd90].

## 2.6 Das Stoffsystem Ammoniumsulfat ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Ammoniumsulfat AS wird fast ausschließlich in kristalliner Form hergestellt und das meiste davon wird als Nebenprodukt aus anderen Produktionsprozessen gewonnen. Heute ist es das Interesse, Schwefelsäure zu erzeugen. Obwohl der Stickstoffgehalt niedrig ist im Vergleich zu dem häufiger eingesetzten Harnstoff oder Ammoniumnitrat, wird AS aufgrund seines hohen Schwefelgehaltes als sehr interessantes Düngemittel anerkannt. Es ist leicht durch Pflanzen zu resorbieren. Es hat einen niedrigen pH-Wert, der für alkalische Böden geeignet ist und ist heutzutage für die Unterstützung in der Synthese von Aminosäuren, Proteinen, Enzymen und Chlorophyll anerkannt.

Für Massenprodukte wie Ammoniumsulfat (AS) [Buc10], die häufig auf einer niedrigen Kostenbasis hergestellt werden, werden oft Abfallströme anderer chemischer Produkte als Rohmaterialien verwendet. Eine Mischung aus verschiedenen Verunreinigungen kann in verschiedenen Konzentrationen insbesondere während eines kontinuierlichen Kristallisationsverfahrens in der Mutterlauge angereichert werden. Es ist aus der Literatur ([Tit02], [Rau00] und [Oma03]) bekannt, dass diese Verunreinigungen (z. B. Metallionen) einen starken Effekt auf das Phasendiagramm des

gewünschten Produkts haben können. Kristallwachstumsraten und Keimbildungsraten sind die wichtigsten Parameter, um die Produktqualität zu beeinflussen. Um das Phasendiagramm einer Verbindung zu definieren, muss man die thermodynamischen Fest-Flüssig-Löslichkeiten und die Übersättigungskurve ermitteln. Einflüsse von Parametern wie Messtechnik, Temperatur, Abkühlungsgeschwindigkeit, Rührgeschwindigkeit und Verunreinigungsgehalt müssen berücksichtigt werden. Die metastabile Zone (metastable zone width, MZW) ist ein sehr wichtiger Parameter für den Kristallisationsprozess, weil darin alle Kristallisationsprozesse stattfinden. Bis jetzt ist es nicht möglich, den Einfluss von verschiedenen Verunreinigungen auf die MZW und auch die genaue Wirkungsweise der Verunreinigungsmoleküle zufriedenstellend vorher zu klären. Es wird viel Zeit und Geld für Versuche aufgewendet, um die Wirkung von Verunreinigungen auf die Löslichkeit und Überlöslichkeit und daher die MZW zu finden bzw. zu bestimmen.

## 2.7 Das Stoffsystem Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ )

Das Problem der Versorgung eines doppelbrechenden Materials, das für den Bau von polarisierenden Prismen und anderen optischen Teilen geeignet ist, ist akut. Calcit ist knapp geworden. Materialien, die geeignet sind für große polarisierende Prismen, sind fast unmöglich zu erhalten. Kristallisationsuntersuchungen wurden durchgeführt, um eine Methode zur Herstellung eines Ersatzes für Calcit zu finden. Natriumnitrat kristallisiert in dem gleichen Kristallsystem wie Calcit und erzeugt stark lichtbrechende Eigenschaften. Wenn klare Kristalle aus diesem Material mit geeigneter Größe und Perfektion für optische Zwecke hergestellt werden könnten, würden die Schwierigkeiten, die mit der vorliegenden Knappheit von Calciten zusammenhängen, beseitigt werden. Außerdem hat Natriumnitrat wegen seiner viel größeren Doppelbrechung einen gewissen Vorteil gegenüber Calcit. Es hat aber auch kleinere Nachteile, z. B. die Weichheit: Es ist leicht zu spalten und ist löslich in Wasser [Bur83].

Aufgrund der duktilen plastischen Natur des Natriumnitrat-Kristalles verformt es sich normalerweise unter hohen Spannungen [Ros09]. Die meisten Kristallwachstumsstudien in einer wässrigen Lösung sind auf den Einfluss der Zugbeanspruchung, der Übersättigung und der Dislokation fokussiert. Die Verwendung von Röntgenoberflächentopographie dient dazu, die Versetzungsstruktur des Kristalls zu charakterisieren. Die meisten Kristallwachstumsstudien wurden auch auf das Wachstum aus der Schmelze ausgerichtet, da Einzelkristalle aus Natriumnitrat Anwendung in optischen Pumpexperimenten finden. Sie sind ein potentieller Ersatz für der Herstellung von Polarisationsprismen und sind interessant für die Untersuchung der plasti-

schen Eigenschaften. Es sind zwei Arten der plastischen Verformung vorhanden: Gleiten und Drehen. Der Kristallhabitus von Natriumnitrat ist auch schwierig zu modifizieren. Viele Forscher haben Farbstoffe verwendet, um seine Wirkung zu untersuchen. Natriumnitrat ist eine hochlösliche Substanz (96 g Salz /100 Wasser bei 30 °C), wodurch wässrige Lösungen dieses Salzes und seine Übersättigungslösung extrem instabil sind.

## **2.8 Das Stoffsystem Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )**

Die Kristallisation von Epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) von hoher Reinheit ist zu einem wichtigen Forschungsgebiet geworden. Dies gilt sowohl für das wissenschaftliche Interesse und industrielle Anwendungen als auch in verschiedenen anderen Bereichen wie Medizin, Landwirtschaft und der chemischen Industrie. Die Kristallstruktur des Magnesiumsulfats ist orthorhombisch. Während der industriellen Kristallisation hängen physikalische Eigenschaften wie Packungsdichte, Agglomeration und Wiederauflösung hauptsächlich von der Form des Kristalls ab. Die Größe und die Form des Kristalles spielen eine wichtige Rolle, da unerwünschte Eigenschaften wie plattenartige oder nadelartige Kristalle, Probleme bei der Flüssigkeitsabtrennung, beim Waschen oder beim Trocknen bewirken. Die reinen Epsomit-Kristalle werden bei niedriger Temperatur aus wässrigen Lösungen gewachsen. Das Vorhandensein von Fremdstoffen in dem Wachstumsmedium ist als Phänomen seit langem bezüglich der Veränderung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bekannt [Fer09].



### 3. Wissenschaftliche Problemstellung

Es liegen nur wenige Arbeiten auf dem Gebiet, das sich mit Fremdstoffen und deren Einflüssen auf die Oberflächen von wachsenden Kristallen und dem Auflöseschritt beschäftigen [Fab96a], vor.

Dass das Auflöseverhältnis analog zum Wachstumsverhalten zu betrachten ist, wurde bis jetzt in der Literatur nur wenig wissenschaftlich bearbeitet [Fab96a].

Es ist bisher unmöglich, die Wirkung von Verunreinigungen auf die Wachstums- oder Kristallmorphologieänderung anorganischer Kristalle vorherzusagen [Mul01].

Es ist bekannt, dass das Vorhandensein von Verunreinigungen die Keimbildung, das Wachstum und die Morphologie anorganischer Kristalle dramatisch beeinflussen kann.

Eine allgemeine Regel, um die Wirkung von Verunreinigungen vorherzusagen, würde die Kosten und die Laborzeit stark reduzieren, die für das Gewinnen der Daten für eine Anlagenauslegung notwendig sind.

Bis heute ist es jedoch immer noch unmöglich, die Wirkung von Verunreinigungen auf die Wachstums- oder Kristallformänderung von Kristallen vorherzusagen [Mul01].

Es wurde berichtet, dass Spuren von anwesenden fremden Kationen einen Einfluss auf die Kristallform von anorganischen Salzen durch einfache Substitution in dem Gitter ausüben können [Mye02].

Häufig auftretende ionische Verunreinigungen, z.B.  $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$ , sind kraftvoll und aktiv auch in sehr geringer Konzentration [Zha92b].

Beim Wachstum eines einzelnen Kristalls besteht ein Unterschied zu wachsenden Kristallkollektiven in einer Suspension, wo es in der Umgebung viele andere Kristalle gibt [Zha92a].

Das Wachstum der Kristalle aus Lösungen, in denen andere gelöste Stoffe, kolloidale Teilchen oder suspendierte Materialien vorhanden sind, ist viel komplizierter als das Wachstum von Kristallen aus reinen Lösungen [Kub88].

Jedoch gilt es, das Wachstum von Kristallen in echten, realen Lösungen auf nützliche gewollte Weise zu gewinnen. Dafür ist es sehr oft erforderlich, geringe Mengen von Zusätzen in die Lösung zu geben, um das Wachstum in geeigneter Weise zu beeinflussen.

Eine Verunreinigung kann die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen zueinander verändern. Dies kann auch den Kristallisationsprozess beeinflussen [Kub88].

Die Wirkung von Verunreinigen kann durch die Wachstumsbedingungen, wie z.B. Übersättigung und Temperatur, verändert werden.

Einige Verunreinigungen unterdrücken vollständig das Wachstum, während einige andere Verunreinigungen das Wachstum erhöhen können, und andere können einen hochselektiven Einfluss ausüben, d. h. nur auf bestimmte kristallographische Flächen wirken. Eine Verunreinigung, die das Wachstum komplett bei niedriger Übersättigung unterdrücken kann, verliert manchmal ihre Wirkung bei höherer Übersättigung.

Die erhaltenen Ergebnisse von Mydlarz [Myd90] zeigen, dass die Wachstumsrate von Magnesiumsulfat zuerst auf das höchste Niveau steigt und dann sinkt, wenn Ni (II) als Verunreinigung zugegeben wird.

Deswegen wurden in dieser Arbeit drei Stoffsysteme mit Saatkristallen vorbereitet, um genügend Daten von experimentellen Ergebnissen zum Thema zu gewinnen.

Für diese Arbeit wurden drei Salze gewählt. Außerdem wurden Eisenionen als Fremdstoff eingesetzt.

### **3.1 Das Stoffsystem Ammoniumsulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$**

Das Stoffsystem Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wurde von mehreren Autoren unter die Lupe genommen.

Beispielsweise haben Mensah et al. [Men02] die Wirkung der Übersättigung auf die Kristallisation von Ammoniumsulfat studiert. Das Ergebnis dieser Studie zeigt, dass die Kinetik von der mittleren Kristallgröße und von der Kristallgrößenverteilung (Keimbildung und Wachstum) abhängt.

Ein kristallines Produkt mit einer bestimmten Spezifikation erfordert eine optimale Übersättigung, die zu den Produkteigenschaften über die Keimbildung und das Wachstum führt.

Mit dieser Studie wurde es ermöglicht, den Beitrag der Prozessbedingungen auf die Keimbildung und das Wachstum von Ammoniumsulfat-Kristallen in der Lösung zu untersuchen. Eine Verdampfungskristallisation wurde eingesetzt, um die gewünschten Ergebnisse zu erhalten. Die durchschnittlichen Produktgrößen im Bereich von 1-3 mm erfüllten die Anforderungen der Studie.

Es wurde beobachtet, dass die geeignete Wahl des Rotors entscheidend für eine definierte Korngröße und die Form der Kristalle war. Der Effekt der Agglomeration und der Abrieb wurden minimiert und somit als vernachlässigbar angenommen.

Außerdem wurden die Anfangsverdampfungsbedingungen variiert, um unterschiedliche Niveaus der Übersättigung für die Keimbildung und das nachfolgende Wachstum der Kristalle zu erhalten [Jim13].

Buchfink et al. [Buc10] haben sich auf den Einfluss von dreiwertigen Metallionen und den pH-Wert auf die metastabile Zonenbreite (MZW) von Ammoniumsulfat konzentriert. Es wurde von ihnen zusammengefasst, dass die metastabile Zonenbreite als ein sehr wichtiger Parameter für die industrielle Kristallisation durch dreiwertige Metallionen beeinflusst werden kann. Alle drei beobachteten dreiwertige  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, die eine starke Tendenz zeigten, die MZW zu erweitern. Bei einem festen pH-Wert von 4 zeigten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen die stärkste Tendenz, während  $\text{Al}^{3+}$  die geringste Wirkung auf die MZW hat. Es konnte beobachtet werden, dass ein Maximum auf dem pH-Wert von 4 im Falle von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  und dem pH 4,5 im Fall von  $\text{Al}^{3+}$  gefunden wurde.

Müller et al. [Mül08] haben die Wirkung von Additiven auf die Kristallform von Ammoniumsulfat untersucht und weisen darauf hin, dass die Experimente, die mit hoher Konzentration von  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  verlaufen, dramatische Veränderungen der Kristallform zeigten. Die Länge der Kristalle vergrößerte sich und die Oberfläche wurde rauer. Dieses konnte in der Regel bereits bei niedrigen Konzentrationen von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  erkannt werden. Von großem Interesse war die Unterdrückung der Keimbildung in hohen Konzentrationen von  $\text{Fe}^{3+}$  (500 ppm und 1000 ppm) und  $\text{Cr}^{3+}$  (1000 ppm). Reine Ammoniumsulfat-Kristalle haben eine orthorhombische Form. Die  $\text{Al}^{3+}$  Ionen haben in einer Konzentration über 100 ppm vor allem ein verzögertes Wachstum der Kristallfläche 010 und ein vermehrtes Wachstum auf der 001 Fläche verursacht. In der Tat verändern dreiwertige Verunreinigungen offensichtlich die Wachstumsraten der Kristallflächen. Messungen des metastabilen Bereichs mit

Ultraschall zeigten die signifikante Wirkung von dreiwertigen Additiven auf die Keimbildungstemperatur, die drastisch die metastabile Zonenbreite erhöhte.

Rauls et al. [Rau00] haben den Einfluss von Verunreinigungen (Aluminiumsulfat, Azofarbstoffe und Fuchsin) auf die Kristallisation untersucht – eine Fallstudie über Ammoniumsulfat. Das Ergebnis zeigte, dass kleine Mengen von den verschiedenen Verunreinigungen die Übersättigung erhöhen können. Alle unreinen Kristallsysteme, die untersucht wurden, hatten eine optimale Konzentration. Zwar haben die Wachstumsrate und die Kristallgröße einen maximalen Wert erreicht, aber die Keimbildungsrate hat einen Minimalwert eingenommen. Eine Erhöhung der Fremdstoffkonzentration oberhalb dieses optimalen Werts verringerte die Wachstumsraten und die Kristallgrößen bei zunehmenden Keimbildungsraten. Eine hohe Überdosis von Verunreinigung invertiert ihre mögliche positive Wirkung als Wachstumsmodifizier zu einem "Wachstumsgift".

Sayan et al. [Say01] haben die Bestimmung der metastabilen Zonenbreite von Ammoniumsulfat in Anwesenheit von Verunreinigungen mit einer Ultraschalltechnik studiert. Die Metallkonzentration in der Lösung betrug 0 - 50 ppm. Gesättigtes Ammoniumsulfat wurde bei 30 °C vorbereitet. Die metastabile Zonenbreite von Ammoniumsulfat in der Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  wurde durch den Einsatz (Ultraschall und polytherme Methode) untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Zugabe dieser Verunreinigungen die metastabile Zonenbreite von Ammoniumsulfat erhöhte. Ergebnisse des Ultraschallverfahrens wurden mit den Ergebnissen der polythermen Methode verglichen, es wurde gezeigt, dass das Ultraschallverfahren ein geeignetes Verfahren zur In-situ Messung und Kontrolle der Übersättigung in einem Kristallisator ist.

Nyvt [Nyv99] hat die metastabile Zonenbreite des Ammoniumsulfats mit der polythermen Methode bei 60 °C in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  in wässriger Lösung gemessen. Er hat auch eine ähnliche Verbreiterung der metastabilen Zone von Ammoniumsulfat festgestellt. Andererseits wurde beobachtet, dass in Gegenwart von  $\text{Mg}^{2+}$  auch die Sättigungstemperatur erhöht wurde, wenn die  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration erhöht wurde.

Cunningham et al. [Cun93] haben das Verständnis der Wirkung des pH-Wertes der Lösung auf das Wachstum von Ammoniumsulfat bei der Kristallisation in Gegenwart von zweiwertigen Kupferionen untersucht. Sie haben berichtet, dass die Zugabe von Spurenmengen von Kupferionen bei sauren übersättigten wässrigen Lösungen von Ammoniumsulfat bei pH=4 zu einer leichten Veränderung des Kristallhabituses der prismatischen Kristalle entlang der kristallographischen c-Achse führt. Mit  $\text{Cu}^{2+}$

entstehen Adsorptionsstellen an den Sulfatanionen als hydratisierter Komplex. Die hydratisierten Wassermoleküle führen zu einer Verdrängung der Ammoniumkationen, um das Ladungsgleichgewicht aufrechtzuerhalten. Bei einem höheren pH-Wert (von 7) fällt die Modifikation weniger dramatisch aus. Dies wird mit Hilfe von ab-initio-Quantenchemie-Berechnung begründet.

Mullin et al. [Mul73] haben die Kristallisationskinetik von Ammoniumsulfat in einem (MSMPR) untersucht. Die Zuführlösung wurde bei 40 °C gesättigt.  $\text{CrCl}_3$  als  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen wurden hinzugefügt. Das Vorhandensein von  $\text{Cr}^{3+}$  ändert offensichtlich das relative Flächenwachstum und fördert das Auftreten von einem höheren Flächenindex.

Eine weitere ausgeprägte Wirkung von  $\text{Cr}^{3+}$  ist die Unterdrückung der Keimbildung. Einzelkristalluntersuchungen bestätigen eine ausgeprägte Wirkung von ionischen Verunreinigungen auf das Wachstum von Ammoniumsulfat-Kristallen durch Spuren von  $\text{Cr}^{3+}$  ionischen Verunreinigungen. Die relativen Wachstumsraten der verschiedenen Flächen werden drastisch verändert.

### **3.2 Das Stoffsystem Magnesiumsulfat- Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )**

Das zweite Stoffsystem Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) haben auch mehrere Autoren untersucht:

König et al. [Kön88] haben den Einfluss bei 25 °C von Tensiden (SDS) auf die Kristallisationskinetik und den Kristallhabitus von Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) studiert. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss des Tensides stark von der anfänglichen Triebkraft der Kristallisation abhängt. Bei geringerer Übersättigung und gleichzeitiger Unterkühlung von etwa 7 K gibt es einen signifikanteren Effekt als bei  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  von der SDS-Konzentration. Die Kristallgrößenverteilung (die Länge) verändert sich erheblich, um mehr länglich zu werden; die Form erscheint wie eine Nadel.

Das Verhältnis zwischen Länge und Breite erhöht sich um mehr als 50%. Bei einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  von SDS wird die Keimbildungsrate erhöht.

Al-Jibbouri et al. [Alj02b] untersuchten den Einfluss des pH-Wertes durch Oberflächenladungen der  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Kristalle. Sie haben folgendes berichtet: Die Änderung des pH-Wertes der Lösung beeinflusst die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Bei pH-Werten von 2,5; 3,8; 7,7 und 8,6 wird

die Sättigungstemperatur auf 25,8, 25,2, 24,7 und 24,3 °C verschoben bzw. die Löslichkeit von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit zunehmender saurer werdendem Medium verringert, während es durch die Verlagerung in den alkalischen Bereich erhöht wird.

