

# Kristallisatiemoeilijkheden in de chemie

door P. Stemvers

Voordat een chemicus iets laat uitkristalliseren, gaat hij dat eerst oplossen. Wij volgen de chemicus, die naar het laboratorium gaat om keukenzout (NaCl) op te lossen. In een glas water schept hij een lepel zout. Hij roert in het glas tot alles is opgelost. Het spel wordt enkele malen herhaald totdat opeens het zout op de bodem blijft liggen: er lost niets meer op. Dat niet meer oplossen van zout is niet zo maar toevallig, integendeel, het zout gedraagt zich volkomen volgens bepaalde natuurkundige wetten. Op alle punten van onze aardbol lost er op zee-niveau in 100 ml ( $\text{cm}^3$ ) water van 20°C 36 gram keukenzout op. Brengen we het water aan de kook, dan lost er bij 100°C slechts 3 gram zout meer op (grafiek 1).

Uit deze gegevens definieert de fysicus het begrip **oplosbaarheidsprodukt**. Zijn definitie luidt: Het oplosbaarheidsprodukt is het getal (in ons voorbeeld 36), dat aangeeft hoeveel gram (36) van een bepaald produkt (keukenzout) er in 100 gram van een bepaald oplosmiddel (water) bij een bepaalde temperatuur (20°C) en druk (1 atmosfeer) kan worden opgelost. Bij 100°C in dit keukenzoutvoorbeeld is het getal dus 39.

De definitie is rekbaar. In plaats van water kunnen we ieder ander oplosmiddel of mengsel van stoffen nemen. In plaats van 20°C kan iedere andere temperatuur genomen worden. Het oplosbaarheidsprodukt zal zich bij elke veranderde omstandigheid aanpassen.

Laten we de keukenzoutoplossing weer afkoelen van 100° naar 20°C, dan zou er dus 3 g keukenzout in de vorm van kubussen moeten uitkristalliseren. Maar die 3 g kristalliseert nooit uit, al wachten we jaren. Is dan de formule van

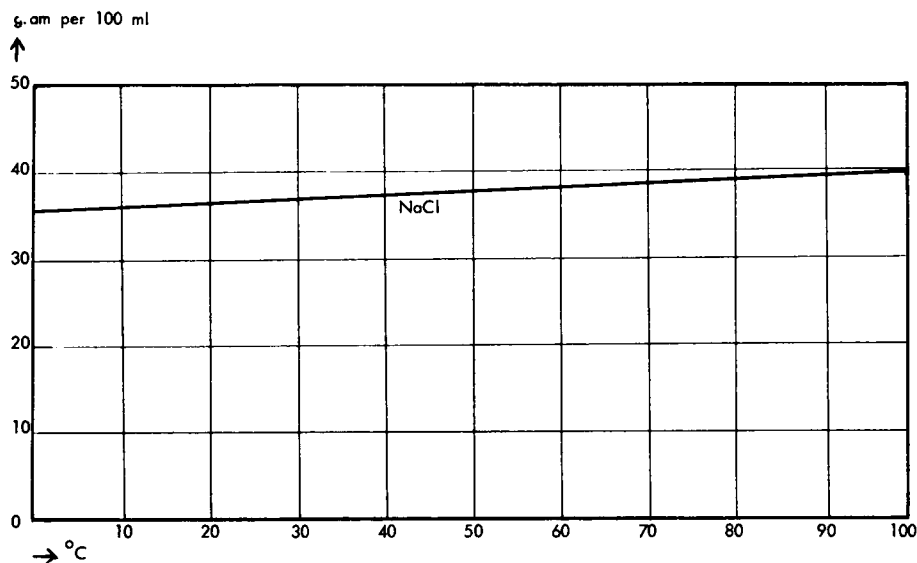
het oplosbaarheidsprodukt niet goed? Jawel, maar naast het begrip "oplosbaarheidsprodukt" van de fysicus kent de chemicus nog een tweede begrip: de moeilijkheid van het uitkristalliseren.

Het blijkt, dat alle opgeloste stoffen als het ware een drempel moeten overwinnen om tot kristallisatie te komen. Zijn ze eenmaal over die drempel heen en hebben zich de eerste kristallisatiekiemen gevormd, dan streeft de oplossing ernaar om te voldoen aan de definitie van het oplosbaarheidsprodukt. Maar die drempel is hoog. Hij kan een waarde hebben die 2 à 10 maal zo groot is als het oplosbaarheidsprodukt.