Al-Jibbouri et al. [Alj02b] haben auch den Einfluss von Additiven und pH-Wert bei 25 °C auf die Wachstumsrate und metastabile Zonenbreite von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis: Die Sättigungstemperatur der reinen  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Lösung wird als die Referenztemperatur genutzt, um die Übersättigung an verschiedenen Verunreinigungskonzentrationen zu berechnen. Durch Zugabe von 2 und 4 wt%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wird die Sättigungstemperatur auf 24,8 bzw. 24,6 °C verschoben. Dies ist dadurch gekennzeichnet, dass die Löslichkeit des  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sich mit zunehmender Menge von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhöht. Das Vorhandensein von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  hemmt die Wachstums- und Auflösungsrate von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Kristallen. Die Hemmung des Kristallwachstums wird bei höheren Konzentrationen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ausgeprägter. Es wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von  $\text{MgCl}_2$  keinen Einfluss auf die Kristallwachstumsrate von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hat. Durch die Zugabe von  $\text{NaCl}$  wird die Wachstumsrate der  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  erhöht.

Im Fall von  $\text{KCl}$  als Additiv wurde gefunden, dass  $\text{KCl}$  keinen Einfluss auf die Löslichkeit von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hat, aber es das Wachstum unterdrückt. Die Unterdrückung des Kristallwachstums ist bei höheren  $\text{KCl}$  Konzentrationen ausgeprägter. Die Wirkung der verschiedenen Verunreinigungen und des pH-Wertes auf die Kristallwachstumsrate von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kann also unterteilt werden in:

- 1- Thermodynamische Effekte: Die Verunreinigungen ändern die Gleichgewichtssättigungskonzentrationen, z.B.  $\text{MgCl}_2$ .
- 2- Kinetische Effekte: Die Verunreinigungen verringerten die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Kristallen, wie im Fall von  $\text{KCl}$ .
- 3- Es besteht überhaupt kein Einfluss: z.B. bei  $\text{MgCl}_2$  auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Kristallen [Alj02b].

### **3.3 Das dritte Stoffsystem Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ )**

Das dritte Stoffsystem in dieser Arbeit (Natriumnitrat-Wasser) wurde von mehreren Autoren studiert.

Aufgrund der plastischen duktilen Natur des Natriumnitratkristalles verformt es sich unter hoher Belastung. Die meisten Kristallwachstumsstudien in einer wässrigen

Lösung haben sich deshalb auf den Einfluss der Zugbeanspruchung konzentriert [Ros09].

Oosterhof et al. [Oos99] haben das Wachstum und die Auflösung von Natriumnitrat aus Mischungen von Wasser und Isopropoxyethanol (IPE) als Additive untersucht. Die Löslichkeit von Natriumnitrat als Funktion der Temperatur in reinem Wasser und in einer ( $\text{NaNSO}_3$ , IPE und Wasser) Mischung (Gewichtsanteile von IPE war 0.25, 0.5 und 0.75) wurde vermessen. IPE verringert die Löslichkeit von Natriumnitrat. Sie modellieren die Wachstumsraten von Natriumnitrat aus Mischungen von Wasser und IPE aufgrund von den Dichten, der Viskosität der ternären Gemische und der Löslichkeitskurve. Die Form der Kristalle beeinträchtigt das IPE nicht. Die Kristalle, die aus einer ruhenden Lösung wachsen, scheinen mehr Einschlüsse zu haben als die, die aus einer Lösung gezüchtet wurden, die bewegt wurde.

Rossiter [Ros09] hat die Löslichkeit und das Wachstum von Natriumnitrat aus Gemischen von Alkohol und Wasser als Lösungsmittel untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Wachstumsrate mit steigenden Anteilen von Ethanol abnimmt, aber die Kristallmorphologie sich nicht verändert. Die Wachstumsrate ist viel niedriger als die aus der reinen wässrigen Lösung. Für die Kristalle, die durch homogene Keimbildung entstanden sind, wurde beobachtet, dass mit zunehmender Übersättigung bei abnehmenden Gewichtsprozenten an Ethanol und mit steigender Kristallgröße die Anzahl der Flüssigkeitseinschlüsse auf der Kristalloberfläche zunimmt. Gezüchtete Natriumnitrat-Kristalle in einer Lösung, die schon mit Ethanol vermischt wurden, zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei Methanol. In allen Fällen war keine Wachstumsratenabhängigkeit von der Größe zu beobachten.

Der Einfluss von Additiven (DOWFAX 3B2 und Amarants) wurde (20 °C, 0.04 Übersättigung) auch bezüglich des Kristallhabitus von Natriumnitrat untersucht. Beide Additive sind wirksam bei der Änderung der Kristallform von Natriumnitrat. Der Einfluss von Additiven auf die Kristallhabitus-Modifikation kann nach Rossiter aufgrund der Anwesenheit der anionischen polaren Gruppe erklärt werden [Ros09].

Graber et al. [Gra99] konzentrieren sich auf die Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten für das Kristallwachstum von Natriumnitrat. Um Stoffübergangskoeffizienten zu erhalten, korrelierten sie mit  $Re$ ,  $Sc$  und  $Nu$  Kennzahlen. Die Sättigung und Übersättigungskurven sind parallel und eng mit einem  $\Delta T$  von durchschnittlich von 4.1K.

Die maximale Wachstumsrate von Natriumnitrat in einer wässrigen Lösung ist direkt proportional zu der Keimkristallgröße. Maximalwerte für die Kristallwachstumsraten

von Natriumnitrat zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Sättigungsgrad, daher ist die Diffusion der Steuerschritt in der Kontrolle im Kristallwachstumsverfahren. Eine Rührgeschwindigkeit von 500 rpm scheint die geeignetste Bedingung für ein gutes Kristallwachstum zu sein. Sedimentation bzw. ein Zerbrechen der Kristalle entstand jeweils unter 300 bzw. über 700 rpm. Stoffübergangskoeffizienten in einem Kristallwachstumsprozess von Natriumnitrat in einer wässrigen Lösung können durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$Sh_{\text{NaNO}_3} = 15 \cdot Re^{0.35} \cdot Sc^{1.45} + Nu^{1.13} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Daten für Natriumnitrat-Wachstumsraten für Kristalle wurden von Nyvlt [Nyv99] in einer Wirbelschicht bei 30 °C, mit einer relativen Übersättigung von 0.01 bis 0.05 und einer Kristallkeimgröße zwischen 1 und 1.25 mm beschrieben.

Jones et al. [Jon00] haben die Rolle der Fehlstellen, die Dehnung und die Übersättigung auf die Wachstumsraten von Natriumnitrat untersucht. Eine Dehnungsanalyse von Natriumnitrat sekundären Keimen hat gezeigt, dass die Kristallwachstumsraten eine höhere Abhängigkeit von Belastung auf höherer Ebene der Übersättigung aufweisen als auf einem niedrigen Niveau.

Ristic et al. [Ris97] zeigten, dass eine mechanische Belastung eine Wirkung auf Wachstumsraten von zahlreichen Materialien hat, die aus der Lösung kristallisiert wurden. Bei einer Erhöhung der integralen Dehnung eines Kristalles sank die Wachstumsrate von Natriumnitrat. Sie konnten auch nachweisen, dass sekundäre Keime in ihren physikalischen Eigenschaften um verschiedene Grade an Spannung unterschiedlich sind. Experimente mit Natriumnitrat-Kristallkeimen zeigten eine begrenzte Wirkung auf die Wachstumsrate aufgrund von Variationen der Dehnung von Kristall zu Kristall auf ähnlichen Niveaus der relativen Übersättigung.

### 3.4 Die Hauptfragestellungen dieser Arbeit

- Wie unterscheiden sich Einzelkristalle im Vergleich zu Kristalkollektiven beim Wachsen und bei der Auflösung?
- Welche Unterschiede zeigen die Untersuchungen zu den drei Stoffsystemen?
- Wie erklärt man die Differenz zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Auflösung?



- Hat das Medium (sauer oder alkalisch) rund um einen Einzelkristall bzw. ein Kristallkollektiv einen Einfluss auf das Kristallwachstum bzw. die Auflösung?

## **4. Materialien und Methoden**

### **4.1 Materialien**

#### **4.1.1 Anorganische Salze**

Es wurden in dieser Arbeit anorganische Salze als Kristallsubstanzen eingesetzt, da bis jetzt keine allgemeine Vorhersage für den Einfluss von Unreinheiten auf anorganische Kristalle [Mul01] möglich sind.

#### **4.1.2 Die erste Kristallsubstanz ist $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Die Substanzen Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) und Ammoniumeisen(III)-Sulfat  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  als Fremdstoffe (zur Analyse) wurden bei der VWR International GmbH, Darmstadt erworben. Als Lösungsmittel wurde destilliertes Wasser verwendet.

#### **4.1.3 Die zweite Kristallsubstanz ist $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

Das Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Kristall wurde von der BAUFELD-CHEMIE GmbH, Leuna und das Ammoniumeisen(III)-Sulfat  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  als Fremdstoff (zur Analyse) von der VWR International GmbH, Darmstadt gekauft. Als Lösungsmittel wurde destilliertes Wasser verwendet.

#### **4.1.4 Die dritte Kristallsubstanz ist $\text{NaNO}_3$**

Die Substanz Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  stammt von der BASF. Ammoniumeisen(III)-Sulfat  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  als Fremdstoff (zur Analyse) wurde bei der VWR International GmbH gekauft. Als Lösungsmittel wurde destilliertes Wasser verwendet.

### **4.2 Methoden**

Für die Untersuchungen des Wachstums- und Auflöseverhaltens im Kristallkollektiv wurde ein diskontinuierlicher Kristallisator mit einem doppelwandigen Rührwerksbehälter und einem Betriebsvolumen von 100 mL genutzt.

In dieser Arbeit wurden die drei Stoffsysteme Magnesiumsulfat-Heptahydrat-Wasser, Ammoniumsulfat-Wasser und Natriumnitrat-Wasser untersucht.

Alle drei ausgewählten Stoffe sind anorganische Chemikalien. Die Versuche wurden in doppelwandigen Bechern (DWB) durchgeführt.

#### 4.2.1 Das Stoffsystem Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

##### Methoden

Für die Untersuchungen des Wachstums- und Auflöseverhaltens im Kristallkollektiv wurde ein diskontinuierlicher Kristallisator mit einem doppelwandigen Rührwerksbehälter und einem Betriebsvolumen von 100 mL genutzt.

Es wurden zwei gesättigte Lösungen ( $T=18^\circ\text{C}$ )  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit destilliertem Wasser vorbereitet. Einer Magnesiumsulfat-Lösung wurde Ammoniumeisen(III)-Sulfat mit einer Konzentration von 7 g/L zugesetzt. Die Metallionenkonzentration ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in der Lösung betrug 500 ppm. Die dafür benötigte Masse an Ammoniumeisen(III)-sulfat in der Lösung wurde über die Gleichung 4-1 berechnet:

$$m = c \cdot m_{tot} \cdot \frac{M_{tot}}{z \cdot M} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Mit  $c$  als gewünschter Metallionenkonzentration in der Lösung,  $m_{tot}$  als Gesamtmasse der Lösung,  $M_{tot}$  als molare Masse des Salzes,  $M$  als molare Masse der Metallionen und  $z$  als stöchiometrische Wertigkeit der Metallionen im Salz.

Die zweite Lösung verblieb ohne Fremdstoffzusätze als Referenz. Im Anschluss erfolgte die Sättigungspunktbestimmung der reinen und der verunreinigten Lösung. Über- und Untersättigungen von jeweils 2 K wurden für die darauffolgenden Wachstums- und Auflöserversuche gewählt.

Die Versuche in den Rührbehältern erfolgten mit jeweils 3 g Saatkristallen (Siebfraction von 160- 250  $\mu\text{m}$ ) für 10, 20 und 30 Minuten. Das Kristallisat wurde im Anschluss filtriert und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Bestimmung der linearen Wachstums- bzw. Auflösengeschwindigkeit erfolgte über die Gleichung 4-2 in Anlehnung an Buchfink [Buc11b].

$$G = \frac{L_1}{t} \left( \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \quad \text{Gl. 4-2}$$

$G$  ist die mittlere Wachstumsrate,  $L_1$  ist das arithmetische Mittel der Saatkristallsiebfraction,  $t$  ist die Kristallisationszeit,  $m_1$  und  $m_2$  stellen die Kristallmassen vor und nach der Kristallisation dar.

Für die Untersuchung einzelner Kristalle wurde eine temperierbare Messzelle eingesetzt, die es erlaubt, Veränderungen der Kristallmorphologien zu detektieren. Für eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [Gou09] und [Kur90].

Der zu untersuchende Kristall liegt auf dem Boden der mit Lösung gefüllten Zelle und wird mithilfe einer Videokamera durch ein Mikroskop in gleichmäßigen Zeitabständen (ein Bild pro Minute) aufgenommen. Die Bestimmung der Wachstums- bzw. Auflösengeschwindigkeit erfolgt über die Änderung einer charakteristischen Kantenlänge ( $\Delta L$ ) gemäß folgender Gleichung 4-3:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Analog zu den Untersuchungen der Kristallkollektive erfolgten die Messungen jeweils für 30 min.

1. Fall: reiner Kristall – reine Lösung (rein – rein)
2. Fall: reiner Kristall – unreine Lösung (rein – unrein)
3. Fall: unreiner Kristall – reine Lösung (unrein – rein)
4. Fall: unreiner Kristall – unreine Lösung (unrein – unrein)

Im Falle der Bezeichnung als reine Kristalle wurden die Saatkristalle unter Abwesenheit von Fremdstoffen hergestellt, während die als unrein gekennzeichneten Kristalle in Anwesenheit von Ammoniumeisen(III)-Sulfat in der Lösung kristallisiert wurden. Auf der Lösungsmittelseite ergibt sich eine analoge Definition, die sich aber in diesem Fall auf das verwendete Lösungsmittel während der Wachstums- und Auflöserversuche bezieht. Diese Vorgehensweise ermöglicht die zusätzliche Berücksichtigung der Vorgeschichte der verwendeten Saatkristalle (rein oder unrein) auf die Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten in reinen und unreinen Lösungen.

#### **4.2.2 Das Stoffsystem Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )**

##### **Methoden**

Für die Untersuchungen des Wachstums- und Auflöseverhaltens im Kristallkollektiv wurde ein diskontinuierlicher Kristallisator mit einem doppelwandigen Rührwerksbehälter und einem Betriebsvolumen von 100 mL genutzt. In Abb.4-2 ist eine schematische Darstellung des eingesetzten doppelwandigen Rührwerksbehälters gegeben.

Es wurden wie beim Stoffsystem Magnesiumsulfat zwei gesättigte Lösungen ( $T=21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit destilliertem Wasser vorbereitet. Einer Ammoniumsulfat-Lösung wurde Ammoniumeisen(III)-Sulfat mit einer Konzentration von  $3,4\text{ g/L}$  zugesetzt. Die Metallionenkonzentration ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in der Lösung betrug  $500\text{ ppm}$ . Die dafür benötigte Masse an Ammoniumeisen(III)-Sulfat in der Lösung wurde über die Gleichung 4-2 berechnet.

Ein zweiter Teil der Lösung verblieb ohne Fremdstoffzusätze als Referenz. Im Anschluss erfolgte die Sättigungspunktbestimmung der reinen und der verunreinigten Lösung. Über- und Untersättigungen von jeweils  $2\text{ K}$  wurden für die darauffolgenden Wachstums- und Auflöseversuche gewählt.

Die Versuche in den Rührbehältern erfolgten mit jeweils  $3\text{ g}$  Saatkristallen [(Siebfraction von  $(400- 500\text{ }\mu\text{m})$ ] für  $10, 20$  und  $30$  Minuten. Das Kristallisat wurde zum Schluss filtriert und über Nacht bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Ofen getrocknet. Wie beim vorherigen Stoffsystem erfolgte die Bestimmung der linearen Wachstums- bzw. Auflösegeschwindigkeit über die Gleichung 4- 2.

Für die Untersuchung einzelner Kristalle wurde eine temperierbare Messzelle eingesetzt. In Abb. 2 ist eine Skizze der Mikroskopzelle dargestellt. Durch die Verwendung einer temperierbaren Messzelle kann man unter exakter Beachtung der Zeit die Änderung der Einzelkristalle bzw. ihre Morphologie beobachten.

Der zu untersuchende Kristall liegt auf dem Boden, der mit reiner gesättigter Lösung ( $5\text{ mL}$ ) gefüllten Zelle. Mithilfe einer Videokamera wird durch das Mikroskop in gleichmäßigen Zeitabständen (ein Bild pro Minute) das Wachstum bzw. die Auflösung aufgenommen. Der einzelne Kristall soll in den ersten  $30$  Minuten wachsen und danach soll er sich über die gleiche Zeit auflösen. Die Bestimmung der Wachstums- bzw. Auflösegeschwindigkeit erfolgt über die Änderung einer charakteristischen Kantenlänge ( $\Delta L$ ) gemäß Gleichung 4- 3.

Magnesiumsulfat-Heptahydrat, welches in dieser Arbeit als Kristallsubstanz verwendet wird, wurde mit Kristallen mit einer charakterisieren Länge von  $200\text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt.  $3\text{ g}$  Magnesiumsulfat-Heptahydrat-Saatkristalle können das bis zu Vierfache ihres Wachstumsmaßes in zehn Minuten zulegen.

Bei Magnesiumsulfat-Heptahydrat-Kristallen ist es nicht möglich, die Kristalle im Ofen bei höheren Temperaturen zu trocknen, da sie Wasser enthalten.

Wie bei dem Stoffsystem Magnesiumsulfat-Wasser erfolgten jeweils für  $30\text{ min}$  die Messungen der Untersuchungen der Kristallkollektive.

Um den zusätzlichen Einfluss von Fremdstoffen auf die Wachstums- und Auflösungsdispersion zu untersuchen, wurden vier Fallstudien definiert, die sich durch die Präsenz von Ammoniumeisen(III)-Sulfat als Fremdstoff während der Erzeugung der Saatkristalle und der anschließenden Versuche definieren.

1. Fall: reiner Kristall – reine Lösung (rein – rein)
2. Fall: reiner Kristall – unreine Lösung (rein – unrein)
3. Fall: unreiner Kristall – reine Lösung (unrein – rein)
4. Fall: unreiner Kristall – unreine Lösung (unrein – unrein)

Zur Vorbereitung der vier unterschiedlichen Saatkristalle:

- Im ersten Fall wurden die gesiebten Kristalle (welche aus der Packung genommen wurden) für 30 Minuten in einer reinen Lösung wachsen gelassen.
- Im zweiten Fall (rein-unrein) sind die gesiebten Kristalle auch für dieselbe Zeit in einer unreinen Lösung wachsen gelassen worden.
- Im dritten Fall lässt man die unreinen Kristalle (welche aus den Versuchen des zweiten Falles stammen) für die gleiche Zeit in einer reinen Lösung wachsen.
- Im vierten und letzten Fall wurden die unreinen Kristalle (auch diese wurden aus dem zweiten Fall gewonnen) für 30 Minuten in einer unreinen Lösung wachsen gelassen.

### 4.2.3 Das Stoffsystem Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ )

#### Methoden

Bei der Durchführung der Versuche zu diesem Stoffsystem ist folgendes zu bemerken: Alle Apparaturen und Versuchsbedingungen außer der Kristallgröße (bei Ammoniumsulfat) sind identisch mit den anderen Stoffsystemen. Für die Untersuchungen des Wachstums- und Auflösungsverhaltens im Kristallkollektiv wurde ein diskontinuierlicher Kristallisator mit einem doppelwandigen Rührwerksbehälter und einem Betriebsvolumen von 100 mL genutzt.

Es wurden zwei gesättigte Lösungen ( $T=19^\circ\text{C}$ ) aus  $\text{NaNO}_3$  mit destilliertem Wasser vorbereitet. Einer Natriumnitrat-Lösung wurde Ammoniumeisen(III)-Sulfat mit einer Konzentration von 4.2 g/L zugesetzt. Die Metallionenkonzentration ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in der Lösung betrug 500 ppm. Die dafür benötigte Masse an Ammoniumeisen(III)-sulfat in der Lösung wurde über die Gleichung 4-1 berechnet.

Ein zweiter Teil der Lösung verblieb ohne Fremdstoffzusätze als Referenz. Im Anschluss erfolgte die Sättigungspunktbestimmung der reinen und der verunreinigten

Lösung. Über- und Untersättigungen von jeweils 2 K wurden für die darauffolgenden Wachstums- und Auflöseversuche gewählt.

Die Versuche in den Rührbehältern erfolgten mit jeweils 3 g Saatkristallen (in der Größenklasse 160 bis 250  $\mu\text{m}$ ) für 10, 20 und 30 Minuten. Das Kristallisat wurde im Anschluss filtriert und im Ofen bei 50 °C über Nacht getrocknet. Die Berechnung der Wachstums- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit wurde ebenfalls mit der Gleichung 4-2 durchgeführt.

Für die Untersuchung einzelner Kristalle wurde eine Mikroskopzelle eingesetzt, welche mit einem Thermostat verbunden ist. Der Thermostat erlaubt die Temperatur der Zelle zu kontrollieren. Die ausführliche Beschreibung des Aufbaus der Mikroskopzelle ist in Abb. 4-3 gezeigt.

Der zu untersuchende einzelne Kristall liegt auf dem Boden der mit reiner gesättigter Lösung (5 mL) gefüllten Zelle. Eine Videokamera, die an das Mikroskop angebracht ist, schießt jede Minute ein Foto. Dies zeigt die Größenänderung des Kristalls. Die Berechnung der Wachstums- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit wurde ebenfalls mit der Gleichung 4-3 berechnet.

Analog zu den Untersuchungen der Kristallkollektive erfolgten die Messungen jeweils für 30 min.

Die vier Fallstudien definieren sich durch die Präsenz von Ammoniumeisen(III)- Sulfat als Fremdstoff während der Erzeugung der Saatkristalle und den anschließenden Versuchen.

1. Fall: reiner Kristall – reine Lösung (rein – rein)
2. Fall: reiner Kristall – unreine Lösung (rein – unrein)
3. Fall: unreiner Kristall – reine Lösung (unrein – rein)
4. Fall: unreiner Kristall – unreine Lösung (unrein – unrein)

#### **4.2.4 Saatkristalle**

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Saatkristalle wurden in vier unterschiedliche Gruppen aufgeteilt.

Für jedes System wurden vier unterschiedliche Saatkristallgruppen vorbereitet. Die Saatkristalle wurden in vier unterschiedliche Klassen auf Basis der Unreinheit unterteilt, ob sich die Unreinheit in der Lösung oder im Feststoff befindet.

Die erste Klasse ist (rein- rein), in welcher man die reinen Kristalle nach der Siebung für 30 Minuten in einer reinen Lösung (ohne Fremdstoffe) wachsen lässt.

Die zweite Klasse ist (rein- unrein), in welcher reine Saatkristalle in einer unreinen Lösung (wurde mit 500 ppm Eisen-Ionen gemischt) für 30 Minuten wachsen lässt. Die Saatkristalle, die aus dieser Klasse gewonnen wurden, wurden zum Teil in der dritten und vierten Klassen eingesetzt.

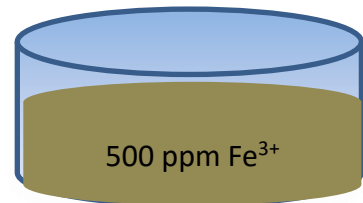
In der dritten Klasse wurden unreine Saatkristalle in reiner Lösung für 30 Minuten wachsen gelassen.

In der vierten Klasse wurden die Saatkristalle (unrein) in einer Lösung, die mit Fremdstoff behandelt wurde, eingesetzt.

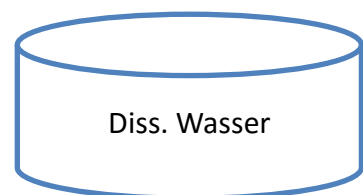
➤ Reiner (Kristall) / reine (Lösung)



• Reiner (Kristall) / unreine (Lösung)



➤ Unreiner (Kristall) / reine (Lösung)



• Unreiner (Kristall) / unreine (Lösung)

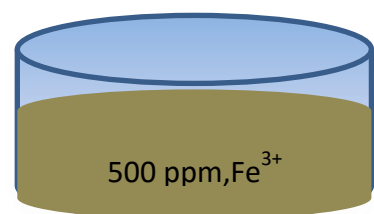


Abb. 4-1: Vier unterschiedliche Saatkristalle (rein- rein), (rein-unrein), (unrein-rein) und (unrein-unrein).

### 4.3 Apparate

#### 4.3.1 Die doppelwandigen Becher

Die doppelwandigen Becher bestanden aus drei Bechern, die mit einem Thermostat (eine Temperatur für alle drei Becher) verbunden wurden.

Alle Parameter (die Temperatur, die Lösungsgeschwindigkeit, die Lösungsbedingungen) sind gleich, nur die Zeit ist in den drei Bechern unterschiedlich: im ersten 10, im zweiten 20, und im dritten 30 Minuten.

Im Resultat sollten Unterschiede im Wachstum bzw. in der Auflösungs geschwindigkeit abhängig von der Zeit gefunden werden.

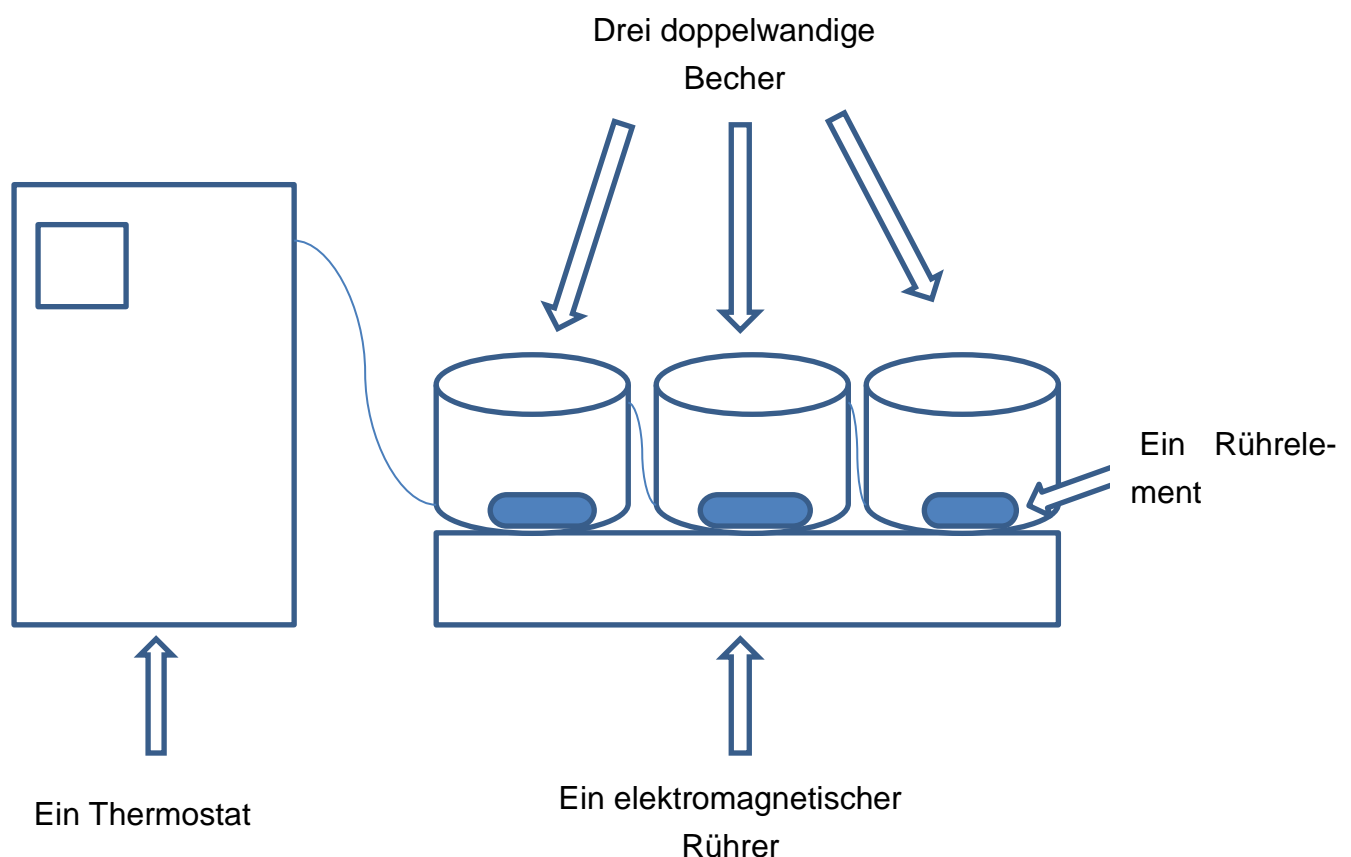


Abb. 4-2: Die doppelwandigen Becher.



### 4.3.2 Die Mikroskopzelle

In dieser Anlage gibt es die Möglichkeit, sowohl einen einzelnen Kristall zum Wachsen bzw. zum Auflösen zu bringen als auch die Kristallmorphologie zu beobachten. Die MZ-Anlage wurde mit einem Thermostat verbunden, um die Lösungstemperatur zu kontrollieren.

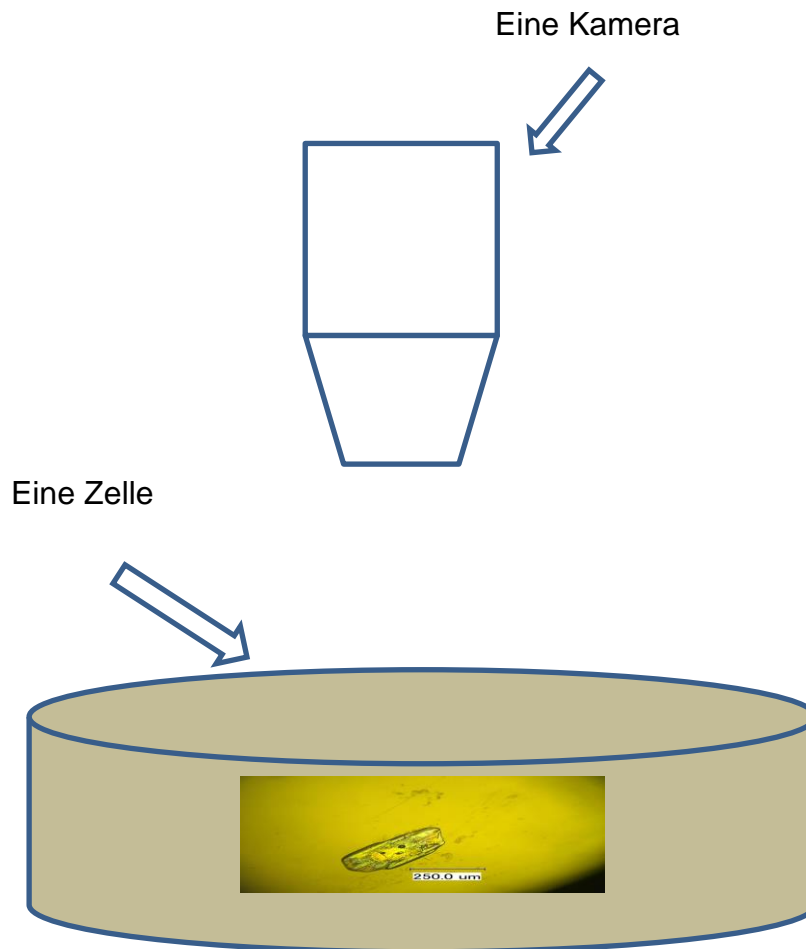


Abb. 4-3: Die Mikroskopzelle.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Ergebnisse und Diskussion zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Sowohl für die Einzelkristallversuche (rechts) als auch für das Kristallkollektiv (links) stehen die acht nachfolgenden Diagramme Abbn. 5-1 bis 5-4 für die Beschreibung des Eisenionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) Einflusses.

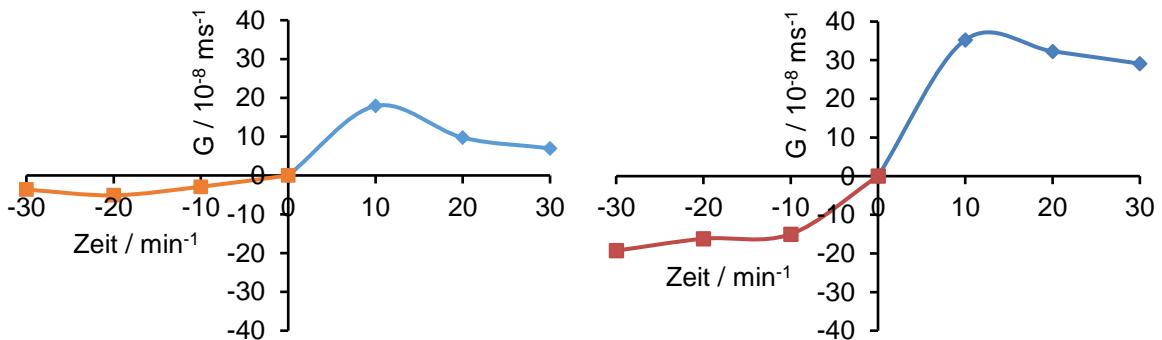


Abb. 5-1: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=16\text{ °C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=20\text{ °C}$ ) von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für reine Kristalle in reiner Lösung (Fall 1).

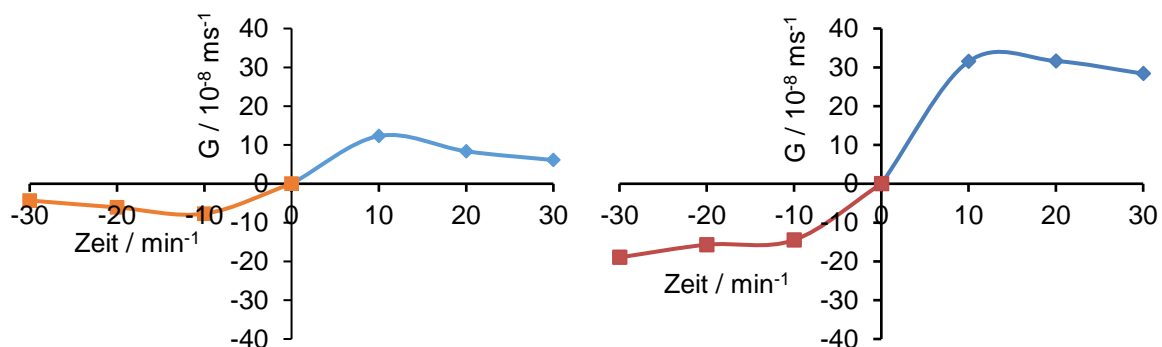


Abb. 5-2: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=18\text{ °C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=22\text{ °C}$ ) von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für reine Kristalle in unreiner Lösung (Fall 2).

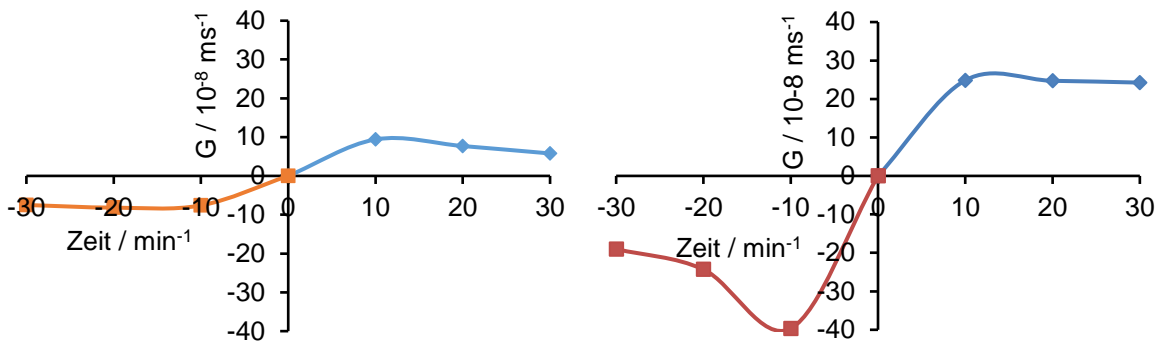


Abb. 5-3: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für unreine Kristalle in einer Lösung (Fall 3).

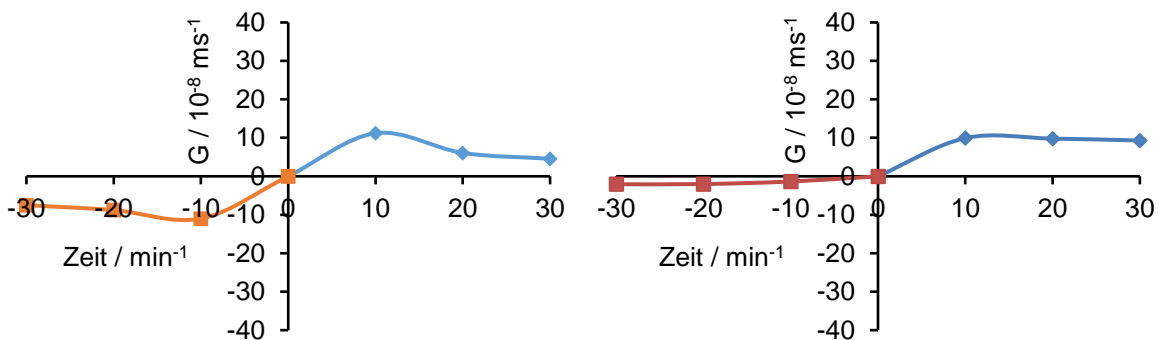


Abb. 5-4: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für unreine Kristalle in unreiner Lösung (Fall 4).

Die Zugabe des Fremdstoffes mit einer Konzentration von 500 ppm bedingt dabei eine deutliche Verschiebung des Sättigungspunktes. Die entsprechenden Sättigungstemperaturen liegen im Vergleich zur reinen Lösung  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  höher. Dies fand bei der Bestimmung der Wachstums- bzw. Untersättigungstemperaturen die entsprechende Berücksichtigung.

Bei der Untersuchung der Verläufe ist festzustellen, dass sie erwartungsgemäß ähnlich sind. Zunächst findet ein schnelles Wachstum statt gefolgt von einem Abflachen der Geschwindigkeit aufgrund des abgebauten treibenden Potentials (Übersättigung). Die höchsten Wachstumsgeschwindigkeiten sind dabei, wie aus Abb. 1 hervorgeht, für das Reinsystem (reine Kristalle in reinen Lösungen) gemessen worden.

Der Fremdstoff Ammoniumeisen(III) – Sulfat in der Lösung (Abbn. 5-2 und 5-4) unterdrückt das Wachstum leicht, der Fremdstoff im Kristall (Abbn. 5-3 und 5-4) hat

jedoch mindestens die gleiche unterdrückende Wirkung auf das Kristallwachstum. Die Verunreinigung  $\text{Fe}^{3+}$  verhindert den Einbau von Kristallbausteinen und blockiert damit aktive Wachstumsseiten durch Adsorption an der Kristalloberfläche und führt zu einer Erhöhung des Einbauwiderstandes für das Kristallwachstum. In der Literatur [Yua90], [Ulr93], [Buc11a] und [Kur90] gibt es eine Vielzahl an Berichten zum Einfluss verschiedener Metallionen, vorrangig auf das Wachstumsverhalten. Sie konnten zwar eine unterdrückende Wirkung nachweisen, aber keinen klaren Trend aufzeigen.