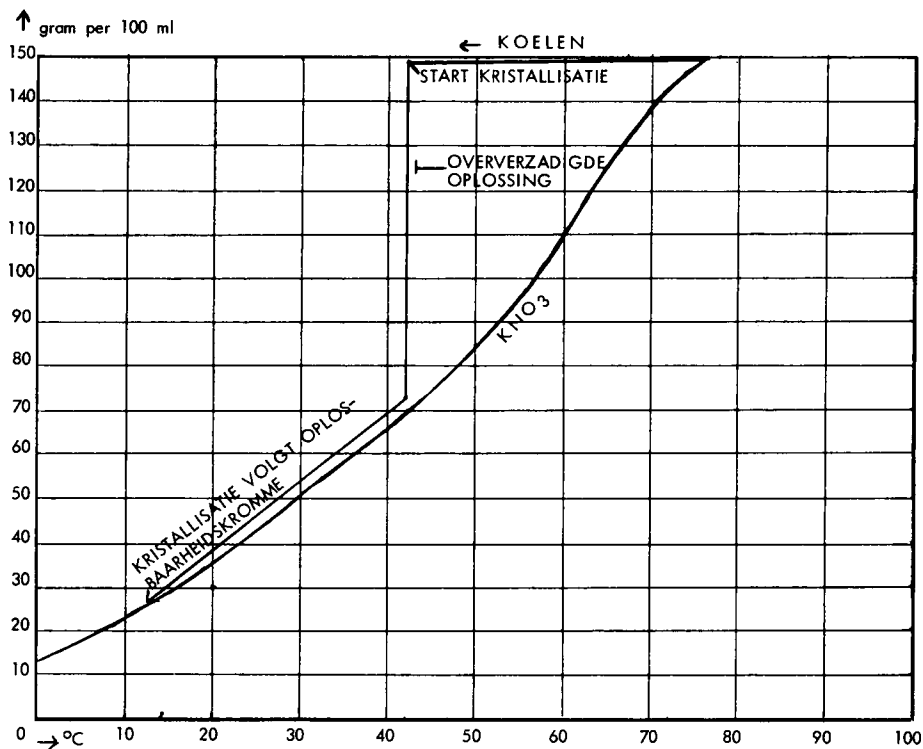
Het drempeleffect kunnen we bezien bij kaliumnitraat (grafiek 2). Laten we de drempel op een faktor 2 stellen. Bij 70°C lost er 140 g kaliumnitraat ( $\text{KNO}_3$ ) op in 100 g water. Bij een drempelwaarde van 2 gaat de  $\text{KNO}_3$  pas kristallisatiekiemen vormen wanneer de oplossing  $140 : 2 = 70$  g  $\text{KNO}_3$  kan bevatten en dat is bij 43°C. Voordat de  $\text{KNO}_3$  gaat kristalliseren bij koeling tot 43°C zit er dus 70 g  $\text{KNO}_3$  te veel in het water. Een dergelijke oplossing noemen we oververzadigd.

In grafiek 1 kunnen we zien, dat we door koelen van keukenzout nooit een faktor 2 (of hoger) kunnen bereiken en dat het keukenzout op deze wijze dus nooit zal uitkristalliseren. De drempelwaarde kunnen we wel bereiken door de oplossing in te dampen, door koken dus. Vroeger werd dit indampen zieden genoemd – vandaar de naam zout-ziederij.