Bei der Untersuchung der Auflösengeschwindigkeit ist genau das erwartete umgekehrte Verhalten zu beobachten, das aber insgesamt etwas weniger stark ausgeprägt ist. Der Einfluss trivalenter Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  auf die Auflösung von reinen und verunreinigten Kristallen ist positiver Art und führt damit zu einer geringfügig schnelleren Auflösung (Abbildungen 5-2 bis 5-4, links) im Vergleich zum Reinsystem (Abb. 1, links). Vergleiche dazu auch Al-Jibbouri [Alj02c].

Bei den Kristallen, die einzeln untersucht wurden (Abbildungen 5-1 bis 5-4, rechts) und somit als nicht repräsentativ bezüglich der ermittelten Zahlenwerte –aufgrund der GDR bzw. der DRP- gelten, sind ähnliche Tendenzen wie bei den oben beschriebenen Versuchen der Kristallkollektive erkennbar.

Zur Auflösekinetik unter Fremdstoffeinfluss liegen im Vergleich zum Wachstum deutlich weniger Untersuchungen vor, was sich in der geringen Anzahl an Literaturquellen zur Auflösekinetik widerspiegelt [Fab96b] und [Oma97]. Es wird zudem übereinstimmend berichtet, dass Fremdstoffe die Auflösengeschwindigkeit weniger stark im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen ([Kub95a] und [Kub95b]). Auch hier ist kein eindeutiger Trend hinsichtlich der Effektivität unterschiedlicher Verunreinigungen auf die Auflösekinetik gegeben.

Für die Untersuchung des Kristallhabitus einzelner Kristalle wurde eine temperierbare Messzelle eingesetzt (siehe Abb. 4-3, Kapitel 4). In Abb. 5-5 für das Kristallwachstum wird dabei gezeigt, dass die zu erwartenden Ergebnisse erzielt wurden. Kristalle werden, wenn sie in reinen Lösungen langsam wachsen, immer perfekter (sie heilen aus). Der Vorgang des Ausheilens wurde beispielhaft in Abb. 5-6 dargestellt. Bei dem langsamen Kristallwachstum werden Schädigungen des Habitus ausgeglichen.

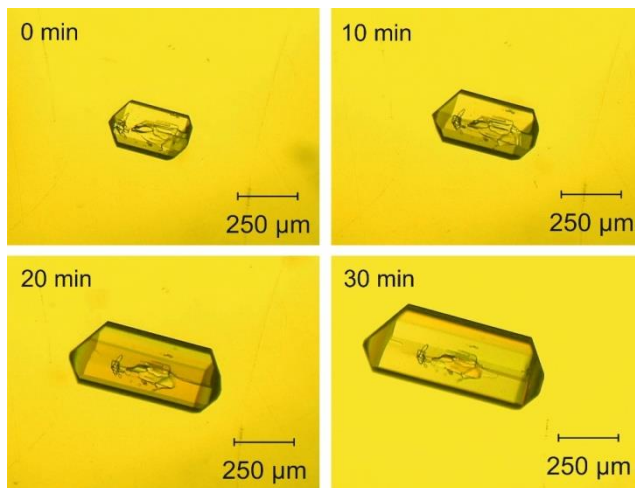


Abb. 5-5: Kristallwachstum von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  -Einzelkristallen, reine Kristalle in reiner Lösung (10 min:  $G=35,3 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 20 min:  $G=32,3 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 30 min:  $G=29,1 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ).

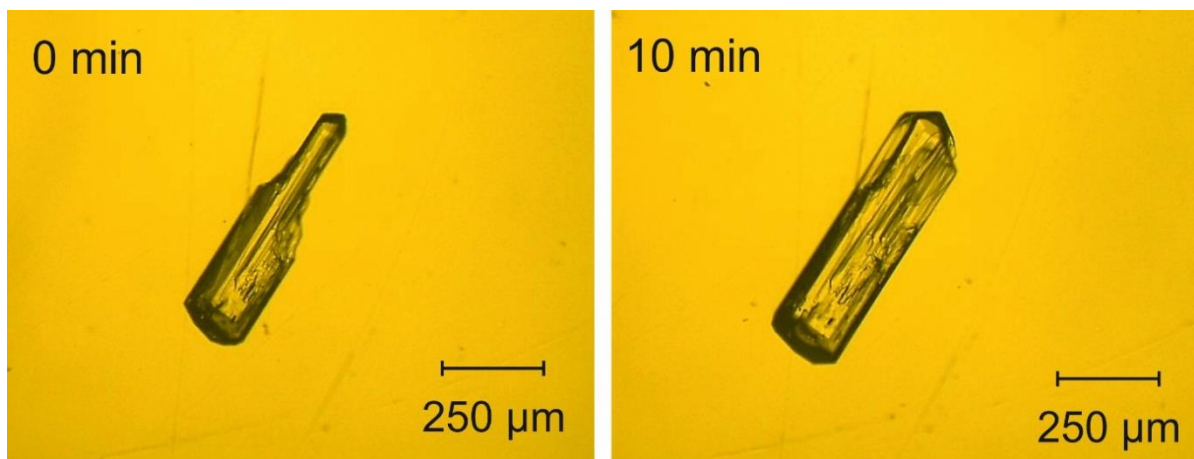


Abb. 5-6: Das Ausheilen von reinen Magnesiumsulfatkristallen während des Kristallwachstums in reiner Lösung ( $\Delta t=10 \text{ min}$ ).

Im Falle der Auflösung (Abb. 5-7) in reinem Lösemittel ist neben einer kontinuierlichen Verkleinerung auch eine Abrundung der Ecken und Kanten zu beobachten.

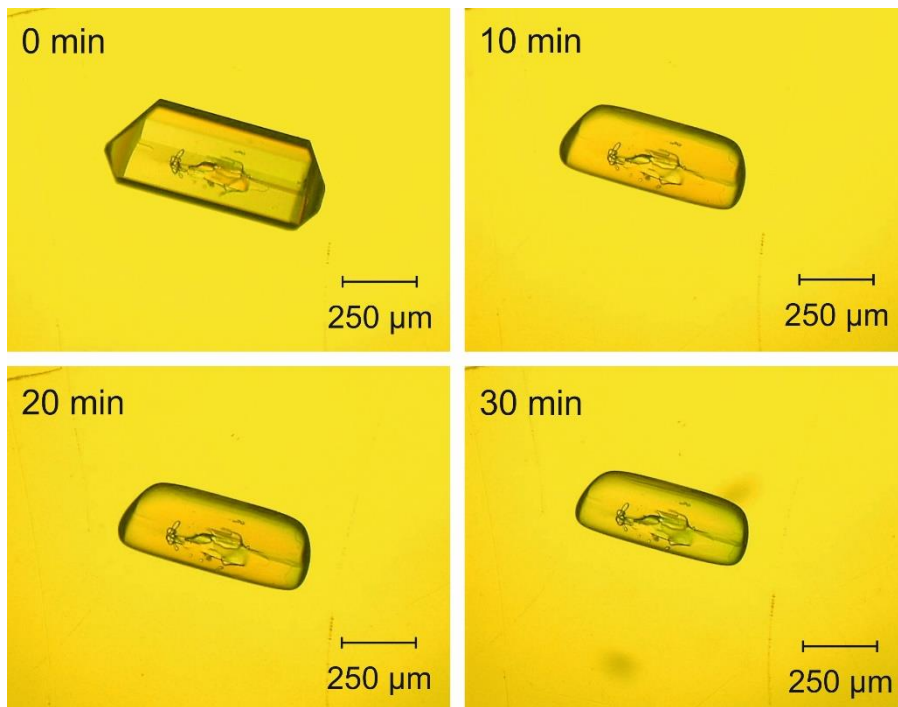


Abb. 5-7: Kristallauflösung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Einzelkristallen, reine Kristalle in reiner Lösung (10 min:  $G=15 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 20 min:  $G=16,2 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 30 min:  $G=19,3 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ).

Entsprechende Formänderungen sind mittels der Einzelkristallversuche zu erkennen, jedoch belastbare Mittelwerte für Wachstum und Auflösung können aufgrund des bereits beschriebenen Auftretens der GRD und DRD nicht gewonnen werden.

Zudem ermöglicht die Verwendung einer Mikroskopzelle die Bestimmung der Einflüsse von Fremdstoffen, wie z.B. die hier verwendeten trivalenten Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  auf die jeweilige Kristallmorphologie. Die Einflüsse resultierten aus der Adsorption unterschiedlicher Mengen von Fremdstoff an spezifischen Kristallflächen und dort an Stellen, die besonders für das Kristallwachstum von Bedeutung sind. An dieser Stelle sei auf die zahlreich vorhandene Literatur (z.B. [Zha92b] und [Bal76]) zum Einfluss von Verunreinigungen auf die Kristallmorphologie verwiesen.

Ein Vergleich der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten in Abb. 5-8 verdeutlicht den starken Einfluss trivalenter Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  auf die Kinetik von Wachstum und Auflösung. Eine Metallionenkonzentration ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in der Lösung von 500 ppm führt zu einer deutlichen Reduzierung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Magnesiumsulfat-Heptahydrat im Vergleich zum Reinsystem. Dabei fällt insbesondere auf, dass verunreinigte Kristalle bei konstanter Übersättigung die geringsten Wachstumsraten zeigen, sowohl in reiner als auch in unreiner Lösung. Das Wachstum reiner Kristalle in unreiner Lösung zeigt ebenfalls eine im Vergleich zum Rein-

system deutlich schwächere Wachstumsrate, liegt aber im Gesamtvergleich über den beiden Fällen, bei denen unreine Kristalle vorlagen.

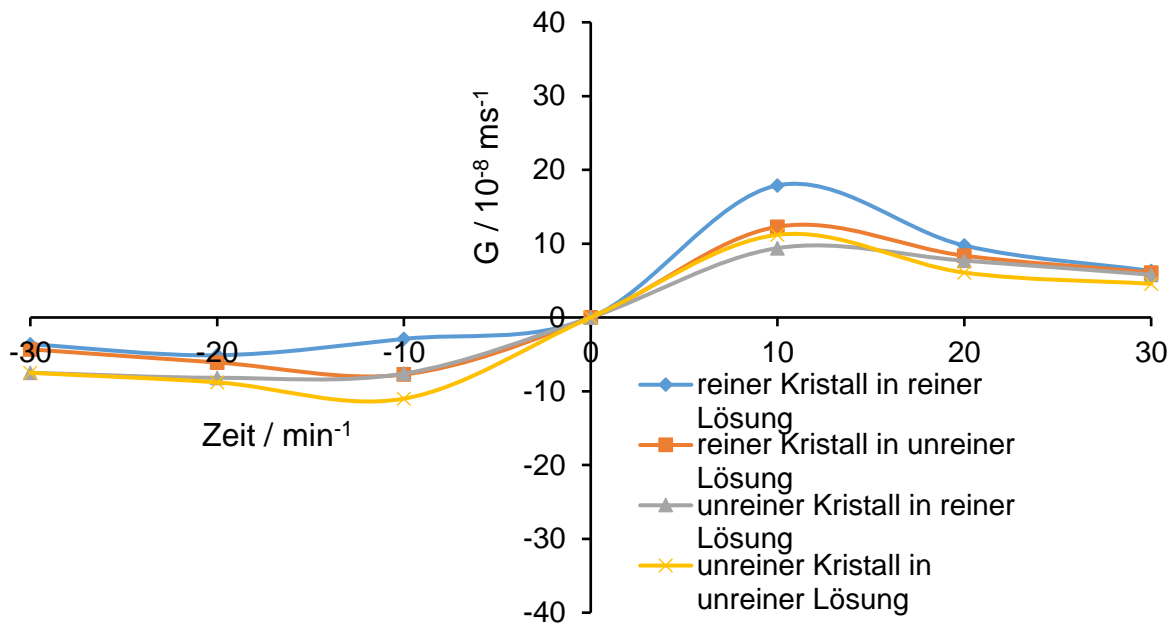


Abb. 5-8: Vergleich der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  im Kristallkollektiv.

Bei der Betrachtung des Auflöseverhaltens der vier beschriebenen Fälle ist ein gegensätzliches Verhalten im Vergleich zu den Wachstumsgeschwindigkeiten zu erkennen. Bei einer konstanten Untersättigung von 2 °C zeigt das Reinsystem (reine Kristalle in reinen Lösungen) die geringste Auflösengeschwindigkeit. Die Verunreinigungen von Kristall und Lösung führen zu leicht höheren Auflöseraten im Vergleich zum Reinsystem.

Eine weiterführende Betrachtung der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten von Einzelkristallen aller vier Fälle in Abb. 5-9 verdeutlicht die Problematik der Aussagefähigkeit von kinetischen Untersuchungen auf der Grundlage eines einzelnen Kristalls.

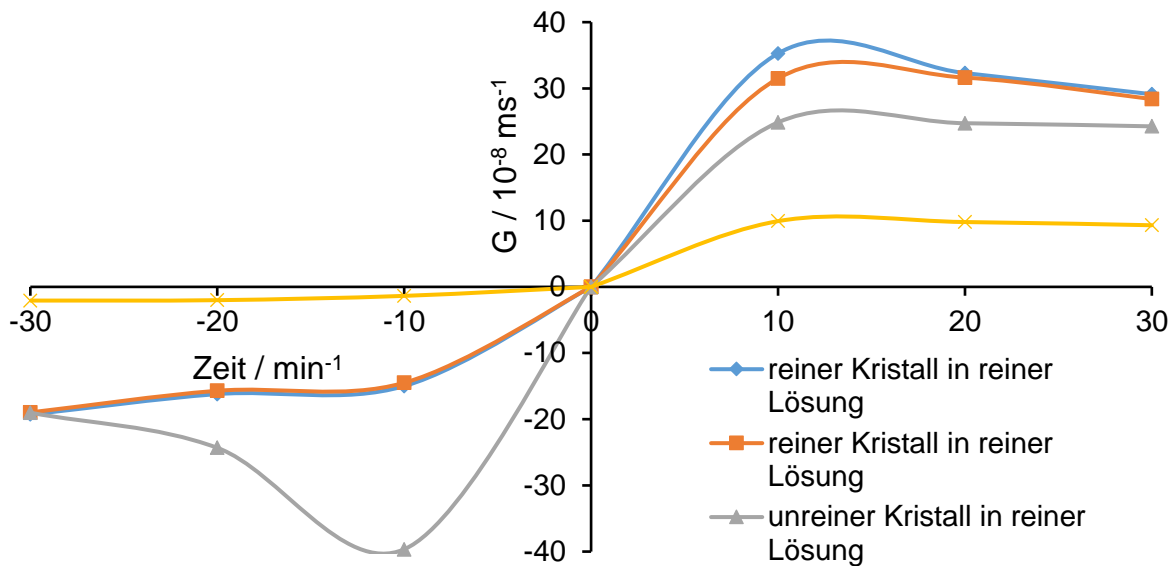


Abb. 5-9: Vergleich der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  am Einzelkristall.

Die Effekte von Growth Rate Dispersion und Dissolution Rate Dispersion sind gegeben. Da also jeder Kristall seine eigene Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit besitzt, die von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst werden kann, offenbart der Vergleich der Abbildungen 5-8 und 5-9 signifikante Unterschiede und damit die hohe systembedingte Fehleranhaftung bei der alleinigen Betrachtung von den Einzelkristallen.

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion zu Ammoniumsulfat ( $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

Der Einfluss von Fremdstoffen auf die Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit von Ammoniumsulfat-Kristallen wurde für die vier beschriebenen Konstellationen für das Kristallkollektiv in Batch-Kristallisationsversuchen und am Einzelkristall über die Änderung einer charakteristischen Kantenlänge gemäß Gleichung. 4-2 bzw. 4-3 charakterisiert. Die Ergebnisse können den nachfolgenden Abb. 5-10 bis 5-13 entnommen werden.



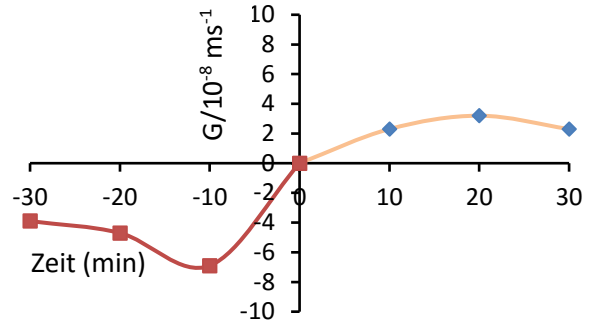
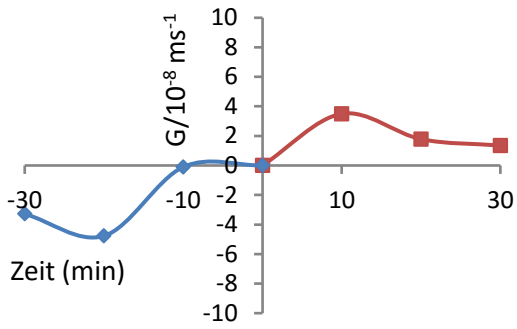


Abb. 5-10: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=19\text{ °C}$ ) und Auflösungsgeschwindigkeit (bei  $T=23\text{ °C}$ ) von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für reine Kristalle in reiner Lösung (Fall 1).

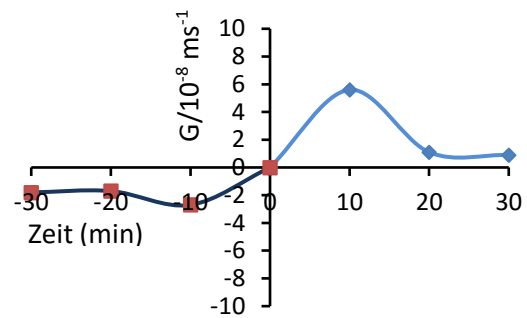
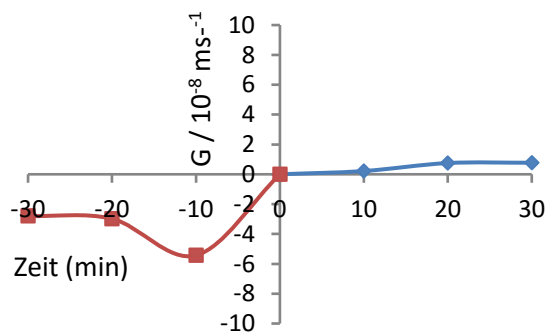


Abb.5-11: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=20\text{ °C}$ ) und Auflösungsgeschwindigkeit (bei  $T=24\text{ °C}$ ) von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für reine Kristalle in unreiner Lösung (Fall 2).

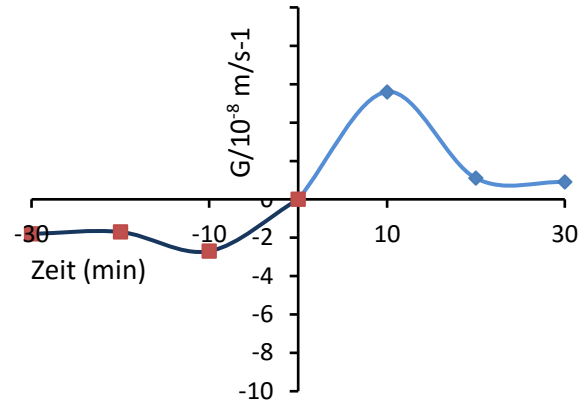
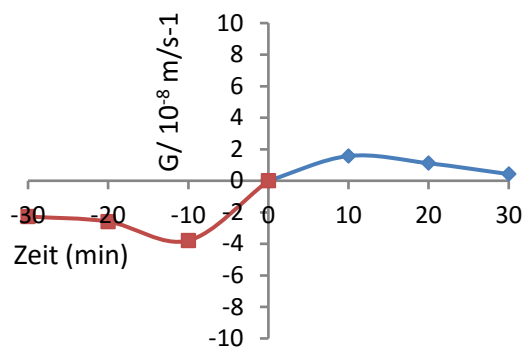


Abb. 5-12: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=19\text{ °C}$ ) und Auflösungsgeschwindigkeit (bei  $T=23\text{ °C}$ ) von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für unreine Kristalle in reiner Lösung (Falle 3).

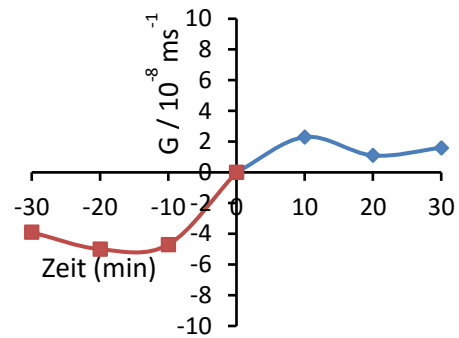
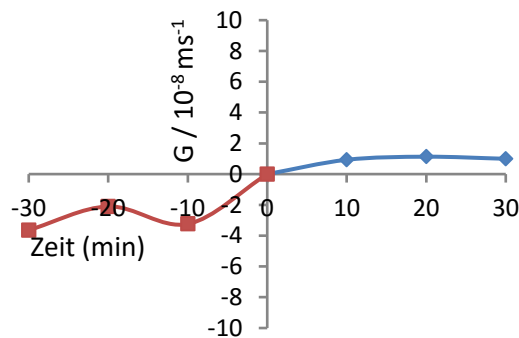


Abb. 5-13: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=24\text{ °C}$ ) und Auflösungsgeschwindigkeit (bei  $T=20\text{ °C}$ ) von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für unreine Kristalle in unreiner Lösung (Fall 4).

Als erstes ist festzustellen, dass die Zugabe des Fremdstoffes mit einer Konzentration von 500 ppm eine deutliche Verschiebung des Sättigungspunktes mit sich bringt. Die entsprechenden Sättigungstemperaturen liegen im Vergleich zu reiner Lösung um  $1\text{ °C}$  höher (bei Magnesiumsulfat zum Vergleich um  $2\text{ °C}$  höher). Dies fand bei der Bestimmung der Wachstums- bzw. Untersättigungstemperaturen die entsprechende Berücksichtigung.

Zunächst findet in der Versuchszeit ein langsames Wachstum statt. Die höchsten Wachstumsgeschwindigkeiten sind dabei, wie aus Abb. 5-10 hervorgeht, für das Reinstoffsystem (reine Kristalle in reinen Lösungen) gemessen worden.

Der Fremdstoff Ammoniumeisen(III) – Sulfat in der Lösung (Abbn. 5-11 und 5-13) unterdrückt das Wachstum sehr stark. Wenn die Lösung rein (Abbn. 5-10 und 5-12) ist, zeigt es eine geringere unterdrückende Wirkung des Kristallwachstums als bei den anderen zwei Fällen. Die Verunreinigung  $\text{Fe}^{3+}$  verhindert den Einbau von Kristallbausteinen und blockiert damit aktive Wachstumsseiten durch Adsorption an der Kristalloberfläche. Er führt zu einer Erhöhung des Einbauwiderstandes für das Kristallwachstum. Ein Mechanismus betrifft die Adsorption / Desorption auf der Kristalloberfläche. Zuerst werden die Verunreinigungen durch die wachsende Kristalloberfläche adsorbiert und dann werden die Verunreinigungen weggeschoben (Desorption). Substratmoleküle lagern sich an der Kristalloberfläche an, wodurch die Desorptionsstufe als Energiebarriere wirkt, die das Wachstum an der Kristallfläche verlangsamt.

Bei der Untersuchung der Auflösengeschwindigkeit ist bei diesem Stoffsystem nicht das erwartete umgekehrte Verhalten im Vergleich zum Kristallwachstum zu beobachten. Der Einfluss trivalenter Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  auf die Auflösung im reinen Fall (Abb. 5-10) führt dazu, dass in den ersten 10 Minuten fast keine Auflösung stattfand und sich danach die Auflösengeschwindigkeit erhöhte.

In den nächsten drei Fällen (Abbn. 5-11, 5-12, und 5-13) ist die Auflösengeschwindigkeit schneller als die Wachstumsgeschwindigkeit.

Bei den Kristallen, die einzeln untersucht wurden (Abbildungen 5-14 und 5-15, unten) und somit als nicht repräsentativ bezüglich der ermittelten Zahlenwerte aufgrund der konstanten Konzentration während eines Versuches in der Mikroskopzelle angesehen werden können, ist ein deutlich höheres Wachstum sowie eine höhere Auflösung als im doppelwandigen Rührwerksbehälter (aufgrund der GDR bzw. der DRP) zu finden. Ähnliche Tendenzen sind bei den oben beschriebenen Versuchen der Kristallkollektive erkennbar.

Wie bei dem ersten Stoffsystem (Magnesiumsulfat) wurden für die Untersuchung des Kristallhabitus einzelne Kristalle in die temperierbare Messzelle eingesetzt. Abb. 5-14 zeigt das Kristallwachstum in 30 Minuten für die Ammoniumsulfat-Kristalle. Die Änderung in der Kristalllänge ist nicht so groß wie bei den Magnesiumsulfat- oder Natriumnitrat-Stoffsystemen, aber wie erwartet sind die einzelnen Kristalle in reiner Lösung gewachsen. Die Kristalle heilen aus.

Die Ammoniumsulfat-Einzelkristalle sind groß (400- 500  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zu den zwei anderen Stoffsystemen, deswegen ist ihre Wachstums- bzw. Auflösungs- geschwindigkeit nicht so groß.

Für dieselbe Masse von zwei Stoffen hat diejenige, die die kleineren Partikeln hat, eine größere Oberfläche, also mehr Wachstum.

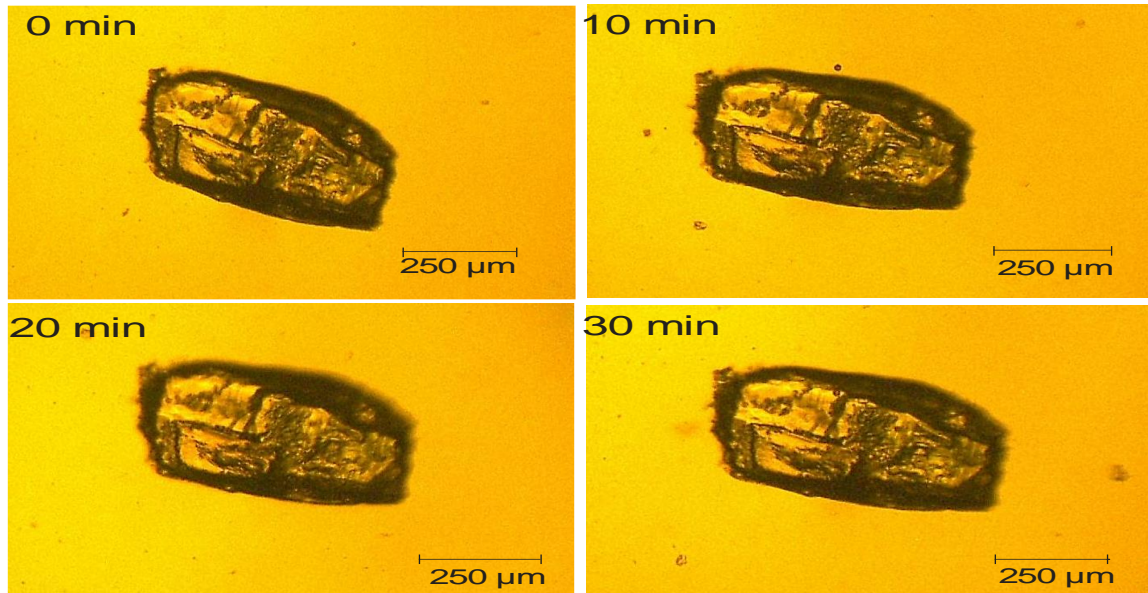


Abb. 5-14: Kristallwachstum von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  Einzelkristallen, reine Kristalle in reiner Lösung (10 min:  $G=1,2 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 20 min:  $G=1,7 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 30 min:  $G=1,2 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ).

Im Falle der Auflösung (Abb.15) in reinem Lösemittel ist eine Verkleinerung des einzelnen Kristalls erkennbar. Aber im Gegensatz zu den anderen beiden Stoffsystemen in dieser Arbeit ist die Abrundung der Ecken und Kanten nicht klar zu beobachten.

Wegen der geringen Auflösengeschwindigkeit ist die höchste errechnete Wachstumsgeschwindigkeit  $G=3,6 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ .

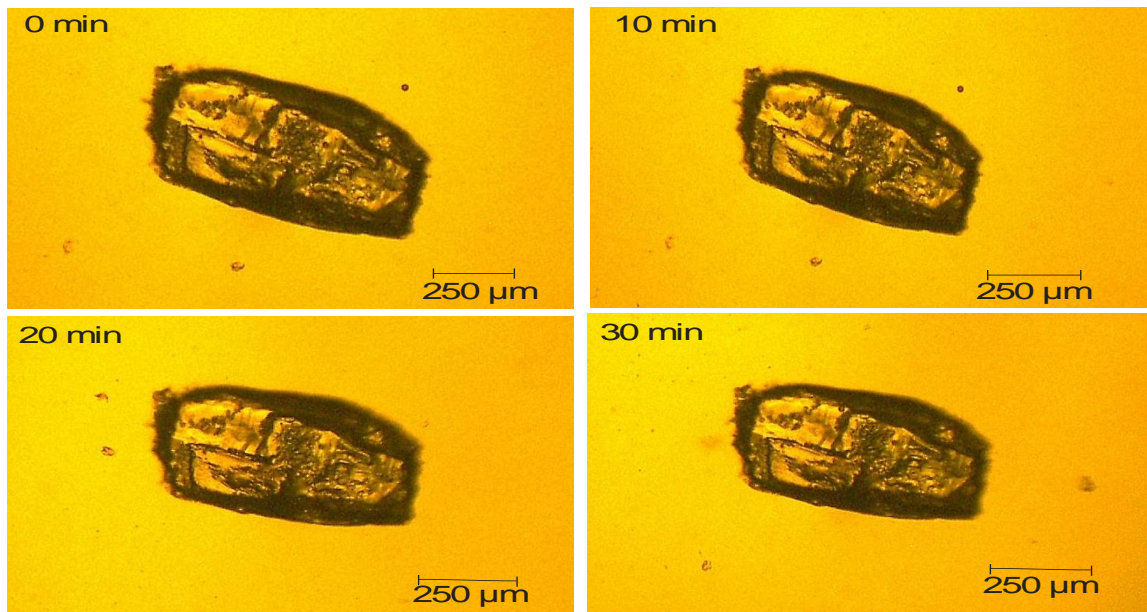


Abb. 5-15: Kristallauflösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Einzelkristallen, reine Kristalle in reiner Lösung (10 min:  $G=3,6 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 20 min:  $G=2,5 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 30 min:  $G=2,1 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ).

Ein Vergleich der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten in Abb. 16 verdeutlicht nicht die Unterschiede zwischen den vier Fällen wie bei den einzelnen Diagrammen, da die Linien zu nahe beieinander sind. Der sehr starke Einfluss trivalenter Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  auf die Kinetik vom Wachstum ist deutlich höher als auf die der Auflösung. Eine Metallionenkonzentration ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in der Lösung von 500 ppm führt zu einer sehr geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Ammoniumsulfat im Vergleich zum Reinsystem. Dabei fällt insbesondere auf, dass reine Kristalle bei konstanter Übersättigung in reiner Lösung in den 10 Minuten die höchste Wachstumsrate zeigten. Das Wachstum reiner Kristalle sowie unreiner Kristalle in reiner Lösung zeigten ebenfalls ein im Vergleich zur unreinen Lösung deutlich stärkeres Wachstum.

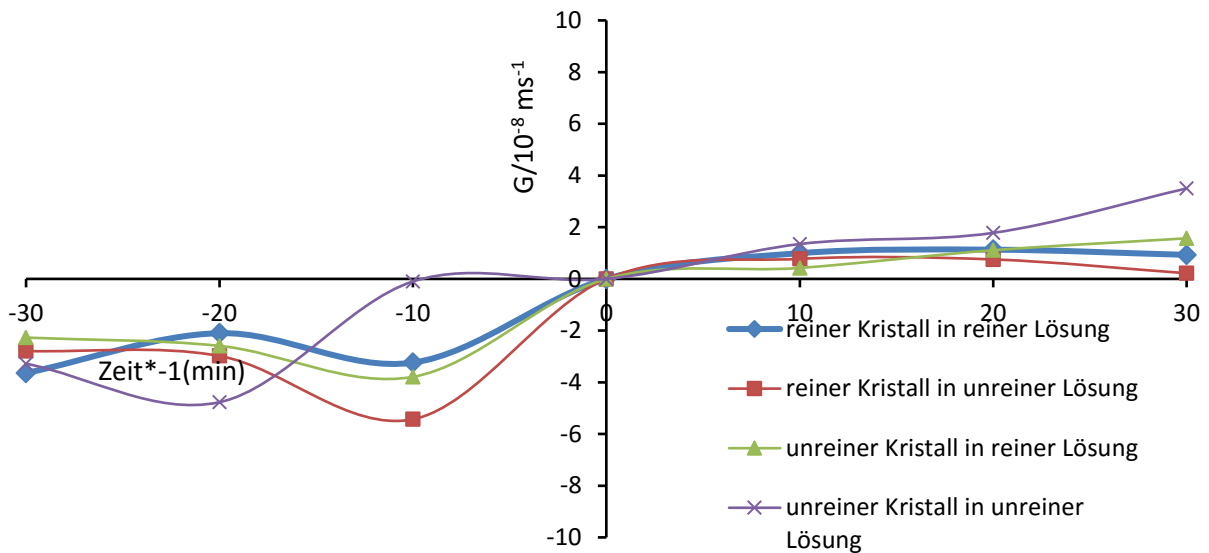


Abb. 5-16: Vergleich der Wachstums- und Auflösegeschwindigkeit von  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  im Kristallkollektiv.

Bei der Betrachtung des Auflöseverhaltens der vier beschriebenen Fälle ist ein gegensätzliches Verhalten im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit zu erkennen. Bei einer konstanten Untersättigung von 2 °C zeigt das Reinsystem (reine Kristalle in reinen Lösungen) die geringste Auflösegeschwindigkeit. Die Verunreinigungen von Kristall und Lösung führen zu leicht höheren Auflöseraten im Vergleich zum Reinsystem.

Eine weiterführende Betrachtung der Wachstums- und Auflösegeschwindigkeiten von Einzelkristallen wird in Abb. 9 für alle vier Fälle verdeutlicht. Die Problematik der Aussagefähigkeit von kinetischen Untersuchungen auf der Grundlage eines einzelnen Kristalls wird dabei deutlich.

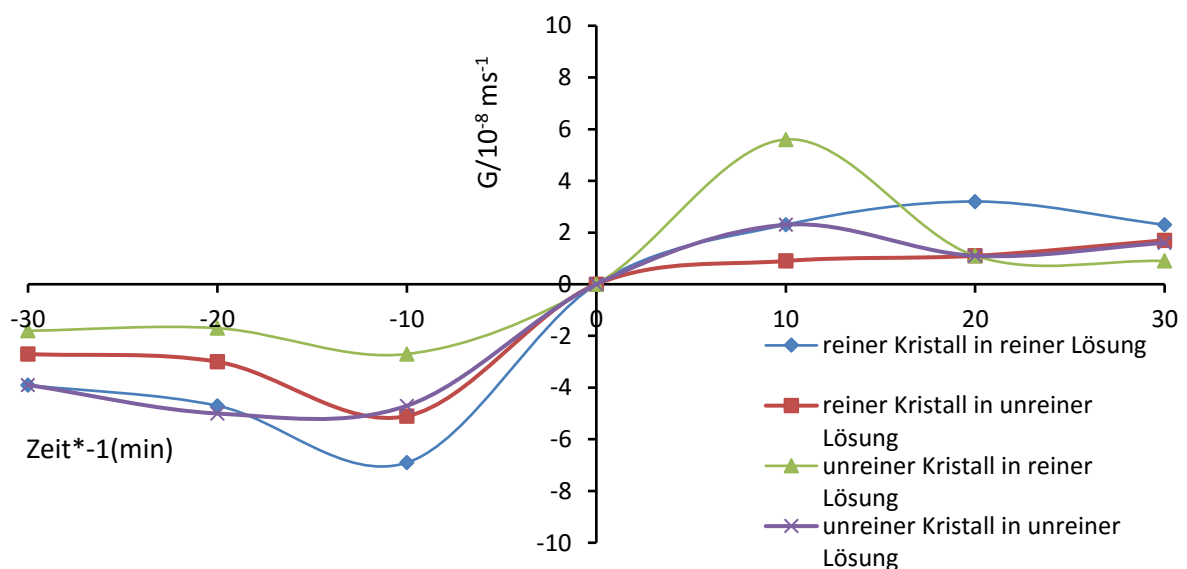


Abb. 5-17: Vergleich der Wachstums- und Auflösegeschwindigkeit von  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  am Einzelkristall.

Alle vier Fälle, in denen die Wachstums- und die Auflösungsgeschwindigkeiten im Kristallkollektiv gemessen wurden, sind in Abb. 5-16 dargestellt. Für die Einzelkristalle sind die Ergebnisse in Abb. 5-17 gegeben.

Die Massezunahme der einzelnen Kristalle ist so gering im Vergleich zu dem, was an Massetransfer bei dem Kristallkollektiv passiert, sodass die Konzentration in der Mikroskopzelle im Gegensatz zu den Batchversuchen konstant bleibt. Somit ist die Wachstumsgeschwindigkeit bei den Einzelkristallversuchen höher als bei den Kristallkollektiven.

### 5.3 Ergebnisse und Diskussion zu Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ )

Untersuchungen ohne oder mit Fremdstoff wurden für das Natriumnitrat-Wasser-Stoffsystem in den nachfolgenden Abb. 5-18 bis 5-21 dargestellt.

Diagramme, die auf der linken Seite sind, sind für Kristallkollektivversuche.

Die Ergebnisse der Versuche für Einzelkristalle werden auf der rechten Seite gezeigt.

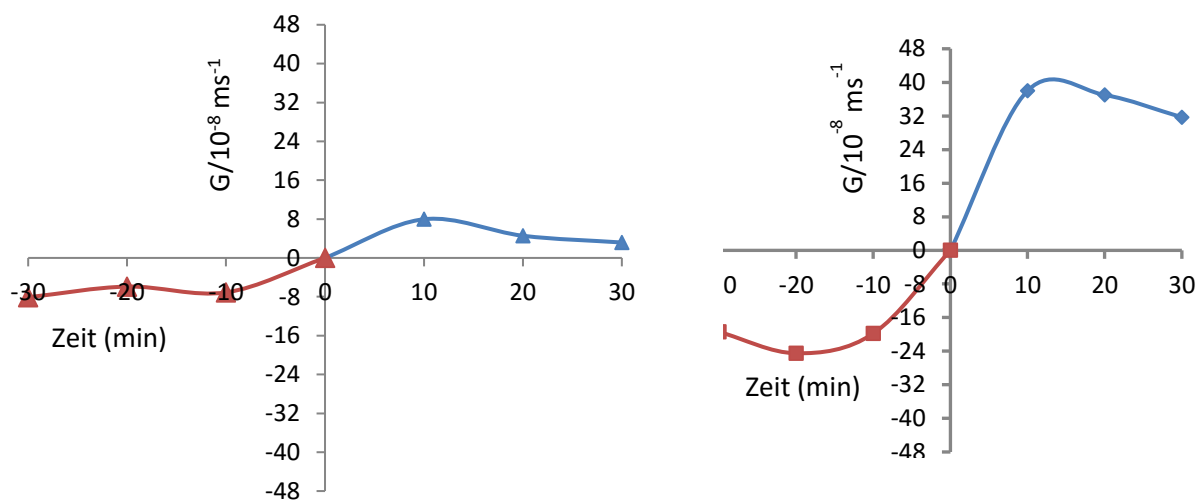


Abb. 5-18: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=17^\circ\text{C}$ ) und Auflösungsgeschwindigkeit (bei  $T=21^\circ\text{C}$ ) von  $\text{NaNO}_3$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für reine Kristalle in reiner Lösung (Fall 1).