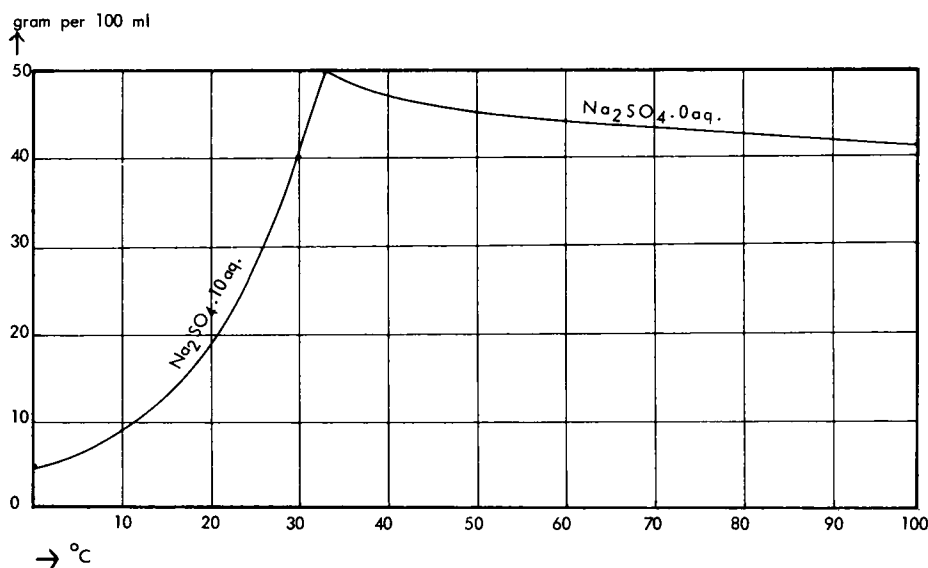
Behalve de drempelwaarde zijn er nog vele andere factoren die het uitkristalliseren kunnen tegengaan, terwijl som-



GRAFIEK 1. OPLOSBAARHEIDSGRAFIEK NATRIUMCHLORIDE



GRAFIEK 2. OPLOSBAARHEIDSGRAFIEK KALIUMNITRAAT

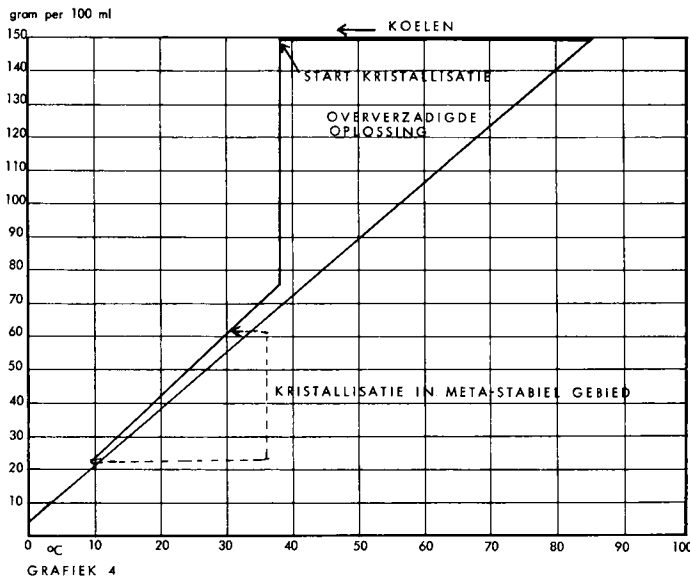


GRAFIEK 3. OPLOSBAARHEIDSGRAFIEK NATRIUMSULFAAT

mige omstandigheden het proces juist bevorderen. Het is een uitdaging voor de chemicus om dit ongewisse gedrag van de materie onder de duim te krijgen. Om de drempelwaarde voor de kristallisatie te verlagen past hij trucs toe. Hij gooit kristallen van dezelfde soort in de oververzadigde oplossing – enten noemt hij dit. Meestal slaat dit enten aan en kristalliseert de opgeloste stof eerder uit, maar soms negeert de oplossing de enten en wordt de chemicus tot wanhoop gedreven.

In sommige geoden zien we dit negeren van al aanwezige kristallen terug. Later binnengedrongen kwartsoplossin-

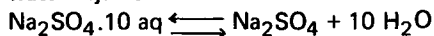
gen hebben nieuwe kwartsgeneraties gevormd, terwijl ze gebruik hadden kunnen maken van reeds bestaande kristallen door deze kristallen te vergroten. Of, nog sterker, ze nemen de cryptokristallijne vorm van chalcedoon aan, waarbij eerder gevormde kristallen genegeerd worden. De chemicus gelooft, dat de snelheid van roeren, of de vorm van het roerwerk of van het reaktievat invloed heeft op het verlagen van de drempelwaarde. Hij roert – langzaam, hard, ultrasoon – of roert juist niet, staakt abrupt het koelen, gaat verwarmen en blijft enten. Hoe dieper hij koelt, hoe meer het oplosbaarheidsproduct overschreden wordt en dat is gunstig, maar ..... iedere graad tempe-



ratuurdaling doet ook de kristallisatiesnelheid van de opgeloste stof afnemen. De kans, dat deze stof als hij zich afscheidt als olie op de bodem gaat liggen, neemt schrikbarend toe.