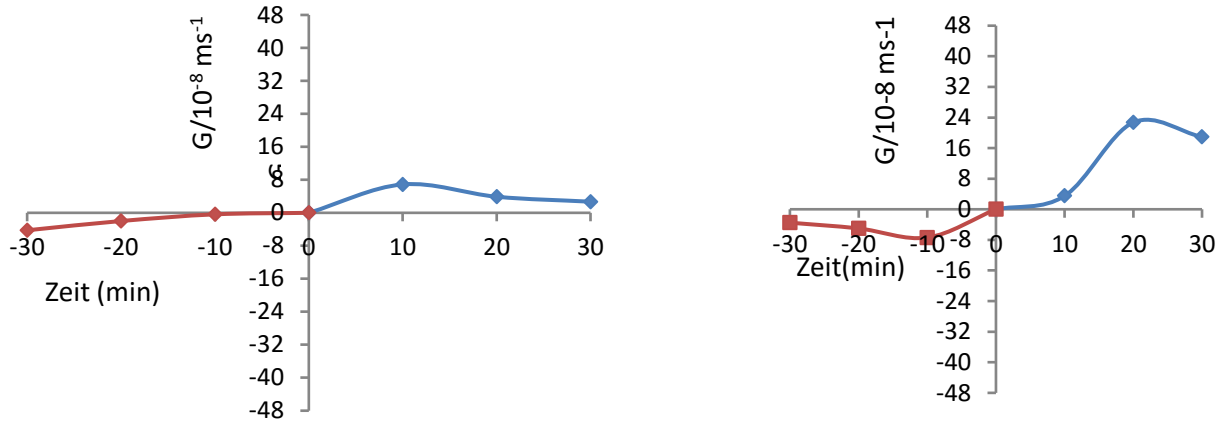


Abb. 5-19: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=15^\circ\text{C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=19^\circ\text{C}$ ) von  $\text{NaNO}_3$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für reine Kristalle in unreiner Lösung (Fall 2).

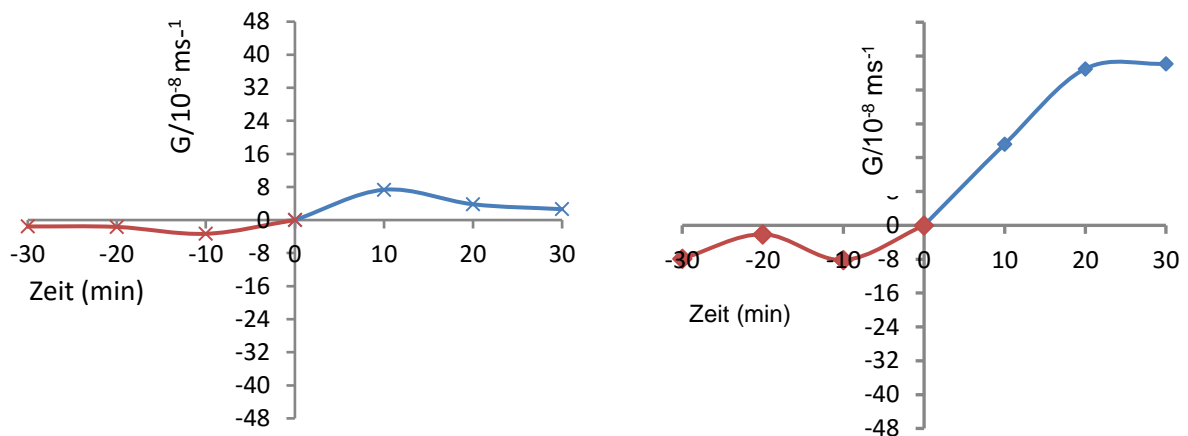


Abb. 5-20: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=17^\circ\text{C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=21^\circ\text{C}$ ) von  $\text{NaNO}_3$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für unreine Kristalle in reiner Lösung (Fall 3).



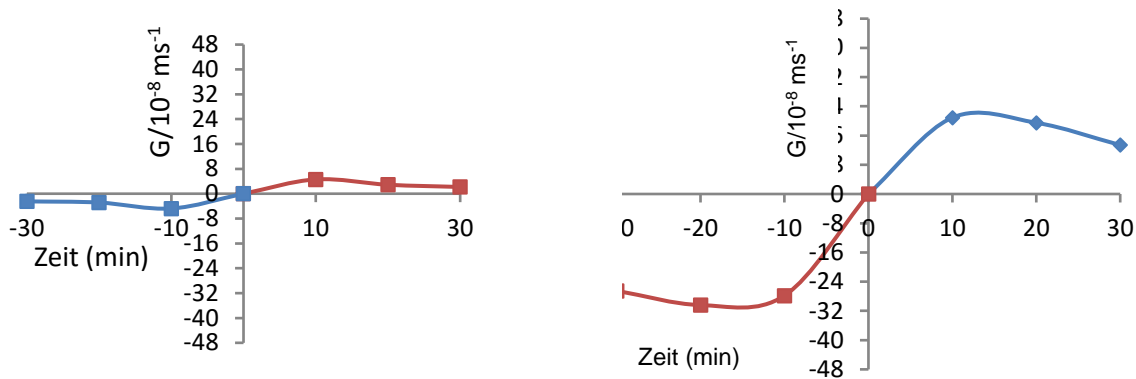


Abb. 5-21: Wachstumsgeschwindigkeit (bei  $T=15 \text{ °C}$ ) und Auflösengeschwindigkeit (bei  $T=19 \text{ °C}$ ) von  $\text{NaNO}_3$  im Kollektiv (links) und am Einzelkristall (rechts) für unreine Kristalle in unreiner Lösung (Fall 4).

Die Zugabe des Fremdstoffes mit einer Konzentration von 500 ppm bedingt dabei eine deutliche Verschiebung des Sättigungspunktes (ein thermodynamischer Effekt). Die entsprechenden Sättigungstemperaturen liegen im Vergleich zu den reinen Lösungen  $2 \text{ °C}$  niedriger. Dies fand bei der Bestimmung der Wachstums- bzw. Untersättigungstemperaturen die entsprechende Berücksichtigung.

Die Ergebnisse der Natriumnitratuntersuchungen sind näher an den Magnesiumsulfatergebnissen als an den Ammoniumsulfatergebnissen in Bezug auf die Wachstums- bzw. Auflösungs geschwindigkeit und ihrem Verhalten bezüglich des Fremdstoffs.

Bei der Untersuchung der Verläufe in den Diagrammen ist folgendes zu bemerken: Zunächst findet in den ersten 10 Minuten ein schnelles Wachstum statt, gefolgt von einem Abflachen der Geschwindigkeit aufgrund des abgebauten treibenden Potentials (Übersättigung). Die höchsten Wachstumsgeschwindigkeiten sind dabei, wie aus Abb. 5-18 hervorgeht, für das Reinsystem (reine Kristalle in reiner Lösung) gemessen worden.

Die Reinheit der festen Seite (der Kristalle) bei den Saatkristallen (Abbn. 5-19 und 5-21) ist die Ursache für die höchste Wachstumsgeschwindigkeit. Während die unreinen Saatkristalle unter dem Einfluss von Verunreinigung stehen, ist die unterdrückende Wirkung auf das Kristallwachstum (Abbn. 5-20 und 5-21) deutlich. Der letzte Fall (unrein-unrein) zeigt das am wenigsten ausgeprägte Verhalten im Vergleich zu den anderen drei Fällen.

Die Auflösengeschwindigkeit ist im ersten Fall (rein- rein) die Größte. Bei den anderen drei Fällen sind keine großen Unterschiede, besonders in den (unrein-rein) und (unrein-unrein) Fällen (Abbn. 5-20 und 5-21) zu sehen.

Im Fall (rein-unrein) unterdrückt der Fremdstoff sehr stark die Auflösengeschwindigkeit in den ersten 10 Minuten und danach in den nächsten 20 Minuten beschleunigt sich die Auflösengeschwindigkeit wieder.

Die Auflösengeschwindigkeit ist unter Fremdstoffeinfluss im Vergleich zum Wachstum deutlich geringer.

Für die Untersuchung der Kristallhabiti einzelner Kristalle wurde eine temperierbare Messzelle eingesetzt. Abb. 5-22 zeigt für das Kristallwachstum dabei die zu erwartenden Ergebnisse. Kristalle werden, wenn sie langsam in reiner Lösungen wachsen, immer perfekter (sie heilen aus). Der Vorgang des „Ausheilens“ wurde beispielhaft in Abb. 5-22 dargestellt, wo durch langsames Kristallwachstum die Schädigungen des Habitus ausgeglichen werden.

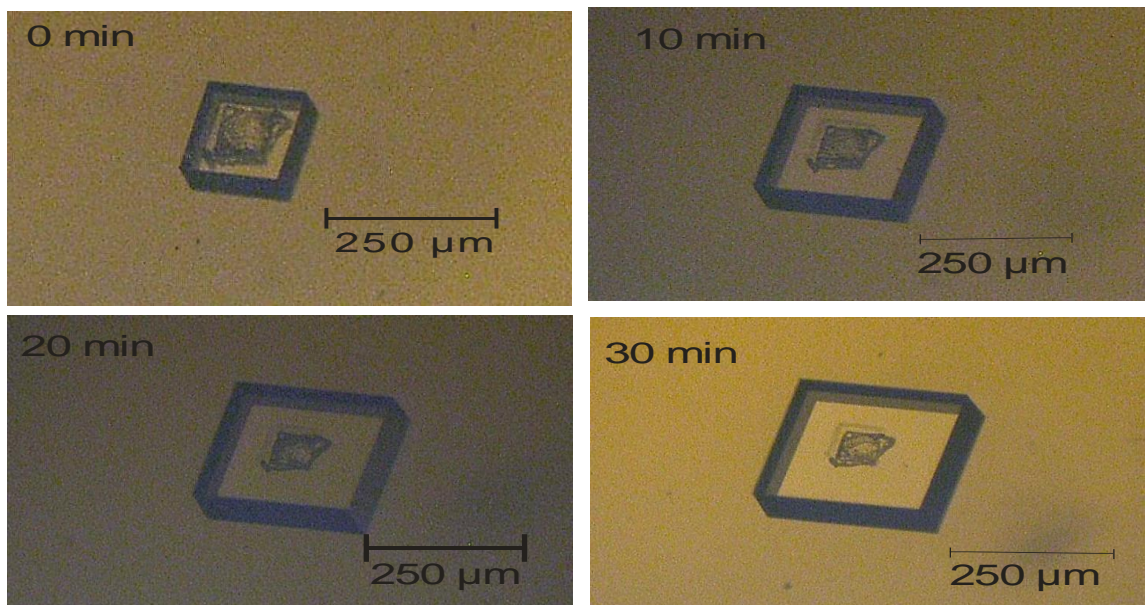


Abb. 5-22: Kristallwachstum von  $\text{NaNO}_3$  Einzelkristallen, reine Kristalle in reiner Lösung (10 min:  $G=22,2 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 20 min:  $G=19,3 \text{ ms}^{-1}$ ; 30 min:  $G=16,7 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ).

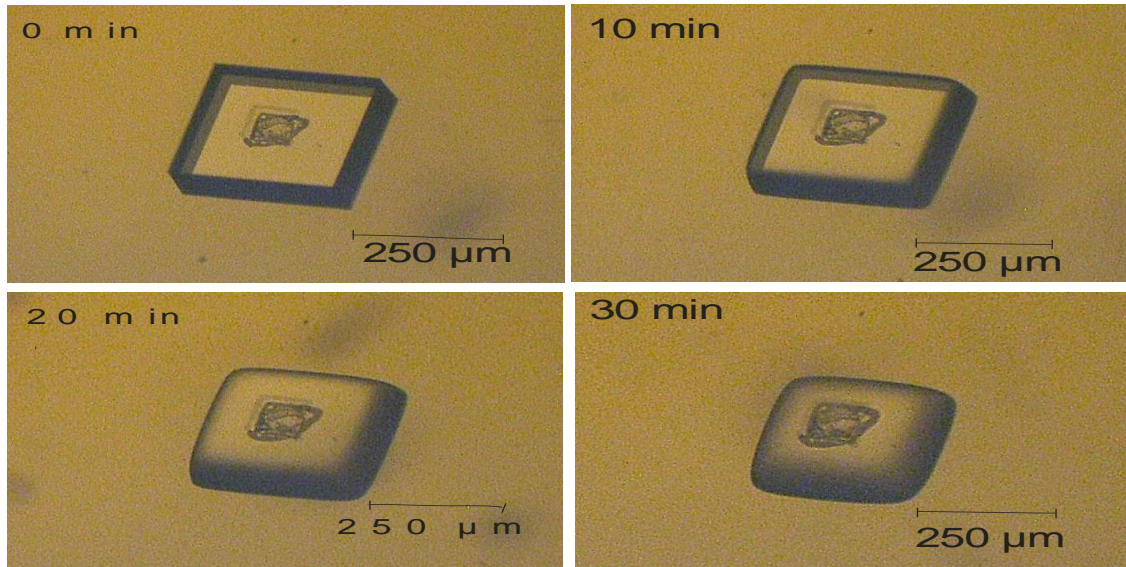


Abb. 5-23: Kristallauflösung von NaNO<sub>3</sub>-Einzelkristallen, reine Kristalle in reiner Lösung (10 min:  $G=15 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 20 min:  $G=16,2 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ; 30 min:  $G=19,3 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ ).

Im Falle der Auflösung (Abb. 5-23) in reinen Lösungen ist neben einer Verkleinerung auch eine Abrundung der Ecken und Kanten deutlich zu erkennen.

Ein Vergleich der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten in Abb. 5-24 verdeutlicht den starken Einfluss trivalenter Metallionen Fe<sup>3+</sup> auf die Geschwindigkeit von Wachstum und Auflösung. Eine Metallionenkonzentration (Fe<sup>3+</sup>) in der Lösung von 500 ppm führt zu einer deutlichen Reduzierung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Natriumnitraten im Vergleich zum Reinsystem. Dabei fällt insbesondere auf, dass reine Kristalle bei konstanter Übersättigung die höchsten Wachstumsraten zeigen, sowohl in reiner als auch in unreiner Lösung. Das Wachstum reiner Kristalle in unreiner Lösung zeigt ebenfalls eine im Vergleich zum Reinstoffsystem deutlich schwächere Wachstumsrate, liegt aber im Gesamtvergleich über den beiden Fällen, bei denen unreine Kristalle vorlagen.

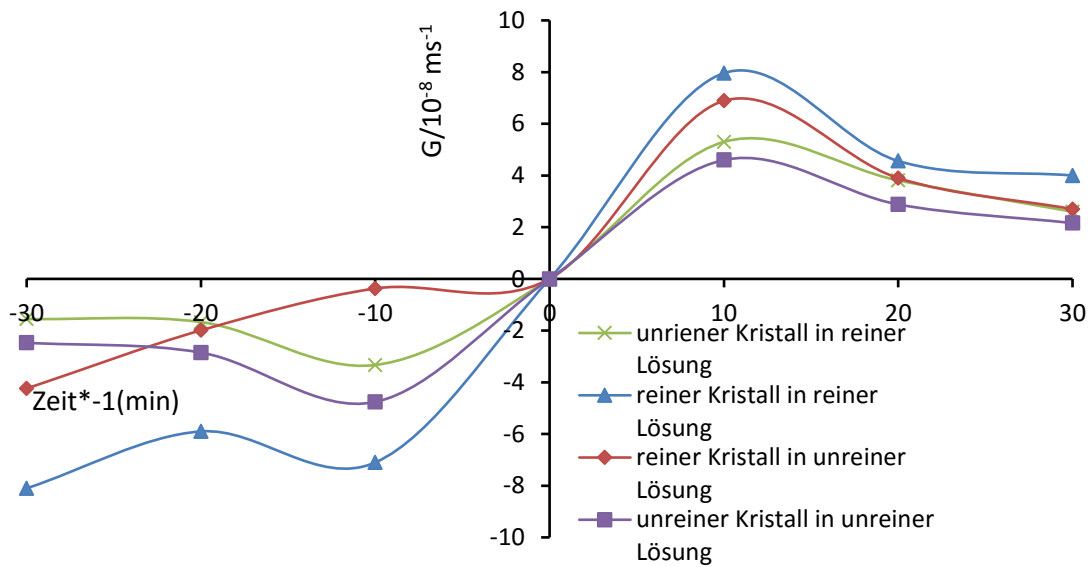


Abb. 5-24: Vergleich der Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit von  $\text{NaNO}_3$  im Kristallkollektiv.

Bei der Betrachtung des Auflöseverhaltens der vier Fälle ist ein gegensätzliches Verhalten im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit zu erkennen. Bei einer konstanten Untersättigung von  $2^\circ\text{C}$  zeigt das Reinsystem (reine Kristalle in reinen Lösungen) die höchste Auflösengeschwindigkeit. Die Verunreinigungen von Kristall und Lösung führen zu der geringsten Auflöserate im Vergleich zum Reinsystem.

## 5.4 Vergleich der Stoffsysteme

Die Wachstums- und Auflösesehwindigkeiten für die vier Versuchsfälle:

Fall 1: reiner Kristall – reine Lösung (rein – rein),

Fall 2: reiner Kristall – unreine Lösung (rein – unrein),

Fall 3: unreiner Kristall – reine Lösung (unrein – rein),

Fall 4: unreiner Kristall – unreine Lösung (unrein – unrein)

wurden für die drei untersuchten Stoffsysteme anhand von Einzelkristall- und Kristallkollektivversuchen verglichen. Abb. 5-25 zeigt für den reinen Fall (rein-rein) die jeweiligen Wachstums- und Auflöseraten der Stoffsysteme Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat und Natriumnitrat.

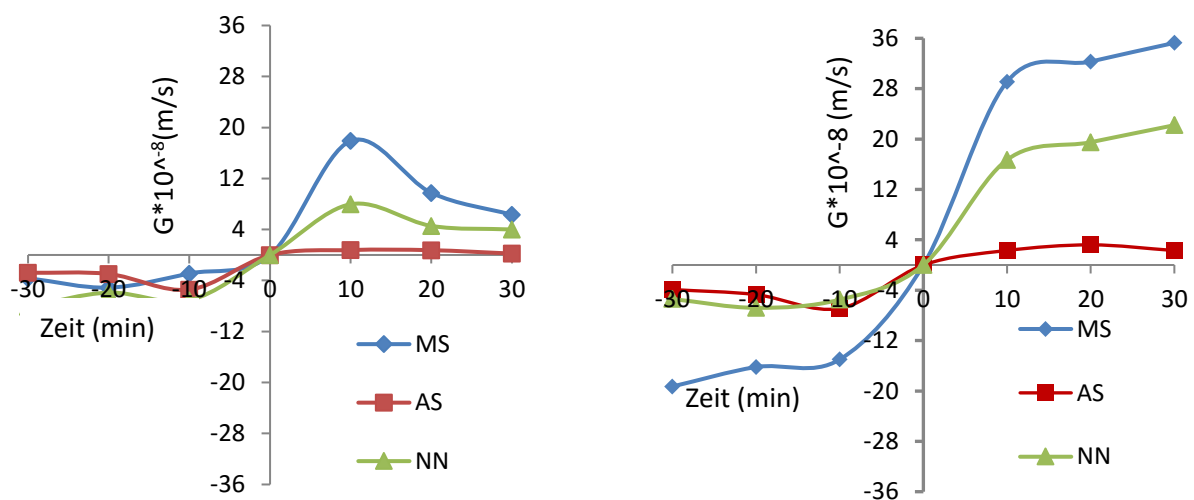


Abb. 5-25: Vergleich der drei Stoffsysteme Wachstums- und Auflösesehwindigkeit im Fall 1 (rein- rein) im Kristallkollektiv (links) und bei Einzelkristallversuchen (rechts).

Der direkte Vergleich zeigt sowohl für das Kristallkollektiv als auch für die Messungen am Einzelkristall die gleichen Wachstumstendenzen. Magnesiumsulfat im Kristallkollektiv besitzt die höchsten Wachstumsraten mit bis zu  $18 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , während Ammoniumsulfat lediglich Wachstumsgeschwindigkeiten bis zu  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  erreicht. Natriumnitrat liegt sowohl im Kristallkollektiv als auch am Einzelkristall bei den Wachstumsraten dazwischen. Erwartungsgemäß fällt bei allen Stoffsystemen im Kristallkollektiv auf, dass ein schnelles Wachstum, gefolgt von einem Abflachen der Geschwindigkeit aufgrund des abgebauten treibenden Potentials (Übersättigung) stattfindet. Die Auflösung der Kristalle erfolgt generell langsamer als das Wachstum, wobei eine insgesamt uneinheitliche Tendenz zu erkennen ist.

Für den Fall 2, reiner Kristall in unreiner Lösung, zeigt die Abb. 5-26 bis auf das Stoffsystem Ammoniumsulfat deutlich reduzierte Wachstumsraten aufgrund des Fremdstoffeinflusses bei Erhaltung der Grundtendenz des Abfalls der Wachstumsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Magnesiumsulfat, Natriumnitrat und Ammoniumsulfat. Dies ist auch beim Reinsystem (Abb. 5-25) der Fall.

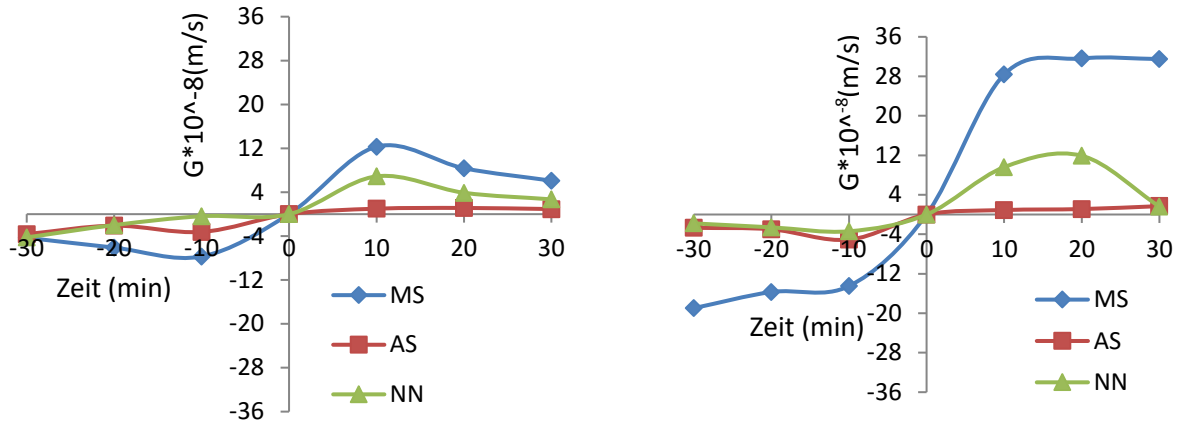


Abb. 5-26: Vergleich der drei Stoffsysteme Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit im Fall 2 (rein- unrein) im Kristallkollektiv (links) und bei Einzelkristallversuchen (rechts).

Bei der Kristallauflösung zeigt Magnesiumsulfat bei den Kristallkollektiv- und Einzelkristallversuchen die schnellste Auflösung. Die nichtrepräsentativen Einzelkristalluntersuchungen zeigen zudem keine eindeutige Abschwächung des Wachstums aufgrund des Triebkraftabbaus, wie bei den Kollektivversuchen eindeutig zu erkennen ist.

Die Betrachtung des Falls 3, unreiner Kristall in reiner Lösung in Abb. 5-27, zeichnet ein sehr ähnliches Ergebnis. Die Wachstumsraten sind aufgrund der Fremdstoffe deutlich limitiert im Vergleich zum Reinsystem, zeigen jedoch, besonders im Falle von Magnesiumsulfat, eine signifikant höhere Auflösengeschwindigkeit.



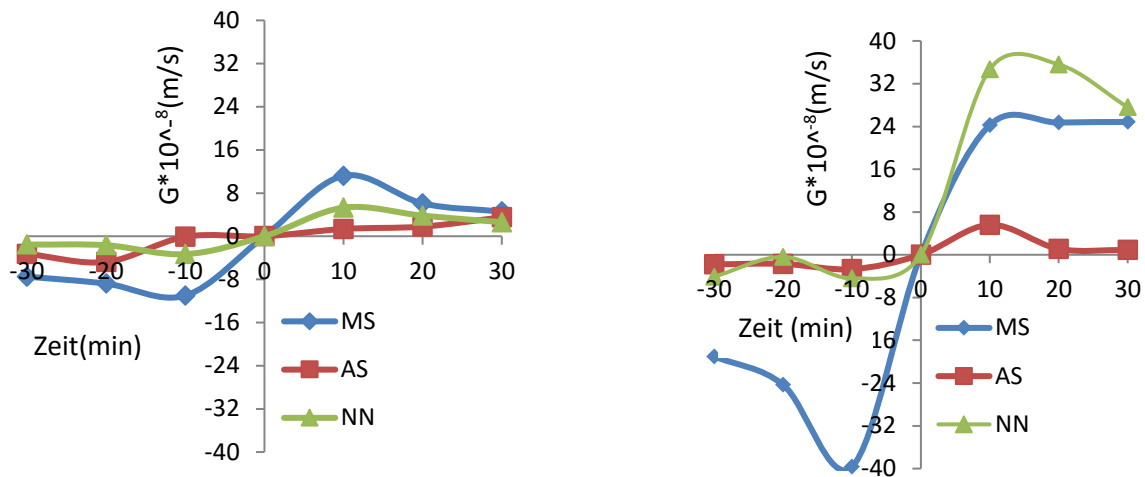


Abb. 5-27: Vergleich der drei Stoffsysteme Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit im Fall 3 (unrein- rein) im Kristallkollektiv (links) und bei Einzelkristallversuchen (rechts).

Es fällt besonders die hohe Wachstumsrate von Natriumnitrat in Einzelkristallversuchen auf, die aufgrund seiner nicht-repräsentativen Natur zur Fehleinschätzungen führen kann. Wird in diesem Fall das Kristallkollektiv als Grundlage herangezogen, zeigt sich wiederum Magnesiumsulfat mit den höchsten Wachstumsraten.

Im letzten zu betrachtenden Fall 4, unreiner Kristall in unreiner Lösung, zeigt die Abb. 5-28 die erwartungsgemäß geringsten Wachstumsraten aller vier Fallbetrachtungen. So liegen die Wachstumsraten von Magnesiumsulfat beispielsweise nur bei ca.  $9 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , während das Reinsystem (Abb. 5-25) Raten bis zu  $18 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  aufweist. Hier limitieren sowohl die Fremdstoffe im Kristall als auch in der Lösung deutlich das Wachstum.

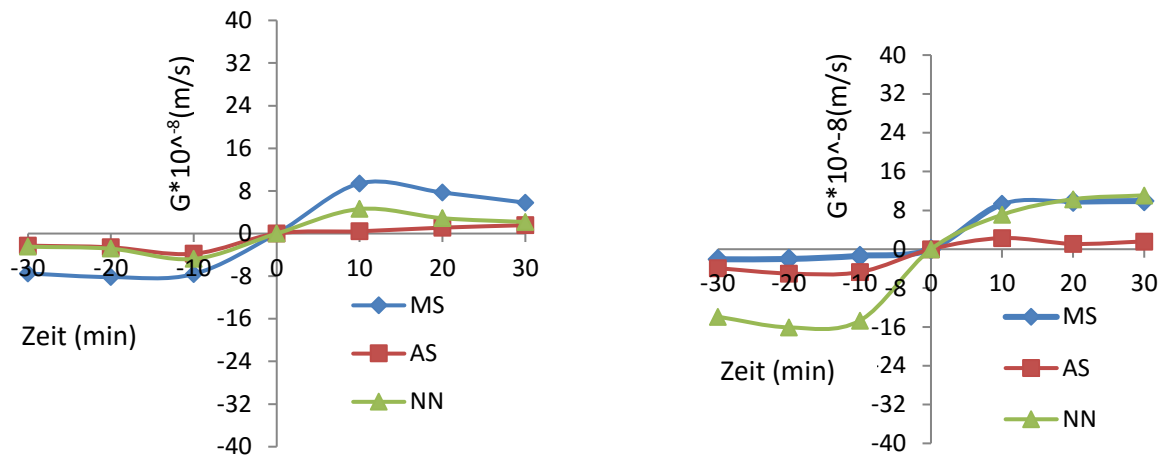


Abb. 5-28: Vergleich der drei Stoffsysteme Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit im Fall 4 (unrein-unrein) im Kristallkollektiv (links) und bei Einzelkristallversuchen (rechts).

Das Gleiche kann für das Auflöseverhalten von Magnesiumsulfat festgestellt werden, dessen Geschwindigkeit, zumindest in den Kristallkollektivversuchen, sehr gering ist und im Vergleich zum Einzelkristall deutliche Abweichungen zeigt.

Die Effekte der Wachstumsdispersion und Auflösungsdispersion sind in allen Fällen deutlich zu erkennen, da jeder Kristall seine eigene Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit besitzt, die von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst werden kann. Obwohl bei den Versuchen im Kristallkollektiv und am Einzelkristall die gleichen Bedingungen zugrunde gelegt wurden, unterscheiden sich die bestimmten Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten in allen vier Fällen. Die Massenzunahme von einzelnen Kristallen verändert die Konzentration in der Messzelle nicht messbar. Dies ist anders als bei Kristallkollektiven und führt zu einem höheren Kristallwachstum. In den Diagrammen der Messungen der einzelnen Kristalle im Vergleich zu den Kristallkollektiven ist zu sehen, dass alle vier Fälle (rein-rein), (unrein-rein), (rein-unrein) und (unrein-unrein) beim Einzelkristall das höchste Wachstum bzw. die höchste Auflösung im Vergleich zum Kristallkollektiv haben.

Vergleichend lassen sich die folgenden Punkte hervorheben:

- Schnelles Wachstum zu Beginn, dann Abflachung der Geschwindigkeit aufgrund des abgebauten treibenden Potentials (Übersättigung), Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mydlarz [Myd90].
- Im Kristallkollektiv im Reinsystem (rein-rein) wurden für MS und NN die höchsten Wachstumsgeschwindigkeiten erreicht.



- Das System unrein-unrein (Fall 4) unterdrückt das Kristallwachstum am stärksten.
- Reine Kristalle in unreinen Lösungen (Fall 2) wachsen schneller als unreine Kristalle in reinen Lösungen (Fall 3), bei Kristallkollektivbetrachtung.
- Keine eindeutigen Tendenzen beim Auflöseverhalten, aber generell geringere Raten als das Wachstum.
- Generell ist die schnellste Auflösung in Reinsystemen zu erwarten.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass unterschiedliche Versuchsanordnungen und Versuchsparameter einen teils erheblichen Einfluss auf die ermittelten Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten von Kristallen ausüben. Generierte Daten müssen daher neben den üblichen Parametern, wie z.B. Übersättigung, Temperaturniveau, Rohstoff und Lösungsmittel, auch Angaben zur verwendeten Apparatur ihrer Betriebsparameter enthalten.

Des Weiteren sind Angaben zur Reinheit der Stoffe und des verwendeten Lösungsmittels unabdingbar, wenn eine Anlagenauslegung von Nutzen sein soll. Von den Verunreinigungen gehen kinetische und thermodynamische Effekte aus. Letztere führen zu einer Beeinflussung der Löslichkeit, die zu einer Verschiebung der Sättigungstemperaturen für verunreinigte Systeme führt. Die hier durchgeführten Untersuchungen im Batch-Kristallisator und in der Mikroskopzelle haben gezeigt, dass Fremdstoffe, hier in Form trivalenter Metallionen  $Fe^{3+}$ , in der Lösung und/oder im Kristall einen teils erheblichen Einfluss auf die Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten von Kristallen ausüben. Beim Wachstum erfolgt eine Unterdrückung durch das Blockieren aktiver Wachstumsflächen des Kristalls, was darüber hinaus zu Veränderungen der Kristallmorphologie führen kann. Bei der Betrachtung der Auflösengeschwindigkeit ist der genannte Effekt auch mehrheitlich aber in abgeschwächter Form vorhanden. Besonders die Auflösengeschwindigkeit, die im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit nicht so stark erforscht ist, hat eine große Bedeutung, z.B. in der pharmazeutischen Industrie (Bioverfügbarkeit von Medikamenten).

Die Ergebnisse zeigen daher deutlich die Notwendigkeit des Ausschlusses der Effekte GRD bzw. DRD. Für die Auslegung von Anlagen sind Realversuche unabdingbar. Kristallkollektivversuche sind notwendig für verlässliche Mittelwerte von Kristallwachstum und –auflösung. Untersuchungen am Einzelkristall mittels Mikroskop sollten parallel erfolgen. Letztere dienen der Überprüfung der Kristallform und entsprechender Veränderungen durch Fremdstoffe oder andere Verunreinigungen. Diese können dann entsprechend im Prozessalltag berücksichtigt werden, da durch sie ein signifikanter Einfluss auf die Fest-Flüssig-Trennung und die Rieselfähigkeit erfolgt.

## 6. Zusammenfassung

Informationen über Kristallwachstumsgeschwindigkeiten und über den Einfluss von Fremdstoffen sind für die Auslegung industrieller Kristallisationsprozesse essenziell. Dies betrifft die Kosten, aber auch die Größe bzw. den Platzbedarf von zu tätigen Investitionen. Weiterhin sind die Phänomene Wachstumsdispersion (growth rate dispersion, GRD) und Auflösedisersion (dissolution rate dispersion, DRD) bekannt. Jedes einzelne Kristall besitzt je nach Stoffsystem im Rahmen einer bestimmten Bandbreite seine „eigene“ Wachstums- und Auflösengeschwindigkeit. Dies bedeutet demzufolge, dass immer auch Kristallkollektive vermessen werden müssen, um einen Mittelwert zu erhalten, der hinreichend abgesichert ist. Die Bedeutung bzw. die Tragweite der Parameter GRD und DRD bei der Bestimmung des Wachstumswerts und des Fremdstoffeinflusses, wie er z.B. beim Wechsel des Zulieferers oder der Rohstoffquelle auftreten kann, wurde in dieser Arbeit anhand einzelner Fallstudien aufgezeigt.

Der Einfluss von Fremdstoffen und der Bestimmungsart (Einzelkristallmessungen und Kristallkollektivmessungen) auf die Wachstums- und Auflösengeschwindigkeiten von den drei Modellstoffsystemen Magnesiumsulfat (MS), Ammoniumsulfat (AS) und Natriumnitrat (NN) wurde untersucht. Die Bestimmung des Fremdstoffeinflusses wurde mithilfe trivalenter Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  realisiert. Für die Untersuchungen des Wachstums- und Auflöseverhaltens im Kristallkollektiv wurde ein diskontinuierlicher Kristallisator mit einem doppelwandigen Rührwerksbehälter genutzt. Für die Untersuchung einzelner Kristalle wurde eine temperierbare Messzelle eingesetzt, die es erlaubt, Veränderung der Kristallmorphologien zu detektieren.

Die Zugabe von Fremdstoff mit einer Konzentration von 500 ppm zeigt eine thermodynamische und eine kinetische Wirkung. Die entsprechenden Sättigungstemperaturen liegen im Vergleich zur reinen Lösung bei dem Stoffsystem Magnesiumsulfat-Wasser und dem Stoffsystem Natriumnitrat im Vergleich zu reinen Lösungen 2 °C höher, während diese bei dem dritten Stoffsystem Ammoniumsulfate nur 1 °C höher war. Weiterhin wurde über alle Stoffsysteme hinweg festgestellt, dass zu Beginn ein sehr schnelles Wachstum stattfindet, welches aufgrund des abgebauten treibenden Potentials (Übersättigung) entsprechend abflacht. Erwartungsgemäß zeigten Systeme ohne Fremdstoffe das schnellste Kristallwachstum.

Ein Vergleich der beiden unterschiedlichen Ermittlungsmethoden, Einzelkristall und Kristallkollektiv, zeigt deutlich den Einfluss von GRD und DRD. Verlässliche Werte liefern nur die Untersuchungen des Kristallkollektivs, dennoch sollten die Effekte von Fremdstoffen, insbesondere hinsichtlich Kristallformveränderungen, in Einzel-

kristallversuchen unter dem Mikroskop betrachtet werden. Die Ergebnisse der drei Stoffsysteme zeigen damit deutlich, dass die Effekte von GRD und DRD in Hinblick auf die Auslegung industrieller Kristallisationsprozesse ausgeschlossen werden müssen.