De research-chemicus is al helemaal van hulp verstoken. Hij heeft als hij een nieuwe stof maakt niet eens entkristallen, weet niet of hij uit alcohol of aceton of iets anders moet kristalliseren. De meest gebruikte foef is om te kristalliseren in een glazen vat en met een glazen staaf langs de wand te krabben. Velen geloven, dat er door dit krabben statische electriciteit ontstaat, die de energie levert om enkele moleculen hun kristallatievrees te laten overwinnen. Heeft hij eenmaal kristallen, dan is het probleem voor hem opgelost.

Kristallen kristalliseren uit binnen een bepaald stabiliteitsgebied. Het klassieke voorbeeld is natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), dat van 0 - 33°C uitkristalliseert in een vorm waarin het 10 moleculen kristalwater in zijn kristalrooster heeft opgenomen. Als formule schrijven we dit:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ . Boven de 33°C is deze kristalvorm niet stabiel en gaat onder afscheiding van water over in de watervrije vorm:



In grafiek 3 zien we dat dit grote konsekwenties heeft voor de oplosbaarheid van natriumsulfaat, die vanaf 33°C afneemt in plaats van toeneemt. Laten we een oververzadigde vorm van natriumsulfaat ongeënt koelen tot circa 0°C, dan kristalliseert er een vorm met 7 moleculen kristalwater uit. Deze stof is niet stabiel in de fase waarin hij uitkristalliseert en enten met  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$  doet de stof direkt omzetten in de kristalvorm met 10 mol. kristalwater. We zeggen, dat het systeem  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  bij circa 0°C metastabiel is.

#### Kristallisatie in metastabiel gebied (grafiek 4)

Stel dat een stof beneden 30°C overgaat in een kristalvorm die niet gewenst is. Dan houdt dat in, dat het koelen bij 30°C op moet houden en er 60 g stof in het op-



losmiddel achterblijft. Om dit verlies aan rendement te vermijden wordt bijvoorbeeld het roeren vanaf 35°C gestaakt en koelt men zeer voorzichtig tot 10°C, waardoor er nog 40 g uitkristalliseert. De hele procedure verloopt uiteraard kritisch en een kleine storing is voldoende om de hele kristalbrij in een andere kristalvorm om te zetten. Toch is het zelfs op industriële schaal mogelijk stoffen te produceren in een vorm, die normaliter buiten het stabiliteitsveld van de betreffende stof valt. Het lijkt mij voor de hand liggend, dat ook in de sfeer van mineralen en gesteenten een stof buiten zijn stabiliteitsgebied kan ontstaan. De gebruiker stelt – vaak op het onredelijke af – hoge eisen aan chemische producten. Na van de zeer moeilijke kristallatieomstandigheden vernomen te hebben zult u begrijpen, dat het ondoenlijk is te garanderen dat alle kristallen in bijvoorbeeld een zoutstrooier zo klein zijn dat ze door de strooigaatjes kunnen (foto 1). De oplossing van de fabrikant om reclamaties te voorkomen toont foto 2. Het grote gat in het deksel van de zoutstrooier is voor mij symbolisch voor de moeilijkheden die er zijn om een eeuwenoud produkt binnen nauwkeurige eisen via vacuümdistillatie in handen te krijgen.

Met mijn eenvoudig gehouden chemisch betoog hoop ik duidelijk gemaakt te hebben dat in de chemie het kristalliseren een moeilijk vak is. Met bewondering denk ik daarom aan Gea, godin van de aarde, die in ons geliefde Idar oververzadigde oplossingen door haar retorten laat circuleren. Bij haar retorten, de geoden, zit geen chemicus te krabben of te enten, terwijl voor iedere geode toch steeds een moeilijke kristallisatiestart zal gelden. Dat geoden die toch heel dicht bij elkaar onder ongeveer dezelfde omstandigheden gevormd zijn en uit dezelfde bron gevoerd onderling vaak zo veel verschillen weten velen van ons uit ervaring. Gea heeft kennelijk een groot scala van mogelijkheden om haar kristallatieproblemen op te lossen.