## 7. Formelzeichen

c	[ppm]	gewünschte Metallionenkonzentration
G	[ms <sup>-1</sup> ]	mittlere Wachstumsrate
L	[μm]	Länge
L <sub>1</sub>	[μm]	arithmetische Mittel der Saatkristallsiebfraktion
ΔL	[μm]	Änderung einer charakteristischen Kantenlänge
m	[mg]	benötigte Masse eines Salzes
m <sub>1</sub>	[g]	Kristallmassen vor der Kristallisation
m <sub>2</sub>	[g]	Kristallmassen nach der Kristallisation
M <sub>tot</sub>	[g mol <sup>-1</sup> ]	molare Masse des Salzes
m <sub>tot</sub>	[kg]	Gesamtmasse der Lösung
M	[g mol <sup>-1</sup> ]	molare Masse der Metallionen
T	[K, °C]	Temperatur
t	[s]	Kristallisationszeit
Δt	[s]	Zeitdifferenz
z	[-]	stöchiometrische Wertigkeit der Metallionen im Salz

### Verwendete Kennzahlen

Sh	[-]	Sherwood-Zahl
Re	[-]	Renolds.Zahl
Sc	[-]	Schmidt-Zahl
Nu	[-]	Nusselt-Zahl

### Abkürzungen

MS	[-]	Magnesiumsulfat-Heptahydrat
As	[-]	Ammoniumsulfat
NS	[-]	Natriumnitrat

## 8. Literaturverzeichnis

- [Alb02] A. M. Schwartz, A. S. Myerson:  
Handbook of industrial crystallization; second edition, Butterworth  
Heinemann, Boston, 2002, 1-31
- [Alj02b] S. Al-Jibbouri, C. Strege, J. Ulrich:  
Crystallization kinetics of epsomite influenced by pH-Value and impuri-  
ties; Journal of Crystal Growth 236 (2002) 400-406
- [Alj01] S. Al-Jibbouri, J. Ulrich:  
The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chlo-  
ride; Crystal Research & Technology 36 (2001) 12, 1365-1375
- [Alj02c] S. Al-Jibbouri, J. Ulrich:  
The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crys-  
tallizer; Journal of Crystal Growth 234 (2002) 237 – 246
- [Bal76] C. Balarew, V. Karaivanova:  
Effect of isodimorphously included Co (II), Fe (II) and Cu (II) ions on  
the crystal structures of  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  and  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; Academy of  
Sciences, Bulgaria, Sofia 1976, 239- 243
- [Bot81] G. D. Botsaris:  
Effect of impurities in crystallization processes; In: S. J. Jancic, E. j:  
de Jong, (Eds.) 8<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization 81, Buda-  
pest, Hungary, 1981, 109-116
- [Buc10] R. Buchfink, J. Ulrich:  
The influence of trivalent metal ions on the metastable zone width of  
ammonium sulfate; BIWIC 2010, (Eds.) T. Stelzer and J. Ulrich, Mar-  
tin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2010, 180-187
- [Buc11a] R. Buchfink, C. Schmidt, J. Ulrich:  
 $Fe^{3+}$  as an example of the effect of trivalent additives on the crystalli-  
zation of inorganic compounds, here ammonium sulfate;  
CrystEngComm 13 (2011) 4, 1118-1122

- [Buc11b] R. Buchfik:  
Effects of impurities on an industrial crystallization process of ammonium sulfate; Verlag Shaker, Aachen, 2011, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2011
- [Bur83] Bureau:  
Growing optically clear sodium nitrate crystals; Journal of the Franklin Institute 225 (1983) 5, 587-588
- [But49] A. Butchart, J. Whetstone:  
The effect of dyes on the crystal habits of some oxy-salts; Discussions of the Faraday Society 5 (1949) 254-261
- [Cun93] D. A. H. Cunningham, D. R. Armstrong, G. Clydesdale, K. J. Roberts:  
Investigation into the structural chemistry of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in Doped nearly perfect single crystals of ammonium sulfate with reference to their role in habit modification; Faraday Discussions 95 (1993) 347-365
- [Das93] S.R. Dash, S. Rohani:  
Effect of magnesium and sulfate ions on KCl crystallization in a continuous cooling MSMPR crystallizer; Chemical Engineering Commotion 125 (1993) 211-226
- [Eth13] T. Ethiraj, R. Sujitha, V. Gancesan:  
Formulation and invitro evaluation of nanosuspension of glimepiride; International Journal of Pharmacy 3 (2013) 4, 875–882
- [Fab93] J. Fabian, J. Ulrich:  
Dissolution, a two step process – presentation of experimental evidence; In: Z.H. Rojkowski (Ed.). 12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization 93, Warsaw, Poland, 1993, 4-041 to 4-046
- [Fab96b] J. Fabian, R. W. Hartel, J. Ulrich:  
Growth and dissolution rate dispersion of sucrose crystals, in: A. S. Myerson, D. A. Green, P. Meenan, (Eds.) crystal growth of organic materials, American Chemical Society, Washinton D.C, USA, 1996, 216 – 221

- [Fab96a] J. Fabian:  
Untersuchungen zur Auflösungskinetik in der Lösungskristallisation;  
Ph.D.- Thesis, Bremen Universität, Bremen, Deutschland, 1996
- [Fer09] S. Ferdous, J. Podder:  
Growth and characterization of epsomite single crystals doped with  
KCl from low temperature aqueous solutions; Journal of Bangladesh  
Academy of Sciences 33 (2009) 1, 47 - 54
- [Gou09] M. Gougazeh, W. Omar, J. Ulrich:  
Growth and dissolution kinetics of potassium sulfate in pure solu-  
tions and in the presence of  $\text{Cr}^{3+}$  ions; Crystal Research & Technolo-  
gy 44 (2009) 11, 1205- 1210
- [Gra99] T. A. Graber, M. E. Taboada, M. N. Alvarens, E. H. Schmidt:  
Determenation of mass transfer coefficients for crystal growth of ni-  
trate salts; Crystal Research & Technology 34 (1999) 10, 1269-1277
- [Hix51] A. W. Hixson, K. L. Knox:  
Effect of agitation on rate growth of single crystals; Columbia Univer-  
sity, New York 27, N.Y. 1951.
- [Hut11] A. Hutchinson, R. J. Davey, N. George:  
The effect of impurities on crystal growth; In: B. Biscans, M. Mazzotti,  
(Eds.) 18<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization 11, Zurich, Switzer-  
land, 2011, 258-259.
- [Jim13] K. M. Jim, K.- J: Kim; Y. – N. Jang:  
Effect of supersaturation on the particle size of ammonium in semi-  
batch evaporative crystallization; Industrial & Engineering Chemistry  
Research 52 (2013) 32, 11151-11158
- [Jon00] C. M. Jones, M. A. Larson, R. I. Ristic, J. N. Sherwood:  
The role of dislocations, integral strain, and supersaturation on the  
growth rates of sodium nitrate; Journal of Crystal Growth 208 (2000)  
520-524

- [Kav13] J. M. Kavitha, C. K. Mahadevan:  
Effect of glycine as an impurity on the properties of epsomite single crystals; *Journal of Applied Physics* 5 (2013) 2, 45- 53
- [Kit90] M. Kitamura, K. Ikemoto, Y. Kawamura, T. Nakai:  
Impurity effect of chromium (3+) on Crystal growth process of ammonium sulfate; *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 16 (1990) 2, 232-8
- [Kön88] A. König, H. H. Emons:  
The influence of tensides on crystallization kinetics and crystal habit of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ; *Crystal Research Technology* 23 (1988) 3, 319 – 326
- [Kub88] N. Kubota, I. Uchiyama, K. Shimizu, J. W. Mullin:  
Change of solubility of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in water by traces of Cr (III); *Industrial Engineering Chemistry Research* 27 (1988) 930–934
- [Kub95b] N. Kubota, J. Fukazawa, H. Yashiro, J. W. Mullin:  
Impurity effect of chromium (III) on the growth and dissolution rates of potassium sulfate crystals; *Journal of Crystal Growth* 149 (1995) 113-119
- [Kub95a] N. Kubota, J. W. Mullin:  
A kinetic model for crystal growth from aqueous solutions in the presence of impurities; *Journal of Crystal Growth* 152 (1995) 3, 203–208
- [Kur90] M. Kurse, M. Stepaski, J. Ulrich:  
On the growth of small single crystals with and without additives; In: J. Ulrich, BIWIC 1990, (Ed.) Universität Bremen, Bremen, 1990, 90 – 97
- [kur93] M. Kurse:  
Zur Modellierung der Wachstumskinetik in der Lösungskristallisation; VDI- Verlag, Düsseldorf, 1993, Dissertation, Bremen Universität Bremen, 1993



- [Lin58] W. R. Linke, A. Seidell:  
Solubilities-inorganic and metal organic compounds; American Chemical Society, Washington, DC, 1965
- [Lib04] A. Lieb, M. Kind:  
Determination of the attrition behavior of ammonium sulphate and of pentaerythritol crystals using a forced circulation crystallizer; Powder Technology 143-144 (2004) 273-279
- [Med95] S. R. O` Meadhra, M. J.H. Kramer, M. G. van Rosmalen:  
Size dependent growth behavior related to the mosaic spread in ammonium sulfate crystals; Journal of Crystal Growth 152 (1995) 314 - 320
- [Men02] A. J. Mensah, B. Young-Nam Jang, C. Kwang-Joo Kim:  
Effect of supersaturation on crystallization of ammonium sulfate; BWIC 2012, ed. J. Ulrich, Universität Bremen, Bremen, 1990, 615 – 620
- [Moh00] R. Mohan, O. Kaytancioglu, A. S. Myerson:  
Diffusion and cluster formation in supersaturated solution of ammonium sulfate at 298 K; Journal of Crystal Growth 217 (2000) 4, 293 - 403
- [Mul01] J. W. Mullin, Crystallization, Butterworth Heinemann, London, 2001
- [Mul73] J. W. Mullin, A. M. Larson:  
Crystallization kinetics of ammonium sulfate; Journal of Crystal Growth 20 (1973) 3, 183–191
- [Mül08] C. Müller, J Ulrich:  
The effect of additives on the crystal shape of ammonium sulfate; In: J. P. Jansens, J. Ulrich (Ed.) 17<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization 08, Maastricht, Netherlands, 2008, 14-17.
- [Myd90] J. Z. Mydlarz:  
The effect of Ni (II) on the growth of magnesium sulfate from aqueous solution; In: A. Mersmann (Ed.) 11<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization 90, Garmisch–Partenkirchen, Germany, 1990, 615-620.

- [Mye02] A. S. Myerson:  
Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth Heinemann, Woburn, (2002) 1-31
- [Nan82] G. H. Nancollas, D. J. White:  
The kinetics of dissolution of calcium oxalate monohydrate; A constant composition study; Journal of Crystal Growth 57(1982) 267-272
- [Nor72] A. C. Norvin, T. J. Roger, L. MC. Warren, R. W. Ronald:  
Growth of magnesium sulfate heptahydrate crystals from solution; Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 11 (1972) 3, 368-373
- [Nyv99] J. Nyvlt:  
Effect of additives on crystallization of ammonium sulfate, Hungarian Journal of Industrial Chemistry 27 (1999) 2, 155-159
- [Noz76] I. N. Nozhkina, V. M. Vityugin:  
Effect of manganese impurity on the kinetics of ammonium sulfate crystallization; Izvestiya Tomskogo Politekhnikeskogo Instituta 258 (1976) 71-3
- [Oma97] W. Omar, J. Ulrich:  
Influence of the  $Fe^{+2}$  ions on the dissolution rate of potassium chloride; Crystal Research Technology 32 (1997) 6, 789-797
- [Oma03] W. Omar, J. Ulrich:  
Influence of crystallization conditions on the mechanism and rate of crystal growth of potassium sulfate; Crystal Research Technology 38 (2003) 1, 34-41
- [Oos99] H. Oosterhof, R. M. Geertman, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmaln:  
The growth of sodium nitrate from mixtures of water and isoproxyethanol; Journal of Crystal Growth 198/ 199 (1999) 754-759
- [Ram12] K. R. Ramazanov:  
Effect of aluminium impurities on crystallization of ammonium sulfate in processing of the mother liquor in acrylate manufacturing; Khimicheskaya Promyshlennost Segodnya 4 (2012) 14-19

- [Rau00] M. Rauls, K. Bartosch, M. Kind, St. Kuch, R. Lacmann, A. Mersmann:  
The influence of impurities on crystallization kinetics- a case study on ammonium sulfate; *Journal of Crystal Growth* 213 (2000) 116-128
- [Ris97] R. I. Ristic, J. N. Sherwood, T. Shripathi:  
The influence of tensile growth of crystal of potash alum and sodium nitrate; *Journal of Crystal Growth* 179 (1997) 194-204
- [Ros09] J. A. Rossiter:  
Solubility and crystal growth of sodium nitrate from mixed alcohol-water solvents; Curtin`s Institutional Research repository (2009) 1-3
- [Say01] P. Sayan, J. Ulrich:  
Determination of the metastable zone width of ammonium sulfate in the presence of impurities by an ultrasound technique, P. Jansens, H. Kramer, M. Roelands, (Eds.) *BIWIC 2001*, Delft University of Technology, Delft, 2001, 269 – 276
- [Sri15] S. Srisanga, A. E. Flood, S. C Galbraith, S. Soo. S. Rugmai, J. Ulrich:  
Crystal growth rate dispersion versus size- dependent crystal growth: appropriate modeling for crystallization processes; *Crystal Growth & Design* 5 (2015) 2330-2336
- [Tit02] S. Titz-Sargut, J. Ulrich:  
Influence of additives on the width of the metastable zone; *Crystal Growth & Design* 2 (2002) 5, 371-374
- [Tul93] A. Tulke, H. Offermann:  
Experimental results and its consequences for the modeling of the crystal growth rate dispersion; In: Z.H. Rojkowski (Ed.). *12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization 93*, Warsaw, Poland, 1993, 4-167 to 4-172
- [Ulr93] J. Ulrich:  
Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei der Kornkristallisation- Einflussgrößen und Messtechniken; Verlag Skaker, Aachen 1993
- [Vai15] M. Vaitheeswari, C. K. Mahadevan:

Growth and characterization of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  single crystals added with urea/ thiourea; International Journal of Innovative Research on Science, Engineering and Technology 4 (2015) 7, 5951- 5969

- [Win79] A. Winzer:  
Radiochemical studies of sodium nitrate mass transfer during ostwald ripening; Freiburger Forschungshefte A (1979), A600, 121- 35
- [Wei32] L. A. Weinland, Sr., W. G. France:  
Adsorption at crystal colution interfaces\* VI. Macroscopic sodium nitrate crystals grown in the presence of dyes and other foreign materials; The Journal of Physical Chemistry 36 (1932) 11, 2832-2839
- [Wol 68] F. Wolf, J. Holzweissig:  
Introduction of hydrophonic properties into the inorganic salts potassium sodium and sodium nitrite by surface-active substances; Chemische Technik 20 (1968) 8, 477- 80
- [Yua90] J.J.Yuan, M. Stepanski, J. Ulrich:  
Fremdstoffeinflüsse auf Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei der Kristallisation aus Lösungen; Chemical Engineering Technology 62 (1990) 6, 646–650
- [Zem86] F. J. Jr. Zemaitis, M. C. Diane, M. Rafal, N. C. Scrivner:  
Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: theory& applications; American Institute of Chemical Engineers, New York,1986
- [Zha92a] J. Zhang, G. H. Nancollas:  
Interperation of dissolution kinetics of dicalcium phosphate dehydrate; Journal of Crystal Growth 125 (1992) 251-269
- [Zha92b] J. Zhang, G. H. Nancollas:  
Dissolution deceleration of calcium phosphate crystals constant undersaturation; Journal of Crystal Growth 123 (1992) 59-68

## 9. Anhang

### Literaturübersicht zu Additiven und ihren Wirkungen auf anorganische Salze:

Magnesiumsulphat- 7- Hydrat		
Autor	Additive	Effekte
Balarew [Bal76]	Cu(II), Fe(II) und Co(II)	Verformungsspannungen in der Kristallstruktur
Botsaris [Bot81]	Unterschied- liche Fremd- stoffe	Variation der Wachstumsgeschwindigkeiten
Kavitha et al. [Kav13]	Glycin	Glycin reduziert $\epsilon_r$ (Dielektrizitätskonstante):
Mydlarz J.Z. [Myd90]	Ni(II), Cr(III)	Bei hohen Konzentrationen wird zuerst das Wachs- tum vergrößert und dann verkleinert.
Dash et al. [Das93]	Magnesium and sulfat ions	Sulfationen erhöhen die mittlere Kristallgröße bei allen Konzentrationen. Die Kristalloberfläche wurde unregelmäßig bei höhe- ren Sulfationenkonzentrationen.
Vaithees- wari et al. [Vai15]	Urea/Thioure a	Harnstoffzusätze spielen eine wichtige Rolle bei der Verringerung der Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ ).

<b>Ammoniumsulfat</b>		
Autorin	Additive	Effekte
Gougazeh et al. [Gou09]	Eine Reihe von Additiven	Die Bindungsenergien haben eine gewisse Beziehung zu den Wachstumsraten der Kristallflächen, die Auswirkungen von Verunreinigungen und Additiven auf den Kristallhabitus von Ammoniumsulfat haben.
Kitamura et al. [Kit90]	Cr <sup>3+</sup> [1-5 ppm]	Die Geschwindigkeit des Wachstums von Ammoniumsulfat nimmt mit zunehmender Cr <sup>3+</sup> Konzentration ab. Die Verunreinigungswirkung wurde durch die Adsorption von Cr <sup>3+</sup> Ionen auf (001), (100). und(010) Oberflächen des Ammoniumsulfats erklärt.
Nozhkina et al. [Noz76]	Mangan (Mn)	Mn beschleunigt die Kristallisation und vergrößert die Kristalle mit der Zeit.
Ramazanov [Ram12]	Aluminiumionen (<300mg/L)	Einen Beitrag zum Wachstum von Ammoniumsulfat mit zunehmender Konzentration bis zu 10 % in dem Ende der Produkt.
Kubota [Kub95b]	Cr <sup>3+</sup>	Die Keimbildungsrate und die Wachstumsrate wurden durch Zugabe von Chromionen als Sulfate unterdrückt.

<b>Natriumnitrat</b>		
Autorin	Additive	Effekte
Butchart et al. [But49]	Anilinsulfanat, Säuregrün GG Extra, Lösliche Blau, Wolle Scharlach. Chloramine sky blue FF, Gallophenine D	Modifikationsänderung in der Fläche (001) Die Wirksamkeit der Farbstoffe wie Amaranth in modifizierten Fläche geht offensichtlich verloren, aber z. B. Induline, Gallophenine und Säuregrün GG Extra sind wirksam bei Habitus Modifikation.
Weinland et al. [Wei32]	Farbstoff	Flächen, die stärkere Kraftfelder haben, adsorbieren mehr Farbstoff.
Winzer, A. [Win79]	CdCl <sub>2</sub> , Tenside	Tenside hatten eine geringe Wirkung auf die Auflösungskinetik. CdCl <sub>2</sub> hatte eine starke Wirkung auf die Kinetik der Auflösung.
Wolf et al. [Wol68]	Tenside	Der Grad der Hydrophobie hing von dem Kristallgitter, der Art und Größe der Kristalloberfläche ab. Für ein bestimmtes Netzmittel verringerte sich die Hydrophobie im Natriumnitrat. Die Adsorption von Netzmitteln hing stark von den Lösemitteln ab.

## **CURRICULUM VITAE**

Surname. Altaher

Given name: Hamid

Address: Heideering,5

D-06120 Halle/Saale

Mobile:++491795748178

E-mail: [hamid\\_mohmed@yahoo.com](mailto:hamid_mohmed@yahoo.com)

Place of Birth: Murzq-Libyen

### **Education**

October 2011- December 2015    PhD position at the Martin-Luther University of Halle- Wittenberg(MLU): Center of Engineering/ Thermal Separation Processes

Supervisor: Prof. Ulrich

Expected degree: PhD in Engineering

September 2003- Juni 2006    Technische Universität Clausthal-Zellerfeld:

Studies in Thermische Termische Trennverfahren

Final degree: Diploma in Verfahrenstechnik

April 1993- Juni 1997 Technical Bright Star University in El- Breqa-Libyen

Final degree: BS.c IN Chemical Engineering (Good)

Sebtember 1989- Juni 1992 Al-nasser Secondary School

### **Experiencce**

2007-2010    University teaching in the Chemical Engineering Institute at The Sirte University

1999- 2001    Work as laborant in Technical Bright Star University

1998 Community service

Sommer 1996    Training in Oil Refinery in RASCO company- Libyen



## **Foreign language skills**

Arabic- First language

Good knowledge of Germany (intensive courses for several months by Goethe-Institute in Bremen)

English- Good reading and writing skills (several courses by British Council Institute- Sirte Uni.)

## **Publications**

- 1- Altaher, H., Frohberg, P., Ulrich, J., An approach to a general rule to predict the effect of impurity on inorganic crystals, in proceedings, ISIC 19, edited by B. Biscans, M. Mazzotti, Toulouse, France 2014, 446-448.
- 2- Altaher, H., Frohberg, P., Ulrich, J., Wachstumsmessungen von Kristallen in reinen und Verunreinigten Lösungen: Einzelkristall vs. Kollektive, Chemie Ingenieur Technik, 87(2015)10, 1418- 1423.

### **Selbstständigkeitserklärung**

Ich versichere hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Benutzung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht und werden in der Arbeit aufgeführt.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Halle(Saale), 07.12.2015

Unterschrift

